



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Claudio Gabriel Pinheiro Geraldino

**Avaliação dos episódios de altas concentrações de ozônio no
bairro de Bangu, Rio de Janeiro**

Rio de Janeiro

2017

Claudio Gabriel Pinheiro Geraldino

**Avaliação dos episódios de altas concentrações de ozônio no bairro de Bangu,
Rio de Janeiro**



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Linha de Pesquisa: Química Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Graciela Arbilla de Klachquin

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

G358 Geraldino, Claudio Gabriel Pinheiro
Avaliação dos episódios de altas concentrações de ozônio no
bairro de Bangu, Rio de Janeiro./ Claudio Gabriel Pinheiro
Geraldino - 2017.
145 f.

Orientador: Eduardo Monteiro Martins
Orientador: Graciela Arbilla de Klachquin.

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio
de Janeiro, Instituto de Química.

1. Engenharia Ambiental - Teses. 2. Ozônio – Teses. 3.
Bangu (Rio de Janeiro, RJ) – Teses. I. Martins, Eduardo
Monteiro. II. Klachquin, Graciela Arbilla de. III. Universidade
do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 504.5

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
tese.

Assinatura

Data

Claudio Gabriel Pinheiro Geraldino

Avaliação dos episódios de altas concentrações de ozônio no bairro de Bangu, Rio de Janeiro

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Linha de Pesquisa: Química Ambiental

Aprovado em 08 de fevereiro de 2017.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins (Faculdade de Engenharia – UERJ)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexsandro Araújo da Silva
Instituto de Química – UERJ

Profa. Dra. Graciela Arbilla de Klachquin (Coorientadora)
Instituto de Química – UFRJ

Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa
Faculdade de Tecnologia – UERJ

Prof. Dr. Cleyton Martins da Silva
Engenharia - Universidade Veiga de Almeida

Profa. Dra. Simone Lorena Quitério
Gestão Ambiental - IFRJ

Rio de Janeiro

2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pelo apoio físico, material e psicológico para chegar aonde cheguei.

À minha irmã, Giselle, por ser minha força, minha guia e minha melhor amiga em tantos momentos.

Aos amigos deste e do outro lado da vida pela proteção, guia e perseverança.

Ao meu orientador professor Dr. Eduardo Monteiro Martins pelos ensinamentos, pela parceria e dedicação ao longo da realização deste trabalho mesmo à distância.

À minha coorientadora professora Dra. Graciela Arbilla de Klachquin por ter me acolhido em sua família científica, por acreditar no meu potencial e por ter feito tudo ser mais fácil.

Agradecimento especial ao professor Dr. Cleyton Martins da Silva, por toda a ajuda, paciência, ensinamentos e apoio para que o trabalho pudesse ter sido realizado no tempo ideal.

Ao Laboratório de Cinética Aplicada à Química Atmosférica e Poluição (UFRJ) por disponibilizarem todo o equipamento utilizado no desenvolvimento deste trabalho e aos amigos que fiz no grupo por toda a ajuda prestada e por terem se tornado parte do meu dia a dia.

À SMAC pelos dados de concentrações de poluentes e meteorológicos gentilmente cedidos.

Agradecimento especial à Amanda Neves por ter insistido em que embarcasse nesta etapa importante.

E a CAPES pelo apoio financeiro oferecido durante o período de realização do trabalho.

RESUMO

GERALDINO, C. G. P. *Avaliação dos episódios de altas concentrações de ozônio no bairro de Bangu*. Rio de Janeiro. 2017. 145f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Sendo um poluente secundário formado no processo de oxidação fotoquímica dos Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), na presença dos óxidos de nitrogênio (NO_x), o ozônio troposférico é um dos compostos principais nas atmosferas urbanas. A formação do O_3 troposférico é influenciada por diversos fatores, incluindo a topografia da região, direção e velocidade do vento, temperatura, umidade, radiação solar e concentrações de seus precursores. Este trabalho teve como objetivo identificar as condições que levam a ultrapassagens dos limites de qualidade do ar para o ozônio— conhecidas como episódios de altas concentrações de ozônio - no bairro de Bangu, na cidade do Rio de Janeiro. Foi realizado o monitoramento dos 50 principais COVs presentes na atmosfera do bairro supracitado, através do Método TO-15 da U.S.EPA e compilados os dados meteorológicos e de concentração de poluentes legislados, fornecidos pela estação de monitoramento da Secretaria Municipal de Meio Ambiente. Foram coletadas 14 amostras em 7 dias entre julho e agosto de 2016. As concentrações de COVs variaram entre $90 \mu\text{g m}^{-3}$ e $421 \mu\text{g m}^{-3}$. No dia 14/07/2016 foi observado um episódio de alta concentração de ozônio, com concentração de $167 \mu\text{g m}^{-3}$. Os dados foram tratados usando estatística descritiva e multivariada. Além disso, foi feita a análise de reatividades cinética e mecanística dos COVs quantificados e a simulação de um episódio de alta concentração de ozônio, utilizando o modelo de trajetórias OZIPR e o mecanismo químico SAPRC. Finalmente, foi analisada a influência de diversos parâmetros nos resultados do modelo. A partir dessas simulações e da análise estatística foi possível inferir que, no caso de Bangu, os principais fatores que determinam a formação de ozônio em dias de episódios de alta concentração, são temperatura e radiação solar, além da relação de concentrações COVs/NO_x , que é uma consequência das fontes de emissão.

Palavras-chave: Ozônio. NO_x . COV. Alta concentração.

ABSTRACT

GERALDINO, C. G. P. *Evaluation of ozone high concentration episodes in Bangu, Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro. 2017. 145f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

As a secondary pollutant formed by photochemical oxidation process of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the presence of nitrogen oxides (NO_x), tropospheric ozone is one of the main compounds in urban atmosphere. The tropospheric O₃ formation is influenced by many factors, including topography, wind direction and speed, temperature, humidity, solar radiation and its precursors concentrations. This work's objective was to identify which conditions lead to exceedances of air quality limits for ozone – known as high concentrations episodes of ozone – in the neighborhood of Bangu, Rio de Janeiro city. The monitoring of 50 major VOCs in this region was performed using the U.S.EPA Method TO-15 and meteorological and criteria air pollutant concentrations data, provided by the monitoring station of the Municipal Environment Secretariat, were compiled. 14 samples were collected during 7 days between July and August of 2016. VOCs concentrations were observed between 90 µg m⁻³ and 421 µg m⁻³. It was observed an ozone high concentration episode on July 14th 2016, which concentration was 160 µg m⁻³. The data were analyzed using descriptive and multivariate statistics. In addition, the mechanistic and kinetic reactivity of the quantized VOCs were analysis and a high concentration episode of ozone was simulated using the model OZIPR and the chemical mechanism SAPRC. Finally, the influence of various parameters in the model results was analyzed. From these simulations and statistical analysis, it was possible to infer that the main factors that determine the formation of ozone in days of episodes of high concentration in the case of Bangu are temperature and solar radiation. The relation of VOCs/NO_x concentration, which is a consequence of emission sources, is also important in these concurrency episodes.

Keywords: Ozone. Nitrogen oxides. VOCs. High concentrations.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Limite das concentrações de poluentes estabelecidos pela Resolução nº 03/90 da CONAMA.....	33
Tabela 2 –	Limites de concentração de ozônio em diferentes localidades.....	34
Tabela 3 –	Métodos de determinação de poluentes legislados pela Resolução nº 03/90 da CONAMA.....	36
Tabela 4 –	Grupos de COVs usados no modelo químico SAPRC.....	75
Tabela 5 –	Coeficientes de velocidade k_{OH} e de reatividade (MIR, MOIR E EBIR) para os compostos quantificados.....	78
Tabela 6 –	Violações das concentrações de O_3 no bairro de Bangu no período entre julho/2014 e julho/2016.....	80
Tabela 7 –	Dados obtidos e estatística descritiva para os dias de amostragem de COVs. Valores médios em duplicata de cada <i>canister</i> em $\mu g m^{-3}$	83
Tabela 8 –	Dados experimentais da estação de monitoramento de Bangu, informados pela SMAC através dos boletins de qualidade do ar, e dados experimentais de COVs obtidos neste trabalho (última coluna).....	86
Tabela 9 –	Relação dos 15 compostos de maior contribuição em abundância máxima, e reatividades cinética e mecanística.....	88
Tabela 10 –	Dados meteorológicos para o dia 14/07/2016 utilizados como entrada no modelo OZIPR.....	94
Tabela 11 –	Valores experimentais de especiação de COVs para o dia 14/07/16.....	94
Tabela 12 –	Valores de emissão de poluentes primários.....	95
Tabela 13 –	Especiação dos grupos de COVs para todos os dias de amostragem.....	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura vertical da atmosfera terrestre até 100 km de altura.....	23
Figura 2 –	Métodos de determinação de Compostos Orgânicos da U.S.EPA.....	37
Figura 3 –	Mapa comparativo entre as áreas das bacias aéreas antes e depois da atualização sugerida por MARTINS et al. (2014).....	40
Figura 4 –	Distribuição das estações fixas da rede de monitoramento da qualidade do ar da Prefeitura da cidade do Rio de Janeiro.....	42
Figura 5 –	Equilíbrio reacional em atmosferas sem COVs.....	45
Figura 6 –	Esquema reacional em atmosferas com COVs.....	46
Figura 7 –	Diagrama de isopletas de ozônio para diversos cenários de concentrações de COVs e NO _x	47
Figura 8 –	Esquema representativo do modelo de trajetórias OZIPR.....	49
Figura 9 –	Mapa da região do entorno do bairro de Bangu.....	60
Figura 10 –	Vista aérea do bairro de Bangu, mostrando a distância entre a estação da SMAC e o ponto de amostragem de COVs.....	61
Figura 11 –	Fluxograma da metodologia aplicada no Método TO-15.....	63
Figura 12 –	<i>Canister</i> com restritor de fluxo.....	65
Figura 13 –	Sistema de limpeza dos <i>canisters</i>	66
Figura 14 –	Equipamento para monitoramento dos parâmetros meteorológicos.....	68
Figura 15 –	Sistema de transferência de amostras dos <i>canisters</i> para o cromatógrafo.....	69
Figura 16 –	Equipamento CG/EM acoplado a unidade de dessorção térmica.....	70
Figura 17 –	Cromatograma dos íons separados e quantificados do padrão Restek.....	71

Figura 18 –	Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à abundância mássica no dia de episódio de ozônio e nos demais dias de amostragem de COVs.....	89
Figura 19 –	Valores experimentais de concentração de CO (em unidades de ppmv), em função das horas do dia para o dia do episódio de ozônio.....	90
Figura 20 –	Valores experimentais de concentração de NO _x (em unidades de µg m ⁻³), em função das horas do dia para o dia do episódio de ozônio.....	91
Figura 21 –	Valores experimentais de concentração de O ₃ (em unidades de µg m ⁻³), em função das horas do dia para o dia do episódio de ozônio.....	91
Figura 22 –	Radiossondagem realizada no Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro no dia 14/07/2016 às 10:00h. Representação da temperatura (°C) em função da pressão (mbar).....	92
Figura 23 –	Perfil simulado da altura da camada de mistura e perfil experimental de temperatura para o dia 14/07/2016, a partir dos valores iniciais de radiossondagem.....	93
Figura 24 –	Valores de concentração experimentais e simulados do dia 14/07/2016 para CO, em unidades de ppmv.....	96
Figura 25 –	Valores de concentração experimentais e simulados do dia 14/07/2016 para NO _x , em unidades de ppbv.....	97
Figura 26 –	Valores de concentração experimentais e simulados do dia 14/07/2016 para O ₃ , em unidades de ppbv.....	98
Figura 27 –	Isopleias de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO _x (ppmv) nas condições estabelecidas pelo caso do dia 14/07/2016	98
Figura 28 –	Valores de temperatura experimentais em cada um dos dias de amostragem de COVs.....	99
Figura 29 –	Valores de concentração de O ₃ simulados utilizando os valores de temperatura para cada um dos dias de amostragem de COVs, em unidades de ppbv.....	100

[Digite texto]

Figura 30 –	Valores de radiação solar experimentais em cada um dos dias de amostragem de COVs.....	101
Figura 31 –	Valores de concentração de O ₃ simulados para o dia 14/07/2016 e valores calculados utilizando 80% da radiação solar experimental do mesmo dia, em unidades de ppbv.....	102
Figura 32 –	Valores simulados para O ₃ variando a estação do ano, em unidades de ppbv.....	103
Figura 33 –	Concentrações de O ₃ experimentais, simulada e erro de +/- 25% da massa total de COVs, em unidades de ppbv.....	104
Figura 34 –	Valores de concentração de O ₃ simulados para o dia 14/07/2016 e valores calculados utilizando 50% de etanol da massa total de COVs, em unidades de ppbv.....	105
Figura 35 –	Concentrações de O ₃ simuladas utilizando as frações da especiação de COVs de cada um dos dias de amostragem de COVs, em unidades de ppbv.....	107
Figura 36 –	Frações para os grupos químicos para os dias de amostragem de COVs.....	107
Figura 37 –	Valores de razão COVs/NO _x das concentrações determinadas pela estação de monitoramento em todos os dias de amostragem de COVs.....	108
Figura 38 –	Análise por fatores (extração por componentes principais) tendo os dias de amostragem de COVs como variáveis.....	109
Figura 39 –	Análise por fatores (extração por componentes principais) tendo os parâmetros meteorológicos e as concentrações de poluentes como variáveis.....	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo
CARB	<i>California Air Resources Board</i>
CB-IV	<i>Carbon Bond IV</i>
CLN	Camada Limite Noturna
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
COVNM	Compostos Orgânicos Voláteis Não-metânicos
CR	Camada Residual
DETRAN	Departamento Nacional de Trânsito
EBIR	<i>Equal Benefit Incremental Reactivity</i>
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
GNV	Gás Natural Veicular
IAG	Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MIR	<i>Maximum Incremental Reactivity</i>
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MOIR	<i>Maximum Ozone Incremental Reactivity</i>
NOM	Normas Oficiais Mexicanas

[Digite texto]

OAQ	<i>Ontario Air Quality</i>
OMS	Organização Mundial de Saúde
OCDE	Organização para Cooperação e Desenvolvimento da Economia
OZIPR	<i>Ozone Isopleth Package for Research</i>
PM	<i>Particulate Material</i>
POCP	Potencial Fotoquímico de Criação de Ozônio
ppbv	Partes por bilhão por volume
ppmv	Partes por milhão por volume
ppmC	Partes por milhão em base de carbono
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PROMOT	Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares
PTS	Partículas Totais em Suspensão
RADM	<i>Regional Acid Deposition Model</i>
RMRJ	Região Metropolitana do Rio de Janeiro
SMAC	Secretaria de Meio Ambiente da Cidade do Rio de Janeiro
SAPRC	<i>Statewide Air Pollution Research Center</i>
U.S.EPA	<i>United States Environment Protection Agency</i>
WWF	<i>World Wide Fund</i>

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	17
	Objetivo Geral	20
	Objetivos específicos	20
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
1.1	Camadas da atmosfera	21
1.2	Poluição atmosférica urbana	23
1.3	Poluentes atmosféricos	25
1.3.1	<u>Monóxido de carbono (CO)</u>	26
1.3.2	<u>Dióxido de enxofre (SO₂)</u>	26
1.3.3	<u>Óxidos de nitrogênio (NO e NO₂)</u>	26
1.3.4	<u>Material Particulado (MP)</u>	27
1.3.5	<u>Ozônio (O₃)</u>	28
1.3.6	<u>Compostos Orgânicos Voláteis</u>	28
1.4	Impactos causados pelos poluentes atmosféricos	29
1.4.1	<u>Na saúde humana</u>	29
1.4.2	<u>No meio ambiente</u>	31
1.5	Legislação envolvendo poluição atmosférica	32
1.6	Monitoramento de poluentes atmosféricos em cidades	35
1.7	Região Metropolitana do Rio de Janeiro	38
1.7.1	<u>Monitoramento da qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro</u>	41
1.8	Processo de formação de ozônio na troposfera	42
1.9	Modelos fotoquímicos	48
1.9.1	<u>Modelo de trajetórias OZIPR</u>	48
1.9.2	<u>Modelos Químicos</u>	50
1.9.2.1	Modelo Químico SAPRC.....	50

1.10	Escalas de reatividade de COVs na formação de ozônio troposférico.....	51
1.11	Episódios de alta concentração de ozônio.....	55
2	METODOLOGIA.....	59
2.1	Caracterização da microrregião de estudo.....	59
2.2	Monitoramento das concentrações de poluentes atmosféricos.....	62
2.2.1	<u>Determinação de monóxido de carbono (CO).....</u>	62
2.2.2	<u>Determinação de óxidos de nitrogênio (NO_x).....</u>	62
2.2.3	<u>Determinação de ozônio (O₃).....</u>	62
2.3	Determinação das concentrações de COVs na atmosfera.....	63
2.3.1	<u>Amostragem de ar através dos <i>canisters</i>.....</u>	64
2.3.1.1	Descrição dos <i>canisters</i>	64
2.3.1.2	Limpeza dos <i>canisters</i>	65
2.3.1.3	Metodologia de amostragem.....	67
2.3.2	<u>Quantificação das amostras por análise cromatográfica.....</u>	68
2.3.3	<u>Tratamento estatístico dos dados.....</u>	73
2.4	Simulação computacional das concentrações de ozônio com modelo de trajetórias OZIPR.....	74
2.4.1	<u>Arquivo boundary.rea.....</u>	76
2.4.2	<u>Arquivo deposita.dat</u>	76
2.4.3	<u>Arquivo emissoes.dat.....</u>	76
2.4.4	<u>Arquivo meteorol.dat.....</u>	78
2.4.5	<u>Arquivo saprc05.mec.....</u>	77
2.4.6	<u>Arquivo saprc05.zen.....</u>	77
2.5	Escalas de reatividade de COVs.....	77
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	80

3.1	Avaliação das concentrações de ozônio em Bangu.....	80
3.2	Concentrações de compostos orgânicos voláteis.....	81
3.3	Análise das concentrações de COVs determinadas no dia de episódio de O₃ (14/07/2016).....	87
3.4	Caso base: Dia 14/07/2016 – episódio de alta concentração de O₃.....	89
3.5	Análise do caso base.....	98
3.5.1	<u>Temperatura.....</u>	98
3.5.2	<u>Radiação.....</u>	100
3.5.3	<u>Concentrações e especiação de COVs.....</u>	103
3.6	Análise estatística dos dados da estação de monitoramento.....	109
	CONCLUSÕES.....	111
	REFERÊNCIAS.....	112
	APÊNDICE A - Cromatograma típico de análise de branco.....	123
	APÊNDICE B –Cromatograma típico de análise de amostra ambiental.....	124
	APÊNDICE C - Certificado de Padrão de Mistura de COVs (20-60 ppbC)..	125
	APÊNDICE D – Arquivos de entrada para o OZIPR.....	128

INTRODUÇÃO

Associado ao crescimento contínuo da população está o aumento da demanda por diversos recursos como combustíveis fósseis, água, produção de alimentos, tecnologias, saneamento, entre outros. Todas as atividades industriais geram – direta ou indiretamente – algum tipo de poluição, seja em escala local, regional ou global (GENG et al., 2008; TREVORS, 2010). A instituição internacional *World Wide Fund* (WWF), que lida com conservação ambiental, lista os principais tipos de poluição como sendo: a causada por produtos químicos oriundos de processos industriais, lixo nos oceanos, pesticidas e fertilizantes, a sonora, a visual e a atmosférica (WWF, 2015).

Dentre todos os tipos existentes de poluição, uma que tem ganhado mais atenção dos ambientalistas nos últimos anos é a atmosférica. Isto porque o controle dos poluentes após sua emissão na troposfera ou dos poluentes secundários (formados através de reações químicas e fotoquímicas) é extremamente difícil, uma vez que a difusão dos mesmos é facilitada pelo transporte de moléculas na fase gasosa, entre outros fatores.

Segundo a Organização para Cooperação e Desenvolvimento da Economia (OECD), a principal causa de mortalidade em 2050 será, possivelmente, a poluição atmosférica (OECD, 2012).

As concentrações de diversos poluentes atmosféricos são monitoradas continuamente pelos órgãos ambientais em muitos países e nas grandes cidades brasileiras. Porém, monitorar as concentrações destes poluentes não é suficiente para resolver o problema da poluição do ar. É necessário também identificar suas fontes e compreender os processos e reações que acontecem na troposfera a fim de prevenir, controlar e minimizar os impactos deste problema ambiental (MARTIN et al., 2010).

O interesse em estudar as concentrações de poluentes na troposfera se dá, pois, por ser a camada mais baixa da atmosfera, é o local que abriga os poluentes emitidos diretamente das fontes poluidoras, conhecidos como primários, e ainda onde são formados os poluentes conhecidos como secundários, através de reações

químicas e fotoquímicas. Sendo assim, é nesta região que há o contato direto do ar contaminado com os seres vivos, o que ocasiona problemas na saúde dos mesmos e no meio ambiente de maneira geral.

Além das emissões, outros fatores importantes devem ser levados em consideração ao se estudar as concentrações de poluentes atmosféricos: as condições meteorológicas de uma determinada região, tais como temperatura, direção e velocidade do vento, umidade relativa, pressão atmosférica, radiação solar, altura da camada de mistura e a topografia do local. A ocorrência de fenômenos naturais como chuvas fortes, por exemplo, ou a ausência de chuva por um longo período também pode influenciar as concentrações destes poluentes em poucos dias seguintes à sua ocorrência (MURAZAKI e HESS, 2006; LIN et al., 2008; DEMUREZE et al., 2009; JACOB e WINNER, 2009; SHI et al., 2009; PEARCE et al., 2011). Estes fatores, associados a outros, implicam na complexidade da matriz atmosférica.

Os poluentes para os quais existe legislação com valores-limite geralmente são material particulado (*Particulate Material*, PM), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃), dióxido de nitrogênio (NO₂) e dióxido de enxofre (SO₂). Além destes, outros poluentes causam preocupação aos ambientalistas, mesmo que não haja legislação vigente tais como compostos aromáticos (BTEX), hidrocarbonetos poli aromáticos (HPAs), dioxinas, furanos e etc.

O ozônio, considerado um poluente secundário, é formado na troposfera através de uma série de reações fotoquímicas envolvendo compostos orgânicos voláteis (COVs) e os óxidos de nitrogênio (NO_x) (VINGARZAN, 2004; JEON et al., 2014). Segundo a Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos (U.S.EPA), as principais fontes antropogênicas dos compostos precursores de ozônio são as indústrias – incluindo as de solventes químicos - e os veículos automotivos (U.S.EPA, 2015).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a exposição a altas concentrações de ozônio pode causar doenças no sistema respiratório humano como asma, tosse e diversas inflamações pulmonares (WHO, 2016). Além disso, a alta concentração de ozônio também tem efeito negativo sobre alguns tipos de plantações, tais como cereja preta, algodão etc. As principais consequências são

limitações na produção e armazenamento de nutrientes, além de dano visível às folhas de árvores em praças e parques públicos (LEIVA et al., 2011; U.S.EPA, 2015).

Episódios de alta concentração de ozônio podem ser observados principalmente durante o verão, estação do ano com as maiores taxas de radiação solar, permitindo uma maior velocidade das reações fotoquímicas que formam este poluente secundário (HU et al., 2013). De acordo com a U.S.EPA (2003), os episódios de alta concentração de ozônio do verão estão comumente associados com sistemas de baixo movimento de massas de ar e alta pressão com mistura limitada entre a camada limite e a troposfera livre (U.S.EPA, 2003).

Existem diversos trabalhos publicados relacionados a episódios de alta concentração de ozônio em alguns países (ARSIC et al., 2011; ZABKAR et al., 2011; JEON et al., 2014; ZHAO et al., 2015; MARTINS et al., 2016). Porém, para o caso do Brasil, os trabalhos publicados especificamente sobre este tipo de estudo dizem respeito apenas à cidade de São Paulo (ANDRADE et al., 2006b; CARVALHO et al., 2012).

Sendo a segunda maior cidade do país e possuindo uma população de mais de seis milhões de habitantes (IBGE, 2015), o município do Rio de Janeiro ganhou ainda mais destaque nos últimos anos por conta de grandes eventos como a Jornada Mundial da Juventude (2013), a Copa do Mundo de Futebol (2014) e os Jogos Olímpicos (2016). Após isto, os serviços ambientais prestados na cidade, incluindo o monitoramento da qualidade do ar, também ganharam mais atenção.

A Prefeitura do Rio de Janeiro possui uma rede de monitoramento de qualidade do ar, controlada pela Secretaria Municipal do Meio Ambiente (SMAC), que através do programa MonitorAr-Rio, monitora a concentração dos principais poluentes atmosféricos e os parâmetros meteorológicos em sete estações fixas e uma estação móvel de monitoramento contínuo localizadas em pontos estratégicos da cidade (SMAC, 2012). De todos os poluentes monitorados pelo programa, o ozônio requer uma atenção especial no que diz respeito às medidas que visam a diminuição das concentrações deste, uma vez que sua dinâmica de formação depende da interação entre seus precursores, associados à fatores meteorológicos que caracterizam uma determinada região.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo analisar os fatores envolvidos nos episódios de altas concentrações de ozônio que ocorrem no bairro de Bangu, cidade do Rio de Janeiro.

Objetivos Específicos

✓ Determinar as concentrações dos compostos orgânicos voláteis e sua especiação no local escolhido para estudo entre julho e agosto de 2016;

✓ Avaliar as concentrações de NO_x , CO e O_3 , assim como os parâmetros meteorológicos, monitorados na estação automática de monitoramento de poluentes atmosféricos selecionada para o período em que foram feitas as determinações de compostos orgânicos voláteis;

✓ Aplicar escalas de reatividade para determinar o potencial formador de ozônio dos compostos orgânicos voláteis determinados;

✓ Construir um modelo de qualidade do ar usando os dados de especiação de compostos orgânicos voláteis e os dados de concentrações dos poluentes monitorados e meteorológicos obtidos na estação de monitoramento escolhida, para a compreensão das condições e dos processos dos episódios de concentrações altas de ozônio;

✓ Avaliar a sensibilidade das concentrações de ozônio em relação aos parâmetros de entrada do modelo utilizado.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Camadas da atmosfera

A atmosfera pode ser considerada uma mistura de gases, vapor d'água e partículas que envolve a Terra e o critério mais utilizado para o estudo da mesma é a separação baseada no perfil da variação da temperatura média com a altitude (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000; VAREJÃO-SILVA, 2006).

De conformidade com o critério térmico, a atmosfera é dividida em quatro camadas aproximadamente homogêneas: troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera. Estas são separadas por três zonas de transição (tropopausa, estratopausa e mesopausa) onde não há variação de temperatura com a altitude. Por se tratarem de um meio fluido, entre estas camadas não há limites definidos (SEINFELD e PANDIS, 1998).

A troposfera, região compreendida entre a superfície da Terra e a tropopausa, abrange uma faixa que pode variar entre 10 e 15 km. É a região da atmosfera onde ocorrem os fenômenos climáticos, além de ser caracterizada por intensas trocas gasosas. Nesta camada, que abrange de 85% a 90% de toda a massa da atmosfera, observa-se um decréscimo da temperatura com o aumento da altitude, que pode ser explicado pelo aquecimento da superfície terrestre devido à absorção de radiação. Em condições normais, o perfil de variação de temperatura com a altitude observado na troposfera é conforme descrito acima. Porém, em dias em que a temperatura da superfície diminui de forma rápida, a camada de ar logo após a superfície também é resfriada rapidamente, fazendo com que esta – mais densa – não suba, funcionando como uma espécie de tampa, onde ficam aprisionados os poluentes atmosféricos emitidos. Este fenômeno é conhecido como inversão térmica, e configura em um grave problema na poluição atmosférica, uma vez que a concentração destes compostos aumenta na superfície terrestre (BARRY e CHORLEY, 2009).

É possível dividir a troposfera em duas regiões: a camada limite, primeira região de ar localizada logo após a superfície que é influenciada diretamente por fenômenos naturais (que varia de 100 a 3000 m) e a troposfera livre, região após a camada limite (SEINFELD e PANDIS, 1998; FINLAYSON-PITTS E PITTS, 2000).

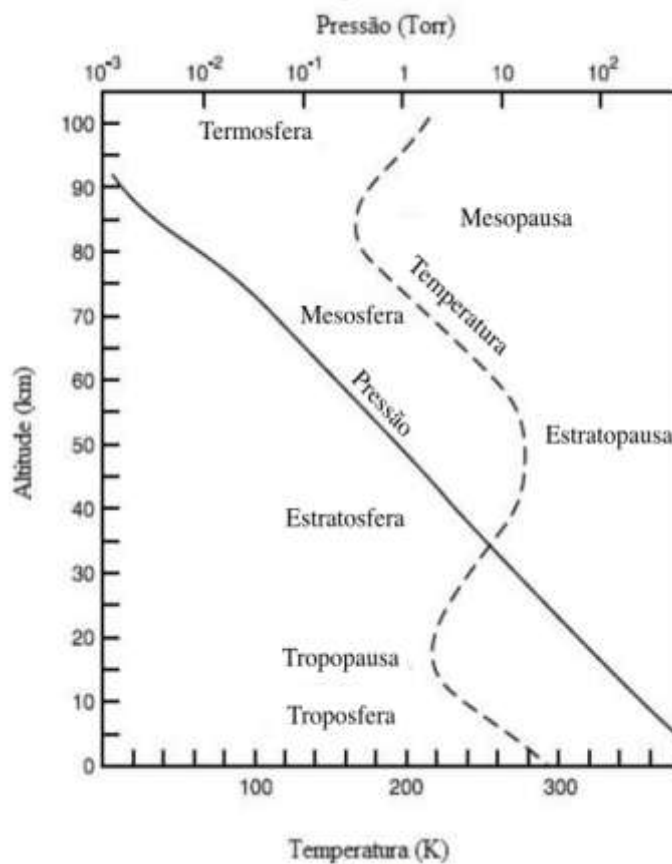
Já na estratosfera, a relação entre temperatura e altitude é diretamente proporcional. A temperatura na região chega a 0 °C em seu limite superior, a estratopausa. São nessas duas regiões onde são observadas as maiores concentrações de ozônio da atmosfera, configurando a região conhecida como camada de ozônio. O ozônio estratosférico é responsável pela absorção da radiação vinda do Sol que, se chegasse à superfície diretamente, seria altamente nociva para a biota (BAIRD e CANN, 2002).

A mesosfera, camada subsequente à estratosfera, possui um perfil de temperatura semelhante à troposfera: ocorre diminuição térmica com o aumento da altitude. Esta camada encontra-se entre 50 e 80 km de altura com a temperatura variando entre -2 °C e -92 °C. Seu limite superior é conhecido como mesopausa (~85 Km da superfície e -92 °C).

A camada mais superior da atmosfera é a termosfera, onde os gases não estão plenamente misturados e sim dispostos em camadas: nitrogênio, oxigênio atômico, hélio e hidrogênio são os principais gases encontrados nesta região. Também é observado um acréscimo da temperatura conforme aumenta a altura. (SEINFELD e PANDIS, 1998)

A Figura 1 representa as camadas da atmosfera seguindo o critério de variação térmica.

Figura 1 - Estrutura vertical da atmosfera terrestre até 100 km de altura



Fonte: Adaptado de FINLAYSON-PITTS e PITTS, (2000).
Modificado pelo autor (2015).

1.2 Poluição atmosférica urbana

A Revolução Industrial foi um período marcado pela exploração e consumo desenfreados de recursos naturais e pelo crescimento acelerado de tecnologias nos centros urbanos – envolvendo indústrias e automóveis geradores de gases poluentes. Nesta época, não havia a menor preocupação por parte das autoridades sobre a questão da qualidade do ar (GOLDEMBERG e VILLANUEVA, 2003).

O século XX foi marcado por diversos episódios de poluição do ar, tais como: Vale de Meuse (Bélgica, 1930), Pensilvânia (EUA, 1948), Poza Rica (México,

1950) e Londres (Inglaterra, 1952) envolvendo dezenas a milhares de mortes cada um, estes episódios estavam ligados a fortes inversões térmicas.

Em decorrência da clara degradação da qualidade do ar e dos problemas relacionados à saúde das pessoas foram realizadas as primeiras conferências internacionais na área de poluição atmosférica em um momento em que as legislações ao redor do mundo foram se tornando mais restritivas com a intenção de controlar este tipo de poluição (ALVIM, 2013).

No final deste século ocorreram importantes eventos do âmbito ambiental, como a Eco 92, além de ter sido criado o Protocolo de Kyoto em 1997. De um modo geral, estes eventos e medidas visavam a diminuição da emissão de poluentes por meio das indústrias e dos automóveis e o controle de graves problemas ambientais como a deposição, efeito estufa e a destruição da camada de ozônio (ALVIM, 2013).

A poluição atmosférica continua a crescer ano após ano, com o surgimento de novas unidades industriais, assim como o aumento do número de automóveis concentrados nos grandes centros urbanos, conseqüentemente, de grandes congestionamentos e outras atividades realizadas pelo homem que emitem direta ou indiretamente poluentes na atmosfera (SCHMALE et al., 2014).

Desde que a base da energia utilizada pelo mundo é dependente do petróleo, o uso de seus derivados – como diesel e gasolina – na malha de transportes rodoviários tem efeito direto nas emissões de poluentes do ar e, conseqüentemente, na saúde humana (UHEREK et al., 2010; PROGIOU e ZIOMAS, 2011).

O estudo realizado por Zhang e Batterman em 2013 destaca os riscos à saúde das pessoas que moram perto de grandes vias de tráfego veicular, inclusive com o aumento gradativo de congestionamentos (ZHANG e BATTERMAN, 2013). Pesquisas recentes apontam problemas de desenvolvimento nos pulmões de crianças que crescem próximos a vias expressas, além de doenças cardiovasculares, ambos devido à poluição do ar (GAUDERMAN et al., 2007; MILLER et al., 2007; MUSTAFIĆ et al., 2012; EVANS, et al., 2014).

1.3 Poluentes atmosféricos

Para o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), poluente atmosférico é

[...]qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos e que torne ou possa tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, à segurança e ao bem estar da população (CONAMA, 1990).

Em relação aos poluentes do ar, é possível dividi-los em dois principais tipos:

- Poluentes primários – aqueles que são emitidos diretamente das fontes, sejam elas fixas ou móveis. A maior parte da poluição atmosférica é oriunda da queima de combustíveis fósseis, fazendo com que as poeiras ou névoas poluidoras sejam compostas majoritariamente por monóxido e dióxido de carbono, hidrocarbonetos, monóxido de nitrogênio e compostos sulfurados.
- Poluentes secundários – Compostos formados a partir de reações químicas e/ou fotoquímicas de poluentes primários como, por exemplo, reações entre os compostos orgânicos voláteis e os óxidos de nitrogênio que formam o ozônio em centros urbanos, outro exemplo de poluentes secundários são os aerossóis orgânicos secundários.

Os poluentes são emitidos na atmosfera através das fontes emissoras, que podem ser classificadas quanto à sua natureza:

- Fontes fixas: incluem desde os locais que realizam queimas (como oficinas, hotéis, padarias) de insumos até as atividades industriais de maior impacto, variando a composição e intensidade do que é emitido no ar.
- Fontes móveis: incluem todos os tipos de transporte (marítimo, terrestre e aéreo), com foco na maior contribuição de emissão de poluentes nos centros urbanos pelos veículos automotores terrestres.
- Fontes naturais: Nesta categoria estão inclusos eventos naturais como emissões vulcânicas, processos metabólicos de árvores que emitem substâncias no ar, queimadas espontâneas, etc.

Alguns poluentes são considerados universalmente como principais devido a sua ocorrência mais frequente e aos danos causados ao meio ambiente e à saúde humana. Os que aparecem mais comumente nos padrões de qualidade do ar são

monóxido de carbono, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, material particulado e ozônio (ALVIM, 2013).

Porém, como pode haver variações na frequência de emissões dos poluentes atmosféricos, podem variar também os poluentes que são regulamentados em diferentes regiões do mundo. Para a U.S.EPA, os principais poluentes são: CO, O₃, Pb, NO₂, PM, SO₂. Enquanto para o órgão ambiental canadense *Ontário Air Quality*, os poluentes regulamentados são: CO, O₃, PM_{2.5}, NO₂, SO₂ e compostos de enxofre reduzidos (OAQ, 2012; U.S.EPA, 2016).

1.3.1 Monóxido de Carbono (CO)

Uma substância emitida em larga escala pelas fontes poluidoras é o monóxido de carbono. Embora suas fontes – tanto as naturais quanto as antropogênicas - sejam similares àquelas que emitem os demais poluentes regulamentados, a principal fonte é a combustão incompleta de combustíveis fósseis, quase que totalmente oriunda dos automóveis (SEINFELD e PANDIS, 1998).

1.3.2 Dióxido de Enxofre (SO₂)

A queima do enxofre presente – em quantidades variáveis – nos combustíveis fósseis também gera poluentes atmosféricos. De todo o enxofre queimado nesses combustíveis, pelo menos 90% é emitido na forma de SO₂, e pequenas proporções de alguns sulfatos. Uma fonte natural que também emite compostos de enxofre na atmosfera são os vulcões quando em erupção. Uma vez lançado na atmosfera, este gás reage com OH formando ácido sulfuroso (H₂SO₃), que por sua vez, dá origem ao ácido sulfúrico (H₂SO₄), causador principal da chuva ácida, um importante problema ambiental (SEINFELD e PANDIS, 1998).

1.3.3 Óxidos de Nitrogênio (NO e NO₂)

Em ambientes urbanos os óxidos de nitrogênio, NO_x (NO e NO₂), se encontram entre os principais poluentes primários. Os óxidos de nitrogênio são

emitidos diretamente pelas fontes poluidoras através de processos de combustão, em sua maior parte na forma de NO, enquanto que o NO₂ é produzido a partir da oxidação do monóxido. As concentrações relativas de NO₂ e NO dependem da quantidade de radiação e das concentrações de outros poluentes, principalmente dos compostos orgânicos voláteis. As principais fontes emissoras destes dois compostos são apontadas como aquelas que utilizam a queima de combustíveis para diversas finalidades, tais como: veículos terrestres, indústrias e até geração de energia. É possível ainda destacar algumas fontes naturais que produzem NO como queima de biomassa em solos e até mesmo os relâmpagos (SEINFELD e PANDIS, 1998).

1.3.4 Material Particulado (*Particulate Material*, PM)

Material Particulado é o termo utilizado para caracterizar a mistura de partículas sólidas e líquidas – de origem biogênica ou antropogênica – que quando dispersas na atmosfera formam os aerossóis. De uma maneira geral, todas as partículas com diâmetro menor que 100 µm são chamadas Partículas Totais em Suspensão (PTS) (SANTOS, 2012; AMARAL et al., 2015).

Estas partículas são oriundas das areias causadas por ventos, emissões naturais, erupções vulcânicas, ou queimadas em florestas. Assim como os demais poluentes regulamentados, as fontes antropogênicas principais também são as atividades industriais, os automóveis e outras fontes geradoras de fumaças e névoas.

No que diz respeito à massa de material suspenso no ar, é possível dividi-la em dois principais grupos em função do tamanho: partículas grossas, com diâmetro maior que 1 µm, e partículas finas, com diâmetros menores. Já o material conhecido como PM₁₀ ou PM10, abrange as partículas cujo diâmetro é menor que 10 µm, e o chamado PM_{2,5} - ou PM_{2,5} - inclui partículas com diâmetro de até 2,5 µm (GODISH, 2004).

O material de até 10 µm também é chamado de partículas inaláveis e, são, geralmente, de origem geológica como óxidos (de alumínio, silício, cálcio, magnésio, ferro), partículas orgânicas de origem vegetal como pólen e esporos e partículas de origem marinha.

Exemplos de partículas do grupo $PM_{2,5}$, ou partículas respiráveis, são compostos como os sulfatos, amônia, carbono elementar, HNO_3 , compostos orgânicos não voláteis, e até mesmo alguns metais de transição (U.S.EPA, 2011).

1.3.5 Ozônio (O_3)

O ozônio troposférico é um gás classificado como poluente secundário por ser formado através de uma série de reações iniciadas fotoquimicamente, que envolvem os óxidos de nitrogênio e os COVs. A velocidade dessas reações aumenta com a temperatura e a incidência da radiação solar (SEINFELD e PANDIS, 1998).

Por conta da alta frequência em que as concentrações ultrapassam os limites estabelecidos pelos órgãos ambientais ao redor do mundo, o O_3 tem sido objeto de diversos estudos recentes em regiões como Europa, Estados Unidos, Índia, China, etc (ZABKAR et al., 2011; WHO, 2016; U.S.EPA, 2015; ZHAO et al., 2015).

1.3.6 Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)

De acordo com a U.S.EPA (2007), os compostos orgânicos voláteis (COVs) são definidos como qualquer dos compostos que:

- Participe de reações químicas na atmosfera;
- Possua pressão de vapor maior que 10 Pa (a $25^\circ C$) e temperatura de ebulição abaixo de $260^\circ C$ (a 1 atm);
- Possua até 15 átomos de carbono.

Os COVs possuem grande diversidade de funções químicas, incluindo carbonilas, ácidos carboxílicos, álcoois, alcanos, alquenos, ésteres e compostos aromáticos.

O metano, CH_4 , é comumente excluído das quantificações dos COVs.

As principais fontes antropogênicas geradoras destes compostos estão relacionadas à queima de combustíveis derivados do petróleo e biocombustíveis, principalmente por veículos automotores e atividades industriais, assim como a utilização e estocagem de solventes e demais maquinários. Porém, é importante ressaltar que alguns compostos orgânicos – como o isopreno (2-metil-1,3-butadieno)

– são produzidos em grandes quantidades através de processos naturais (biogênicos). Estes processos biogênicos estão envolvidos no crescimento, defesa e reprodução das espécies vegetais e as substâncias por eles formadas afetam diretamente a composição da atmosfera de uma região, além de serem precursoras de poluentes secundários, como o ozônio (PEÑUELAS e STAUDT, 2009; SCHRIMER e QUADROS, 2010).

1.4 Impactos causados pelos poluentes atmosféricos

1.4.1 Na saúde humana

De um modo geral, a exposição de seres humanos a atmosferas poluídas a curto ou longo prazo causa efeitos negativos à saúde dos mesmos. Os efeitos podem variar desde inflamações no sistema respiratório, até doenças mais graves nos pulmões. Além disso, os poluentes que apresentam maior toxicidade, como o benzeno, dependendo da concentração em que estiverem presentes no ar, podem causar doenças mais graves como o câncer, problemas no desenvolvimento de fetos e até mesmo levar à morte (U.S.EPA, 2015).

Para Mustafić et al. (2012), um aumento na concentração dos principais poluentes atmosféricos (O_3 , CO, SO_2 , NO_2 , PM_{10} e $PM_{2,5}$) está ligada diretamente a maior probabilidade de infarto.

A exposição direta a alguns COVs tem como principais sintomas irritação aos olhos, nariz, pele e trato respiratório superior. Segundo Ruchirawat et al. (2010), há possibilidade dessa exposição acarretar desenvolvimento de efeitos deletérios no DNA humano. Além disso, alguns dos compostos orgânicos voláteis lançados na atmosfera são carcinogênicos, como o benzeno e o but-1,3-dieno (IARC, 2013). No caso do benzeno, o estudo realizado por Ruchirawat et al. destaca ainda que mesmo em pequenas concentrações de benzeno durante a exposição, existe o risco de desenvolvimento de câncer (RUCHIRAWAT et al., 2010).

O monóxido de carbono ao ser inalado combina-se de forma irreversível com a hemoglobina – substância responsável pelo transporte de oxigênio do sangue para as células – fazendo com que haja sintomas como dores de cabeça, náusea e até

mesmo ataque cardíaco dependendo da concentração a qual se foi exposto (BERG et al., 2011).

A contaminação com SO_2 através da respiração provoca problemas no sistema respiratório mesmo em concentrações muito baixas. Os sintomas vão desde pequenas inflamações nas vias aéreas superiores até inflamações graves da mucosa causando alteração no trato respiratório, o que afeta diretamente a remoção de partículas estranhas que possam ser inaladas na respiração (KLIMONT et al., 2013).

O NO_2 possui alta toxicidade sendo muito irritante aos olhos e às mucosas nasais, causa tosse, e em altas concentrações pode provocar enfisema pulmonar. Em casos extremos, pode até mesmo dar origem a um câncer pulmonar (HAMRA et al., 2015).

Bhaskaran et al. (2009) apontam uma relação entre poluição atmosférica e infarto do miocárdio, principalmente devido à exposição ao Material Particulado. Entretanto, o estudo diz que uma vez que MP é apenas uma fração dos compostos poluentes atmosféricos, não há como garantir que os demais gases não possuam relação com este tipo de infarto (BHASKARAN et al., 2009).

A gravidade dos efeitos causados à saúde humana pela exposição ao MP está diretamente ligada ao diâmetro das partículas. As partículas cujo diâmetro está compreendido no intervalo entre 2,5 e 10 μm são removidas na parte superior do sistema respiratório, região do corpo que possui um muco que é constantemente renovado (AMARAL et al., 2015).

Já as partículas com diâmetro inferior a 2,5 μm , ou $\text{PM}_{2,5}$, são capazes de penetrar até a região dos pulmões e alvéolos pulmonares, onde ocorre troca gasosa, fazendo com que essas partículas possam chegar a outras partes do corpo. O sistema respiratório é afetado de forma que a remoção de partículas estranhas seja dificultada, ocasionando outras inflamações como as bronquites.

Existem na literatura estudos que relacionam a exposição humana ao material particulado com infarto (NAWROT et al., 2011) e até mesmo com a morte (LEE et al., 2011).

Estudos das consequências de longas exposições a altas concentrações de ozônio mostram os efeitos negativos causados na saúde humana, principalmente doenças respiratórias como asma e infecções pulmonares. Os grupos de pessoas que estão mais suscetíveis aos impactos causados à saúde humana são o de crianças e idosos, uma vez em que têm maior exposição às concentrações de ozônio por possuírem geralmente sistema imunológico menos eficiente e por passarem mais tempo ao ar livre do que pessoas na faixa etária entre 18-60 anos de idade (MEDINA-RAMÓN e SCHWARTZ, 2008; VINIKOOR-IMLER et al., 2014).

A grande maioria dos trabalhos publicados sobre os efeitos causados à saúde humana a longas exposições a altas concentrações de ozônio está relacionada com o sistema respiratório. Porém, nos últimos anos, alguns pesquisadores encontraram relação entre O₃ e problemas cardiovasculares (LEVY et al., 2005), queda no número de células do sistema imunológico na corrente sanguínea (HOLLINGSWORTH et al., 2007), e até mesmo mortalidade (ITO et al., 2005).

1.4.2 No meio ambiente

De acordo com a U.S.EPA, os principais efeitos causados ao meio ambiente pela poluição atmosférica estão ligados à contaminação de solos e águas, degradação de patrimônios públicos, diminuição da visibilidade do ar em grandes cidades, danos na saúde de animais domésticos e selvagens, e ao clima de uma forma geral – incluindo o aquecimento global (U.S.EPA, 2015).

Os compostos orgânicos voláteis em uma atmosfera poluída são responsáveis por efeitos diretos e indiretos ao meio ambiente, diminuindo a qualidade do ar e ainda sendo precursores de poluentes secundários, como o ozônio.

Segundo o Guia de Qualidade do ar da Europa desenvolvido pela Organização Mundial de Saúde (2000), concentrações anuais média de 30 µg m⁻³ de SO₂ são responsáveis por erradicar algumas espécies sensíveis de líquen em determinadas áreas. É reconhecido ainda o impacto direto de névoas ácidas – com a presença de dióxido de enxofre – sobre árvores jovens e a qualidade das folhas (WHO, 2000).

Os óxidos de nitrogênio – NO e NO₂ – presentes na atmosfera atenuam os efeitos diretos causados às plantas por outros poluentes nitrogenados como NH₄⁺ e NO₃⁻. É conhecido que o NO₂ possui efeito de estímulo ao crescimento vegetal, se este for o único poluente presente em determinada atmosfera, porém, se este estiver combinado a outros poluentes, como SO₂ ou O₃, o efeito causado é de inibição do crescimento das plantas (TAKAHASHI e MORIKAWA, 2014). Além de ser um composto altamente tóxico para a saúde humana, o NO₂ reage com o vapor d'água do ar produzindo o ácido nítrico, causador da chuva ácida (ZHANG et al., 2012).

O Material Particulado contribui com a deposição ácida, afetando negativamente a vegetação, o solo e a vida aquática em lagos dos ambientes poluídos além de causarem redução da visibilidade e corrosão de metais, descoloração e aparecimento de manchas em construções, roupas, tecidos e tintas.

Exposições em longo prazo de espécies vegetais de cultura a altas concentrações de ozônio possuem como efeito certa redução da produção de determinadas plantas, o que afeta diretamente a economia. Por exemplo, espécies consideradas sensíveis à exposição a O₃, ao serem expostas a este gás, produzem menos grãos (WANG e MAUZERALL, 2004).

Um estudo publicado por Wang e Mauzerall (2004) aponta que a China perdeu de 1 a 9% de sua produção de trigo, arroz e milho e de 23 a 27% da produção de soja em 1990 por conta da poluição causada pelo ozônio e os autores afirmam que em 2020 as perdas serão ainda maiores.

Além das espécies de cultura, os principais efeitos conhecidos causados pelo ozônio troposférico sobre as árvores são: a redução de sua biomassa e queda na qualidade em suas folhas. Tal fato ocorre uma vez que o ozônio reage com o gás eteno produzido pelas plantas, produzindo radicais livres danosos às plantas (WANG e MAUZERALL, 2004). Foram estudados recentemente os efeitos causados nos cloroplastos – responsáveis pela fotossíntese – de uma espécie de planta por exposições a concentrações de ozônio (NEACSU et al., 2014).

Por fim, o ozônio contribui ainda para a diminuição da visibilidade e danifica tintas de construções, tecidos e borrachas.

1.5 Legislação envolvendo poluição atmosférica

Segundo a Organização Mundial de Saúde, cada país é responsável pelo estabelecimento de seu padrão de qualidade do ar. Sendo assim, existem valores de concentrações considerados limites máximos aceitáveis de poluentes atmosféricos ao redor do mundo (WHO, 2016). Schmale et al. (2014) afirma que, de uma forma geral, a legislação mundial relacionada à poluição do ar ainda é insuficiente.

Existem dois tipos de padrões de qualidade para os poluentes regulamentados: o padrão primário visa à proteção da saúde humana dos efeitos negativos causados pela exposição à poluição enquanto que o padrão secundário está relacionado diretamente ao bem-estar da população e proteção de plantações e patrimônios (CONAMA, 1990).

Tabela 1 - Limites de concentrações de poluentes estabelecidos pela Resolução nº 03/90 da CONAMA

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Padrão secundário ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Método de medição
Partículas totais em suspensão	24 horas	240	150	Amostrador de grandes volumes
	MGA ¹	80	60	
Dióxido de enxofre	24 horas	365	100	Pararosanilina
	MAA ²	80	40	
Monóxido de carbono	1 hora	40.000 (35 ppm)	40.000	Infravermelho Não dispersivo
	8 horas	10.000 (9 ppm)	10.000	
Ozônio	1 hora	160	160	Quimiluminescência
Fumaça	24 horas	150	100	Refletância
	MAA	60	40	
Partículas inaláveis	24 horas	150	150	Separação Inercial/Filtração
	MAA	50	50	
Dióxido de nitrogênio	1 hora	320	190	Quimiluminescência
	MAA	100	100	

¹ MGA – Média Geométrica Anual

² MAA – Média Aritmética Anual

Fonte: CONAMA, 1990.

No Brasil, os padrões nacionais de qualidade do ar foram estabelecidos através da Portaria Normativa do IBAMA Nº 348 de 1990 e atualizados e publicados pelo CONAMA, em sua Resolução Nº 03/90 que contempla os poluentes atmosféricos regulamentados até os dias atuais a nível nacional e estão mostrados na Tabela 1 (CONAMA, 1990).

Os padrões de qualidade do ar sofreram diversas atualizações na última década, destacadas por Martins e seus colaboradores (2015a), são elas: na agência do estado da Califórnia (CARB) em 2007, na União Europeia em 2008; na Lei do Ar da Índia em 2009; nas Normas Oficiais Mexicanas (NOM) em 2010 e nos padrões de qualidade do ar da China e da U.S.EPA em 2012.

A U.S.EPA enfatiza em seu site seu compromisso com a lei norte-americana no que diz respeito às atualizações dos padrões de poluentes atmosféricos de forma que sempre garantam o bem estar e a saúde da população (U.S.EPA, 2016).

Fatores como aumento da frota veicular, desenvolvimento das cidades, e a realização de diversos estudos sobre os impactos da poluição atmosférica na saúde humana fizeram com que os limites de concentrações dos poluentes regulamentados fossem diminuídos (MARTINS et al., 2015a).

A Tabela 2 mostra os limites de concentração de ozônio estabelecidos por diferentes órgãos ambientais.

Tabela 2 - Limites de concentração de ozônio em diferentes localidades

Região/ Poluente ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Padrão						
	Brasil (1990)	Califórnia (2007)	China (2012)	Índia (2009)	Mundial OMS (2005)	México (2010)	União Europeia (2008)
O ₃ (1h)	160	180	200	180	-	220	-
O ₃ (8h)	-	-	160	100	100	160	120

Fonte: Adaptado de MARTINS et al. (2015a). Modificado pelo autor (2015).

O ozônio é o poluente que mais ultrapassa os limites de qualidade do ar na cidade de São Paulo, sendo assim considerado o principal problema de poluição do ar da região metropolitana paulista (ALVIM et al., 2007). O estudo recente realizado por Martins et al. (2015a) também aponta o ozônio como um poluente com frequentes violações do padrão de qualidade do ar em algumas áreas da cidade do Rio de Janeiro (MARTINS et al., 2015a). Os Boletins de Qualidade do Ar da SMAC (SMAC, 2016a) mostram que, geralmente, as concentrações de ozônio alcançam valores maiores nos bairros de Bangu, Irajá e Campo Grande, entretanto em Copacabana, Centro e Tijuca, os poluentes que, geralmente, atingem concentrações maiores são material particulado PM_{10} e óxidos de nitrogênio.

1.6 Monitoramento de poluentes atmosféricos em cidades

Foi estimado que a adoção de medidas que visem reduzir as concentrações de poluentes atmosféricos impediria 2 milhões de mortes prematuras em 2040. Existe outra estimativa de que outras 40 milhões de mortes causadas por este tipo de poluição também seriam evitadas caso as concentrações dos poluentes mais nocivos – como metano, por exemplo – fossem reduzidas à metade até 2030 (SCHMALE et al., 2014).

Nos últimos anos os governos têm voltado sua atenção para o problema da qualidade do ar e aumentado o monitoramento atmosférico nas grandes cidades. Seu principal objetivo é a proteção da saúde e do bem estar das pessoas, visando evitar os efeitos negativos causados pela exposição aos poluentes mais tóxicos no ar atmosférico.

Através do monitoramento dos principais poluentes é possível:

- Quantificar as concentrações de cada composto contaminante;
- Verificar se os padrões de qualidade do ar foram ultrapassados;
- Determinar ações de prevenção e controle de poluição a curto e longo prazo com maior efetividade;
- Dar suporte às pesquisas científicas que estudam os efeitos causados pelos poluentes atmosféricos na saúde humana;

- Implantar ou atualizar os padrões de qualidade do ar de cada região.

Nos grandes centros urbanos, existem as chamadas redes de monitoramento, que contam com estações de monitoramento contínuo capazes de medir – além das concentrações dos poluentes – parâmetros meteorológicos. Estas estações, que podem ser fixas ou móveis, são localizadas em pontos estratégicos da área de interesse de forma que os valores obtidos possibilitem o melhor entendimento da emissão e dispersão dos compostos monitorados. Os dados gerados pelos equipamentos de todas as estações de cada rede são utilizados na execução de boletins diários e relatórios da qualidade do ar de determinada cidade (PIRES, 2005).

Há diversas maneiras de se monitorar as concentrações de cada um dos compostos presentes no ar, porém, cada legislação vigente indica os métodos apropriados para determinação dos poluentes legislados. Os métodos de monitoramento de poluentes contemplados pela legislação brasileira correspondente estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Métodos de determinação de poluentes legislados pela Resolução nº 03/90 da CONAMA

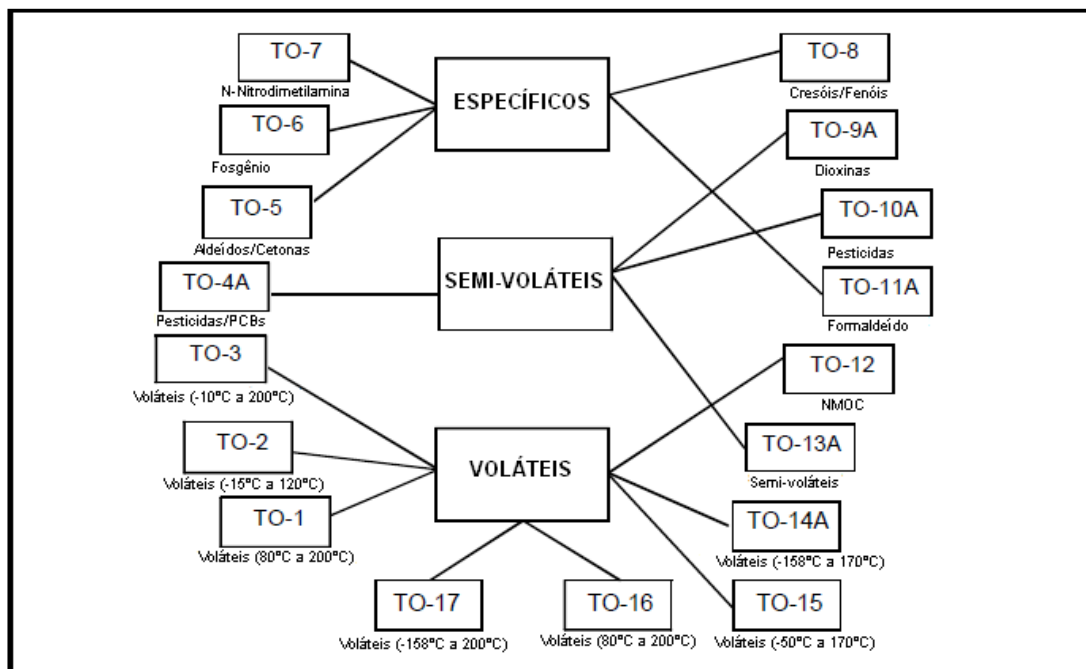
Poluente	Método de determinação
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	Amostrador de Grande Volume
Fumaça	Refletância
Partículas Inaláveis (PM10)	Separação inercial/Filtração
Monóxido de carbono	Infravermelho não-dispersivo
Dióxido de enxofre	Pararosilina
Ozônio	Quimioluminescência
Dióxido de nitrogênio	Quimioluminescência

Fonte: O autor, 2016.

Os métodos apresentados na tabela acima são todos recomendados pela U.S.EPA embora, na última década, a agência norte-americana tenha atualizado os métodos de determinação de dióxido de enxofre para análise de fluorescência e de ozônio para análise com tubo fotomultiplicador. Vale ressaltar que os métodos anteriores não foram descartados (LII, 2015).

Uma vez que a determinação de poluentes atmosféricos é dificultada pela diversidade de compostos existentes - ou ainda pela falta de métodos automáticos de amostragem e análise - e que esta determinação deve ser feita de forma precisa para que medidas corretivas de poluição do ar sejam tomadas de forma adequada, a U.S.EPA estabeleceu, em 1999, 17 métodos para determinação de compostos orgânicos voláteis, semi-voláteis ou específicos que são amplamente usados atualmente em diversos órgãos de proteção ambiental e monitoramento da qualidade do ar (U.S.EPA, 1999; SILVA, 2016). A Figura 2 ilustra os métodos da U.S.EPA relativos à determinação de compostos orgânicos na atmosfera.

Figura 2. Métodos de determinação de Compostos Orgânicos da U.S.EPA



Fonte: U.S.EPA, 1999a - p.3, modificada pelo autor (2016).

A escolha do método mais adequado a ser utilizado depende de fatores como as características dos compostos presentes no local de interesse, a disponibilidade de infraestrutura e custos para aplicação das técnicas de amostragem e análise.

Dos 17 métodos supracitados, oito se referem a compostos orgânicos voláteis cujas principais diferenças são as técnicas de amostragem e de análise. É possível dividir estes métodos em dois principais grupos: O primeiro grupo, que engloba os métodos TO-1, TO-2 E TO-17, representa os métodos que utilizam cartuchos adsorventes. O segundo grupo, formado pelos métodos TO-14A e TO-15, é o grupo cuja amostragem é feita com a utilização de *canisters* (U.S.EPA, 1999).

Cada um dos métodos possui especificações analíticas como confiabilidade, reprodutibilidade e limites de detecção e quantificação que faz com que um método seja mais adequado perante os outros em um determinado objetivo de trabalho. Silva (2016) verificou em seu trabalho que, para os objetivos similares aos deste estudo, o Método TO-15 é o que melhor atende às necessidades para determinação de compostos orgânicos voláteis (SILVA, 2016).

1.7 Região Metropolitana do Rio de Janeiro

A Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) possui 4.930 km² de extensão, o que representa 14,9% da área total do estado do Rio de Janeiro. Nos 21 municípios pertencentes à RMRJ residem mais de doze milhões de pessoas (60% destas vivendo na capital, correspondendo a 80% da população total do estado). Com uma densidade demográfica de aproximadamente 2.400 hab km⁻², a RMRJ é a segunda mais povoada do território brasileiro (IPEA, 2011; IBGE, 2015).

O Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, realizado no ano de 2004, pela Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, FEEMA, atual Instituto Estadual do Ambiente (INEA) aponta esta região como detentora da segunda maior concentração de veículos, de indústrias e de fontes de poluentes atmosféricos do país ficando atrás apenas da Região Metropolitana de São Paulo (FEEMA, 2004).

Uma análise deste inventário realizada por LOUREIRO (2005) apontava o transporte rodoviário como a maior fonte de poluição do ar na RMRJ e a via de tráfego Avenida Brasil como a que apresenta as maiores concentrações de todos os poluentes atmosféricos estudados.

Em Janeiro de 2011 o Ministério do Meio Ambiente publicou o Primeiro Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários (MMA, 2011) que apresenta as emissões de 1980 a 2009 e as projeções até 2020 dos poluentes regulamentados pelos programas PROCONVE e PROMOT: monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos não-metânicos, aldeídos e material particulado, além de gases de efeito estufa (dióxido de carbono e metano).

Outro inventário para o ano de 2010 foi realizado por Souza et al. (2013) tomando como base o método de cálculo do inventário do MMA, bem como seus dados de emissões veiculares somados aos da CETESB, e dados de frota veicular

do DETRAN. Este inventário – que engloba todo o estado do Rio de Janeiro – estima as emissões dos poluentes atmosféricos convencionais a partir de transportes rodoviários e aponta este estado como responsável por 6% da emissão nacional dos poluentes CO, NO_x, material particulado, hidrocarbonetos totais e aldeídos. Os fatores levados em consideração neste inventário foram: a quantidade de veículos, a idade da frota, o tipo de combustível, e a intensidade de uso (SOUZA et al., 2013).

Foi publicado no ano de 2016 o mais recente Inventário de Emissões de Fontes Veiculares para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro tendo 2013 como o ano base. Foi observado um crescimento da frota de veículos da categoria de motores *flex* (que funcionam à base de álcool ou a gasolina) nesta região, representando 36,3% da frota total da RMRJ. A idade média dos veículos com esta tecnologia de motores é de três anos, o que favorece a diminuição da emissão de poluentes. Outro dado destacado pelo inventário é que a RMRJ possui a segunda maior frota do país de veículos movidos a Gás Natural Veicular (GNV), sendo que esta categoria de veículos apresenta menor contribuição relativa de emissão de poluentes em relação aos outros tipos de combustíveis (INEA, 2016b).

Este inventário aponta que, graças aos programas de controle de emissão de poluentes atmosféricos, como o PRONCOVE, a redução destas emissões pelos veículos licenciados na RMRJ esteve acima de 75% no intervalo entre 2001 e 2013 (INEA, 2016b).

A qualidade do ar observada em um determinado local é resultado de um conjunto de fatores que inclui as características meteorológicas e topográficas, o tipo de ocupação do solo e a distribuição das fontes emissoras de poluentes.

Os eventos meteorológicos, em especial, exercem influência direta sobre a qualidade do ar, por serem os responsáveis pela orientação e pela dispersão de poluentes, assim como por sua deposição no solo, podendo promover reações químicas.

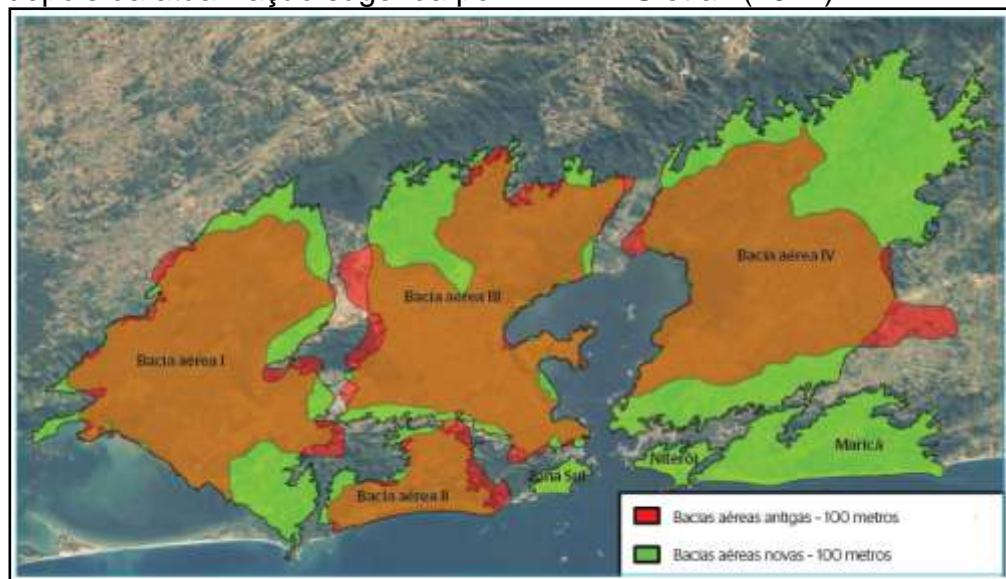
Algumas características físicas e geográficas da RMRJ tais como: clima tropical, topografia acidentada e proximidade do Oceano Atlântico e Baía de Guanabara são os principais fatores responsáveis pelo agravamento dos problemas relativos à qualidade do ar na região uma vez que atrapalham a distribuição e a dispersão de poluentes e intensificam os processos fotoquímicos (e outras reações) que geram poluentes secundários na atmosfera (INEA, 2016b).

Além de ser a segunda mais povoada Região Metropolitana do país, a RMRJ também fica em segundo lugar no que diz respeito à quantidade de veículos e indústrias (INEA, 2015). A Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente – FEEMA, para facilitar os estudos e suas atividades de controle de poluentes atmosféricos, subdividiu a região metropolitana do Rio de Janeiro em “Bacias Aéreas”, nome dado a um determinado local que possua topografia, uso do solo e aspectos meteorológicos homogêneos.

Inicialmente, a distribuição das bacias aéreas pela FEEMA consistiu em: Bacia Aérea I (730 km²), Bacia Aérea II (140 km²), Bacia Aérea III (700 km²) e Bacia Aérea IV (830 km²). Porém, recentemente, Martins et al. (2014) propuseram uma atualização desta distribuição com o objetivo de melhor representar o espaço geográfico.

Com esta alteração, houve um aumento das áreas das Bacias aéreas I, III e IV e uma redução dos limites da Bacia II. Além disso, três novos polígonos (sub-regiões de bacias aéreas – Zona Sul, Niterói e Maricá) foram considerados. Um comparativo entre as áreas das bacias aéreas antes e depois da atualização está disponível na Figura 3.

Figura 3 – Mapa comparativo entre as áreas das bacias aéreas antes e depois da atualização sugerida por MARTINS et al. (2014)



Fonte: Martins et al., 2014.

Dentre as Bacias Aéreas, a de número III continua sendo considerada a mais importante dentre as demais por possuir grande potencial de fontes de emissão de poluentes a que apresenta grande quantidade de grandes vias de trânsito (como a Rodovia Washington Luiz, Avenida Brasil, Linha Amarela e Linha Vermelha) e concentra o maior número de indústrias de todo o estado do Rio de Janeiro (MARTINS et al., 2014). Por este motivo, a Bacia Aérea III (onde está localizada parte do bairro de Bangu, local de estudo deste trabalho), merece maior atenção para ações de controle da qualidade do ar.

1.7.1 Monitoramento da qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro

A Secretaria Municipal de Meio Ambiente é o órgão central do Sistema Municipal de Gestão Ambiental da cidade do Rio de Janeiro e atua no licenciamento ambiental e na fiscalização das atividades potencialmente poluidoras. A SMAC tem como missão “defender o Meio Ambiente garantindo a melhoria da qualidade dos recursos naturais da cidade e seu desenvolvimento sustentável” (SMAC, 2016b).

Um dos projetos coordenados pela SMAC é o programa MonitorAr-Rio. Criado em 2008, o programa restabeleceu a operação de uma rede de monitoramento de qualidade do ar já existente na cidade. A estrutura do programa conta com uma estação móvel e oito estações fixas de monitoramento – situadas nos bairros de Copacabana, São Cristóvão, Tijuca, Centro, Bangu, Pedra de Guaratiba, Irajá e Campo Grande. A Figura 4 ilustra as estações fixas de monitoramento da qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro.

Figura 4 - Distribuição das estações fixas da Rede de Monitoramento da Qualidade do Ar da prefeitura da cidade do Rio de Janeiro.



Fonte: SMAC, 2011.

Os dados obtidos nas estações são os meteorológicos como precipitação, pressão atmosférica, radiação solar, temperatura, umidade relativa, direção e velocidade dos ventos, além das concentrações dos principais poluentes atmosféricos: monóxido de carbono, dióxido de enxofre, ozônio, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e partículas inaláveis.

Os dados são obtidos de forma contínua e enviados a uma central em intervalos de dez minutos e são emitidos boletins diários de qualidade do ar. Também se encontra disponível para consulta um relatório de qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro dos anos de 2011 e 2012, neste relatório constam as medidas realizadas nestes dois anos além de diversas informações importantes sobre o monitoramento realizado na cidade (SMAC, 2011).

Além do programa MonitorAr-Rio realizado pela Prefeitura da cidade do Rio de Janeiro, o monitoramento das concentrações de poluentes e dos parâmetros meteorológicos nesta cidade também é feito por uma rede de monitoramento do INEA. Esta rede contempla todo o estado do Rio de Janeiro e conta com 58 estações automáticas, distribuídas na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), na Região Médio Paraíba (RMP) e na Região Norte Fluminense (RNF). Além disso, existem 116 estações semiautomáticas também distribuídas entre a RMRJ, RMP e RNF. Algumas das estações da rede de monitoramento citada são operadas e mantidas por empreendimentos privados com significativo potencial

poluidor, que também enviam os dados para o INEA. Uma vez em que as fontes móveis (principalmente os automóveis) possuem uma maior contribuição para a poluição atmosférica, as estações de monitoramento deste órgão também estão localizadas em pontos onde é possível verificar com veracidade as concentrações dos poluentes simultaneamente com a efetividade das ações que visam à diminuição da poluição (INEA, 2016a).

1.8 Processo de formação de ozônio na troposfera

O ozônio encontrado na camada mais inferior da atmosfera, conhecido como ozônio troposférico, é considerado um dos mais problemáticos entre os poluentes atmosféricos. Embora o termo “*smog*” seja a junção das palavras *smoke* (fumaça) e *fog* (neblina), este possui dois tipos diferentes: o *smog* industrial e o *smog* fotoquímico. O *smog* fotoquímico apresenta como característica elevadas concentrações de ozônio e outros oxidantes fotoquímicos. Ocorre em locais e épocas do ano com elevada radiação solar (verão) e o máximo de concentração é característico do pico de poluentes secundários ocorrendo o máximo de concentração. O *smog* industrial ocorre no inverno, com o máximo de concentração dos principais poluentes no início da manhã e está associado a fortes inversões térmicas (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2016).

Em relação ao processo de formação de ozônio na troposfera, é necessário levar em consideração a presença ou a ausência de COVs - e suas concentrações, quando presentes – e as concentrações de NO_x na região a ser estudada.

A formação de ozônio troposférico acontece através da fotólise do NO₂ em comprimentos de onda menores que 424 nm. Esta reação produz NO e átomo de oxigênio (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).



Uma vez disponível, o oxigênio atômico reage com o oxigênio molecular do ar, formando ozônio. Nesta reação, é necessária a presença de alguma molécula que absorva o excesso de energia vibracional do oxigênio atômico, M (Ex: N₂, O₂).



Rapidamente ocorre uma reação de consumo de ozônio pelo NO formado na reação (1), regenerando o dióxido de nitrogênio e o oxigênio molecular.



A manutenção de níveis relativamente baixos de O_3 na troposfera está relacionada à fotólise deste, que ocorre em comprimento de ondas na faixa de aproximadamente $290 \text{ nm} < \lambda < 340 \text{ nm}$ (ATKINSON, 2000; FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000), formando o oxigênio $\text{O} (^3\text{P})$. A formação do $\text{O} (^1\text{D})$ a partir da fotólise de O_3 é minoritária para a química troposférica (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000):



Parte das espécies $\text{O} (^1\text{D})$ se estabilizam por colisão, formando o $\text{O} (^3\text{P})$:

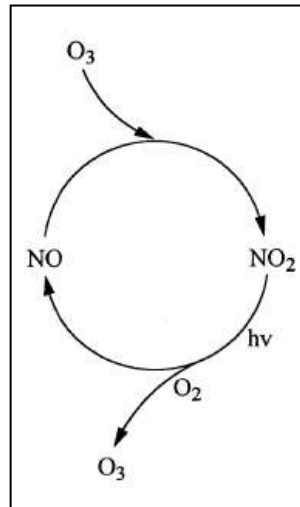


Desta forma, o ozônio pode ser restaurado conforme a reação (2), ou ainda é possível formar o radical hidroxila $\cdot\text{OH}$:



É possível representar as reações supracitadas em atmosferas sem a presença de COVs por um equilíbrio natural, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Equilíbrio reacional em atmosferas sem COVs



Fonte: (Atkinson et al., 2000), modificado pelo autor (2015).

Importante ressaltar que a sequência formada pelas reações (1) a (3), ilustra um fotoequilíbrio entre os óxidos de nitrogênio e o ozônio, sem que haja acúmulo de O₃, uma vez que altas concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio não podem coexistir (ATKINSON et al., 2000). Este equilíbrio acontece em regiões consideradas 'limpas', sem a presença de COVs.

Em atmosferas que possuam compostos orgânicos voláteis (incluindo hidrocarbonetos), a degradação destes compostos gera radicais alquila ($\cdot\text{RO}$) e peróxi ($\text{HO}_2\cdot$ e $\cdot\text{RO}_2$). Estes radicais possuem um papel importante na química da atmosfera seja em proporções locais ou globais (LU et al., 2012). Os radicais peroxi reagem com o NO, convertendo-o em NO₂, proporcionando um aumento na produção de O₃.

A principal reação dos radicais hidroxila é com os COVs, dando origem, na presença de oxigênio molecular, aos radicais peróxi, que levam à produção de NO₂ a partir de NO e à formação de poluentes secundários (reações (7) a (11)). (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

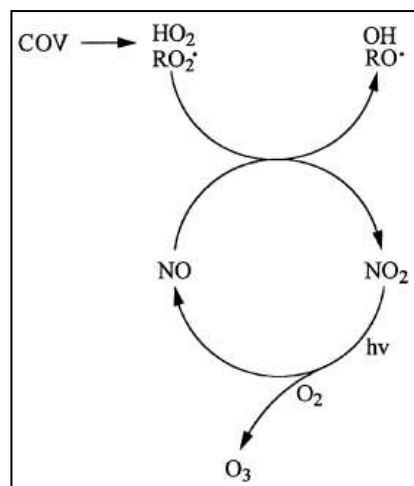




É possível observar que são formadas moléculas de NO_2 nas reações (9) e (11) sem que haja consumo de ozônio. Por este motivo, o balanço molecular explicado anteriormente é desfeito, levando à formação de O_3 a partir da fotólise do dióxido de nitrogênio (reações 1 e 2). Além disso, a reação dos radicais $\text{HO}_2\cdot$ com NO , formando $\cdot\text{OH}$, nas reações (10) e (11) permitem a iniciação de um novo ciclo reacional das reações (7) à (11).

A Figura 6 ilustra resumidamente a série de reações citadas acima em uma atmosfera que possua COVs e NO_x (ATKINSON, 2000).

Figura 6 – Esquema reacional em atmosferas com COVs



Fonte: (Atkinson et al., 2000), modificado pelo autor (2015).

Em ambientes onde também haja a presença de COVs, a formação de ozônio pode ser limitada pela concentração destes compostos orgânicos ou pela quantidade dos óxidos de nitrogênio (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000; DUAN, 2008).

Uma vez sendo precursor dos radicais $\text{RO}_2\cdot$, é importante destacar as três principais reações de formação de radicais $\cdot\text{OH}$: reações de fotólise de compostos carbonilados, do ozônio e do ácido nitroso. Já sua remoção da atmosfera se dá pela reação com o dióxido de nitrogênio, gerando ácido nítrico (ATKINSON, 2000).

Ao longo de um dia, a reação entre os hidrocarbonetos e os radicais $\cdot\text{OH}$ começa a acontecer com a incidência da radiação solar no início da manhã. A

concentração de ozônio aumenta significativamente perto de meio-dia. Geralmente, no fim da tarde a quantidade de ozônio na troposfera começa a diminuir por conta da diminuição da intensidade de radiação solar (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 200).

Sob concentrações altas de NO_x , a formação de ozônio é determinada pelos radicais gerados nas reações com os COVs. Quando as concentrações de NO_x são baixas, o fator determinante da formação de O_3 é justamente a disponibilidade dos NO_x . Sendo assim, a razão COVs/NO_x é um fator importante para entender o precursor determinante em dada atmosfera (CARTER, 1994; ALTENSTEDT e PLEIJEL, 2000; HAKAMI et al., 2004).

Quando a razão COVs/NO_x é inferior a 5,5, os radicais OH, formados nas reações fotoquímicas, reagem principalmente com os óxidos de nitrogênio retardando a formação de O_3 . Além disso, o NO reage com ozônio, formando NO_2 . Por outro lado, quando a razão de concentrações entre esses grupos de compostos é alta, a reação dos radicais OH ocorre preferencialmente com os COVs. De uma forma geral, se as concentrações de COVs aumentam, a formação de ozônio é favorecida. Porém, um aumento nas concentrações de NO_x pode favorecer ou desfavorecer a formação de O_3 , dependendo da razão COVs/NO_x . (SEINFELD E PANDIS, 1998; SERGUEL et al., 2012).

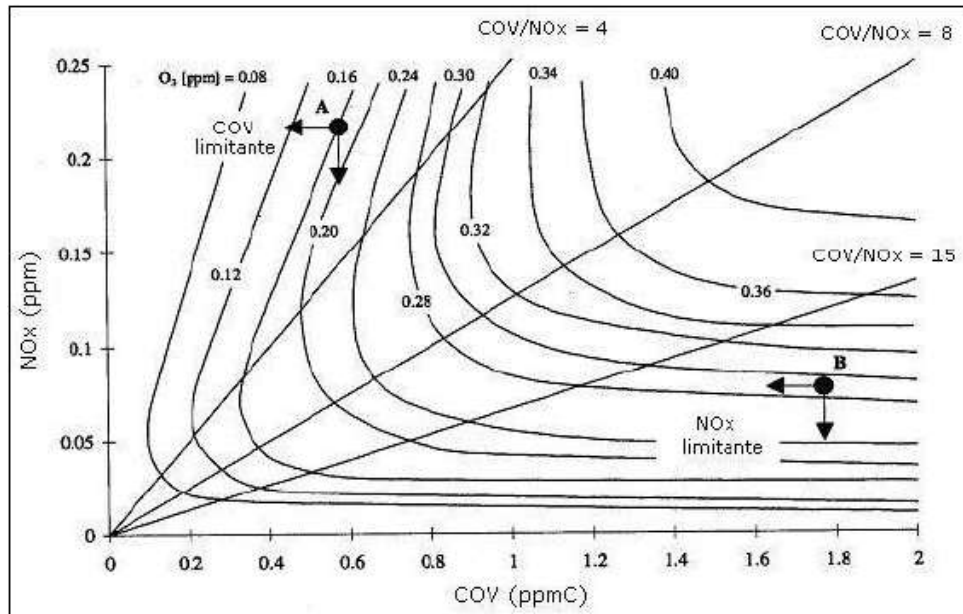
Uma maneira de representar a sensibilidade da formação de ozônio em relação à razão COVs/NO_x é através de isolinhas, conhecidas como isopleias, geradas através de simulação. Estas indicam a concentração máxima de ozônio (em ppbv) em um determinado cenário e podem ser calculadas utilizando um modelo de qualidade do ar com os devidos dados de entrada de emissões, concentrações iniciais de NO_x e COVs, e especiação de COVs.

A Figura 7 representa o diagrama das isolinhas de ozônio. Na parte superior da figura - onde a relação COVs/NO_x é baixa - estão representadas, de uma maneira geral, regiões urbanas tipicamente poluídas. Nestes casos, a formação de ozônio é limitada pelas concentrações de COVs. Deve-se, então, traçar ações para reduzir as concentrações destes compostos para que as concentrações de ozônio também diminuam. É válido ressaltar que, nestas condições, uma redução das concentrações de óxidos de nitrogênio pode aumentar as concentrações de ozônio, caso os COVs sejam mantidos os mesmos.

Já na parte inferior do diagrama, onde as relações entre os precursores de O_3 é alta, estão representadas as áreas rurais ou de subúrbio, consideradas áreas onde

a formação de ozônio é limitada pelas concentrações de NO_x . Assim, as ações de controle ambiental devem estar voltadas à redução das concentrações de NO_x . (SEINFELD E PANDIS, 1998; SILVA, 2016).

Figura 7 - Diagrama de isopletas de ozônio para diversos cenários de concentrações de COVs e NO_x



Fonte: SEINFELD E PANDIS, 1998. Modificado pelo autor, 2016.

As reações químicas supracitadas estão incluídas nos modelos químicos que serão discutidos no próximo item.

1.9 Modelos Fotoquímicos

Alguns estudos relativos a concentrações de poluentes na atmosfera envolvem simulações computacionais a fim de compreender as principais fontes de poluentes primários e os principais precursores de poluentes secundários, possibilitando medidas corretivas mais precisas (SHI et al., 2009; CARTER, 2010).

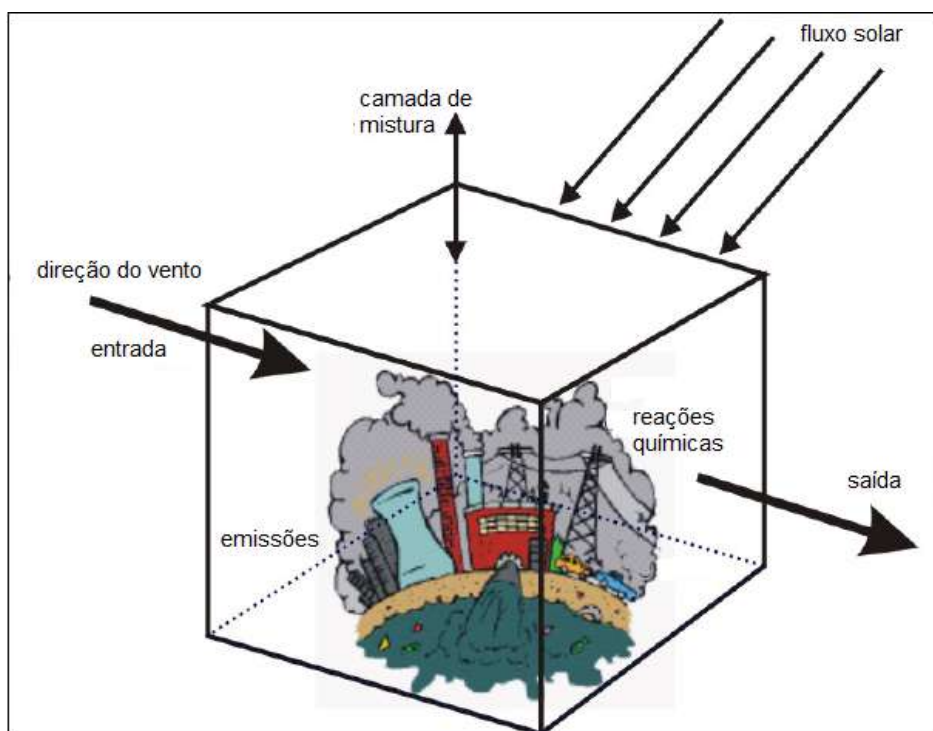
1.9.1 Modelo de trajetórias OZIPR

Há uma diversidade de modelos para descrever a relação entre os precursores e os poluentes secundários, principalmente o ozônio, que são formados em condições atmosféricas (FINLAYSSON PITTS e PITTS, 2000). Alguns desses modelos são empíricos, baseados em dados experimentais, para um determinado local, tratados estatisticamente e outros usam uma descrição matemática que

envolve a descrição dos aspectos químicos, meteorológicos e emissões. Existem diversos modelos químicos, que serão discutidos nos próximos itens. A descrição meteorológica e das emissões pode ser realizada usando modelos simples aplicáveis a áreas e escalas de tempo pequenas (chamados modelos em caixa) ou modelos complexos aplicáveis em grande escala espacial e temporal. Dentre os modelos simples, provavelmente o mais utilizado é o OZIPR (*Kinetic Model and Ozone Isopleth Package for Research*) (TONESSEN, 2000) que é uma adaptação para pesquisa do programa OZIPP (*Kinetic Model and Ozone Isopleth Package*) desenvolvido pela U.S.EPA, de modo a servir como suporte para a previsão de cenários de poluição urbana. Este modelo foi originalmente construído para simular as concentrações de ozônio em uma determinada região.

Caracterizado como um modelo simples e de trajetória, o OZIPR funciona como uma espécie de coluna de ar, que tem como base a superfície estudada e como limite superior a altura máxima da camada de mistura. Pode-se fazer uma analogia com uma caixa cuja tampa é móvel, da mesma maneira que a camada de mistura varia de tamanho ao longo de um dia. O modelo assume que a “caixa” seja homogênea e que apenas haja deslocamento vertical, desconsiderando qualquer expansão horizontal. O esquema está representado na Figura 8.

Figura 8. Esquema representativo do modelo de trajetórias OZIPR



Fonte: CORRÊA, 2003. Modificado pelo autor, 2016

É possível ainda simular as concentrações de ozônio para diferentes condições meteorológicas e para diferentes concentrações dos principais precursores deste poluente secundário (compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio), auxiliando no entendimento da relação entre os precursores e as condições ambientais e as concentrações dos poluentes secundários.

Os dados principais necessários para entrada no modelo são:

- concentrações individuais dos compostos da mistura de COVs na atmosfera estudada;
- concentrações iniciais dos óxidos de nitrogênio, COVs totais e CO;
- dados meteorológicos (temperatura, umidade e altura da camada de mistura) em função da hora do dia;
- taxas de emissão dos poluentes primários em função da hora do dia,
- data da simulação;
- localização geográfica (latitude e longitude);
- taxas de deposição seca e úmida em função da hora do dia;
- modelo químico;
- arquivo com os valores do fluxo solar médio em função do ângulo zenital.

É válido ressaltar que o modelo não necessita de uma descrição espacial dos parâmetros de entrada.

Os dados obtidos após a simulação são: as concentrações médias horárias dos poluentes primários e secundários e as isopleias destas espécies em função dos valores dos precursores (COVs e NO_x).

1.9.2 Modelos químicos

Os modelos químicos sofrem atualizações constantemente conforme avança o entendimento sobre os mecanismos das reações que acontecem na troposfera, principalmente as de formação de poluentes secundários. Estes modelos baseiam-se no fato de que os principais precursores de ozônio troposférico são os compostos orgânicos voláteis e os óxidos de nitrogênio e que, uma mudança nas concentrações individuais dos COVs pode alterar a concentração de ozônio devido a diferente reatividade dos mesmos (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

Existem diversos modelos químicos que podem ser utilizados nas simulações computacionais, como por exemplo o Carbon Bond IV (CB-IV) (GERY et al., 1989), o RADM (STOCKWELL et al., 1990; CHANG et al., 1987), o NCAR-MM (MADRONICH, 2006), entre outros.

Um modelo químico amplamente adotado atualmente e que foi utilizado neste trabalho, é o modelo SAPRC.

1.9.2.1 Modelo Químico SAPRC

William Carter desenvolveu no ano de 1990 a versão inicial do modelo químico *Statewide Air Pollution Research Center* (SAPRC-99), a pedido da Agência Ambiental do Estado da Califórnia (CARB), que engloba reações térmicas e fotoquímicas (CARTER, 2000a).

Desde então, o modelo tem sofrido atualizações que acrescentam mais reações químicas e até mesmo mais compostos (CARTER, 2016). Carter publicou outra atualização em 2010, quando o modelo passa a se chamar SAPRC-07, e enfatiza que esta inclui cerca de 1100 compostos orgânicos voláteis, porém as diferenças entre as reatividades incrementares não são muito grandes na maioria dos casos (CARTER, 2010). Em 2012 foi lançada uma atualização (SAPRC-11) que inclui uma versão preliminar da química de formação de aerossóis secundários.

Uma atualização foi feita por Corrêa et al. (2010), quando o modelo englobava 204 reações e 83 espécies, na qual foi incluída a reação do etanol.

Nem todas as espécies são tratadas explicitamente dentro do mecanismo. Isso se dá por dois principais motivos: se a espécie não possuir grande importância para as variações do modelo, ou se a constante de velocidade não for amplamente conhecida (ORLANDO, 2008).

O modelo utiliza dados de concentrações de cada COVs em unidades de ppmC (partes por milhão em base de carbono). Geralmente os valores experimentais dessas concentrações são obtidos em unidades de $\mu\text{g m}^{-3}$ e, preferencialmente, entre as 06:00 e as 09:00 da manhã. Este é o período do dia onde ocorrem as maiores emissões destes compostos devidos aos grandes engarrafamentos causados pelo alto fluxo de veículos enquanto a população se dirige ao trabalho,

além de ser caracterizado por baixa intensidade de radiação solar, o que significa que não ocorreram reações fotoquímicas significativas de consumo dos COVs.

Para realizar a conversão de unidades entre $\mu\text{g m}^{-3}$ e ppmC utiliza-se a equação 1:

$$\text{ppmC} = \frac{\text{Concentração}_i \times \text{N}^\circ \text{ de Carbonos}}{40,9 \times \text{PesoMolecular}_i} \quad \text{Equação 1}$$

1.10 Escalas de reatividade de COVs e potencial de formação de ozônio

Os COVs emitidos na atmosfera reagem com radicais $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{NO}_3$ e O_3 com coeficientes de velocidade de reação e mecanismos característicos. Por este motivo, cada um possui um tempo de vida na atmosfera e uma contribuição diferente como precursor do ozônio, e outros oxidantes atmosféricos.

Ao analisar a reatividade de um composto orgânico, pode ser avaliada a reatividade cinética ou a reatividade mecanística.

A reatividade cinética é calculada geralmente a partir do coeficiente de velocidade de reação do COVs considerado com radicais hidroxila e está relacionada com o tempo de vida desse composto na atmosfera.

Tendo em vista que o ataque do radical $\bullet\text{OH}$ é responsável pelo consumo de vários hidrocarbonetos na atmosfera, Darnall e seus colaboradores, em 1976, criaram uma escala de reatividade para este radical com os compostos orgânicos voláteis (DARNALL, 1976).

Baseada na taxa de decaimento da concentração de um COVs enquanto reage com os radicais hidroxila, esta escala é eficaz para uma indicação inicial do impacto de cada um dos compostos existentes no ar estudado sobre a formação de ozônio. Porém, desconsidera alguns fatores importantes como mecanismos das reações fotoquímicas além dos produtos formados nas mesmas.

A reatividade mecanística ou potencial formador de ozônio depende do mecanismo completo, ou conjunto de reações, que levam à formação de ozônio.

A escala de reatividade mais utilizada atualmente, conhecida como MIR (*Maximum incremental reactivity*), foi criada pelo pesquisador William Carter em 1994 e indica a quantidade máxima de ozônio formada por unidade de cada

composto existente em uma mistura de COVs. Para que isso seja quantificado, é necessário que uma pequena quantidade do composto que está sendo analisado seja adicionada arbitrariamente à mistura a fim de estudar seu potencial na formação de ozônio. O coeficiente MIR é calculado em condições de altas concentrações de NO_x ou de reatividade máxima (quando o sistema é limitado pelas concentrações de COVs), uma vez que a reatividade de um COVs com os radicais ·OH depende da razão COVs/NO_x (CARTER, 1994; WANG et al., 2000b).

Existem outras duas escalas de reatividade mecanística também desenvolvidas por Carter em 2013: A escala MOIR (*Maximum Ozone Incremental Reactivity*) que está relacionada à concentração de NO_x que gera a máxima concentração de ozônio para determinado cenário, e a EBIR (*Equal Benefit Incremental Reactivity*) que trata de uma condição de concentrações menores de NO_x onde as concentrações de COVs e NO_x possuem mesma efetividade no controle das concentrações de ozônio formado. Os coeficientes adimensionais destas escalas sofrem atualizações periódicas por conta de mudanças nos mecanismos e coeficientes de velocidades de reação (CARTER, 2016).

A reatividade mecanística de um composto volátil é também conhecido por alguns autores como Potencial Fotoquímico de Criação de Ozônio (POCP), sendo apontado como informação necessária para que sejam traçadas estratégias que visem à diminuição da poluição, uma vez em que este potencial traduz o impacto dos COVs emitidos na formação de O₃ (JOHNSON e DERWENT, 1996; ALTENSTEDT e PLEIJEL, 2000; HAKAMI et al., 2004).

Uma vez que cada composto orgânico presente na atmosfera participa de reações consecutivas diferentes que levam à formação de ozônio, foi possível criar escalas de reatividade que indicam o potencial de formação de O₃ para cada um desses compostos (WANG, 2000a; KLEINMAN et al., 2002; CZADER, 2008).

Czader (2008) destaca que a atmosfera de cada cidade apresenta composição característica, em função das diferentes condições meteorológicas e fontes emissoras de poluentes, fazendo com que os potenciais de formação de ozônio para cada composto variem em função de cada ambiente estudado.

Segundo Carter (2000b), é importante, então, que em cada cidade seja realizado um estudo específico sobre a contribuição de cada composto orgânico

volátil na formação de ozônio, uma vez que cada região possui características próprias como topografia, clima, tamanho da frota de veículos e tipo de combustível por eles utilizado o que irá determinar diferentes composições da mistura de COVs. Dessa forma, o potencial de formação de O₃ para um determinado composto pode variar de uma região para outra.

A modelagem numérica é necessária para que a reatividade de cada composto com os radicais seja estimada, e o nível de confiança desta estimativa depende de quão bem são conhecidos os mecanismos de reações do COVs em questão (WANG, 2000b).

É válido acrescentar que as escalas de reatividade incluem somente os Compostos Orgânicos Voláteis Não-Metânicos (COVNM), ou seja, todos os compostos orgânicos voláteis com a exceção do metano (CH₄). A razão de se excluir o CH₄ das escalas de reatividade é a baixa velocidade de reação do metano com o radical hidroxila (•OH), já que a reação destes compostos leva desde horas até alguns dias, não possuindo contribuição significativa para formação de poluentes secundários (ORLANDO, 2008).

Para normalizar os valores encontrados de taxa de reação nesta escala, é utilizado o conceito de 'concentração propileno equivalente' (J) para cada um dos compostos orgânicos voláteis. A taxa de reação de um determinado COVs com radicais •OH é dividida pela taxa de reação do propileno com estes radicais, conforme a equação 2:

$$\text{Propy-Equiv (J)} = C_J \frac{k_{OH(J)}}{k_{OH(C_3H_6)}} \quad (2)$$

Onde C_J é a concentração do hidrocarboneto em questão, k_{OH}(J) é a constante de reação entre o hidrocarboneto J e os radicais •OH e k_{OH}(C₃H₆) é a taxa de reação entre o propileno e os mesmos radicais hidroxila (WANG et al., 2005).

Embora haja certas diferenças entre as escalas de reatividade de compostos orgânicos voláteis, pode-se perceber certa tendência nos potenciais de formação de ozônio em relação à função química dos compostos: alcanos de cadeia pequena (C₂-C₅) < alcanos de cadeia mais longa (C>5) < metil aromáticos < etileno < alquenos terminais < alquenos com ligações duplas internas. Esta tendência está

relacionada principalmente aos mecanismos de reação e aos coeficientes de velocidade que, por sua vez, dependem da barreira de reação (FINLAYSON-PITTS e PITTS. 2000).

Orlando realizou um trabalho em 2008 que visava avaliar os precursores de ozônio na cidade de São Paulo. Por meio de modelos de simulação, o autor verificou que na escala de reatividade incremental para compostos orgânicos voláteis, os que mais contribuíram para a formação de ozônio na região, independente da época do ano, foram o formaldeído e o acetaldeído. Durante o estudo, concluiu ainda que os alcanos são os compostos que menos contribuem para a formação de O₃ (ORLANDO, 2008).

Silva (2016) avaliou os precursores de ozônio na cidade do Rio de Janeiro, e verificou que os compostos mais abundantes em suas determinações foram: isobutano, isopentano, n-butano, n-hexano, n-pentano, benzeno, tolueno e 1-buteno. O autor destaca a presença de alcenos neste grupo – compostos mais reativos com o radical ·OH, além de compostos com altas toxicidades como benzeno e tolueno.

1.11 Episódios de alta concentração de ozônio

Existem diversos estudos na literatura sobre episódios de alta concentração de ozônio em muitas cidades do mundo (PERMADI, 2008; SHI et al., 2009; ARSIC, et al., 2011; BORREGO et al., 2012). Arsic et al. (2011) define estes episódios como períodos de tempo onde os níveis de concentração de ozônio na camada limite atmosférica e ao nível do mar excedem o limite de qualidade do ar.

Para entender com exatidão os episódios de alta concentração de ozônio deve-se levar em conta a possível influência de alguns fatores: condições meteorológicas como direção e velocidade do vento, intensidade de radiação, temperatura, umidade, etc.; troca gasosa entre a alta troposfera e a baixa estratosfera, fontes emissoras e concentrações de COVs e NOx (DAVIES, 1994; PERMADI, 2008; DEMUREZE et al., 2009; RUSSO, 2014).

As condições meteorológicas, em geral, possuem efeito na composição da atmosfera de determinada região. Duas regiões que possuam as mesmas

características de emissão de poluentes, se possuírem parâmetros meteorológicos – ou até mesmo topográficos – diferentes, possivelmente terão atmosferas com concentrações de poluentes diferentes.

A diminuição da concentração de poluentes pode ocorrer por duas principais maneiras. A primeira é a dispersão dos mesmos através das nuvens convectivas, nestes casos, o ar frio (mais puro) por ser mais denso, vai de cima para baixo, enquanto que o ar quente (menos denso) contendo os poluentes emitidos na superfície vai de baixo para cima. Além disso, é possível que haja interação dos poluentes com vapor d'água e que os mesmos sejam removidos da atmosfera através das gotas das chuvas. Caso nenhum desses fenômenos ocorra, as concentrações permanecerão altas (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

Um fator que contribui diretamente para altas concentrações de poluentes na baixa troposfera é a altura da camada de mistura, que é uma camada cujas temperaturas são consideradas praticamente constantes (taxa de queda de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C km}^{-1}$). A altura da camada de mistura pode ser definida como a base da inversão de temperatura em relação à altitude. A variação da temperatura da superfície, relacionada diretamente a intensidade dos raios solares que atingem determinada região, influencia diretamente o ciclo da camada de mistura ao longo de um dia (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

É possível concluir, portanto, que a altura da camada de mistura atinge sua maior extensão durante o dia, momento em que são registradas as mais elevadas temperaturas, o que proporciona a camada atingir de centenas de metros até quilômetros. Em contrapartida, nos momentos em que há menor disponibilidade de radiação solar, a altura da camada de mistura é limitada, proporcionando um cenário onde os poluentes ficam mais concentrados na região da baixa troposfera (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000; ORLANDO, 2008).

Após o pôr do sol, a região da atmosfera próxima à superfície esfria de maneira mais rápida que a região acima, o que acarreta o fenômeno de inversão de temperatura – quando uma camada de ar frio fica sob a uma camada de ar quente. Esta camada inferior é conhecida como Camada Limite Noturna (CLN), sendo tipicamente rasa e podendo variar de 100 a 300 metros. Acima da CLN está a Camada Residual (CR), onde os poluentes ficam aprisionados do período noturno

até a manhã seguinte, quando a camada é desfeita por conta da nova variação de temperatura. Dessa forma, os poluentes acumulados durante a noite podem ser misturados à camada de mistura do dia posterior, influenciando diretamente na concentração de ozônio e seus precursores pela manhã, e até mesmo na concentração máxima diária (MORRIS et al., 2010; TONG et al., 2011; HU et al., 2013).

O processo de transporte de ozônio entre a CR e a CLN ainda não está completamente elucidado. Hu et al. (2012) destacam que embora exista progresso no que diz respeito ao conhecimento da influência deste transporte vertical de ozônio entre as camadas supracitadas, ainda são necessários novos trabalhos para que o processo seja entendido de maneira mais clara (HU et al., 2012).

A maneira com que a urbanização ocorreu nos últimos anos alterou diretamente a Camada Limite Planetária tradicional, transformando-a nas chamadas 'Camada Limite Urbana'. Enquanto que a tradicional tinha características homogêneas, as Camadas Limite Urbanas não são homogêneas e, devido ao intenso fluxo de calor e da superfície mais rugosa (devido às atividades antropogênicas) nas grandes cidades, possuem uma capacidade maior de mistura de poluentes. Além disso, o grau de urbanização de cada cidade afeta também os outros fatores supracitados que possuem influência na ocorrência dos episódios de alta concentração de ozônio (TONG et al., 2011).

Existe uma grande diferença entre a química do ozônio nos períodos diurno e noturno: enquanto que durante o dia ocorre a formação de ozônio através de reações fotoquímicas de seus precursores, a química do ozônio noturno – período ausente de radiação – é principalmente de consumo de O_3 por monóxido de nitrogênio, formando dióxido de nitrogênio e gás oxigênio. Esta é uma reação que prevalece durante a noite. Os níveis de ozônio durante a noite e da manhã seguinte, antes que comecem as reações fotoquímicas, são controlados pelos NO_x (TONG et al., 2011).

No início da manhã, as concentrações de COVs e NO_x no ar aumentam devido às emissões veiculares uma vez que o fluxo de automóveis aumenta consideravelmente neste horário – conhecido como *horário de rush*. Neste momento, a reação de fotólise do dióxido de nitrogênio ainda não ocorre em

velocidade significativa por conta da baixa radiação solar. Outro fator é o consumo do O_3 remanescente do dia anterior pelo NO , fazendo com que as concentrações de ozônio ainda sejam as mais baixas do período diurno. No horário da tarde, em geral duas horas após o máximo de radiação solar no dia, a concentração de ozônio geralmente atinge o seu maior valor de concentração e as concentrações de NO_x apresentam um decréscimo. Após este máximo de concentração de ozônio, com a diminuição da radiação solar diminui também a velocidade das reações fotoquímicas de formação de ozônio, e os processos de consumo de O_3 pelo monóxido de nitrogênio começam a ter uma maior contribuição no balanço reacional (SEINFELD e PANDIS, 1998; FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000; YING et al., 2009).

Episódios de alta concentração de O_3 na faixa entre 100-200 $\mu g m^{-3}$ foram documentados em estudos publicados nos últimos anos (GENG et al., 2008; GENG et al., 2009; GONZALES et al., 2010; MARTIN et al., 2010; ZHAO et al., 2015). Porém, Arsic et al.(2011) relata em seu trabalho concentrações de ozônio maiores do que 2500 $\mu g m^{-3}$ para dois dias no período de outono de 2012, na localidade de Bor na Sérvia.

No Brasil, episódios de alta concentração de ozônio foram observados em alguns estudos na cidade de São Paulo (ANDRADE et al., 2006a; ANDRADE et al., 2006b; CARVALHO et al., 2012) e na cidade do Rio de Janeiro (o maior valor de concentração de O_3 observado foi 307 $\mu g m^{-3}$ no ano de 2012) (MARTINS et al., 2015) e constataram valores diários de concentração que violam o padrão nacional de qualidade do ar estipulado como 160 $\mu g m^{-3}$ (CONAMA, 1990).

2 METODOLOGIA

2.1 Caracterização da microrregião de estudo

Bangu é um bairro da Região Metropolitana do Rio de Janeiro delimitado ao sul pelo Maciço da Pedra Branca – altitude máxima de 1.020 metros – e ao norte pela Avenida Brasil e o Maciço de Gericinó, com pico em 970 metros de altura. A leste e a oeste existem áreas planas e alguns pequenos morros (RIO DE JANEIRO, 2011).

Por estar localizado em uma baixada, distante do oceano e entre dois maciços extensos, o Bairro de Bangu é caracterizado por apresentar temperaturas bastante altas, acima dos 40 °C. Ao longo do ano, o período compreendido entre os meses de julho e agosto é considerado o período seco, enquanto que o período chuvoso ocorre entre dezembro e abril. Tais fatores, somados à ocupação humana e atividades urbanas faz com que Bangu seja o bairro mais quente da cidade do Rio de Janeiro (RIO DE JANEIRO, 2011).

Pertencente à Zona Oeste do município do Rio de Janeiro este bairro é considerado um dos mais populosos da cidade com uma extensão territorial de 45,07 km² abrigando mais de 243 mil habitantes o que representava, em 2010, 3,8% da população do município do Rio de Janeiro (IBGE, 2011).

Em seu entorno estão os bairros de Realengo, Campo Grande, Santíssimo, Padre Miguel, Senador Camará e Gericinó (todos do município do Rio de Janeiro) e os municípios de Nilópolis e Nova Iguaçu, conforme mostrado na Figura 9. A população residente do bairro de Bangu em relação à classe socioeconômica está compreendida entre a faixa de classe média até bolsões de pobreza, o que configurou a este bairro um IDH de 0,794, ocupando a 96^a posição do município do Rio de Janeiro no ano de 2000 (IBGE, 2011).

2.2 Monitoramento das concentrações de poluentes atmosféricos

Os valores de concentrações dos poluentes legislados e os dados meteorológicos foram obtidos na estação de monitoramento e cedidos pela SMAC para a realização deste trabalho. Estes valores de concentrações consistem nas médias horárias durante as 24 horas de cada dia.

Nas estações de monitoramento de qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro, a captação do ar atmosférico é feita através de um *mainfold* que conta com um sistema de aquecimento para evitar condensação do ar. Existe um controlador de fluxo para que o ar chegue aos analisadores e, após as análises, o ar é removido por uma bomba de exaustão. A manutenção dos analisadores é feita a cada 15 dias.

2.2.1 Determinação de monóxido de carbono (CO)

A análise de CO é feita através de um equipamento detector de absorção de luz na faixa do infravermelho. A fonte de emissão de luz do equipamento é um resistor aquecido, irradiando luz na faixa do infravermelho e excitando a amostra de gás. O detector é responsável pela transformação da luz em corrente elétrica, o que gera o sinal digital que possibilita a determinação da concentração do composto (SMAC, 2012).

2.2.2 Determinação de óxidos de nitrogênio (NOx)

O equipamento utilizado para esta análise é um monitor contínuo que se baseia no princípio da quimiluminescência e conta com um conversor de NO₂ a NO, o que faz com que o resultado final obtido represente a soma das concentrações dos dois compostos. O equipamento mede inicialmente a concentração de NO, que na presença de um excesso de O₃, forma NO₂ excitado e emite radiação. Posteriormente um conversor catalítico, converte o NO₂ em NO e o equipamento mede o total. A concentração de NO₂ é obtida como a diferença dos valores anteriores (SMAC, 2012).

2.2.3 Determinação de ozônio (O₃)

Esta análise é executada por um equipamento que possui em seu interior uma lâmpada de vapor de mercúrio. Esta lâmpada emite luz na região do espectro de ultravioleta – mais especificamente em 254 nm – comprimento de onda em que o

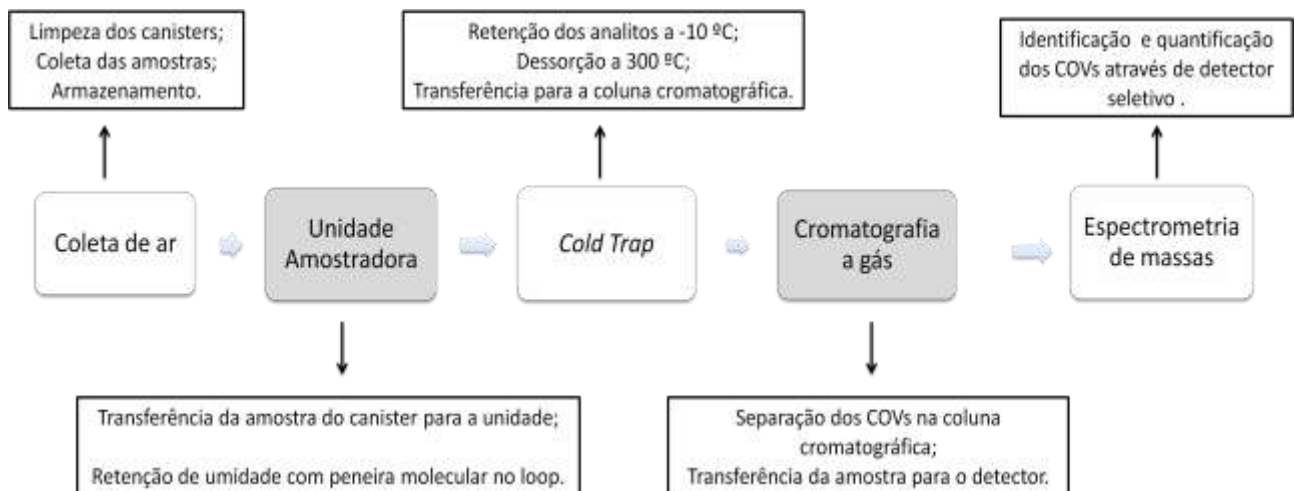
ozônio absorve radiação. É necessária, ainda, uma comparação do ar captado com um “ar zero” – ar purificado gerado também dentro do analisador. O detector presente no equipamento é o de fotodiodos. O mecanismo de transformação de luz em sinal digital é o mesmo dos outros casos citados anteriormente (SMAC, 2012).

2.3 Determinação das concentrações de COVs na atmosfera

Neste trabalho, a determinação de compostos orgânicos voláteis na atmosfera foi feita através da amostragem do ar utilizando *canisters* - botijões de aço inoxidável de superfície interna passivada – seguida da quantificação dos mesmos por cromatografia a gás e espectrometria de massas, com injeção das amostras por dessorção térmica, baseada no Método TO-15 da U.S.EPA (U.S.EPA, 1999).

A Figura 11 ilustra, de forma resumida, a metodologia aplicada no Método TO-15.

Figura 11 - Fluxograma da metodologia aplicada no Método TO-15



Fonte: O autor, 2016.

2.3.1 Amostragem de ar com utilização dos *canisters*

2.3.1.1 Descrição dos *canisters*

O botijão de aço inoxidável, conhecido como *canister*, possui diferentes tamanhos, geralmente no intervalo entre 400 mL e 6 L, e sua aplicação depende das características da amostra. Geralmente os de menor capacidade são utilizados para amostras mais concentradas. Quando houver interesse em fazer análise por duplicata da mesma amostra é necessário utilizar os de maiores volumes.

As vantagens no uso destes recipientes se dão por sua robustez, durabilidade longa, possibilidade de reutilização e realização das coletas sem a utilização de equipamento auxiliar.

O interior do *canister* deve ser inerte para que não haja interação deste com a amostra, o que acarretaria em uma degradação da mesma. Desta forma, são fabricados de material metálico (aço inoxidável) possuindo a sua superfície interna submetida a um procedimento de eletropolimento e posterior tratamento de revestimento para aumentar a sua inertização.

Tal tratamento pode ser feito de duas principais formas: a primeira consiste na aplicação de uma fina camada de óxido de cromo-níquel (NiCrO_x) impedindo que a amostra entre em contato diretamente com as paredes do *canister*, protegendo tanto a amostra quanto o próprio recipiente (do contato com possíveis compostos oxidantes presentes na amostra). Estes são os *canisters* tipo SUMMA[®] e TO-can[®].

A outra forma de tratamento da superfície interna do *canister* é a aplicação de revestimento adicional ao citado anteriormente, de material cerâmico que torna a superfície inerte também a compostos sulfurados. São os *canisters* tipo Silonite[®] e SilcoCan[®].

Neste trabalho foram utilizados *canisters* com capacidade de 6 L das marcas Restek com tratamento SilcoCan[®] (RESTEK, 2016) e Entech com tratamento Silonite[®] (ENTECH, 2016) (Figura 12). A partir de testes realizados em outros trabalhos, estes foram os modelos considerados mais eficientes para este tipo de amostragem (SILVA, 2016).

Figura 12 - *Canister* com restritor de fluxo



Fonte: O autor, 2016.

2.3.1.2 Limpeza dos *canisters*

O procedimento de limpeza necessário para a amostragem nesta técnica é estabelecido pelo Método TO-15 da U.S.EPA através da injeção de gás inerte umidificado (podendo ser He ou N₂) ou ar ultrapuro pressurizado, seguido de despressurização em pelo menos três ciclos. O sistema é mantido a uma temperatura de 120 °C durante o procedimento de limpeza para a garantia de que os compostos menos voláteis sejam eliminados do interior do *canister*. Os compostos polares presentes são eliminados devido à umidade do gás inserido em cada ciclo de evacuação/pressurização. No último ciclo da limpeza, é realizado vácuo (pressão inferior a 10 mTorr) com um sistema de duplo estágio de vácuo e bomba turbomolecular (U.S.EPA, 1999).

Após este processo, cada *canister* deve ser pressurizado com gás inerte e analisado por cromatografia gasosa. Se a concentração dos COVs encontrada for < 0,2 ppbv, o *canister* é considerado limpo. Caso este critério não seja atendido, deve-se realizar novamente o procedimento de limpeza. Por fim, é realizado vácuo para que o mesmo possa ser utilizado. A fim de evitar a contaminação pela entrada de ar

ambiente pela válvula, é recomendado que os recipientes que não forem utilizados até 48 horas após a limpeza e evacuação sejam guardados pressurizados com gás hélio e submetidos novamente a dois ciclos de limpeza (um úmido e um seco) e evacuação no dia anterior à coleta de amostras.

Neste trabalho os *canisters* foram limpos com a utilização de um equipamento da empresa *Xontech Model 960 Canister Cleaning System* e gás hélio 5.0 (Figura 13). A limpeza dos recipientes consistiu em três ciclos de introdução de uma mistura pressurizada de gás hélio 5.0 e vapor d'água, seguidos de três outros ciclos de limpeza com introdução apenas de He 5.0, totalizando seis ciclos com o sistema mantido a 120 °C.

Figura 13 - Sistema de limpeza dos *canisters*



Fonte: O autor, 2016.

No dia anterior a cada coleta, os *canisters* foram submetidos a mais um ciclo úmido e um ciclo seco e evacuados até atingir valor de pressão entre 2 e 5 mTorr.

Antes de iniciar a campanha de coleta de amostras, todos os *canisters* foram preenchidos com Hélio e analisados como branco para verificar a eficácia da limpeza realizada. Uma vez atendido o critério de concentrações menores que 0,2 ppbv para cada COVs, os *canisters* foram submetidos a mais um ciclo seco de limpeza e evacuados.

2.3.1.3 Metodologia de amostragem

A amostragem por *canister* pode ser realizada de duas maneiras distintas: amostragem instantânea, quando a válvula do recipiente é aberta e o ar atmosférico entra até que as pressões interna e externa se igualem. Deste modo, a coleta leva alguns segundos, a depender do volume do *canister*. A amostragem instantânea é realizada principalmente em aplicações qualitativas da região estudada. É importante ressaltar que a amostragem instantânea é mais vulnerável a variações pontuais de procedimento (como diferença na abertura da válvula) e de emissão de poluição (como, por exemplo, passagem de algum veículo com maior potencial poluidor no momento da coleta etc).

É possível realizar também a amostragem integrada, que consiste na utilização de um restritor de fluxo com vazão de entrada de ar pré-selecionada em condições controladas em um período de coleta que pode variar entre 1h e 24h em função das especificidades do local. Este segundo tipo de amostragem é indicado para amostras ambientais (WANG e AUSTIN, 2006).

Neste trabalho, a amostragem foi realizada de forma integrada, com uso de controlador de fluxo de massa da marca *Restek*, com válvula TOV-2TM, com vazão de 67-83 mL min⁻¹ durante uma hora.

Ficou determinado que a coleta das amostras fosse realizada apenas em dias que apresentassem estabilidade do clima, sem a possibilidade de chuvas ou ventos fortes de forma a evitar variações no ar amostrado.

Em adição aos valores obtidos da estação de monitoramento automática, os parâmetros meteorológicos Umidade Relativa, Luminosidade, Velocidade do Vento e Temperatura foram monitorados durante toda a coleta através de um equipamento modelo THAL300 da empresa *Instrutherm*, conforme Figura 14.

Figura 14 - Equipamento para monitoramento dos parâmetros meteorológicos



Fonte: O autor, 2016.

2.3.2 Quantificação das amostras por análise cromatográfica

As amostras são transferidas do *canister* para o cromatógrafo através do sistema de injeção conforme mostra a Figura 15.

Os COVs ficam retidos em uma *coldtrap*, modelo *Markes Air Toxic Analyser, UT15ATA 2S*, com três leitos de adsorção na unidade de termo-dessorção – *Tenax*[®], *Carboxen*[®] 1003 e *Carbopack X*[®]. A adsorção dos compostos acontece a -10 °C enquanto que a dessorção se dá a 300 °C. Após serem dessorvidos, os COVs são focalizados na entrada da coluna para serem separados no cromatógrafo.

A análise por cromatografia a gás através de um equipamento modelo *Agilent 7890A* com espectrometria de massas equipamento modelo *Agilent 5975C* foi executada acoplado a uma unidade de dessorção térmica modelo *Markes CIA Advanced UNITY Air Server* (Figura 16). A coluna utilizada foi a DB-624 de 60 metros com espessura de filme de 1,8 µm e 0,32mm de diâmetro. Tal coluna, por possuir polaridade média, pode ser utilizada na faixa de temperatura de 40 °C a 260 °C (SILVA, et al. 2016).

Figura 15 - Sistema de transferência de amostras dos *canisters* para o cromatógrafo



(a) *Canisters* conectado à unidade amostradora. (b) canais de conexão entre os *canisters* e a unidade amostradora. (c) Unidade amostradora de *canisters* CIA Advanced.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 16 - Equipamento CG/EM acoplado a unidade de dessorção térmica



Fonte: O autor, 2016.

Os parâmetros utilizados para a transferência e análise das amostras são mostrados a seguir.

Parâmetros utilizados durante a injeção das amostras:

- Temperatura de adsorção (*traplow*): -10 °C;
- Temperatura de dessorção (*traphigh*): 300 °C;
- Temperatura da linha de transferência: 190 °C;
- Tempo de purga da linha: 1 minuto;
- Vazão de purga da linha: 20 mL min⁻¹;
- Vazão de purga do *trap*: 50 mL min⁻¹;
- Injeção (modo *split*): 20 mL min⁻¹.

Parâmetros utilizados durante a análise cromatográfica:

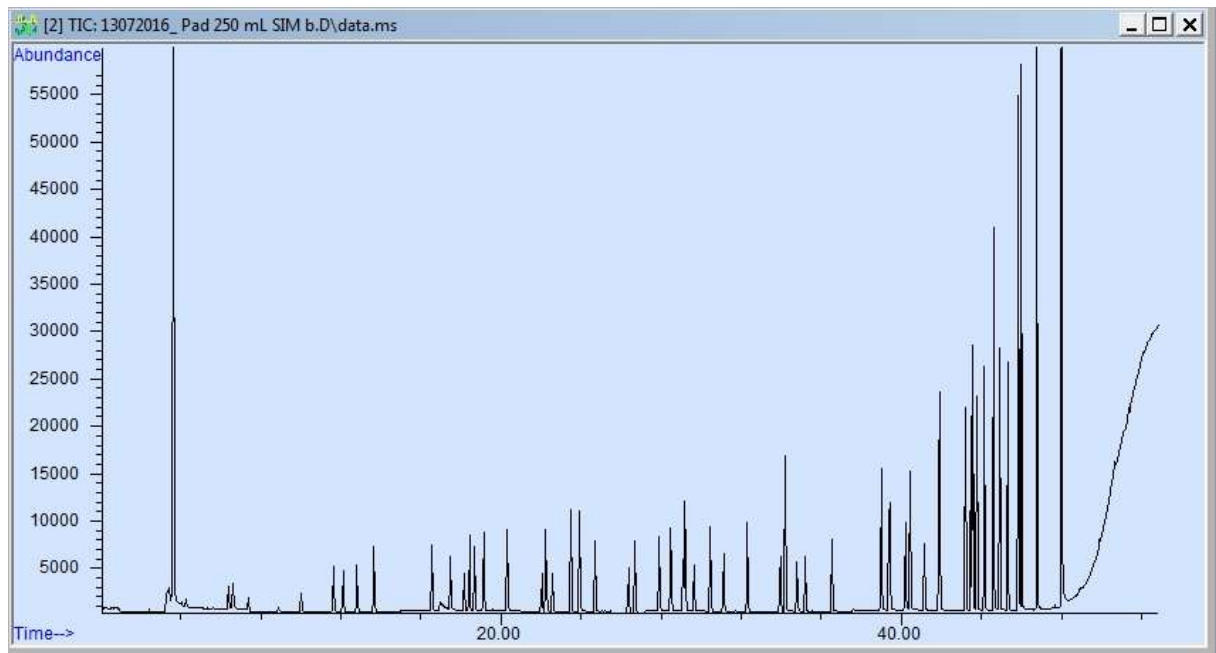
- Temperatura inicial do forno: 25 °C;
- Isotherma: 2 minutos;
- Rampa de 25 °C a 40 °C: 0,8 °C min⁻¹;
- Rampa de 40 °C a 120 °C: 3 °Cmin⁻¹;
- Rampa de 120 °C a 240 °C: 5 °C min⁻¹;
- *Post run*: 2 minutos a 240 °C;
- Pressão: 6,96 psi (*constant*) sem divisão de fluxo.

Parâmetros do detector de íons:

- Temperatura da linha de transferência: 250 °C;
- Tipo de detecção: monitoramento seletivo de íons (MSI);

Após a separação, os compostos presentes na amostra analisada são transferidos para o detector seletivo de massas para que sejam identificados e quantificados (SILVA et al., 2016). A Figura 17 mostra um cromatograma obtido através da injeção de alíquota de padrão *Restek* nas condições descritas.

Figura 17 – Cromatograma típico de uma amostra do padrão Restek utilizado neste trabalho



Fonte: O autor, 2016.

Nos Apêndices A e B estão disponíveis cromatogramas de análise de branco e de uma amostra ambiental.

A curva analítica foi obtida com a utilização de uma mistura padrão de gases – contendo 57 COVs (Padrão *Restek* 34445: (Padrão de calibração de gases para monitoramento do ar, precursor de Ozônio/*PAMS Mix*, com concentrações na faixa 20-60 ppbC em nitrogênio)) segundo o Método TO-15 (U.S.EPA) - em diferentes diluições, respeitando as mesmas condições de análise. As especificações do padrão utilizado estão disponíveis no Apêndice C.

Os seguintes parâmetros analíticos foram levados em consideração: limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade de substância que pode ser detectada, mesmo que não necessariamente possa ser quantificada (RIBANI et al., 2004). Neste trabalho foi admitido que uma relação sinal-ruído de 3:1 era aceitável como LD.

O limite de quantificação: O limite de quantificação (LQ) é a mínima quantidade que pode ser medida para o procedimento experimental que está sendo

utilizado (RIBANI et al., 2004). Os mesmos critérios de LD podem ser adotados para o LQ, sendo o LQ aproximadamente três vezes maior que o LD.

O limite de detecção (LD) determinado neste trabalho está na faixa entre 0,1 e 0,2 ng para todos os compostos. Sendo 500 mL o volume de amostra injetado no cromatógrafo, conforme sugerido pelo método, foi possível detectar compostos que estão em concentrações de aproximadamente 0,2 a 0,4 $\mu\text{g m}^{-3}$. Esses valores estão em acordo com o LD indicado para o Método TO-15 de 0,5 ppbv (U.S. EPA, 1999).

Baseado no método supracitado foi feita uma curva analítica com dez níveis de concentração dos compostos presentes no padrão. Foram injetados volumes de padrão de 10, 25, 50, 75, 100, 150, 250 mL todos analisados por triplicata. As faixas de massa de cada composto são variáveis uma vez em que estes apresentam concentrações diferentes no padrão utilizado. Por exemplo, para o butano a faixa é de 0,26 ng a 6,53 ng e para o benzeno varia entre 0,17 ng a 4,39 ng. Também foram feitas cinco injeções do ponto de concentração de 50 mL para verificar a repetitividade. Em todos os dias de análise das amostras foi analisado novamente o ponto de 50 mL para verificação da qualidade da curva analítica.

2.3.3 Tratamento estatístico dos dados

Inicialmente os dados experimentais foram tratados utilizando estatística descritiva: média aritmética, desvio padrão, máximo e mínimo no *software Microsoft Excel*.

Para verificar a similaridade entre os dados de COVs para os diferentes dias de amostragem, foi utilizado um teste não-paramétrico *Kruskal-Wallis* que é apropriado para comparar amostras independentes de dados que não seguem uma distribuição gaussiana. Este método está discutido na literatura e está implementado em diversos programas para análise estatística (MILLER e MILLER, 2010).

Este teste supõe que a distribuição dos resultados é randômica e que as populações comparadas são independentes, como no caso de cada um dos dias estudados. É possível, então, verificar a hipótese nula assumindo que os conjuntos de dados têm a mesma distribuição, calculando o nível de significância do desvio, conhecido como *p*.

A hipótese nula geralmente não é rejeitada se o valor de p é maior que 0,05, ou seja, não existem motivos para considerar que as amostras são estatisticamente diferentes. Um valor de p de 0,05 indica que a probabilidade de que a hipótese nula seja válida é de 5%.

Finalmente, foi realizada uma análise estatística multivariada para verificar possíveis correlações e agrupamento dos dados usando Análise de Componentes Principais (ACP). Em uma análise multivariada dos dados é possível utilizar a ferramenta análise de fatores por extração de componentes principais, que tem como principal objetivo a redução da dimensão dos conjuntos mantendo, no entanto, a variância representativa do conjunto original. Dessa forma, o agrupamento dos componentes é feito em relação à variação de suas características (VARELLA, 2008). Neste trabalho o teste de *Kruskal-Wallis* e a ACP foram realizadas usando uma versão livre do programa *STATISTICA Advanced (Free Trial)*.

2.4 Simulação das concentrações de O₃ com modelo de trajetórias OZIPR

Para a simulação das concentrações de ozônio foi utilizado o modelo de trajetórias OZIPR (*Ozone Isopleth Package for Research*) juntamente com o modelo químico SAPRC (*Statewide Air Pollution Research Center*), uma vez que estes são modelos amplamente utilizados no meio acadêmico, além de serem de fácil execução e apropriados para a análise dos fatores que estão sendo estudados neste trabalho.

Os dados de entrada do modelo são as concentrações iniciais e as emissões horárias de CO, NO_x, e COVs totais, especiação dos COVs na mistura de ar e dados horários de temperatura, umidade, pressão e altura da camada de mistura. Através desse modelo é possível simular concentrações de ozônio em função do horário do dia, para diversas concentrações iniciais de COVs e NO_x, em diversos cenários. Com os resultados dessas simulações é possível gerar gráficos de isopletas de ozônio.

Foram utilizados dados de concentrações de O₃, CO e NO_x obtidos com o sistema de monitoramento contínuo da estação de monitoramento de Bangu (SMAC), localizada na Rua Mongólia S/N. Os dados meteorológicos de umidade e

radiação solar também foram fornecidos pela estação de monitoramento. Já os dados de temperatura foram obtidos através do sistema Alerta Rio (ALERTA RIO, 2016) porque o sistema de obtenção de dados da estação de monitoramento apresentou problemas no funcionamento. Os valores de altura da camada de mistura foram estimados usando dados de radiossondagem e o perfil de temperatura do dia tomado como base, como será explicado no item 3.4. Os valores de concentrações de COVs utilizados foram os obtidos nas amostragens descritas no item anterior.

O modelo químico SAPRC (CARTER, 2010) utilizado conta com 214 reações e 83 espécies em sua versão. As espécies químicas são agrupadas em relação as suas classes, segundo os critérios de estrutura e reatividade conforme mostra a Tabela 4. Neste trabalho foram empregados os mesmos critérios de agrupamento de compostos do modelo SAPRC.

Tabela 4 - Grupos de COVs usados no modelo químico SAPRC

Grupo	Número Médio de Carbonos	Tipo de compostos	k_{OH}^* ppm ⁻¹ min ⁻¹
ALK1	3,000	Alcanos e outros não-aromáticos	$< 5 \times 10^2$
ALK2	3,000	Alcanos e outros não-aromáticos	entre $5,0 \times 10^2$ e $2,5 \times 10^3$
ALK3	4,127	Alcanos e outros não-aromáticos	entre $2,5 \times 10^3$ e $5,0 \times 10^3$
ALK4	5,361	Alcanos e outros não-aromáticos	entre $5,0 \times 10^3$ e 1×10^4
ALK5	7,732	Alcanos e outros não-aromáticos	$> 1 \times 10^4$
ARO1	7,277	Aromáticos	$< 2 \times 10^4$
ARO2	8,189	Aromáticos	$> 2 \times 10^4$
OLE1	4,000	Alquenos	$< 7 \times 10^4$
OLE2	4,685	Alquenos	$> 7 \times 10^4$
ISOP	10,000	Isopreno	$1,5 \times 10^5$

Fonte: O autor, 2016.

Foi criado um caso base usando os dados referentes ao dia 14/07/2016, onde foi registrado um episódio de alta concentração de ozônio.

O modelo OZIPR é de domínio público e pode ser executado em plataforma *Windows*. Os dados de entrada são imputados de forma modular em cada um dos seguintes arquivos, disponíveis no Apêndice D:

- boundary.rea: arquivo com as especiações de COVs;
- deposita.dat: arquivo com os coeficientes de deposição;
- emissoes.dat: arquivo com as emissões horárias de COVs totais, CO e NO_x ;
- entrada.inp: arquivo básico de entrada com os dados principais (título, data e localização geográfica). Nesse arquivo estão as chamadas para os outros módulos, a saber:
- isopleta.dat: arquivo para cálculo da isopleta;
- meteorol.dat: arquivo com os dados meteorológicos e altura da camada de mistura;
- mir.dat: arquivo para cálculos MIR (não utilizado neste trabalho).
- saprc05.mec: arquivo com o mecanismo;
- saprc05.zen: arquivo para calcular as constantes fotoquímicas;

2.4.1 Arquivo boundary.rea.

Neste arquivo é descrita a fração de cada um dos grupos (no agrupamento do modelo SAPRC) de COVs para o local de estudo. O modelo assume que a distribuição de COVs no início da simulação (início do dia) é a mesma ao longo do dia, inclusive nos COVs emitidos. Neste trabalho foram usados dados de distribuição obtidos na amostragem com *canisters*, para o início da manhã. Como neste trabalho não foram determinados os compostos carbonílicos, foram utilizadas, para a simulação, as concentrações médias de formaldeído e acetaldeído obtidas por Silva et al. (2016) no mesmo local.

2.4.2 Arquivo deposita.dat.

Neste arquivo são informados os coeficientes de deposição dos gases. Uma vez que não estão disponíveis dados para locais específicos, é habitual utilizar os valores propostos na literatura (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000), que correspondem a valores médios ou valores mais frequentes. Esses coeficientes devem ser usados corretamente, pois é possível que os valores de concentração

sejam alterados consideravelmente, fazendo com que o número de espécies livres na atmosfera diminua. Nesta simulação foram usados valores da literatura.

2.4.3. Arquivo emissoes.dat.

Na literatura são apresentados diversos valores de emissões de COVs, NO_x e CO determinados a partir de inventários de emissões veiculares, dados ambientais de concentração medidos na primeira hora da manhã em alguns locais e dados de concentração medidos em túneis. Existem alguns inventários de emissão publicados para a cidade do Rio de Janeiro onde a relação COVs/CO varia entre 0,13 e 0,24 e a relação NO_x/CO varia entre 0,074 e 0,282 (CORRÊA, 2003; INEA, 2009).

Nos primeiros trabalhos de simulação usando o OZIPR para o Rio de Janeiro (MARTINS e ARBILLA, 2003; RODRIGUES et al., 2007), as emissões horárias foram ajustadas para o CO (usando como base os dados experimentais de uma estação de monitoramento) e as emissões de NO_x e COVs foram calculadas usando essas relações fixas.

Porém, existem evidências de que essas relações variam muito ao longo do dia, bem como em finais de semana, uma vez que ocorrem diferenças significativas no tráfego veicular (principal fonte de emissão de COVs e NO_x), ao longo de um mesmo dia ou ainda entre dias úteis e finais de semana (MARTINS et al., 2015).

Neste trabalho optou-se por não usar relações fixas e ajustar as emissões de poluentes utilizando como guia aproximada os valores experimentais de concentração fornecidos pela estação de monitoramento da qualidade do ar.

2.4.4 Arquivo meteorol.dat.

Neste arquivo são inseridos os valores horários de temperatura e umidade obtidas pelo Alerta Rio (ALERTA RIO, 2016) na estação mais próxima ao bairro de Bangu (Santa Cruz) e a estação da SMAC (Bangu), respectivamente.

Além dos dados supracitados, também são necessários os dados horários de altura da camada de mistura. Uma vez que essa informação não está disponível para a cidade do Rio de Janeiro, é necessário usar valores estimados. Os dois procedimentos mais frequentes, nestes casos, são: a) utilizar um valor experimental para o início do dia e valores típicos para os demais horários do dia (MARTINS e ARBILLA, 2003); b) utilizar um valor experimental obtido a partir de dados de

radiossondagem na parte da manhã (tipicamente às 10 horas) e estimar a altura da camada de mistura, para os outros horários, a partir de dados de temperatura do ar, sem usar estes valores como parâmetros de ajuste do modelo (SILVA, 2016). Esse foi o procedimento adotado neste trabalho, conforme descrito no item 3.4.

2.4.5 Arquivo saprc05.mec.

Este arquivo contém o mecanismo conforme o modelo SAPRC (CARTER, 2013), onde são listados os grupos e os compostos explícitos e seus respectivos números de átomos de carbono.

Na versão mais usual do mecanismo, adotada neste trabalho, são usados os grupos de COVS indicados na Tabela 4. Este agrupamento é feito em base da reatividade das funções químicas em relação ao radical OH. Os compostos isopreno, formaldeído, acetaldeído e etanol foram tratados de forma explícita.

2.4.6 Arquivo saprac05.zen.

Este arquivo contém os coeficientes fotoquímicos em função do ângulo zenital em dados disponibilizados a cada 10°. Esses coeficientes fotoquímicos são, geralmente, medidos em relação ao NO₂ (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). A principal incerteza está na radiação solar que realmente atinge o solo e não nos valores dos coeficientes que estão relacionados ao valor médio de radiação que atinge o solo para uma determinada localidade, em um dia específico. O efeito da incerteza da radiação foi avaliado nas simulações realizadas neste trabalho.

2.5 Escalas de reatividade de COVs

Os valores de reatividade de cada composto para reatividade cinética foram calculados a partir da multiplicação do coeficiente de velocidade ($\text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1}$) pela concentração em unidades de moléculas cm^{-3} .

Já os valores de reatividade mecanística foram calculados pela multiplicação dos coeficientes adimensionais pelas concentrações de cada um dos compostos em $\mu\text{g m}^{-3}$. Foram utilizadas as três escalas propostas por Carter, MIR, MOIR e EBIR, para considerar cenários com diferentes relações COVs/NO_x (CARTER, 2016).

Para o cálculo das escalas de reatividade cinética e mecanística, foram utilizados os dados apresentados na Tabela 5, tal como informados por Carter (CARTER, 2016).

Tabela 5 - Coeficientes de velocidade k_{OH} , em unidades de $\text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1}$, e de reatividade (MIR, MOIR E EBIR), adimensionais, para os compostos quantificados.

Composto	k_{OH} ($\text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1}$) (T=300 K)	MIR	MOIR	EBIR
propano	1,11E-11	0,49	0,34	0,25
isobutano	2,14E-12	1,23	0,73	0,50
n-butano	2,38E-12	1,15	0,76	0,52
2,2-dimetilbutano	2,27E-12	1,17	0,71	0,46
isopentano	3,60E-12	1,45	0,93	0,65
n-pentano	3,84E-12	1,31	0,88	0,56
ciclopentano	5,02E-12	2,39	1,41	0,89
2,3-dimetilbutano	5,79E-12	0,97	0,65	0,44
2-metilpentano	5,20E-12	1,50	0,92	0,57
3-metilpentano	5,20E-12	1,80	1,11	0,73
n-hexano	5,25E-12	1,24	0,84	0,50
metilciclopentano	5,68E-12	2,19	1,23	0,73
2,4-dimetilpentano	4,77E-12	1,55	0,90	0,55
isooctano	3,38E-12	1,26	0,71	0,44
2,3,4-trimetilpentano	6,60E-12	1,03	0,65	0,39
ciclohexano	7,02E-12	1,25	0,82	0,47
2-metilhexano	6,89E-12	1,19	0,76	0,42
2,3-dimetilpentano	7,15E-12	1,34	0,83	0,52
3-metilhexano	7,17E-12	1,61	0,96	0,57
n-heptano	6,81E-12	1,07	0,73	0,39
metilciclohexano	9,64E-12	1,70	1,00	0,53
2-metilheptano	8,31E-12	1,07	0,69	0,35
3-metilheptano	8,59E-12	1,24	0,78	0,41
n-octano	8,16E-12	0,90	0,61	0,29
n-nonano	9,75E-12	0,78	0,53	0,23
n-decano	1,10E-11	0,68	0,47	0,18
undecano	1,23E-11	0,61	0,42	0,16
dodecano	1,32E-11	0,55	0,38	0,14
benzeno	1,22E-12	0,72	0,10	-0,16
tolueno	5,58E-12	4,00	1,36	0,52
etilbenzeno	7,00E-12	3,04	1,15	0,50

Composto	KOH (cm ³ (moléculas . S)-1) (T=300 K)	MIR	MOIR	EBIR
n-propilbenzeno	5,80E-12	2,03	0,82	0,36
m/p-xileno	1,80E-11	7,80	2,51	1,15
estireno	5,80E-11	1,73	0,21	-0,48
o-xileno	1,36E-11	7,64	2,51	1,16
1-etil-4-metilbenzeno	3,25E-11	8,87	3,05	1,65
1-etil-3-metilbenzeno	1,64E-11	5,59	1,90	0,87
1,3,5-trimetilbenzeno	5,67E-11	11,76	3,80	2,05
1-etil-2-metilbenzeno	3,27E-11	11,97	3,93	2,12
1,2,4-trimetilbenzeno	3,25E-11	8,87	3,05	1,65
1,2,3-trimetilbenzeno	3,27E-11	11,97	3,93	2,12
1,3-dietilbenzeno	1,64E-11	7,10	2,30	1,12
p-dietilbenzeno	2,55E-11	4,43	1,54	0,71
2-metil-1,3-butadieno	9,96E-11	10,61	3,92	2,35
propeno	2,60E-11	11,66	4,44	2,73
1-buteno	3,11E-11	9,73	3,82	2,37
1-penteno	3,14E-11	7,21	2,88	1,78
1-hexeno	3,70E-11	5,49	2,33	1,45
trans-2-penteno	6,70E-11	10,56	3,97	2,45
trans-2-buteno	6,32E-11	15,16	5,30	3,16
cis-2-buteno	5,58E-11	14,24	5,08	3,08
cis-2-penteno	6,50E-11	10,38	3,94	2,45

Fonte: O autor, 2016.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação das concentrações de ozônio em Bangu

A partir da análise dos dados cedidos pela SMAC foi possível determinar o número de dias em que ocorreram episódios de ozônio no bairro de Bangu em um período de dois anos (entre julho de 2014 e julho de 2016), conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 6. Violações das concentrações de O₃ no bairro de Bangu no período entre julho/2014 e julho/2016.

Mês/ano	Dias de Violações	Mês/ano	Dias de Violações
jul/14	-	ago/15	2
ago/14	1	set/15	5
set/14	1	out/15	4
out/14	9	nov/15	4
nov/14	3	dez/15	5
dez/14	6	jan/16	2
jan/15	5	fev/16	2
fev/15	2	mar/16	5
mar/15	2	abr/16	8
abr/15	3	mai/16	-
mai/15	-	jun/16	1
jun/15	-	jul/16	4
jul/15	-	Total:	74

Fonte: O autor, 2016.

O maior valor de concentração de ozônio neste período foi de 260, 49 $\mu\text{g m}^{-3}$ no dia 19/10/2014. Os valores cedidos pela SMAC são médias horárias de concentração (médias de valores obtidos a cada 10 minutos), e de acordo com a resolução 03/90 da CONAMA o valor de 160 $\mu\text{g m}^{-3}$ só deve ser violado uma vez ao ano. Neste período de dois anos, os dias 23/08/2014, 19/01/2015, 30/08/2015, 19/09/2015 registraram até seis valores, ao longo de 24 horas, que ultrapassam o padrão de qualidade do ar nacional.

É possível observar uma predominância na ocorrência de episódios de alta concentração de ozônio nos meses com maiores temperaturas e taxas de radiação solar, fatores cruciais para as reações fotoquímicas que formam este poluente secundário.

As concentrações de ozônio em Bangu já foram discutidas por Martins et al. (2015), que verificaram maiores valores de concentração deste poluente durante os finais de semana em relação aos dias da semana entre os anos de 2012 e 2013.

3.2 Concentrações de compostos orgânicos voláteis

Foram coletadas duas amostras a cada dia, nos dias 12, 13, 14, 15 e 28 do mês de julho e nos dias 01 e 02 do mês de agosto de 2016, totalizando 14 amostras. Cada uma das amostras foi analisada por duplicata.

Na Tabela 7 são mostrados valores médios, desvio padrão, mínimo e máximo para as concentrações de cada composto. Cada valor é a média das duplicatas de cada *canister*. Foram identificados e analisados 51 compostos dentre os contidos no padrão. Os compostos m-xileno e p-xileno e 1-etil-3-metilbenzeno e 1-etil-4-metilbenzeno não puderam ser separados com o método utilizado e foram quantificados juntos.

Os compostos 2,2-dimetilbutano, 2,4-dimetilpentano, isooctano e 2,3,4-trimetilpentano não foram determinados nas amostras ambientais ou estavam abaixo do limite de detecção (LD) do método cromatográfico utilizado na maioria das amostras quantificadas.

Os compostos cumeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1,2,3-trimetilbenzeno e p-dietilbenzeno estavam em concentrações menores que o limite de quantificação (LQ) em 80% das amostras quantificadas.

Após a análise descritiva, foi realizado um teste não-paramétrico de variância dos dados, utilizando o método de *Kruskal-Wallis*. O valor de p obtido foi 0,378, mostrando que não existem evidências para considerar que os resultados, dos conjuntos avaliados, para as concentrações de COVs, são estatisticamente diferentes entre si.

Os valores de concentração total de COVs estiveram entre $90 \mu\text{g m}^{-3}$ e $421 \mu\text{g m}^{-3}$ para os dias de coletas, com média de $170 \mu\text{g m}^{-3}$. Estes valores são similares que outros obtidos recentemente para a cidade do Rio de Janeiro, na faixa de $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (MARTINS et al., 2015a; OLIVEIRA, 2015; SILVA, 2016).

Tabela 7 - Dados obtidos e estatística descritiva para os dias de amostragem de COVs. Valores médios em duplicata de cada *canister* em $\mu\text{g m}^{-3}$

COVs	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Média dos canisters	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
	12/07/2016	12/07/2016	13/07/2016	13/07/2016	14/07/2016	14/07/2016	15/07/2016	15/07/2016	28/07/2016	28/07/2016	01/08/2016	01/08/2016	02/08/2016	02/08/2016					
propeno	5,72	3,27	3,21	3,33	2,10	1,62	11,15	10,94	1,61	1,45	5,22	5,25	6,86	7,38	4,94	3,23	4,28	1,45	11,15
propano	16,6	11,7	11,8	11,8	11,1	8,54	48,6	45,5	5,76	5,03	19,8	22,3	28,4	31,9	19,9	14,0	14,2	5,03	48,57
isobutano	15,4	13,8	12,1	11,9	10,4	7,83	47,2	46,2	5,86	5,22	18,6	20,3	25,8	28,2	19,2	13,5	14,6	5,2	47,2
1-buteno	4,46	4,61	2,16	2,81	2,00	1,48	11,91	8,74	1,76	1,39	4,51	5,08	6,58	9,28	4,77	3,29	3,63	1,4	11,9
n-butano	20,7	25,6	19,5	20,9	16,6	12,8	81,7	75,4	9,80	8,95	29,2	33,5	41,6	49,3	31,8	22,9	23,3	8,9	81,7
trans-2-buteno	1,84	3,61	1,13	1,65	1,09	0,67	9,33	4,59	0,90	0,74	2,18	2,37	3,84	6,77	2,91	2,54	2,01	0,7	9,33
cis-2-buteno	1,17	2,09	0,65	0,94	0,57	N.D.	5,38	2,80	0,54	0,50	1,41	1,53	2,36	3,82	1,83	1,46	1,41	0,5	5,38
isopentano	3,94	N.D	5,89	8,25	15,0	11,7	56,1	27,4	5,31	4,63	9,26	10,0	16,9	33,0	16,0	14,9	10,0	3,9	56,1
1-penteno	0,36	1,59	0,39	0,44	0,65	0,69	2,17	1,69	0,35	0,38	0,53	0,70	0,74	0,98	0,83	0,58	0,67	0,4	2,17
n-pentano	3,37	17,0	4,74	6,70	13,3	10,7	43,0	20,8	4,12	3,45	7,64	8,15	14,0	27,9	13,2	11,2	9,41	3,4	43,0
2-metil-1,3-butadieno	0,61	0,64	0,60	0,63	N.D.	N.D.	1,24	1,00	N.D.	N.D.	0,74	0,87	1,15	1,41	0,89	0,30	0,81	0,6	1,41
trans-2-penteno	0,53	3,28	0,80	1,32	0,68	0,43	8,44	3,11	0,71	0,63	1,36	1,41	2,36	5,11	2,16	2,26	1,34	0,4	8,44
cis-2-penteno	N.D.	1,26	N.D.	0,54	N.D.	N.D.	3,20	1,28	N.D.	N.D.	0,59	0,62	0,97	1,95	1,30	0,9	1,12	0,54	3,20
2,2-dimetilbutano	N.D.	0,10	N.D.	N.D.	0,38	0,27	0,56	0,32	N.D.	N.D.	N.D.	0,05	N.D.	N.D.	0,28	0,2	0,30	0,05	0,56
ciclopentano	N.D.	0,95	0,27	0,38	0,45	0,32	2,45	1,32	0,23	0,17	0,50	0,53	0,76	1,43	0,75	0,6	0,50	0,17	2,45
2,3-dimetilbutano	0,09	0,74	0,21	0,27	0,56	0,47	2,47	1,49	0,15	0,11	N.D.	N.D.	0,79	1,35	0,72	0,7	0,51	0,09	2,47
2-metilpentano	1,15	4,98	1,91	2,35	3,00	2,41	14,4	8,58	1,51	1,35	3,10	3,21	4,67	7,92	4,32	3,7	3,05	1,15	14,4
3-metilpentano	0,69	2,98	1,26	1,47	1,80	1,43	8,87	5,38	0,85	0,76	1,89	2,00	3,26	6,82	2,82	2,5	1,84	0,69	8,87
1-hexeno	1,33	1,11	0,97	1,10	N.D.	N.D.	1,80	1,31	1,25	1,13	1,10	1,16	1,35	1,51	1,26	0,2	1,20	0,97	1,80
n-hexano	4,15	N.D*	2,49	3,33	3,38	2,43	18,3	9,97	1,93	1,52	3,91	4,67	8,91	21,2	6,63	6,4	3,91	1,52	21,2

COVs	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Média dos canisters	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
	12/07/2016	12/07/2016	13/07/2016	13/07/2016	14/07/2016	14/07/2016	15/07/2016	15/07/2016	28/07/2016	28/07/2016	01/08/2016	01/08/2016	02/08/2016	02/08/2016					
metilciclopentano	0,60	2,38	0,92	1,14	0,97	0,78	7,16	4,45	0,71	0,66	1,67	1,72	2,65	5,39	2,23	2,0	1,40	0,60	7,16
2,4-dimetilpentano	0,15	0,39	0,12	0,10	0,06	0,07	0,86	0,60	0,01	N.D*	0,14	0,17	N.D*	N.D*	0,24	0,3	0,14	0,01	0,86
benzeno	3,16	3,55	2,27	2,18	2,29	2,18	8,62	7,04	1,25	1,10	2,77	3,06	3,97	4,87	3,45	2,1	2,92	1,10	8,62
ciclohexano	0,52	0,74	0,33	0,33	0,33	0,29	2,02	1,48	0,28	0,21	0,56	0,73	0,92	1,32	0,72	0,5	0,54	0,21	2,02
2-metilhexano	0,55	1,34	0,73	0,76	0,58	0,54	4,53	3,17	0,59	0,53	1,14	1,22	1,40	2,08	1,37	1,2	0,95	0,53	4,53
2,3-dimetilpentano	0,11	0,85	0,10	0,10	0,05	0,06	1,29	0,86	0,06	0,04	0,28	0,28	N.D.	N.D.	0,34	0,4	0,11	0,04	1,29
3-metilhexano	0,94	1,56	0,95	0,85	0,60	0,54	5,16	3,74	0,69	0,60	1,36	1,53	1,73	2,42	1,62	1,3	1,16	0,54	5,16
isooctano	0,04	0,04	0,01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,03	0,0	0,04	0,01	0,04
n-heptano	1,09	2,40	1,31	1,41	0,94	0,79	7,67	5,29	1,00	0,89	2,07	2,08	2,58	4,06	2,40	2,0	1,74	0,79	7,67
metilciclohexano	0,42	0,90	0,52	0,54	0,40	0,37	3,06	2,44	0,43	0,38	0,88	0,90	1,17	1,73	1,01	0,8	0,71	0,37	3,06
2,3,4-trimetilpentano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,06	0,07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,06	0,0	0,06	0,06	0,07
tolueno	3,19	5,51	3,99	4,19	4,33	3,56	23,2	19,8	2,73	2,22	5,36	5,70	8,89	11,5	7,45	6,5	4,85	2,22	23,2
2-metilheptano	0,93	0,82	0,57	0,43	N.D.	0,30	2,31	1,95	0,39	N.D.	0,68	0,78	0,79	1,01	0,91	0,6	0,78	0,30	2,31
3-metilheptano	0,42	0,59	0,41	0,30	0,19	0,17	1,87	1,70	0,29	0,22	0,51	0,56	0,61	0,75	0,61	0,5	0,46	0,17	1,87
n-octano	1,31	1,30	0,92	0,74	0,48	0,47	3,53	3,01	0,61	0,50	1,06	1,14	1,23	1,65	1,28	0,9	1,10	0,47	3,53
etilbenzeno	0,70	0,98	0,94	0,79	0,60	0,58	3,46	3,31	0,54	0,42	0,89	0,94	1,27	1,52	1,21	1,0	0,91	0,42	3,46
m/p-xileno	1,03	1,19	1,14	1,14	0,73	0,57	5,23	4,66	0,77	0,60	1,50	1,51	1,70	2,15	1,71	1,4	1,16	0,57	5,23
estireno	1,07	1,10	1,10	1,02	0,96	1,11	1,83	1,77	0,94	0,87	1,06	1,12	1,33	1,33	1,19	0,3	1,10	0,87	1,83
o-xileno	0,66	0,84	0,85	0,64	0,43	N.D.	3,13	3,05	0,49	N.D.	0,90	0,95	1,02	1,21	1,18	0,9	0,87	0,43	3,13
n-nonano	0,92	1,08	0,79	0,45	0,32	0,42	1,76	1,94	0,43	0,25	0,61	0,58	0,97	0,79	0,81	0,5	0,70	0,25	1,94
cumeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	-	-	-
n-propilbenzeno	0,67	0,60	N.D.	0,26	0,20	0,32	0,66	0,81	0,27	0,16	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,44	0,2	0,32	0,16	0,81
1-etil-4-metilbenzeno	0,92	0,96	0,95	0,66	0,55	0,64	1,93	2,02	0,62	0,48	0,82	1,00	0,98	0,97	0,97	0,5	0,94	0,48	2,02
1-etil-3-metilbenzeno	0,87	0,83	0,65	0,47	0,38	0,49	1,17	1,30	0,44	0,34	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,69	0,3	0,57	0,34	1,30

COVs	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Média dos canisters	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
	12/07/2016	12/07/2016	13/07/2016	13/07/2016	14/07/2016	14/07/2016	15/07/2016	15/07/2016	28/07/2016	28/07/2016	01/08/2016	01/08/2016	02/08/2016	02/08/2016					
1,3,5-trimetilbenzeno	0,53	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,57	0,68	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,59	0,1	0,57	0,53	0,68
1-etil-2-metilbenzeno	0,76	0,63	0,40	0,15	0,11	0,14	0,72	0,95	0,14	0,07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,41	0,3	0,27	0,07	0,95
1,2,4-trimetilbenzeno	1,19	1,20	1,02	0,72	N.D.	N.D.	2,77	2,92	N.D.	N.D.	0,87	1,00	1,03	0,98	1,37	0,8	1,03	0,72	2,92
n-decano	1,52	1,48	0,99	0,44	0,34	0,55	1,28	1,85	0,49	0,32	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,92	0,6	0,77	0,32	1,85
1,2,3-trimetilbenzeno	0,80	0,68	0,41	N.D.	N.D.	N.D.	0,65	0,87	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,68	0,2	0,68	0,41	0,87
1,3-dietilbenzeno	1,31	1,11	0,82	0,43	0,31	0,54	1,09	0,89	0,46	0,27	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,72	0,4	0,68	0,27	1,31
p-dietilbenzeno	0,78	0,56	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,56	0,72	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,66	0,1	0,64	0,56	0,78
undecano	1,90	1,45	0,88	0,37	0,21	0,26	0,73	1,34	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,89	0,6	0,81	0,21	1,90
dodecano	2,79	2,06	1,64	1,04	0,82	1,06	1,26	1,59	0,81	0,56	0,66	0,92	0,67	N.D.	1,22	0,7	1,04	0,56	2,79

N.D.: Não Detectável.

Fonte: O autor, 2016.

Juntamente com os dados de COVs obtidos experimentalmente, foram analisados os dados informados pela SMAC da estação de monitoramento do bairro de Bangu através dos boletins de qualidade do ar, mostrados na Tabela 8. As concentrações de hidrocarbonetos não metânicos (HCNM) medidas pela SMAC em ppm foram transformadas em unidades de massa usando o propano como referência, com o objetivo de poder comparar o valor com o obtido usando o Método TO-15.

Tabela 8 - Dados experimentais da estação de monitoramento de Bangu, informados pela SMAC através dos boletins de qualidade do ar, e dados experimentais de COVs obtidos neste trabalho (última coluna)

Dia	CO	SO ₂	PM ₁₀	O ₃	NO ₂	Índice de Qualidade do ar (IQA)	Classificação	Média de HCNM entre 6:30 e 8:30	COVS Totais Este trabalho
	(ppm)		(µg m ⁻³)					(µg m ⁻³)	
12/jul	1,1	11,7	83,5	118,6	112,3	124	Regular	221,4	126,2
13/jul	1,0	2,7	77,4	102,7	101,4	64	Regular	167,9	98,8
14/jul	0,6	4,0	72,6	167,1	66,6	116	Inadequada	198,0	90,4
15/jul	0,7	6,0	68,9	125,6	88,3	79	Regular	648,0	421,3
28/jul	0,3	3,1	29,4	75,5	83,7	47	Boa	95,4	53,6
01/ago	0,3	N.D.*	27,5	87	N.D.*	55	Regular	226,8	144,4
02/ago	0,8	N.D.*	60,3	96,8	N.D.*	61	Regular	N.D.*	249,6

N.D.: Não Disponível. Fonte: O autor, 2016.

É possível observar que o Índice de Qualidade do Ar (IQA) foi classificado como Inadequado no dia 14/07/2016, devido à violação do limite de concentração de O₃ estabelecido pela resolução CONAMA 03/90, configurando, assim, um episódio de alta concentração de ozônio. Este índice é calculado a partir dos dados obtidos pelas últimas 24 horas antes da liberação do boletim de qualidade do ar que acontece sempre às 15h. Por este motivo, este foi o dia escolhido como 'caso base' para as simulações com o modelo computacional OZIPR. Pode ser observado também que os valores de concentração para COVs totais obtidos usando o Método TO-15 são menores que os medidos pela estação de monitoramento. Esse resultado era esperado já que os compostos oxigenados, como aldeídos, o etanol e outros compostos polares não podem ser determinados usando o Método TO-15, tal como implementado neste trabalho.

3.3 Análise das concentrações de COVs determinadas no dia de episódio de O₃ (14/07/2016)

Na Tabela 9 são listados os 15 COVS mais importantes para o dia em questão usando diferentes critérios: abundância mássica, reatividade cinética (escala k_{OH}) e reatividade mecanística (nas escalas MIR, MOIR e EBIR). Pode ser observado que do ponto de vista da abundância mássica, os compostos mais importantes são os alcanos, onde apenas os 15 principais compostos representam 87% da massa total de COVs.

No que diz respeito à reatividade, os dois principais compostos também são alcanos, em todas as quatro escalas.

Este resultado difere de outros estudos realizados em outras áreas da cidade, como por exemplo, a Praça Saens Peña no bairro da Tijuca onde, do ponto de vista da reatividade cinética e/ou mecanística, os COVs mais importantes são os alquenos. Na Tijuca os alcanos representam aproximadamente 70% do total de COVs medidos (SILVA, 2016) enquanto que em Bangu essas concentrações são relativamente maiores (86,4% do total). Pode ser observado, também, que vários dos COVs determinados como os mais importantes no bairro da Tijuca não estão listados na Tabela 9 (1-buteno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), trans-2-buteno e os compostos aromáticos benzeno, tolueno e p- e m-xilenos). Isso coloca em evidência que a mistura de COVs é característica de cada local e das fontes de emissão predominantes nele. Por exemplo, as maiores concentrações de isopreno encontradas na Praça Saens Peña (SILVA, 2016) podem ser atribuídas à proximidade da Mata Atlântica (morro de Sumaré e Floresta da Tijuca) enquanto que outros compostos como os xilenos podem ser atribuídos ao grande fluxo de veículos a diesel na Avenida Conde de Bonfim. Já a área onde foram coletadas as amostras em Bangu apresenta predominantemente fluxo moderado de veículos leves e pouca vegetação.

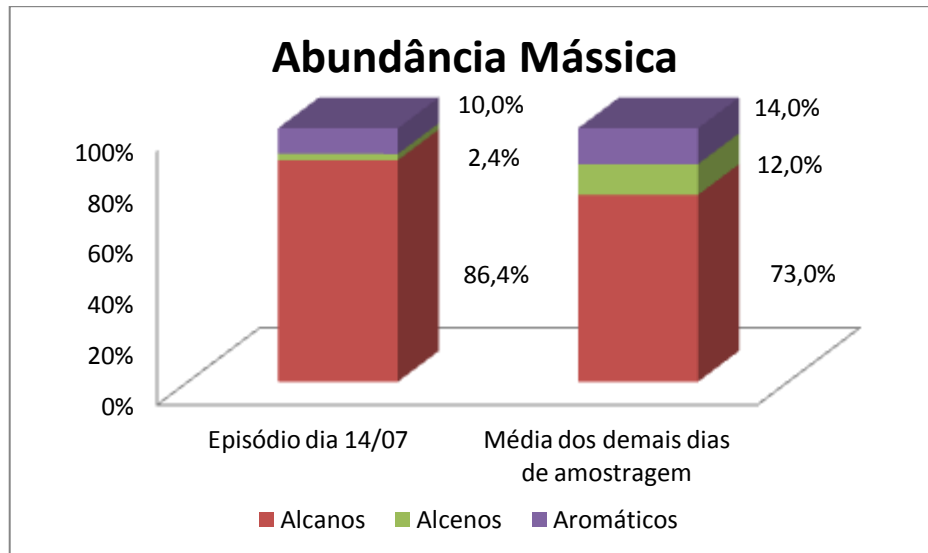
Tabela 9 - Relação dos 15 compostos de maior contribuição em abundância mássica, e reatividades cinética e mecanística

Massa	Reatividade Cinética	Reatividade Mecanística		
		Abundância	MIR	MOIR
isopentano	2,3-dimetilbutano	3-metilpentano	isopentano	isopentano
2,3-dimetilbutano	3-metilpentano	isopentano	3-metilpentano	3-metilpentano
3-metilpentano	cis-2-penteno	2,3-dimetilbutano	2,3-dimetilbutano	2,3-dimetilbutano
isobutano	isopentano	isobutano	isobutano	isobutano
n-butano	trans-2-penteno	n-butano	n-butano	n-butano
cumeno	estireno	cumeno	cumeno	cis-2-penteno
n-heptano	cumeno	cis-2-penteno	cis-2-penteno	cumeno
2-metilhexano	n-butano	1-etil-3-metilbenzeno	n-heptano	2-metilhexano
3-metilheptano	1-etil-4-metilbenzeno	1-etil-4-metilbenzeno	2-metilhexano	n-heptano
propano	isobutano	trans-2-penteno	1-etil-4-metilbenzeno	1-etil-4-metilbenzeno
2,2-dimetilbutano	n-heptano	o-xileno	1-etil-3-metilbenzeno	trans-2-penteno
2,3-dimetilpentano	3-metilheptano	1-etil-2-metilbenzeno	3-metilheptano	3-metilheptano
1-etil-3-metilbenzeno	2-metilhexano	1,3-dietilbenzeno	trans-2-penteno	1-etil-3-metilbenzeno
cis-2-penteno	1-etil-3-metilbenzeno	cis-2-buteno	o-xileno	2,3-dimetilpentano
n-pentano	1-penteno	1-penteno	1-etil-2-metilbenzeno	2,2-dimetilbutano
Contribuição: 87%	Contribuição: 77%	Contribuição: 79%	Contribuição: 81%	Contribuição: 84%

Fonte: O autor, 2016.

A Figura 18 mostra um comparativo entre as proporções de abundância mássica entre as funções químicas dos COVs amostrados no dia de episódio de ozônio e a média dos demais dias de amostragem. É possível observar que no dia do episódio a contribuição dos alcanos é relativamente maior (13% maior) e a dos alcenos relativamente menor (4 % menor) o que pode ser um indício de outras fontes de emissão ou transporte.

Figura 18 - Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à abundância mássica no dia de episódio de ozônio e nos demais dias de amostragem de COVs



Fonte: O autor, 2016.

3.4 Caso base: Simulação das concentrações de O₃ dia 14/07/2016 – episódio de alta concentração de O₃

Inicialmente foi proposto um caso base usando os dados experimentais obtidos no local de amostragem em Bangu, o mecanismo SAPRC e o programa OZIPR, já descritos.

Os dados meteorológicos utilizados para simular o caso base são os valores horários de temperatura e umidade relativa do dia estudado obtidos pelo AlertaRio (2016). Foi considerada a latitude (22.979 S) e longitude (43.232 O) da cidade de Rio de Janeiro e a radiação solar do dia 14 de julho de 2016.

As concentrações iniciais usadas para a simulação do cenário base foram determinadas na Estação de Monitoramento localizada no bairro de Bangu: CO 0,330 ppm e NO_x 0,022 ppm. Para os COVs totais, foi usado o valor experimental obtido através do Método TO-15 de 0,165 ppmC (conforme explicado na equação 1, página 51).

Nas Figuras 19, 20 e 21 são mostrados os dados experimentais de concentração de CO, NO_x e O₃ respectivamente, obtidos na estação de

monitoramento para o dia 14/07/2016 entre as 6:30h e 18:30h. As concentrações experimentais foram usadas para ajustar as emissões horárias dos poluentes primários que seriam utilizadas no modelo.

Figura 19 - Valores experimentais de concentração de CO (em unidades de ppmv), em função das horas do dia para o dia do episódio de ozônio



Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 19 nota-se uma variação considerável nos valores de CO ao longo do dia 14/07/2016. Os maiores valores de CO são às 10:30h (0,69 ppmv) e às 18:30h (0,75 ppmv), atribuídos à um fluxo veicular intenso.

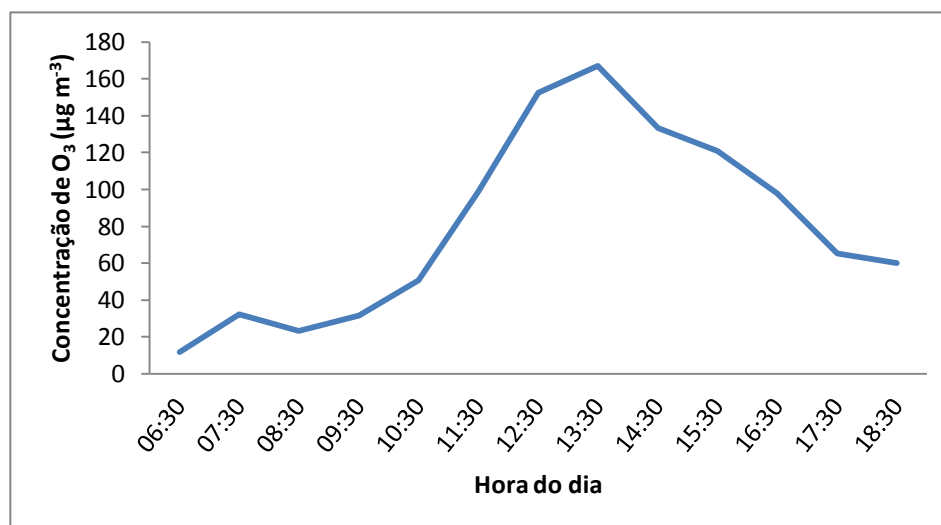
Na Figura 20 observam-se os valores horários experimentais de concentrações de óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) para o dia 14/07/2016. É possível observar concentrações maiores as 09:30 e as 17:30, reflexo das emissões causadas pelo alto fluxo veicular.

Figura 20 - Valores experimentais de concentração de NO_x (em unidades de $\mu\text{g m}^{-3}$), em função das horas do dia para o dia do episódio de ozônio



Fonte: O autor, 2016.

Figura 21 - Valores experimentais de concentração de O_3 (em unidades de $\mu\text{g m}^{-3}$), em função das horas do dia para o dia do episódio de ozônio



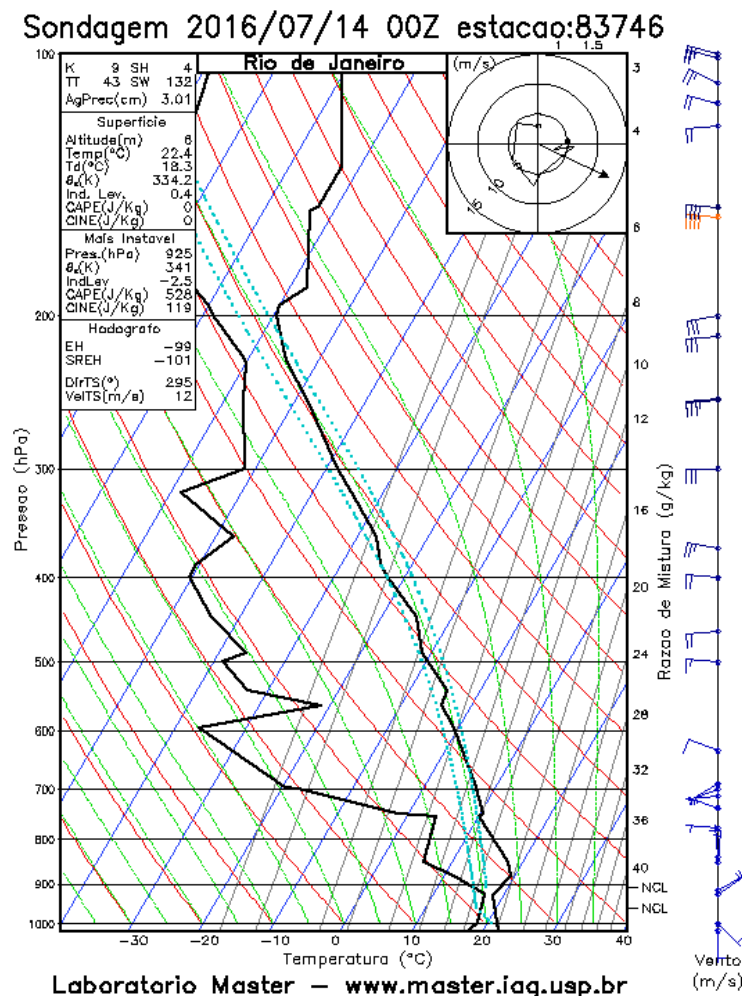
Fonte: O autor, 2016.

A Figura 21 aponta a concentração de $167 \mu\text{g m}^{-3}$ às 13:30h, valor acima do padrão permitido pela Resolução 03/90, configurando assim um episódio de alta concentração de ozônio. O horário da concentração máxima diária de O_3 era esperado por conta da maior radiação solar no início da tarde, momento em que as reações fotoquímicas são favorecidas.

Para o cálculo da altura da camada de mistura foi usado o método proposto por Corrêa (2003). A altura às 10h foi calculada usando dados de radiossondagem obtidos da página do IAG (2016) para o dia 14/07/2016, no Aeroporto Internacional Tom Jobim, na cidade do Rio de Janeiro (CORRÊA, 2003; SILVA, 2012; IAG, 2016).

A Figura 22 mostra o perfil pressão-temperatura obtido pela radiossondagem para o dia e horário supracitados. O cálculo foi realizado através da Equação 3 utilizando um valor de pressão igual a 925 mbar.

Figura 22 - Radiossondagem realizada no Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro no dia 14/07/2016 às 10:00h. Representação da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) em função da pressão (mbar)



Fonte: IAG, 2016.

$$\text{altitude} = - \ln(p_z/p_o) \cdot RT / M_{ar} g$$

Equação 3 (SEINFELD e PANDIS, 1998)

Onde:

$$M_{ar} = 28,7 \text{ g mol}^{-1}$$

$$g = 9,807 \text{ m s}^{-2}$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$p_o = 1013,25 \text{ mbar (nível do mar)}$$

Dados extraídos da Figura 22:

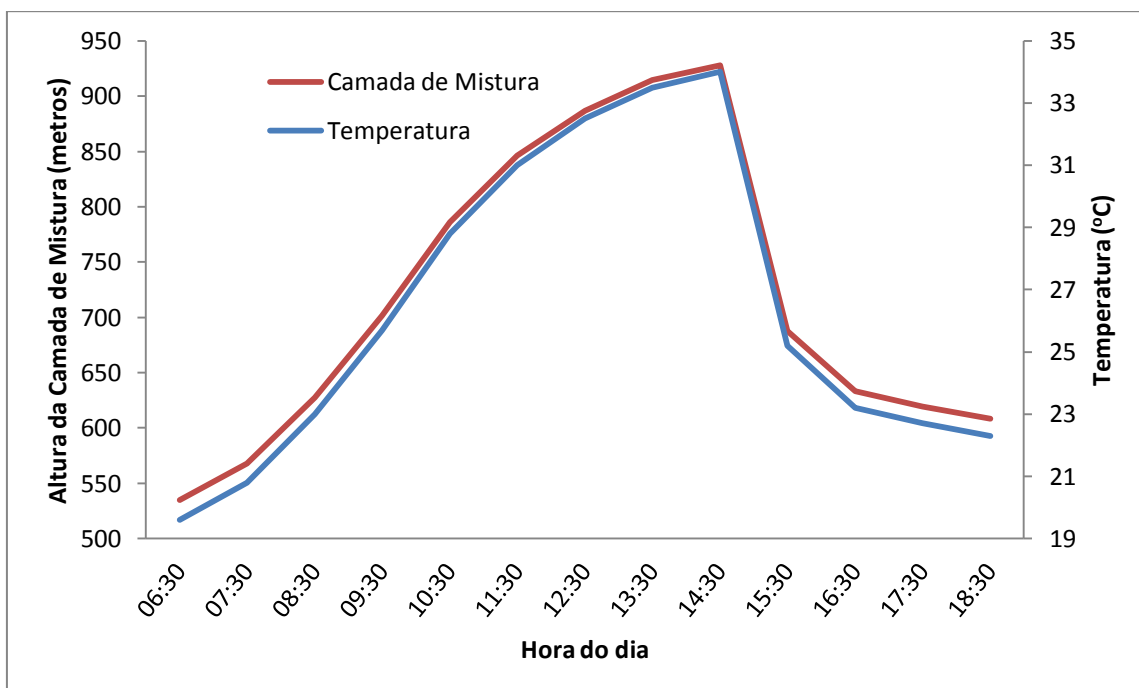
$$P_z = 925 \text{ mbar}$$

$$T = 295,55 \text{ K}$$

Altitude da camada de mistura no dia 14/07/2016 = 786 m (às 10:00h)

Posteriormente, os demais valores de altura da camada de mistura foram estimados usando o perfil de temperatura deste dia, como mostra a Figura 23.

Figura 23 - Perfil experimental da temperatura e perfil simulado da altura da camada de mistura para o dia 14/07/2016, em função da hora do dia. Ajuste realizado com base no valor experimental de pressão obtido a partir de dados de radiossondagem as 10:00 horas



Fonte: O autor, 2016.

Os valores de temperatura para este dia não estavam disponíveis no montante de dados meteorológicos cedidos pela SMAC e, por este motivo, foram

utilizados os dados disponíveis na página Alerta Rio (2016) para o local mais próximo de Bangu, o bairro de Santa Cruz (ALERTA RIO, 2016). Os valores de umidade utilizados como entrada no modelo OZIPR foram obtidos pela estação de monitoramento. Os dados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados meteorológicos para o dia 14/07/2016 utilizados como entrada no modelo OZIPR

Hora	Temperatura (°C)	Umidade (%)
06:30	19,6	84,58
07:30	20,8	83,08
08:30	23,0	78,42
09:30	25,7	66,19
10:30	28,8	60,04
11:30	31,0	51,66
12:30	32,5	40,07
13:30	33,5	32,89
14:30	34,0	25,30
15:30	25,2	24,16
16:30	23,2	37,57
17:30	22,7	66,42
18:30	22,3	76,42

Fonte: O autor, 2016.

Tabela 11 - Valores experimentais de especiação de COVS para o dia 14/07/16

Espécies ou Grupos	Fração em ppmC
Alcanos 2	0,018489
Alcanos 3	0,207555
Alcanos 4	0,431756
Alcanos 5	0,131882
Olefinas 1	0,007117
Olefinas 2	0,003558
Aromáticos 1	0,057951
Aromáticos 2	0,039982
Formaldeído	0,012298
Acetaldeído	0,084893
Isopreno	0,004518

Fonte: O autor, 2016.

A Tabela 11 mostra a especiação de COVs, determinada através dos dados experimentais para o dia 14/07/2016.

Utilizando estes dados foram estimadas as emissões horárias de poluentes primários. Inicialmente as emissões foram ajustadas para reproduzir as concentrações de CO. Esse composto é usado geralmente para fazer o ajuste inicial, conforme sugerido por Corrêa (2003), por ser um poluente primário pouco reativo. Posteriormente foram ajustadas as emissões de NO_x e COVs, chegando-se aos valores mostrados na Tabela 12.

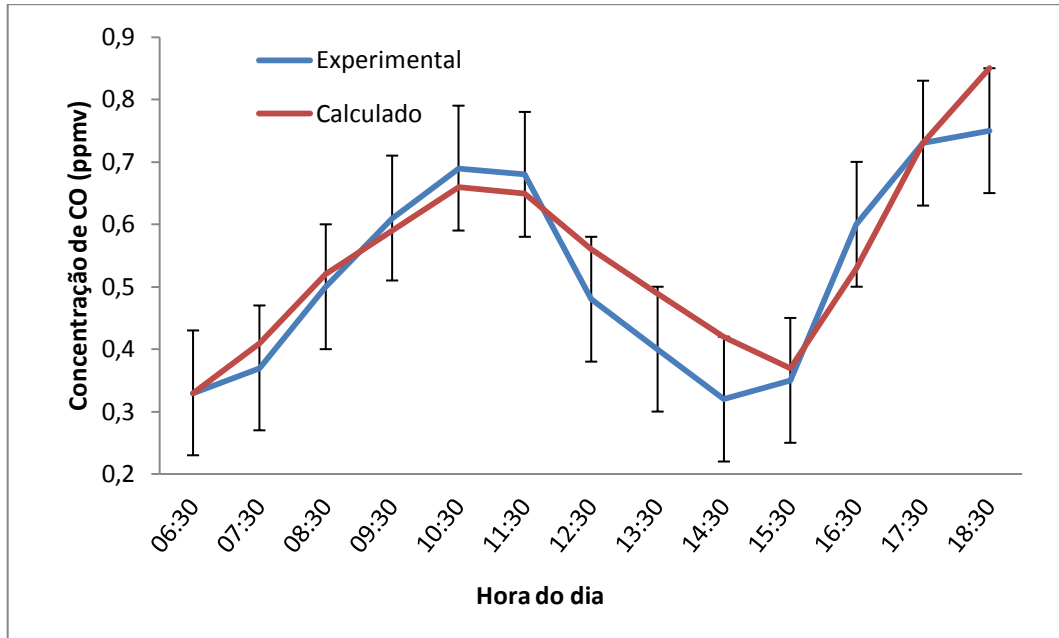
Tabela 12 – Valores horários de emissão de poluentes primários

Hora	Emissões (kg km ⁻² h ⁻¹)		
	CO	NO _x	COVs
06:30	80	5	45
07:30	130	10	45
08:30	180	20	45
09:30	180	3	13
10:30	140	7	13
11:30	0,05	11	13
12:30	0,05	0	8
13:30	0,05	0	2
14:30	10	0	1
15:30	170	5	10
16:30	150	7	15
17:30	110	1,5	3
18:30	130	6	13

Fonte: O autor, 2016.

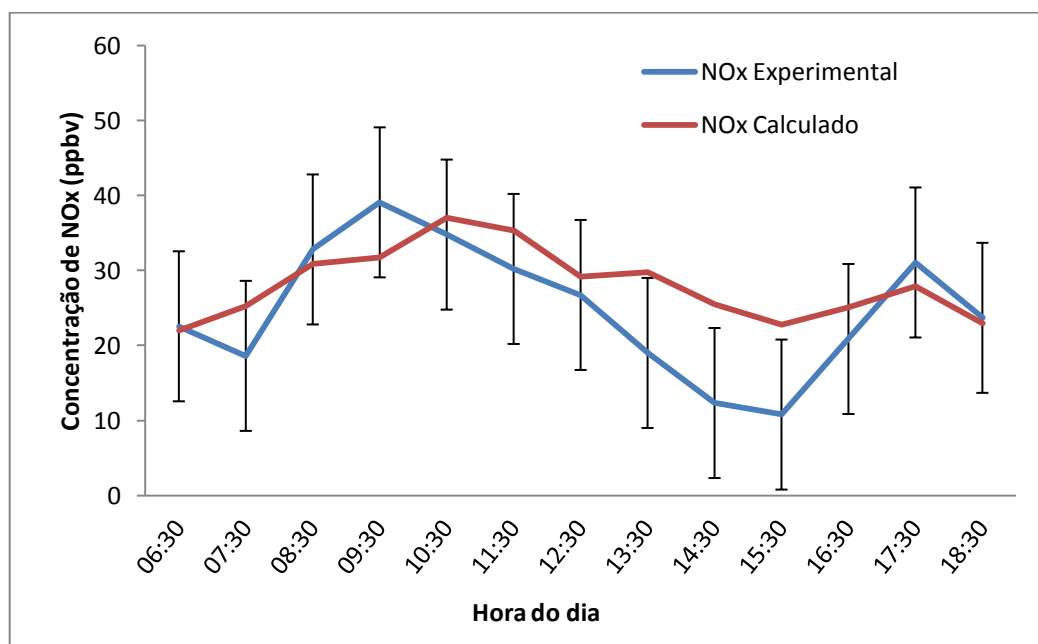
Com esses dados foi possível obter as Figuras 24, 25 e 26, onde são comparadas as concentrações experimentais e simuladas de CO, NO_x e O₃, respectivamente, em função das horas do dia. Como não se dispõe de informações sobre o erro das medidas experimentais, foi adotado um valor de erro de 10%.

Figura 24 - Valores de concentração experimentais e simulados de CO em função das horas do dia 14/07/2016, em unidades de ppmv e erro experimental adotado em 10%



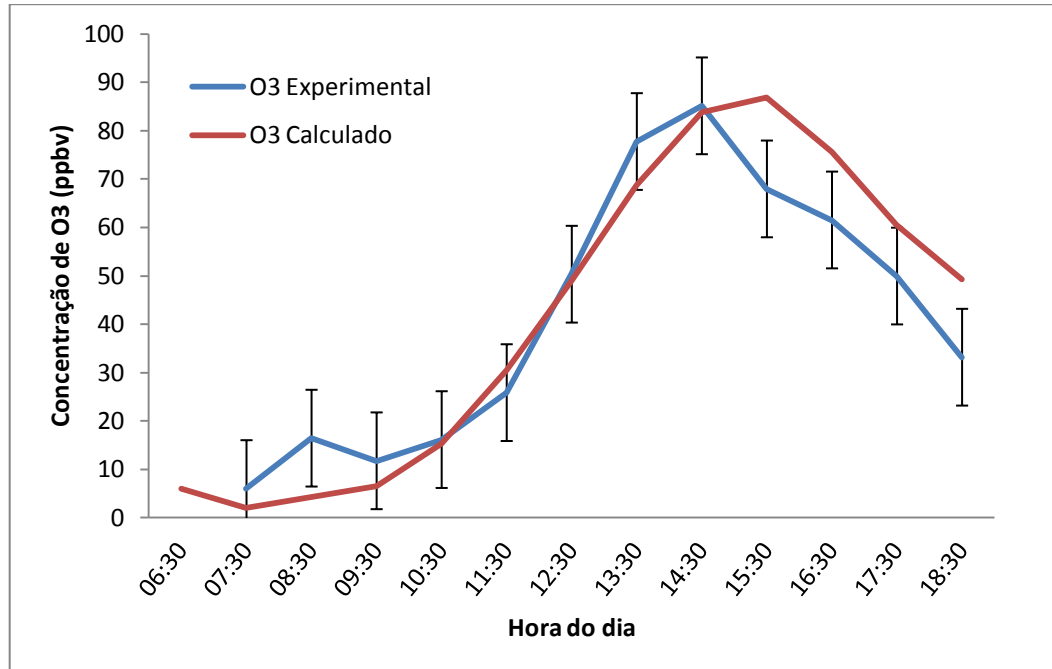
Fonte: O autor, 2016.

Figura 25 - Valores de concentração experimentais e simulados de NO_x, em função das horas do dia 14/07/2016, em unidades de ppbv e erro experimental adotado em 10%



Fonte: O autor, 2016.

Figura 26 - Valores de concentração experimentais e simulados de O₃, em função das horas do dia 14/07/2016, em unidades de ppbv e erro experimental adotado em 10%

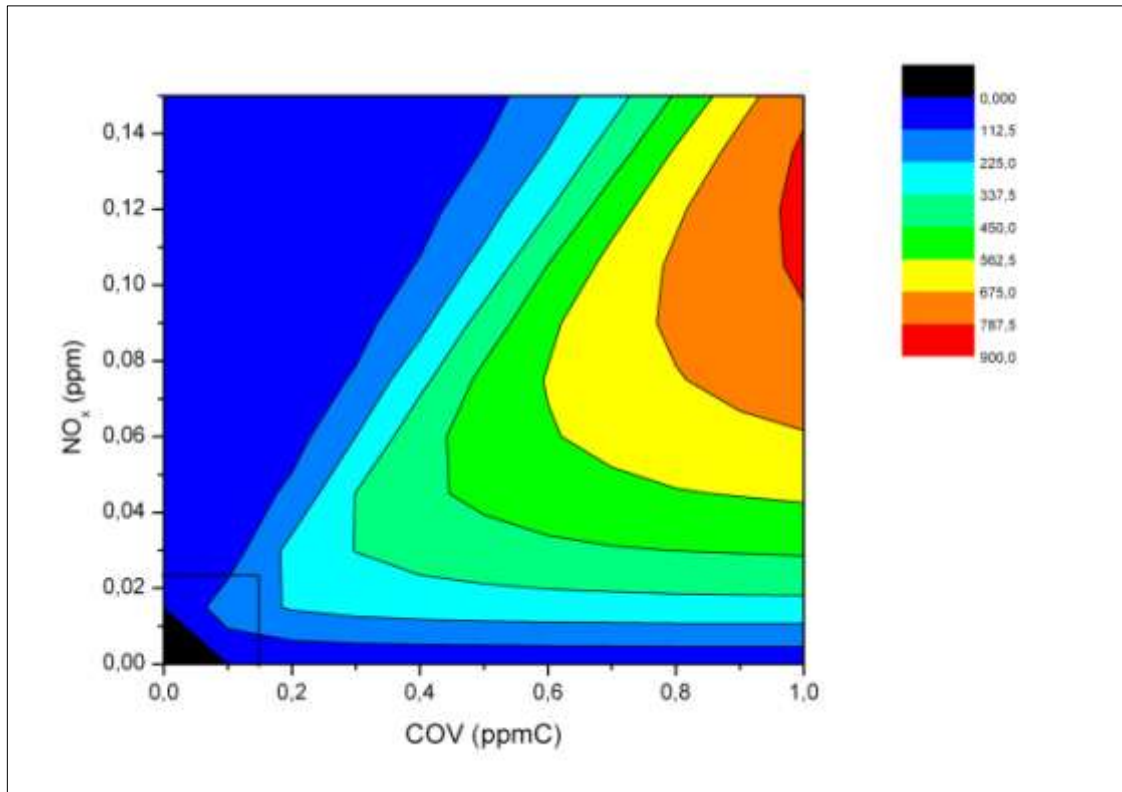


Fonte: O autor, 2016.

Pode-se observar na Figura 26 que o perfil das curvas e valor máximo simulados estão em um bom acordo com os dados experimentais.

Finalmente, usando esses dados foram simuladas as isopletas de ozônio. Observa-se na Figura 27 que o local estudado corresponde a uma região de baixas concentrações de NO_x. No dia de estudo, segundo o boletim de qualidade do ar emitido pela SMAC, a concentração máxima de NO_x em Bangu foi de 66,6 µg m⁻³ enquanto que, a modo de comparação, no bairro da Tijuca foi de 139,4 µg m⁻³ (SMAC, 2016a). As concentrações de COVs obtidas neste trabalho são semelhantes às determinadas na Tijuca em 2015 (SILVA, 2016). Tal fato faz com que as concentrações máximas de ozônio sejam maiores em Bangu já que a reação de consumo de ozônio pelo NO ocorre em menor proporção.

Figura 27 - Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) nas condições estabelecidas para o caso do dia 14/07/2016



Fonte: O autor, 2016.

3.5 Análises do caso base

A fim de buscar uma maior compreensão dos episódios de alta concentração de ozônio, foram analisados os seguintes fatores: temperatura, luminosidade, especiação de COVs e relações COVs/NO_x.

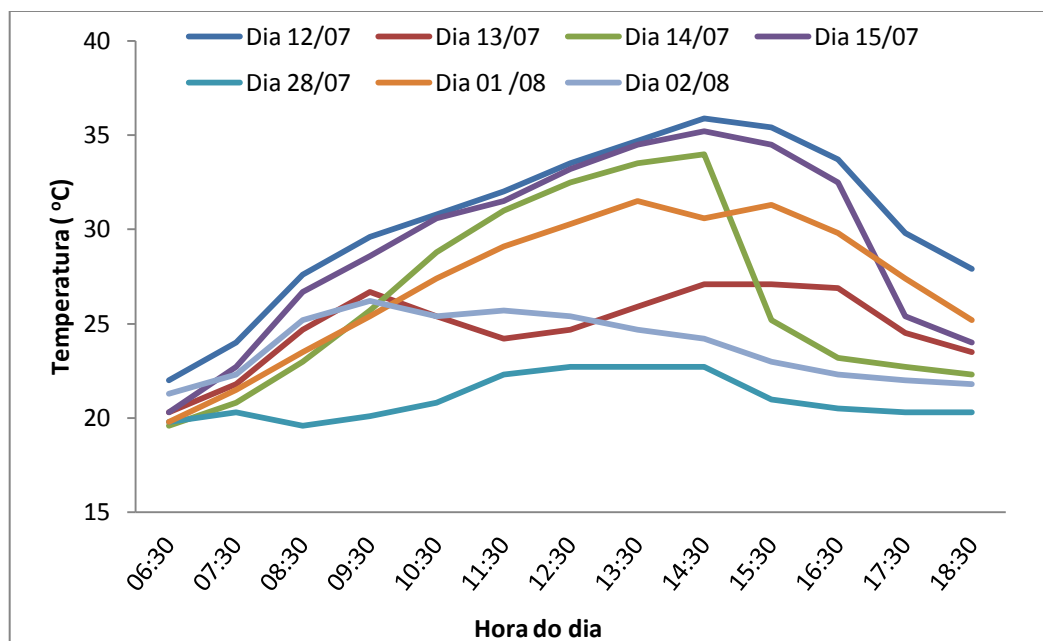
3.5.1 Temperatura

Na Figura 28 são mostrados os perfis de temperatura para os sete dias estudados (ALERTA RIO, 2016). Observa-se que o dia 28/07/2016 foi o de menor temperatura, com uma temperatura máxima de 22,7 °C e os dias 12, 13 e 14 do mesmo mês os de maiores temperaturas, com máxima de 35,9, 27,1 e 34,0 °C respectivamente.

Foram, então, repetidas as simulações do caso base do dia de episódio de ozônio usando os valores de temperatura dos outros dias de amostragem de COVs.

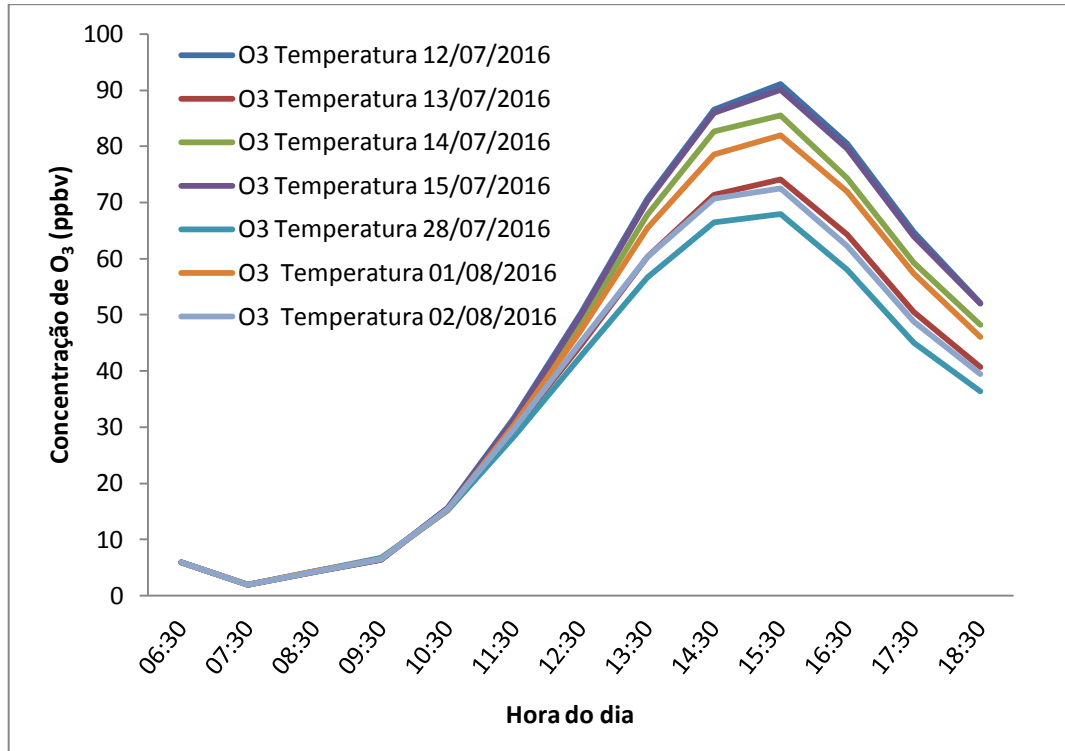
Na Figura 29 pode ser observado que temperaturas maiores levam a maiores concentrações máximas de O_3 . Se a temperatura máxima do dia 14/07/2016 fosse apenas 22,7 °C (correspondente à temperatura máxima do dia 28/07), o valor máximo de ozônio teria sido 68 ppbv e o padrão de qualidade do ar para este poluente não teria sido ultrapassado. Uma diminuição de 33% na temperatura produziria uma diminuição de 20% na concentração máxima de O_3 .

Figura 28 - Valores de temperatura experimentais, em função da hora do dia, em cada um dos dias de amostragem de COVs



Fonte: O autor, 2016.

Figura 29 - Valores de concentração de O₃ simulados, em função da hora do dia, utilizando os valores de temperatura para cada um dos dias de amostragem de COVs, em unidades de ppbv

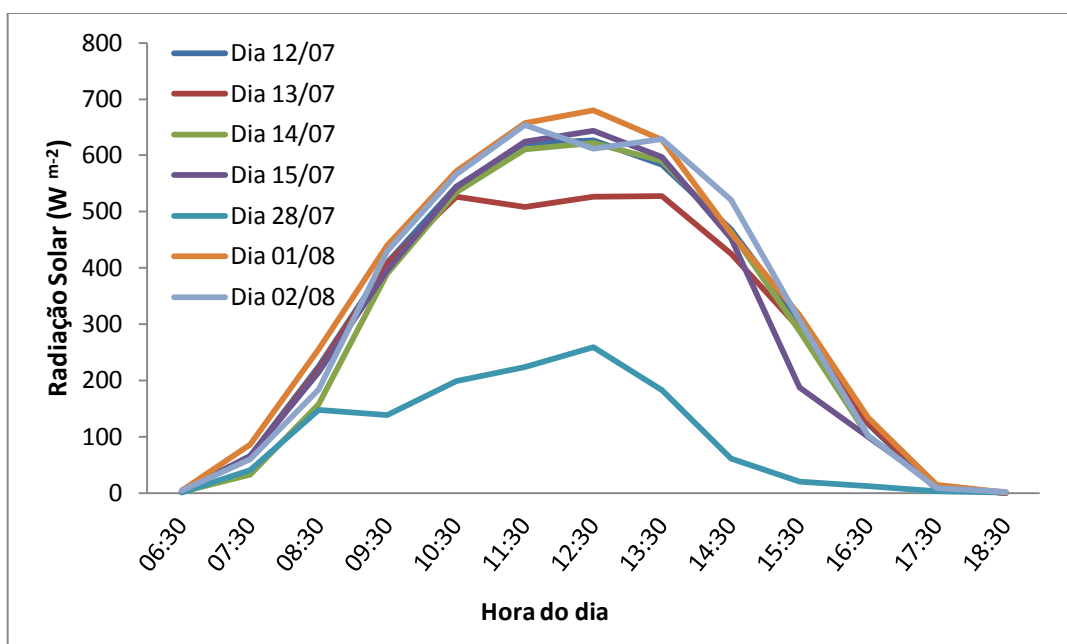


Fonte: O autor, 2016.

3.5.2 Radiação Solar

Na Figura 30 são mostrados os perfis de radiação solar para os dias estudados, conforme dados obtidos pela estação de monitoramento da SMAC. Novamente observa-se uma variação considerável entre esses dias, sendo a radiação máxima do dia 14/07/2016 240% maior que a do dia 28/07/2016.

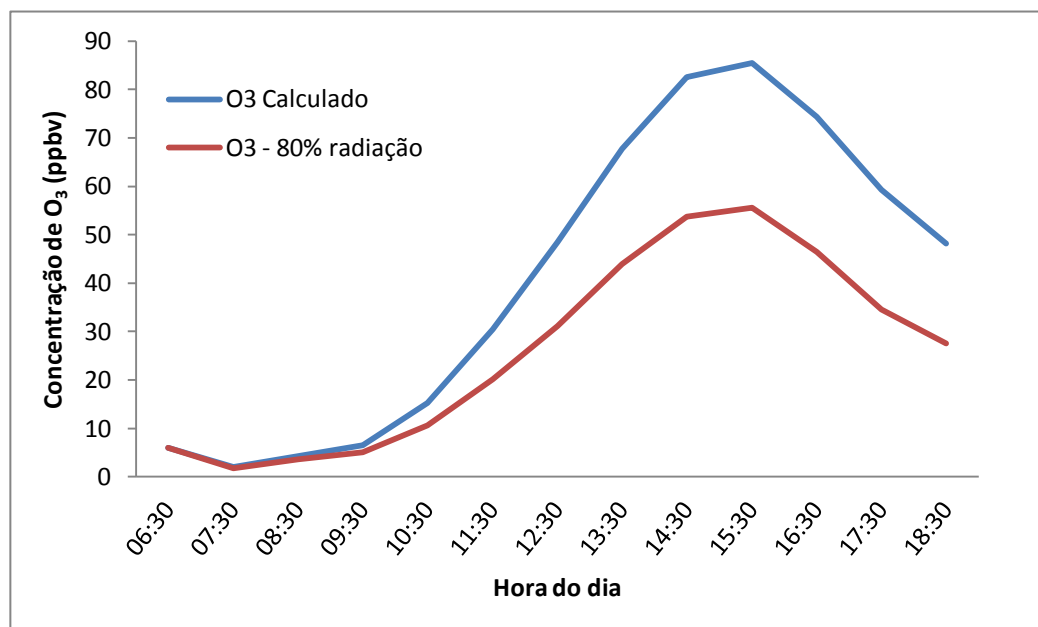
Figura 30 - Valores de radiação solar experimentais, em função da hora do dia, em cada um dos dias de amostragem de COVs



Fonte: O autor, 2016.

Como não é possível introduzir esses valores de radiação solar no modelo, o efeito da variação da radiação solar sobre as concentrações de ozônio foi analisado modelando novamente um novo caso considerado que a radiação incidente era 80% do valor usado no caso base (dia 14/07/2016, a radiação solar foi considerada 100%, supondo um dia sem nuvens). Os valores obtidos são mostrados na Figura 31. Observa-se que, nessas condições, o valor máximo da concentração de O₃ seria de 55,6 ppbv, valor 35% menor que o obtido no caso base e menor que os limites primário e secundário do padrão de qualidade do ar.

Figura 31 - Valores de concentração de O₃ simulados para o dia 14/07/2016 calculados utilizando 100% (caso base) e 80% da radiação solar estimada para esse dia nessa latitude e longitude, em unidades de ppbv

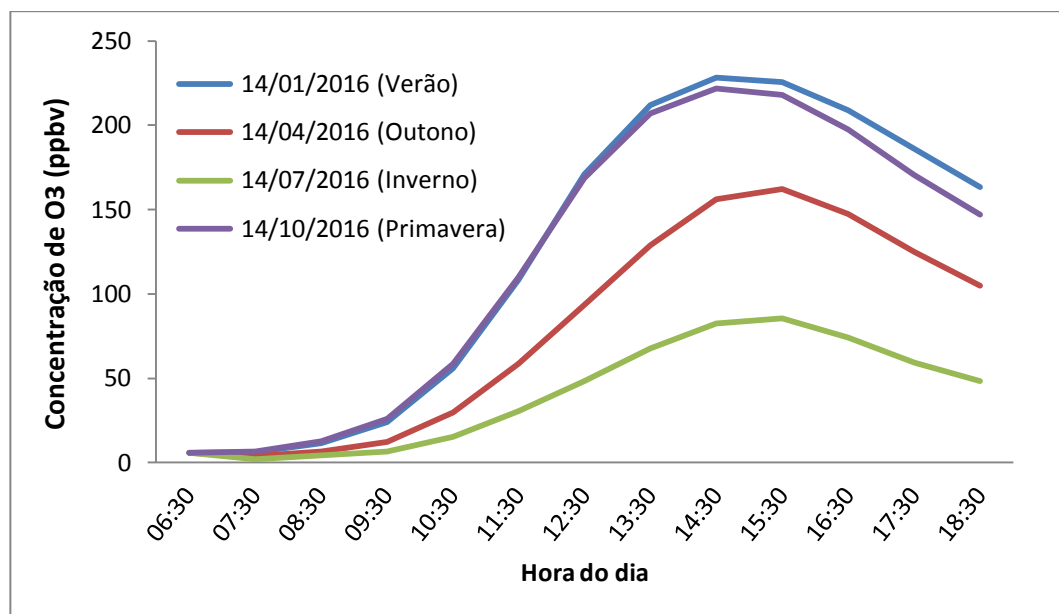


Fonte: O autor, 2016.

Isso mostra que, como esperado, a combinação de temperaturas e radiação elevadas pode proporcionar valores de concentrações de O₃ acima dos padrões estabelecidos. O dia 28/07/2016 foi o dia com os menores valores de temperatura e radiação solar e o único dos sete dias estudados que apresentou índice de qualidade do ar classificado como “Bom” pela SMAC. Todos os demais seis dias tiveram índices de radiação solar pelo menos duas vezes maior que o dia 28/07/2016 e tiveram índices de qualidade do ar classificados como “Regular” ou “Inadequado”.

Já na Figura 32 são ilustrados os resultados simulados para as concentrações de ozônio supondo as radiações dos dias 14/01/2016, 14/04/2016, 14/07/2016 e 14/10/2016, correspondentes ao verão, outono, inverno e primavera respectivamente. Nessas simulações as temperaturas não foram mudadas e correspondem as do caso base.

Figura 32 - Valores simulados para O₃ (em unidades de ppbv) em função da hora do dia, variando a estação do ano em função apenas da radiação solar e não das temperaturas



Fonte: O autor, 2016.

Uma vez em que o mês foi alterado no arquivo de entrada do modelo OZIPR, pode-se observar que, a partir das demais condições obtidas no dia 14/07/2016, em todas as estações do ano ocorreriam episódios de alta concentração de ozônio, se os demais parâmetros fossem mantidos. Isso explica o motivo pelo qual os episódios de altas concentrações de O₃ acontecem geralmente no verão, como foi mostrado na Tabela 6. Além disso, no verão as temperaturas são geralmente maiores que as utilizadas nesta simulação, o que também causaria um aumento das concentrações de ozônio, como já mostrado na Figura 29.

3.5.3 Concentrações e especiação de COVs

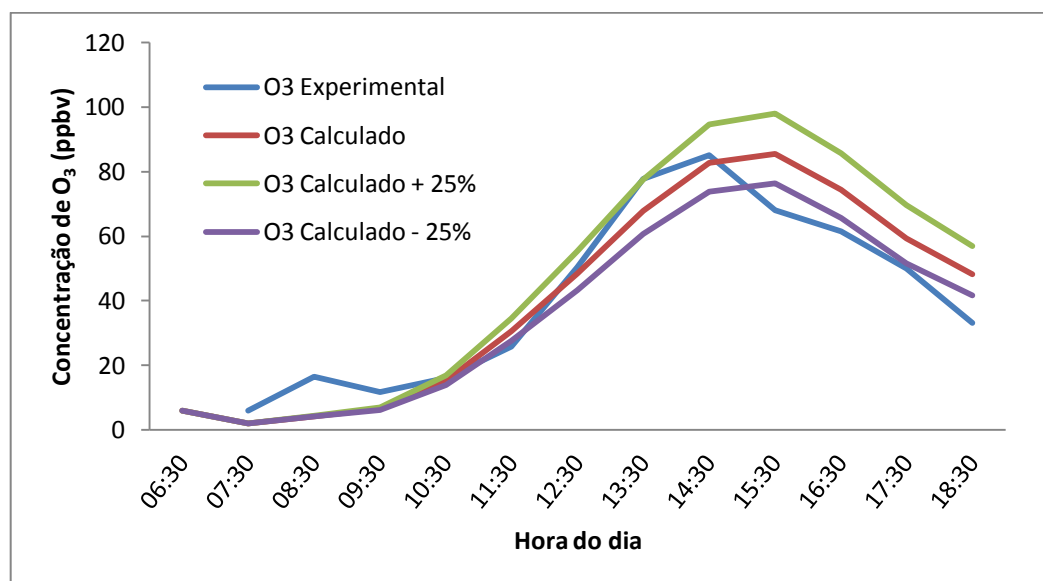
O erro máximo das concentrações de COVs permitido pelo Método TO-15 é de 25% dependendo de fatores diversos como a natureza do composto, o nível de concentração e as condições de análise.

Sendo assim, foram realizadas novas simulações do caso base considerando uma concentração total de COVs 25% menor e 25% maior, ou seja, 0,124 ppmC e 0,206 ppmC respectivamente. Os resultados obtidos para o perfil diurno de O₃ são

mostrados na Figura 33 e comparados com os valores experimentais e os simulados no caso base.

Observa-se que superestimar ou subestimar as concentrações totais de COVs não altera o horário da concentração máxima de O₃, mas leva a valores diferentes de concentração. Considerando a concentração de COVs totais 25% maior, o valor máximo de O₃ é de 97,9 ppbv (14% maior). Se considerada a concentração de COVs totais 25% menor, o valor máximo de concentração de O₃ é 76,3 ppbv (12% menor). O efeito das concentrações de COVs sobre as concentrações máximas de O₃ não é linear como esperado a partir das isopletras de ozônio.

Figura 33 - Concentrações de O₃ experimentais, simulada e erro de +/- 25% da massa total de COVs, em unidades de ppbv

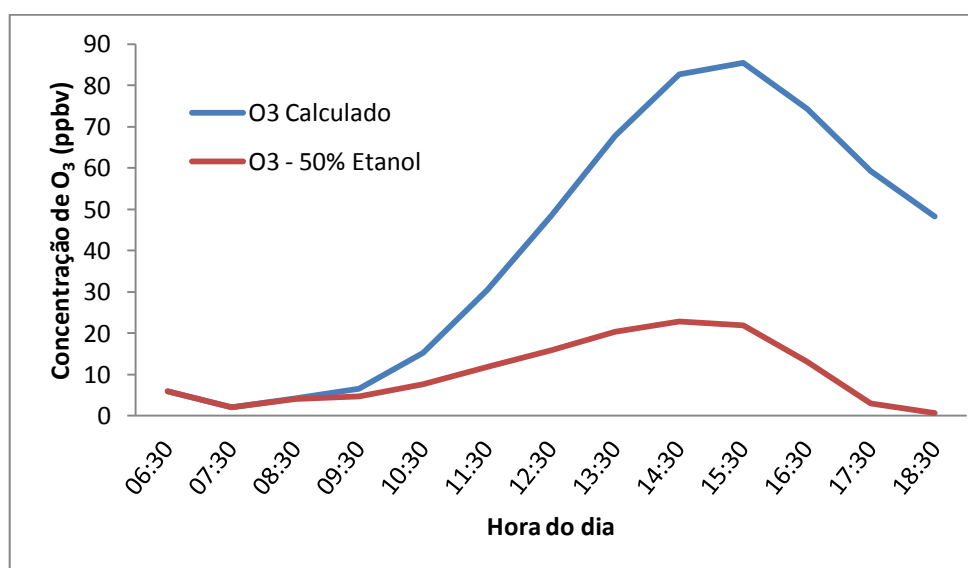


Fonte: O autor, 2016.

Uma vez que o etanol não foi quantificado pelo método utilizado neste trabalho, realizou-se outra simulação com a finalidade de estimar o erro causado pela falta da determinação deste composto, visto que parte da frota veicular presente na cidade do Rio de Janeiro é composta por veículos movidos a etanol e que a gasolina contém 25-27% de etanol anidro. Conforme sugerido por Orlando (2008) para a cidade de São Paulo, a simulação foi realizada considerando que o etanol seria 50% da mistura total de COVS em unidades de ppmC (ORLANDO, 2008).

Neste caso, a concentração de etanol foi de 0,165 ppmC e a de COVs total foi de 0,230 ppmC. Os valores de O₃ calculados no caso base e os valores simulados utilizando 50% de etanol da massa total de COVs (COVs totais = 0,230 ppmC) são apresentados na Figura 34.

Figura 34 - Valores de concentração de O₃ simulados para o dia 14/07/2016 e valores calculados utilizando 50% de etanol da massa total de COVs, em unidades de ppbv



Fonte: O autor, 2016.

O valor máximo de O₃ obtido na simulação quando se utilizou 50% da massa total de COVs como etanol foi 22,8 ppbv às 14:30h, comparado ao valor de 85,5 ppbv às 15:30h no caso base, o que representa uma diminuição de 73% no valor máximo do caso base, mostrando assim a baixa reatividade de etanol na formação de ozônio.

Também foi investigado o efeito da especiação de cada um dos dias de amostragem de COVs. As especiações dos demais dias são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13 - Especificação dos grupos de COVs para todos os dias de amostragem

Grupo	12/jul	13/jul	14/jul	15/jul	28/jul	01/ago	02/ago
ALK2	0,1057	0,0301	0,0185	0,0234	0,0255	0,0325	0,0253
ALK3	0,2859	0,2455	0,2076	0,2237	0,2115	0,2843	0,2344
ALK4	0,1636	0,3513	0,4318	0,3744	0,3511	0,3516	0,3851
ALK5	0,0982	0,1288	0,1319	0,1406	0,1533	0,1250	0,1605
ARO1	0,0899	0,0617	0,0580	0,0734	0,0716	0,0590	0,0597
ARO2	0,0618	0,0620	0,0400	0,0520	0,0673	0,0504	0,0379
ISOP	0,0052	0,0054	0,0045	0,0027	0,0068	0,0000	0,0000
OLE1	0,0496	0,0112	0,0071	0,0076	0,0107	0,0000	0,0000
OLE2	0,0428	0,0068	0,0036	0,0049	0,0051	0,0000	0,0000
FORMAL	0,0123	0,0123	0,0123	0,0123	0,0123	0,0123	0,0123
ACETAL	0,0849	0,0849	0,0849	0,0849	0,0849	0,0849	0,0849

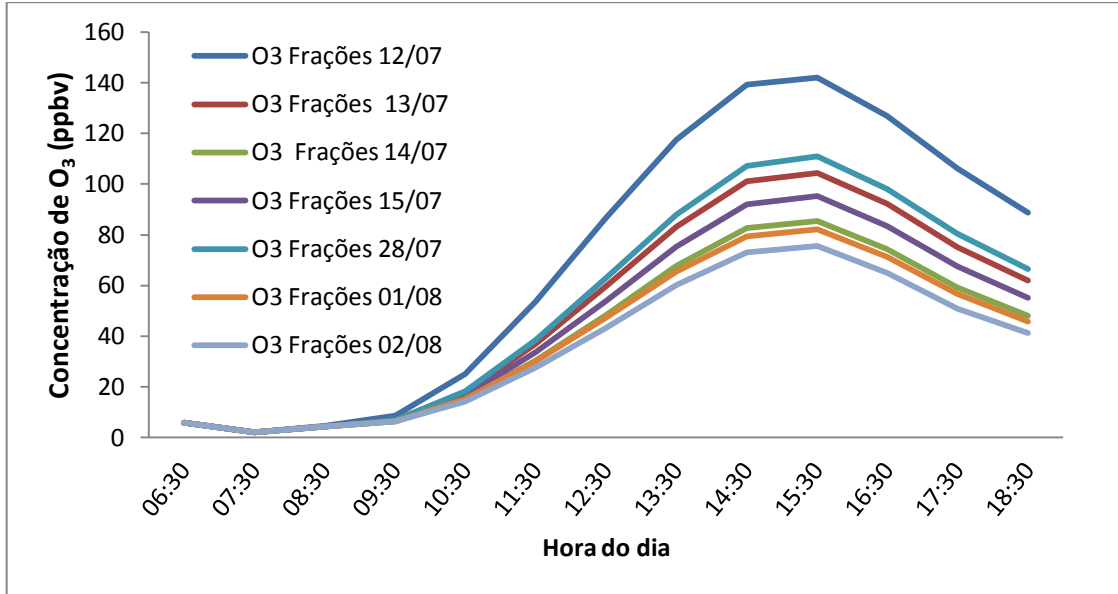
Fonte: O autor, 2016.

Como já discutido no item 2.4.1, considerando que neste trabalho não foram determinadas as concentrações de compostos carbonílicos, a simulação do caso base foi realizada usando os valores médios previamente informados no trabalho de Silva et al. (2016) para o mesmo local e época do ano.

Ao calcular a especificação de COVs para os outros dias de coleta, foi observado que a distribuição nos grupos é alterada significativamente pela concentração de formaldeído e acetaldeído. Como estes compostos são muito reativos, isso leva a uma mudança drástica nas concentrações simuladas de ozônio. Para minimizar esse problema, ocasionado por não dispor de dados experimentais de ambos os compostos para os dias efetivamente estudados, as concentrações de formaldeído e acetaldeído para os outros dias foram escalonadas de forma a representar sempre a mesma fração total, usando como referência o dia do caso base (14 de julho de 2016).

Utilizando esses dados e mantendo as demais condições iguais às do caso base, foram obtidos os perfis de O₃ mostrados na Figura 35.

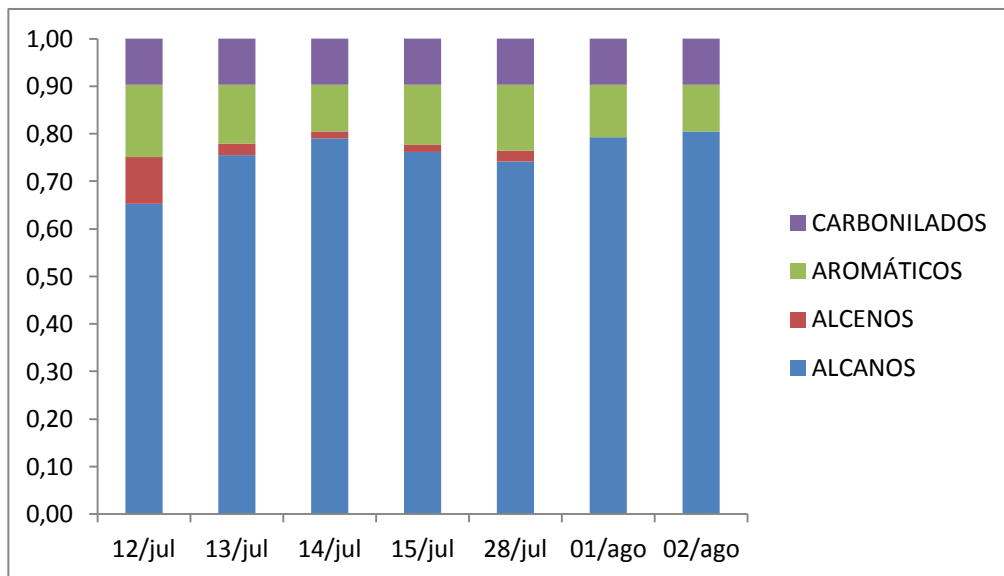
Figura 35 - Concentrações de O₃, em função do horário, do dia simulado utilizando as frações da especiação de COVs de cada um dos dias de amostragem de COVS, em unidades de ppbv



Fonte: O autor, 2016.

Para lograr uma maior percepção das diferenças de distribuição de COVs, as frações para os grupos (alcanos, alquenos, aromáticos e carbonilados) em cada um dos dias de amostragem de COVs são mostradas na Figura 36.

Figura 36 - Frações para os grupos químicos para os dias de amostragem de COVs

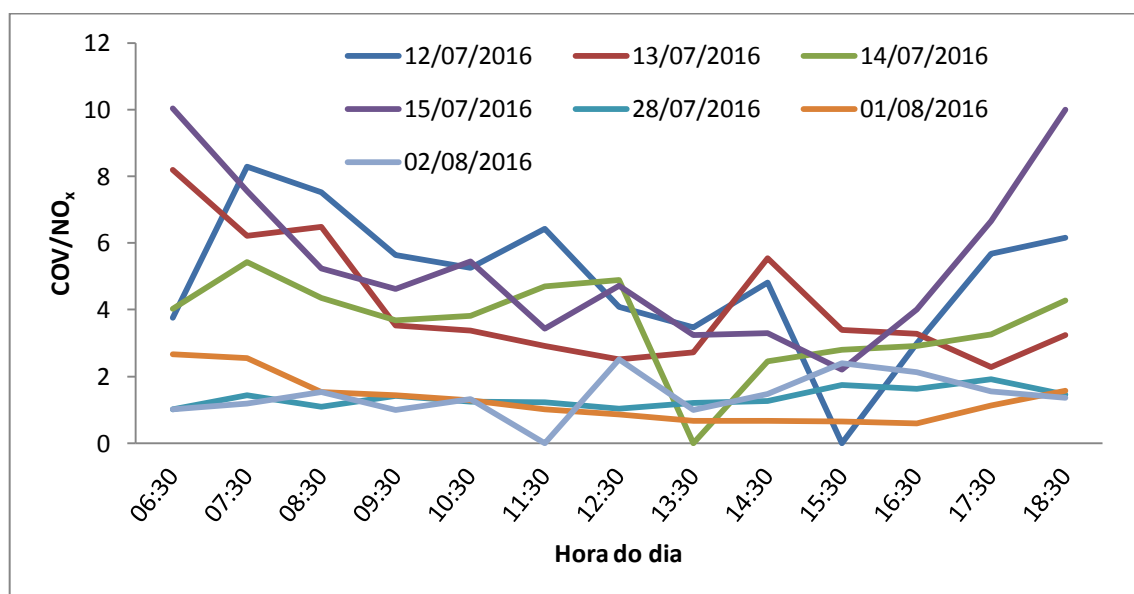


Fonte: O autor, 2016.

A partir da análise da Figura 35 é possível verificar que não há diferenças nas frações de cada um dos dias estudados que justifiquem um episódio de qualidade do ar. Inclusive, no dia 14/07/2016 onde houve episódio de alta concentração de ozônio, não há maior proporção de alquenos – grupo mais reativo na mistura de ar – quando comparado aos demais dias.

Finalmente, na Figura 37 são mostradas as relações COVs/NO_x experimentais determinadas na estação de monitoramento, calculadas em unidades de ppmv, para o intervalo compreendido entre 6:30h e 18:30h para os sete dias estudados.

Figura 37 - Valores de razão COVs/NO_x das concentrações (calculadas em unidades de ppmC/ppm) determinadas pela estação de monitoramento em todos os dias de amostragem de COVs



Fonte: O autor, 2016.

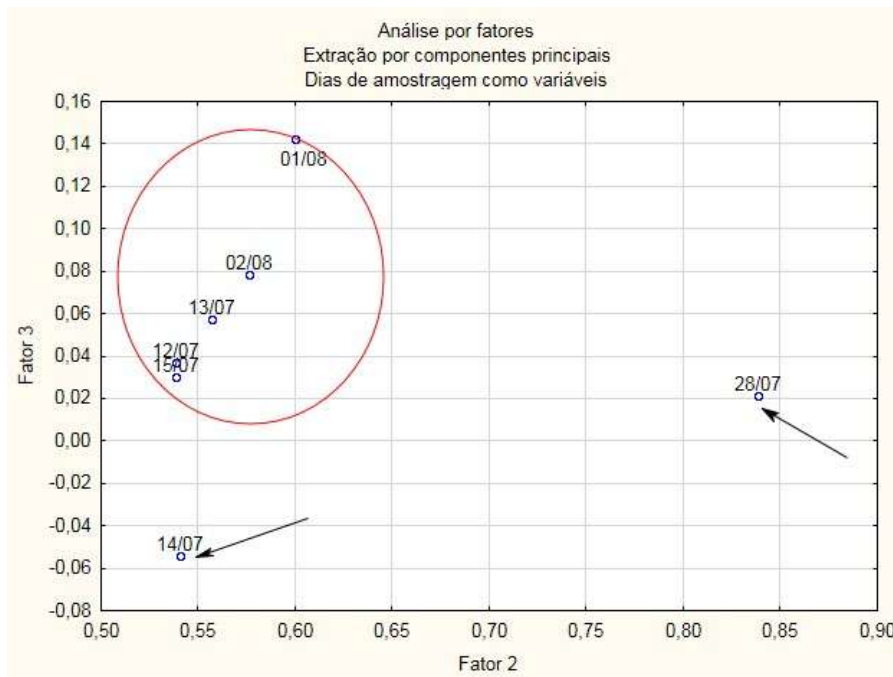
Comparando essa figura com os valores máximos de O₃ informados pela SMAC apresentados na Tabela 8, observa-se que as maiores relações COVs/NO_x estão associadas à maiores valores de concentração de ozônio.

Isto acontece porque o cenário estudado está em uma região controlada por COVs, onde a reação entre NO e O₃ atua como um sumidouro de O₃. Em dias com menores concentrações de NO_x, essa via de consumo de O₃ se torna menos importante.

3.6 Análise estatística multivariada dos dados da estação de monitoramento

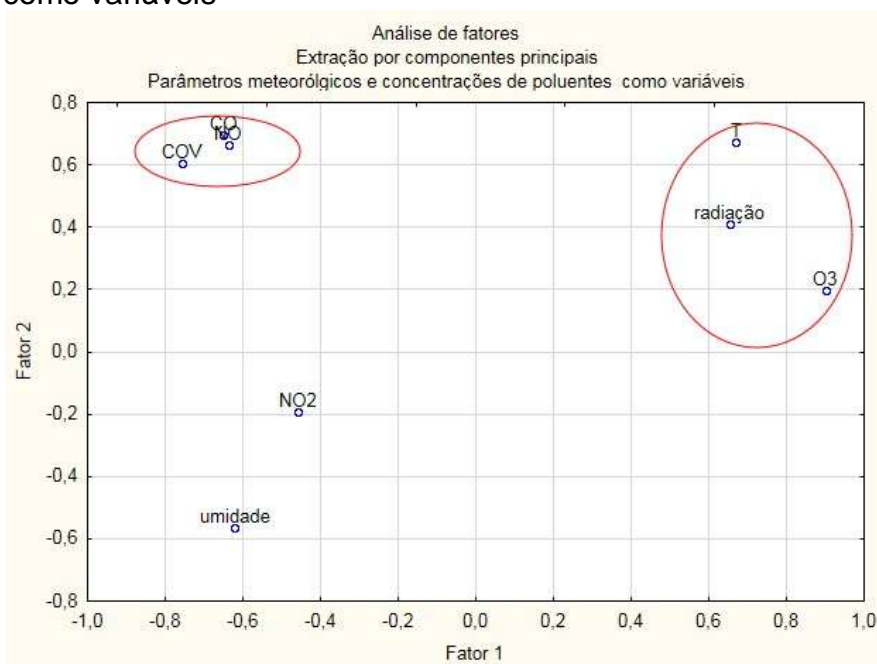
Inicialmente, os dados de temperatura, umidade, radiação solar e concentrações de NO₂, NO, CO, O₃ e hidrocarbonetos não-metânicos (HCNM) para os dias estudados, no horário entre 6:30 e 18:30 foram analisados através de análise de fatores por extração de componentes principais, sendo obtidos três componentes principais que respondem por 86,6% da variância total. O fator 1 inclui a temperatura, radiação solar, umidade e concentração de ozônio, o fator 2 inclui CO, NO e HCNM e o fator 3 o NO₂. Posteriormente foram construídas figuras do fator 1 versus o fator 2, ora tendo os dias de amostragem como variáveis (Figura 38), ora tendo os parâmetros meteorológicos e concentrações de poluentes como variáveis (Figura 39).

Figura 38 - Análise por fatores (Extração por componentes principais) tendo os dias de amostragem de COVs como variáveis



Fonte: O autor, 2016.

Figura 39 - Análise por fatores (Extração por componentes principais) tendo os parâmetros meteorológicos e as concentrações de poluentes como variáveis



Fonte: O autor, 2016

É possível observar na Figura 38, que teve os dias de amostragem como variáveis, um agrupamento dos dias cujo Índice de Qualidade do AR (IQA) foi classificado como “Regular”. Nota-se destacado o dia em que ocorreu episódio de alta concentração de O₃ (14/07), cujo IQA foi classificado como Inadequado. Ainda nesta Figura está destacado também o único dia cujo IQA foi classificado como “Bom”, dia 28/07.

Na Figura 39, nota-se o agrupamento da temperatura, radiação solar e O₃, indicando forte correlação entre estes. Em outro lado, possível observar um agrupamento entre CO, COVs e NO, correlação entre estes dada por todos serem emitidos possivelmente pelas mesmas fontes e ainda sendo classificados como poluentes primários. O NO₂, por ser um poluente secundário, não foi agrupado com os demais poluentes. Da mesma forma, possível concluir uma baixa influência da umidade em relação aos demais dados.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram caracterizar a atmosfera do bairro de Bangu através da determinação dos COVs, usando o Método TO-15, e da análise dos dados fornecidos pela estação de monitoramento da qualidade do ar operada pela SMAC.

Os resultados experimentais mostram que as concentrações de COVs e NO_x são relativamente baixas, comparadas com outras áreas da cidade do Rio de Janeiro, estudadas por outros autores. Porém as baixas relações COVs/NO_x , correspondentes a uma região onde os níveis de ozônio são controlados pelas concentrações e especiação dos COVs. As simulações usando o modelo OZIPR e o mecanismo o SAPRC mostram claramente que maiores níveis de radiação solar e temperatura são fatores determinantes no aumento das concentrações de ozônio e levam a episódios de alta concentração.

Já a distribuição de COVs, mesmo tendo efeito significativo nas concentrações de ozônio, já que o sistema se encontra na região controlada por COVs, não parece ser determinante para ocasionar episódios de poluição, pelo menos nas condições deste estudo.

Finalmente deve ser observado que a distribuição de COVs e os compostos mais abundantes e mais importantes desde o ponto de vista da reatividade, são característicos de cada local e, portanto, estas conclusões são estritamente válidas para o local estudado.

REFERÊNCIAS

- ALERTA RIO. 2016. *Disponível em* <<http://alertario.rio.rj.gov.br/>> acesso em 20 jul. 2016.
- ALTENSTEDT, J., PLEIJEL, K. An alternative approach to photochemical ozone creation potentials applied under European conditions. *Journal of Air and Waste Management Association* v. 50, p. 1023–1036, 2000.
- ALVIM, D., SANTOS, M., ORLANDO, J., YAMAZAKI, A., GATTI, L., 2007. *Avaliação dos Principais Hidrocarbonetos Precursores de Ozônio na cidade de São Paulo*. 30^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/drom/30ra/resumos/T1414-2.pdf>>. acesso em 20 out. 2015.
- ALVIM, D. *Estudo dos principais precursores de ozônio na Região Metropolitana de São Paulo*. Tese de Doutorado – IPEN/USP. São Paulo. 2013.
- ALTENSTEDT, J., PLEIJEL, K. An alternative approach to photochemical ozone creation potentials applied under European conditions. *Journal of the Air & Waste Management Association*. v. 50(6), p. 1023-1036, 2000.
- AMARAL, S. S., CARVALHO, J. A., COSTA, M. A. M., PINHEIRO, C. An Overview of Particulate Matter Measurement Instruments. *Atmosphere*, v. 6, p. 1327-1345, 2015.
- ANDRADE, M., FORNARO, A., FREITAS E., MAZZOLI, C., MARTINS, L., BOIAN, C., OLIVEIRA, M., PERES, J., CARBONE, S., ALVALÁ, P., PAES LEME, N. Ozone sounding in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil: Wet and dry season campaigns of 2006. *Atmospheric Environment* v. 61, p. 627-640, 2006a.
- ANDRADE M., MARTINS, L., YNOUE, R., SANCHEZ-CCOYLLO, O. Impacts of ozone precursor limitation and meteorological variables on ozone concentration in Sao Paulo, Brazil. *Atmospheric Enviroment* v. 40, p. S552-S652, 2006b.
- ARSIC, M., NIKOLIC, D., DJORDJEVIC, P., MIHAJLOVIC, I., ZIVKOVIC, Z., Episodes of extremely high concentrations of tropospheric ozone in the urban environment in Bor – Serbia. *Atmospheric Environment* v. 45, p. 5716-5724, 2011.
- ATKINSON, R., Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment* v. 34, p. 2063-2101, 2000.
- BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BARRY, R.G.; CHORLEY, R.J. *Atmosfera, tempo e clima*. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- BERG, J., TYMOCZKO J., STRYER L. *Biochemistry*. 7th edition. WH Freeman. 2011.
- BHASKARAN, K., HAJAT, S., HAINES, A., HERRETT, E., WILKINSON, P., SMEETH, L. Effects of air pollution on the incidence of myocardial infarction. *Heart* v. 95(21), p. 1746- 1759, 2009.

BORREGO, C., SOUTO, J., MONTEIRO, A., DIOS, M., RODRÍGUEZ, A., FERREIRA, J., SAAVEDRA, S., CASARES, J., MIRANDA, A. The role of transboundary air pollution over Galicia and North Portugal area. *Environmental Science Pollution Res* v. 20, p. 2924–2936, 2012.

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

_____. *Documentation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment*. Final Report to California Air Resources Board Contract nº 92-329 and (in part 95). 2000a.

_____. *Additions and corrections to the SAPRC-99 Maximum Incremental Reactivity (MIR) scale*. Report to the California Air Resources Board, Sacramento, CA. CE-CERT, University of California, Riverside, CA. 2000b.

CARTER, W. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales. *Atmospheric Environment* v. 44, p. 5324-5335, 2010.

CARTER, W. *SAPRC Atmospheric Chemical Mechanisms and VOC Reactivity Scales*. 2016. Disponível em <<http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/>> acesso em 30 jun. 2016.

CARVALHO, V., FREITAS, E., MAZZOLI, R., ANDRADE M. Avaliação da influência de condições meteorológicas na ocorrência e manutenção de um episódio prolongado com altas concentrações de ozônio sobre a região metropolitana de São Paulo. *Revista Brasileira de Meteorologia* v. 27(4), p. 463-474, 2012.

CHANG, R. A. BROST, I. S. A. ISAKSEN, I. S. MADRONICH, P. MIDDLETON, W. R. STOCKWELL, AND C. J. WALCEK . A. Three-Dimensional Eulerian Acid Deposition Model' Physical Concepts and Formulation. *Journal of Geophysical Research* v. 92(D12), p. 14.681-14.700, 1987.

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

CORRÊA, S.M., ARBILLA, G., MARTINS E.M., QUITÉRIO S.L., GUIMARÃES C.S., GATTI, L.V., Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area-Brazil. *Atmospheric Environment* v. 44, p. 2302-2308, 2010.

CZADER, B. A study of VOC reactivity in the Houston-Galveston air mixture utilizing an extended version of SAPRC-99 chemical mechanism. *Atmospheric Environment* v. 42, p. 5733-5742, 2008.

DARNALL, K. Reactivity scale for Atmospheric Hydrocarbons Based on Reaction with Hydroxyl Radical. *Environmental Science Technology*, v. 10, p. 692-696, 1976.

DAVIES, T. Episodes of high ozone concentrations at the Earth's surface resulting from transport down from the upper troposphere/lower stratosphere: a review and case studies. *Atmospheric Environment*, v. 28, p. 53-68, 1994.

DEMUREZE, M., TRIGO, R., ARELLANO, V., VAN LIPZIG, N. The impact of weather and atmospheric circulation on O₃ and PM₁₀ levels at a rural mid-latitude site. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 9, p. 2695-2714, 2009.

DUAN, J. Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing. *Atmospheric Research*, v. 88, p. 25-35, 2008.

ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. *Britannica Academic. Encyclopædia Britannica Inc.*, 2016. Web. Disponível em <<http://academic-eb-britannica.ez24.periodicos.capes.gov.br/EBchecked/topic/550008/smog>> acesso em 10 jan. 2016.

ENTECH. Silonite Canisters With NEW Toxic Organics Valve (TOV-2). *Entech Webpage*. 2016. Disponível em <<http://www.entechinst.com/product/Silonite-Canisters-NEW-Toxic-Organics-Valve>> acesso em 10 fev. 2017.

EVANS, K., HALTERMAN, J., HOPKE, P., FAGNANO, M., RICH, D., Increased ultrafine particles and carbon monoxide concentrations are associated with asthma exacerbation among urban children. *Environmental Research*, v. 129, p. 11-19, 2014.

FEEMA. *Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. 2004.

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

GAUDERMAN, W., VORA, H., MCCONNELL, R., BERHANE, K. GILLILAND, F. THOMAS, D., LURMANN, F., AVOL, E., KUNZLI, N., JERRETT, M., PETERS, J. Effect of exposure to traffic on lung development from 10 to 18 years of age: a cohort study. *The Lancet*, v. 369, p. 571–577, 2007.

GENG, F., TIE, X., XU, J., ZHOU, G., PENG, L., GEO, W., TANG, X., YHAOI, C. Characterizations of ozone, NO_x and VOCs measured in Changand, China. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 6873-6883, 2008.

GENG F. Measurement and modeling of O₃ variability in Shanghai, China: Application of the WRF-Chem model. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 4289-4302, 2009.

GERY, M. W., WHITTEN, G. Z., KILLUS, J. P., DODGE, M. C. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. *Journal of Geophysical Research*, v. 94(D10), p. 12925-12956, 1989.

GERY, M.W., CROUSE, R.R. *User's Guide for Executing OZIPR*. U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, N.C., EPA-9D2196NASA. 1990.

GODISH, T. *Air Quality*. Boca Raton: CRC Press LLC. 2004

GOLDEMBERG, J., VILLANUEVA, L.D. *Energia, Meio Ambiente & Desenvolvimento*. Edusp. São Paulo. 2003.

GONZALES, L., BERMEJO, R., PARRA, A., ELUSTONDO, D., JESUS, J., SANTAMARIA, M. Rural O₃ levels in the middle Erbo basin during the plant growing season. *Water, Air and Soil Pollution* v. 206, p. 23-34, 2010.

GOOGLE EARTH. 2016. Disponível em < <https://www.google.com/earth/>> acesso em 07 jul. 2016.

GOOGLE MAPS. 2016. Disponível em < <https://www.google.com/maps/>> acesso em 15 mai. 2016.

HAKAMI, A., BERGIN, A., RUSSELL, A. Ozone formation potential of organic compounds in the eastern United States: a comparison of episodes, inventories, and domains. *Environmental Science and Technology*, v. 38, p. 6748–6759, 2004.

HAMRA, G., LADEN, F., COHEN A. J., RAASCHOU-NIELSEN, O., BRAUER, M., LOOMIS D. Lung Cancer and Exposure to Nitrogen Dioxide and Traffic: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Environmental Health Perspectives*, v. 123(11), 2015.

HOLLINGSWORTH, J. W., MARUOKA, S., LI, Z. W., POTTS, E. N., BRASS, D. M., GARANTZIOTIS, S. Ambient ozone primes pulmonary innate immunity in mice. *The Journal of Immunology* v. 179, p. 4367–4375, 2007.

HU, X., DOUGHTY, D. C., SANCHEZ, K. J., JOSEPH, E., FUENTES, J. D. Ozone variability in the atmospheric boundary layer in Maryland and its implications for vertical transport model. *Atmospheric Environment* v. 46, p. 354-364, 2012.

HU, X., KLEIN, P., XUE, M., ZHANG, F., DOUGHTY D., FORKEL, R., JOSEPH, E., FUENTES, J. Impact of the vertical mixing induced by low-level jets on boundary layer ozone concentration. *Atmospheric Environment* v. 70, p. 123-130, 2013.

IAG – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. *Dados observados/ Radiossondagem*. 2016. Disponível em: <<http://www.masterantiga.iag.usp.br/>> acesso em 20 jul. 2016.

IARC, *Agents classified by the IARC monographs*. volumes 1–106; 2013 Disponível em <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>> acesso em 10 abr. 2016.

IBGE. *Cidades*. Rio de Janeiro. 2015. Disponível em < <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=330455>> acesso em 27 jun. 2016.

INEA. Instituto Estadual do Ambiente. Departamento de Planejamento Ambiental, Divisão de Qualidade do Ar. *Relatório Anual de Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro – Ano base 2009*. 2010.

INEA. Instituto Estadual do Ambiente. Departamento de Planejamento Ambiental, Divisão de Qualidade do Ar. *Relatório Anual de Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro – Ano base 2012*. 2013.

INEA. Monitoramento do Ar – *Emissões e Qualidade*. 2016. Disponível em <<http://www.inea.rj.gov.br/Portal/MegaDropDown/Monitoramento/Monitoramentodoar-EmiQualidade/index.htm&lang=>>> acesso em 29 set. 2016a.

INEA. Inventário de Emissões de Fontes Veiculares da Região Metropolitana do Rio de Janeiro – Ano base 2013. 2016b.

IPEA. *Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. 2011. Disponível em <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/livros/livros/141125_atlas_rj> acesso em 20 fev. 2016.

ITO, K., DE LEON, S. F., & LIPPMANN, M. Associations between Ozone and Daily Mortality: Analysis and Meta-Analysis. *Epidemiology*, v. 16(4), p. 446–457, 2005.

JACOB, D., WINNER, D. Effect of climate change on air quality. *Atmospheric Environment* v. 43, p. 51-63, 2009.

JEON W., LEE S., LEE H., PARK C., KIM D., PARK S. A study on high ozone formation mechanism associated with change of NOx/VOCs ratio at a rural area in the Korean Peninsula. *Atmospheric Environment* v. 89, p. 10-21, 2014.

JOHNSON, C. E., DERWENT, R. G. Relative Radiative Forcing Consequences of Global Emissions of Hydrocarbons, Carbon Monoxide and NOx from Human Activities Estimated with a Zonally-Averaged Two-Dimensional Model. *Climate Change* v. 34, p. 439–46, 1996.

KLEINMAN, L., DAUM P., IMRE D., LEE Y., NUNNERMACKER L., SPRINGSTON S., WEINSTEIN-LLOYD, J., RUDOLPH, J. Ozone production rate and hydrocarbon reactivity in 5 urban areas: a cause of high ozone concentration in Houston. *Geophysical Research Letters* v. 29, 2002.

KLIMONT, Z., SMITH S. J., COFALA J. The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions. *Environmental Research Levels* v. 8(1), 2013.

LEE, Y. J., LIM, Y.W., YANG, J. Y., KIM, C. S., SHIN, Y. C., SHIN, D. C. Evaluating the PM damage cost due to urban air pollution and vehicle emissions in Seoul, Korea. *Journal of Environmental Management* v. 92, p. 603-609, 2011.

LEIVA, M.A., ARAYA, C., MANCILLA, C., SEGUEL, R., NORRIS, J.E. Uncertainty of Ozone Measurements with the Primary Standard Reference Photometer (SRP45), *Talanta* v. 86, p. 71-81, 2011.

LEVY, J., CHEMERYNSKI, S., SARNAT, J. Ozone Exposure and Mortality: "An Empiric Bayes Metaregression Analysis". *Epidemiology*, v. 16(4), p. 458–468, 2005.

LII – Legal Information Institute. *Protection of Environment: ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – Air Programs*. 2015. Disponível em <<https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/chapter-I/subchapter-C>> acesso em 10 jul. 2016.

LIN, J., PATTEN, K., LIANG, X., WUEBBLES, D. Effects of future climate and biogenic emissions changes on surface ozone over the United States and China. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* v. 47(7), p. 1888-1909, 2008.

LOUREIRO, L. N. *Panorâmica Sobre Emissões Atmosféricas Estudo De Caso: Avaliação Do Inventário Emissões Atmosféricas Da Região Metropolitana Do Rio De*

Janeiro Para Fontes Móveis. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2005.

LU, D. K., ROHRER, F., HOLLAND, F., FUCHS, H., BOHN, B., BRAUERS, T., CHANG, C.C., HASELER, R., HU, M., KITA, K., KONDO, Y., LI, X., LOU, S.R., NEHR, S., ZENG, L.M., WAHNER A., ZHANG, Y.H., HOFZUMAHAUS, A. Observation and modeling of OH e HO₂ concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* v. 12, p. 1541-1569, 2012.

MADRONICH, S. Chemical evolution of gaseous air pollutants down-wind of tropical megacities: Mexico City case study . *Atmospheric Environment* v. 40, p. 6012-6018, 2006.

MARTIN, P., CABANAS, B., VILLANUEVA, F., GALLERO, P., COLMENAR, I., SALADO, S. Ozone and nitrogen dioxide levels monitored in an urban area (Ciudad Real) in central – southern Spain. *Water, Air and Soil Pollution* v. 208, p. 305-316, 2010.

MARTINS, E. M.; ARBILLA, G., Computer modeling study of ethanol and aldehyde reactivities in Rio de Janeiro urban air. *Atmospheric Environment*, v. 37(13), p. 1715-1722, 2003.

MARTINS, E. M., FORTES, J. D. N., RIBEIRO, G. P., PEREIRA M. F. M., Utilização de Sistema de Informação Geográfica como ferramenta para gestão do monitoramento da qualidade do ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. *Revista de Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 19, p. 43-50, 2014.

MARTINS, E. M.; RIBEIRO, M. M. ; MEIRELES, A. R. ; CARVALHO, J. B. B. ; MAGALHAES, F. R. Poluentes atmosféricos no município do RJ: Comparação Resolução Conama 03/90 e Normas Internacionais. 2015. Rio de Janeiro. 28º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Rio de Janeiro. 2015a.

MARTINS, E. M.; NUNES, A. C. L. ; CORRÊA, S. M. Understanding Ozone Concentrations During Weekdays and Weekends in the Urban Area of the City of Rio de Janeiro. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, p. 1965-1975, 2015b.

MARTINS, E. M.; SILVA, D. B. N. ; CORRÊA, S. M. . Role of carbonyls and aromatics in the formation of tropospheric ozone in Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 188, p. 289-301, 2016.

MEDINA-RAMÓN, M., SCHWARTZ J. Who is More Vulnerable to Die From Ozone Air Pollution? *Epidemiology*, v. 19(5), 2008

MILLER, K., SISCOVSICK, D., SHEPPARD, L., SHEPERD, K., SULLIVAN, J., ANDERSON, G., KAUFMAN, J. Long-Term Exposure to Air Pollution and Incidence of Cardiovascular Events in Women. *The New England Journal of Medicine*, v. 356, p. 447-458, 2007.

MILLER, J. N., MILLER, J. C., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Sexta edição. Pearson Education Limited, Reino Unido, 2010.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. 1990. Resolução 03. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_1990_003.pdf> acesso em 15 out. 2015.

MMA – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. 1º Inventário Nacional De Emissões Atmosféricas Por Veículos Automotores Rodoviários. Relatório Final. 2011. Disponível em < http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_publicacao/163_publicacao_27072011055200.pdf> acesso em 10 set. 2015.

MORRIS, G.A., FORD, B., RAPPENGLUCK, B., THOMPSON, A.M., MEFFERD, A., NGAN, F., LEFER, B. An evaluation of the interaction of morning residual layer and afternoon mixed layer ozone in Houston using ozonesonde data. *Atmospheric Environment*, v. 44, p. 4024-4034, 2010.

MURAZAKI, K. HESS, P. How does climate change contribute to surface ozone change over the United States? *Journal of Geophysics*. Res. 111. D05301, 2006.

MUSTAFIĆ, H.; JABRE, P.; CAUSSIN, C.; MURAD, M.; ESCOLANO, S.; TAFFLET, M.; PÉRIER, M.; MARIJON, E.; VERNEREY, D.; EMPANA, J.P.; JOUVEN, X. Main Air Pollutants and Myocardial Infarction A Systematic Review and Meta-analysis. *The Journal of the American Medical Association*, v. 307, 2012.

NAWROT TS, PEREZ L, KU" NZLI N, MUNTERS E, NEMERY B. Public health importance of triggers of myocardial infarction: a comparative risk assessment. *Lancet*, v. 377(9767), p. 732-740, 2011.

NEACSU, M. V., ROMING, F. I., BIJELIC, A., IONITA, G. The ozone effects on the chloroplasts extracted from *Rumex Patientia* – an EPR investigation. *Revue Roumaine de Chimie*, v. 59(8), p. 707-71, 2014.

OAQ. *Ontario's Ambient Air Quality Criteria - Standards Development Branch Ontario Ministry Of The Environment*. 2012. Disponível em <<http://www.airqualityontario.com/downloads/AmbientAirQualityCriteria.pdf>> acesso 10 jan. 2016.

OECD. *OECD Environmental Outlook to 2050: the Consequences of Inaction*. 2012. 350p.

OLIVEIRA, R. L. *Avaliação da qualidade do ar no Rio de Janeiro: Maracanã, Floresta da Tijuca e Túnel Rebouças*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. UFRJ. 2015.

ORLANDO, J.P. *Estudo de Precursores de Ozônio na Cidade de São Paulo Através de Simulação Computacional*. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN. São Paulo. 2008.

PEARCE, J., BERINGER, J., NICHOLLS, N., HYNDMAN, R.J., UOTILA, P., TAPPER, N.J. Investigating the influence of synoptic-scale meteorology on air quality using self-organizing maps and generalized additive modeling. *Atmospheric Environment*, v. 45, p. 128-136, 2011.

PERMADI, D. Episodic ozone air quality in Jakarta in relation to meteorological conditions. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 6806-6815, 2008.

PEÑUELAS, J., STAUDT, M. BVOC and global change. *Trends in Plant Science* v. 15(3), 2009.

PIRES, D.O. *Inventário De Emissões Atmosféricas De Fontes Estacionárias E Sua Contribuição Para A Poluição Do Ar Na Região Metropolitana Do Rio De Janeiro*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2005.

PROGIOU, A.G., ZIOMAS, I.C. Road traffic emissions impact on air quality of the Athens Area based on a 20 year emissions inventory. *Science of the Environment*, v. 410–411, p. 1–7, 2011.

RESTEK. SilcoCan Canister with RAVE Valve Instruction Sheet. *Restek Webpage*. 2016. Disponível em <<http://www.restek.com/pdfs/500-02-002.pdf>> acesso em 10 fev. 2017.

RIO DE JANEIRO. Armazém de dados. Instituto Pereira Passos. *Bangu*. 2011. Disponível em <<http://www.armazemdedados.rio.rj.gov.br/>> acesso em 10 abr. 2016.

RODRIGUES, F.; MILAS, I.; MARTINS, E. M.; ARBILLA, G.; BAUERFELDT, G.; de PAULA, M., Experimental and Theoretical Study of the Air Quality in a Suburban Industrial-Residential Area in Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 18(2), p. 342-351, 2007.

RUCHIRAWAT M, NAVASUMRIT P, SETTACHAN D. Exposure to benzene in various susceptible populations: co-exposures to 1,3-butadiene and PAHs and implications for carcinogenic risk. *Chemical-Biological Interactions*, v. 84, p. 67–76, 2010.

RUSSO, A. NO₂, PM₁₀ and O₃ urban concentrations and its association with circulation weather types in Portugal. *Atmospheric Environment*, v. 89, p. 768-785, 2014.

SANTOS, J. V. S. *Estudo De Espécies Metálicas Presentes No Material Particulado Emitido Por Motor De Combustão Operando Com Diesel E Biodiesel E Na Atmosfera Na Área Da Baía De Todos Os Santos*. Tese de doutorado – UFBA. Salvador. 2012

SCHRIMER, W., QUADROS, M. *Compostos orgânicos voláteis biogênicos emitidos a partir de vegetação e seu papel no ozônio troposférico urbano*. *Revista da Sociedade Brasileira de Arborização Urbana – REVSAU*, v. 5(1), p. 25-42, 2010.

SCHMALE, J., SHINDELL, D., SCHNEIDEMESSER E., CHABAY I., LAWRENCE M. Air pollution: Clean up our skies. *Nature*, v. 515, p. 335, 2014.

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

SERGUEL R. J., MORALES, R. G. E., LEIA, M. A. Ozone weekend effect in Santiago, Chile. *Environmental Pollution*, v. 162, p. 72-79, 2012.

SHI C., FERNANDO H., YANG J. Contributors to ozone episodes in three U.S./Mexico border twin-cities. *Science of the Total Environment* v. 407, p. 5128-5138, 2009.

SILVA, C. M. *Avaliação de gases efeito estufa na cidade do Rio de Janeiro*. Dissertação de Mestrado – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2012.

SILVA, C. M. *Estudo dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. Tese de Doutorado - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2016.

SILVA, C. M.; SOUZA, E. C. C. A.; SILVA, L. L.; OLIVEIRA, R. L.; ARBILLA, G. ; CORRÊA, S. M. Avaliação da eficiência do Método TO-15 para determinação de compostos orgânicos voláteis em condições típicas de ambiente urbano. *Química Nova* (Impresso), v. 39, p. 1245-1253, 2016.

SILVA, D. B. N., MARTINS, E. M., CORRÊA, S. M. *Role of carbonyls and aromatics in the formation of tropospheric ozone in Rio de Janeiro, Brazil*. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 188, p. 289-301, 2016.

SMAC. *Relatório da Rede MonitorAr Rio 2011-2012. Qualidade do Ar na Cidade do Rio de Janeiro*. Prefeitura do Rio de Janeiro. 2012.

SMAC. *Boletins da qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro*. 2016a. Disponível em <<http://smac.infooper.net/smac/boletim>> acesso em 02 ago. 2016.

SMAC. *Conheça a Secretaria*. 2016b. Disponível em <<http://www.rio.rj.gov.br/web/smac/conheca-a-secretaria>> acesso em 22 dez. 2016.

SOUZA, C.D.R.; SILVA, S. D.; DA SILVA, M. A. V.; D'AGOSTO, M. A.; BARBOZA, A. P. Inventory of conventional air pollutants emissions from road transportation for the state of Rio de Janeiro. *Energy Policy*, v. 53, p. 125-135, 2013.

STOCKWELL, W. R., MIDDLETON J. S., CHANG, J. S., TANG, X. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *Journal of Geophysical Research*, v. 95(10), p. 16343–1636, 1990.

TAKAHASHI, M., MORIKAWA, H., Nitrogen dioxide is a positive regulator of plant growth. *Plant Signal Behavior*, v.9, 2014.

TONESSEN, G.S. *User's Guide for Executing OZIPR Version 2.0*. 2000.

TONG, N.Y.O., LEUNG, D.Y.C., LIU, C.H. A review on ozone evolution and its relationship with boundary layer characteristics in urban environments. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 214, p. 13-36, 2011.

TREVORS, J. Global Pollution and world food reserves. *Water Air Soil Pollution*, v. 205, 2010.

UHEREK, E., HALENKA, T., BORKEN-KLEEFELD, J., BALKANSKI, Y., BERNTSEN, T., BORREGO, C. Transport impacts on atmosphere and climate: land transport. *Atmospheric Environment*, v. 44, p. 4772–4816, 2010.

U.S.EPA. *Compendium Method TO-15. 1999. Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)*. Center for Environmental Research Information. 1999.

_____. *Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants*. v. 1. 2003. Disponível em <<http://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=149923&CFID=52171302&CFTOKEN=46830311>> acesso em 28 nov. 2015.

_____. *Air & Radiation Home*. 2011. Disponível em <<http://www.epa.gov/air/>> acesso em 30 jun. 2016.

U.S.EPA. *Ground Level Ozone*. 2015. Disponível em <<http://www3.epa.gov/ozonepollution/>> acesso em 15 out. 2015.

U.S.EPA. *Process of Reviewing the National Ambient Air Quality Standards*. 2016. Disponível em <<https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/process-reviewing-national-ambient-air-quality-standards>> acesso em 25 abr. 2016.

VAREJÃO-SILVA, M.A. *Meteorologia e Climatologia*. Versão Digital 2. 2006.

VARELLA, C. A. A. *Análise de Componentes Principais, Análise Multivariada Aplicada as Ciências Agrárias*. Apostila da Pós-Graduação em Agronomia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008. Disponível em: <<http://www.ufrj.br/institutos/it/deng/varella/Downloads/multivariada%20aplicada%20a%20s%20ciencias%20agrarias/Aulas/analise%20de%20componentes%20principais.pdf>> . Acesso em 01 set. 2016.

VINGARZAN, R. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 3431-3442, 2004.

VINIKOOR-IMLER, L., OWENS, O., NICHOLS, J., ROSS, M., BROWN J., SACKS, J. Evaluating potential response-modifying factors for associations between ozone and health outcomes: a weight-of-evidence approach. *Environmental Health Perspectives*, v. 122, p. 1166-1176, 2014.

WANG, L. MILFORD, J.B., CARTER, W.P.L. Reactivity estimates for aromatic compounds. Part 1. Uncertainty in chamber-derived parameters. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 4337-4348, 2000a.

WANG, L. MILFORD, J.B., CARTER, W.P.L. Reactivity estimates for aromatic compounds. Part 2. Uncertainty in incremental reactivities. *Atmospheric Environment* v. 34, p. 4349-4360, 2000b.

WANG, X. MAUZERALL, D. Characterizing distributions of surface ozone and its impact on grain production in China, Japan and South Korea: 1990 and 2020. *Atmospheric Environment* v. 38, p. 4383-4402, 2004.

WANG, D., FUENTES, J., TRAVERS, D., DANN, T., CONNOLLY T. Non-methane hydrocarbons and carbonyls in the Lower Fraser Valley during PACIFIC 2001. *Atmospheric Environment*, v. 39, p. 5261-5272, 2005

WANG, D. K. W., AUSTIN, C. C. Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: canister methodology. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 386, p. 1099-1120, 2006.

WHO, *Air Quality Guidelines for Europe*. Second Edition. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. 2000.

WHO, *Ambient (outdoor) air quality and health* 313. 2016. Disponível em <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>> acesso em 28 nov. 2016.

WWF. *Pollution*. Disponível em: <<https://www.worldwildlife.org/threats/pollution>>. acesso em 12 nov. 2015.

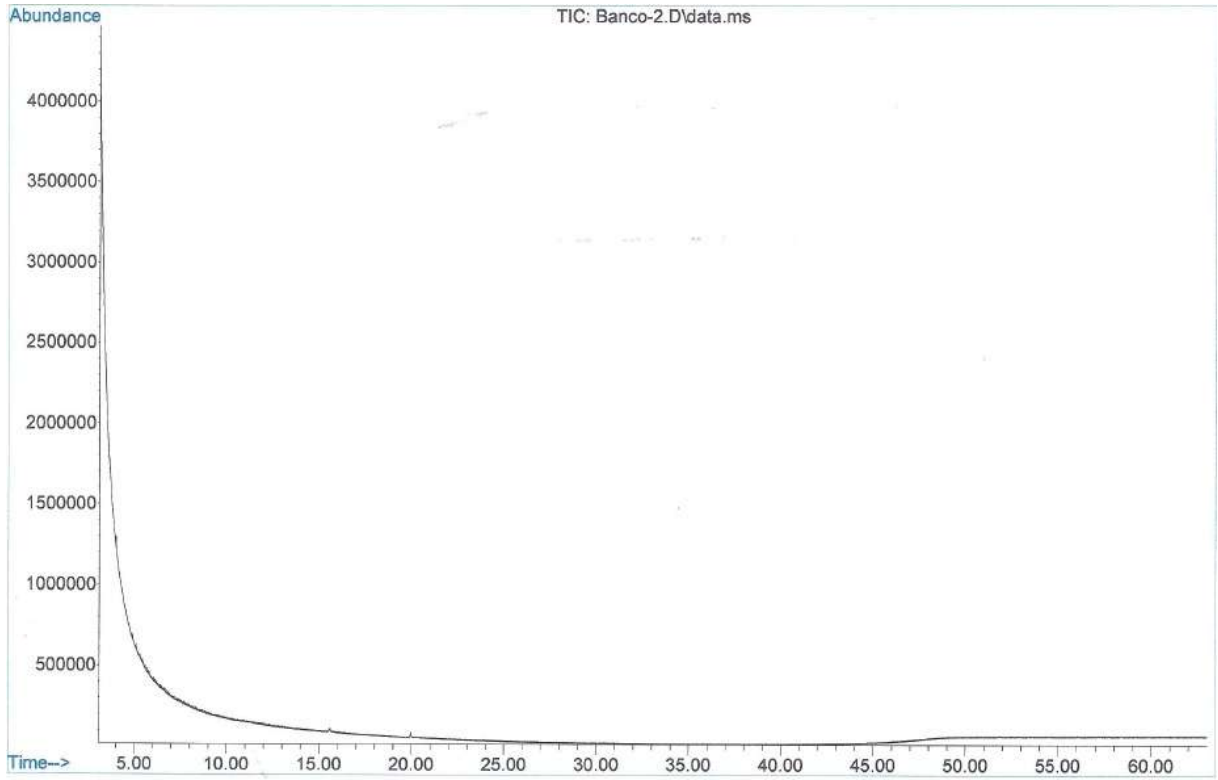
YING, Z. TIE, X., LI, G. Sensitivity of ozone concentrations to diurnal variations of surface emissions in Mexico City: A WRF/Chem modeling study. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 851-859, 2009.

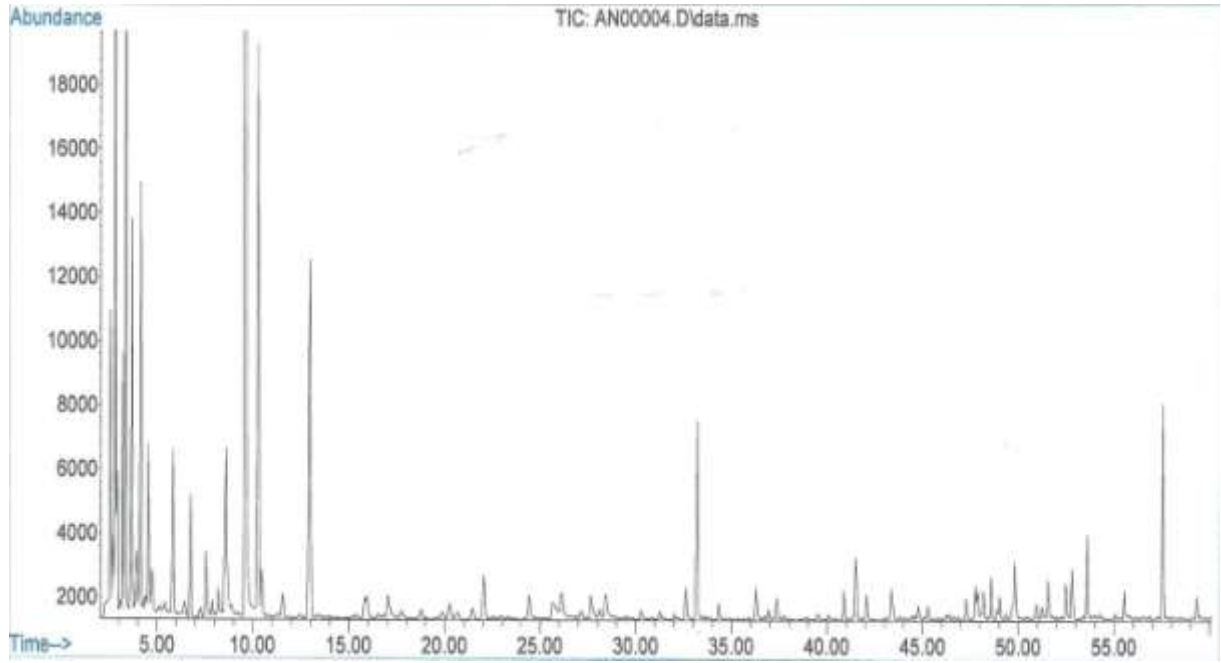
ZABKAR, R., RAKOVEC, J. KORACIN, D. The roles of regional accumulation and advection of ozone during high ozone episodes in Slovenia: A WRF/Chem modelling study. *Atmospheric Environment*, v. 45, p. 1192–1202, 2011.

ZHANG, X., JIANG, H., JIN, J., XU, X., ZHANG, Q., Analysis of acid rain patterns in northeastern China using a decision tree method. *Atmospheric Environment*, v. 46, p. 590-596, 2012.

ZHANG, K. BATTERMAN, S. Air pollution and health risks due to vehicle traffic. *Science of the total Environment*, v. 450-451, p. 307-316, 2013.

ZHAO, H., WANG, S., WANG, W., LIU, R., ZHOU, B. Investigation of Ground-Level Ozone and High-Pollution Episodes in a Megacity of Eastern China. *PLoS ONE* 10. 2015.

APÊNDICE A – Cromatograma típico de análise de branco

APÊNDICE B – Cromatograma típico de análise de amostra ambiental

APÊNDICE C – Certificado de Padrão de Mistura de COVs (20-60 ppbC)

ISO 9001:2008

Linde SPECTRA Environmental Gases, 80 Industrial Drive, Alpha, NJ 08865



SHIPPED TO: Restek Corporation
110 Benner Circle
Beliefonte, PA 18823-8433

PAGE: 1 of 3

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Sales#:	113983878	Cylinder Size:	185 (3.2' X 9.4')
Production#:	1376890	Cylinder # :	AB-105148
Certification Date:	May-04-2016	Cylinder Pressure:	1700 psig
P.O.# :	110865-Restek	Cylinder Valve:	CGA 180 / Aluminum
Blend Type:	CERTIFIED	Cylinder Volume:	0.8 Liter
Material#:	24088237	Cylinder Material:	Aluminum
Traceability:	NIST by weight	Gas Volume:	98 Liters
Expiration Date:	May-04-2017	Blend Tolerance:	20% Relative
Do NOT use under:	150 psig	Analytical Accuracy:	10% Relative
Part Number:	34445	NIST Traceable Certificate#:	15-54610

COMPONENT	CAS NUMBER	REQUESTED CONC	CERTIFIED CONC
Ethylene	74-85-1	20 ppbC	22 ppbC
Acetylene	74-86-2	40 ppbC	44 ppbC
Ethane	74-84-0	25 ppbC	27 ppbC
Propylene	115-07-1	25 ppbC	26 ppbC
Propane	74-98-6	40 ppbC	43 ppbC
Isobutane	75-28-5	25 ppbC	27 ppbC
1-Butene	106-98-9	30 ppbC	34 ppbC
n-Butane	106-97-8	40 ppbC	44 ppbC
Trans-2-Butene	624-64-6	25 ppbC	28 ppbC
Cis-2-Butene	590-18-1	35 ppbC	40 ppbC
Isopentane	78-78-4	40 ppbC	42 ppbC
1-Pentene	109-67-1	25 ppbC	27 ppbC
n-Pentane	109-66-0	25 ppbC	27 ppbC
Isoprene	78-79-5	40 ppbC	46 ppbC
Trans-2-Pentene	646-04-8	25 ppbC	28 ppbC
Cis-2-Pentene	627-20-3	35 ppbC	38 ppbC
2,2-Dimethylbutane	75-83-2	40 ppbC	45 ppbC
Cyclopentane	287-92-3	20 ppbC	20 ppbC
2,3-Dimethylbutane	79-29-8	50 ppbC	59 ppbC
2-Methylpentane	107-83-5	20 ppbC	23 ppbC
3-Methylpentane	96-14-0	40 ppbC	45 ppbC
1-Hexene	592-41-6	60 ppbC	66 ppbC
n-Hexane	110-54-3	30 ppbC	34 ppbC
Methylcyclopentane	96-37-7	25 ppbC	28 ppbC
2,4-Dimethylpentane	108-08-7	40 ppbC	45 ppbC
Benzene	71-43-2	30 ppbC	33 ppbC
Cyclohexane	110-82-7	40 ppbC	45 ppbC
2-Methylhexane	591-78-4	25 ppbC	28 ppbC
2,3-Dimethylpentane	565-59-3	50 ppbC	57 ppbC
3-Methylhexane	589-34-4	25 ppbC	28 ppbC

Linde Gas North America LLC

(908) 329-9700 Main (908) 329-9740 Fax
www.Lindeus.com

ISO 9001:2008

Linde SPECTRA Environmental Gases, 80 Industrial Drive, Alpha, NJ 08865

THE LINDE GROUP

Linde

SHIPPED TO: Restek Corporation
110 Benner Circle
Bellefonte, PA 16823-8433

PAGE: 2 of 3

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Sales#:	113983878	Cylinder Size:	185 (3.2" X 9.4")
Production#:	1376890	Cylinder #:	AB-105148
Certification Date:	May-04-2016	Cylinder Pressure:	1700 psig
P.O.#:	110865-Restek	Cylinder Valve:	CGA 180 / Aluminum
Blend Type:	CERTIFIED	Cylinder Volume:	0.8 Liter
Material#:	24088237	Cylinder Material:	Aluminum
Traceability:	NIST by weight	Gas Volume:	98 Liters
Expiration Date:	May-04-2017	Blend Tolerance:	20% Relative
Do NOT use under:	150 psig	Analytical Accuracy:	10% Relative
Part Number:	34445	NIST Traceable Certificate#:	15-54610

COMPONENT	CAS NUMBER	REQUESTED CONC	CERTIFIED CONC
2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	30 ppbC	33 ppbC
n-Heptane	142-82-5	25 ppbC	29 ppbC
Methylcyclohexane	109-87-2	30 ppbC	34 ppbC
2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	25 ppbC	28 ppbC
Toluene	108-88-3	40 ppbC	44 ppbC
2-Methylheptane	592-27-8	25 ppbC	28 ppbC
3-Methylheptane	589-81-1	25 ppbC	28 ppbC
n-Octane	111-65-9	30 ppbC	34 ppbC
Ethylbenzene	100-41-4	25 ppbC	27 ppbC
p-Xylene	106-42-3	20 ppbC	21 ppbC
m-Xylene	108-38-3	20 ppbC	21 ppbC
Styrene	100-42-5	40 ppbC	36 ppbC
o-Xylene	95-47-6	25 ppbC	25 ppbC
Nonane	111-84-2	25 ppbC	28 ppbC
Isopropylbenzene	98-82-8	40 ppbC	39 ppbC
n-Propylbenzene	103-65-1	30 ppbC	29 ppbC
m-Ethyltoluene	620-14-4	25 ppbC	25 ppbC
p-Ethyltoluene	622-96-8	40 ppbC	40 ppbC
1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	25 ppbC	24 ppbC
o-Ethyltoluene	611-14-3	30 ppbC	28 ppbC
1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	40 ppbC	36 ppbC
n-Decane	124-18-5	30 ppbC	36 ppbC
1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	25 ppbC	23 ppbC
m-Diethylbenzene	141-93-5	40 ppbC	37 ppbC
p-Diethylbenzene	105-05-5	25 ppbC	25 ppbC

Linde Gas North America LLC

(908) 329-9700 Main (908) 329-9740 Fax
www.Lindeus.com

ISO 9001:2008

Linde SPECTRA Environmental Gases, 80 Industrial Drive, Alpha, NJ 08865



SHIPPED TO: Restek Corporation
110 Benner Circle
Bellefonte, PA 16823-8433

PAGE: 3 of 3

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Sales#:	113983878	Cylinder Size:	185 (3.2" X 9.4")
Production#:	1376890	Cylinder # :	AB-105148
Certification Date:	May-04-2016	Cylinder Pressure:	1700 psig
P.O.# :	110865-Restek	Cylinder Valve:	CGA 180 / Aluminium
Blend Type:	CERTIFIED	Cylinder Volume:	0.8 Liter
Material#:	24088237	Cylinder Material:	Aluminium
Traceability:	NIST by weight	Gas Volume:	98 Liters
Expiration Date:	May-04-2017	Blend Tolerance:	20% Relative
Do NOT use under:	150 psig	Analytical Accuracy:	10% Relative
Part Number:	34445	NIST Traceable Certificate#:	15-54610

COMPONENT	CAS NUMBER	REQUESTED CONC	CERTIFIED CONC
n-Undecane	1120-21-4	30 ppbC	36 ppbC
n-Dodecane	112-40-3	40 ppbC	45 ppbC
Nitrogen	7727-37-9	Balance	Balance

Source Identification Number: 299609

ANALYST: Justin Kutz
Justin Kutz

DATE: May-04-2016

Linde Gas North America LLC

(908) 329-9700 Main (908) 329-9740 Fax
www.Lindeus.com

APÊNDICE D – Arquivos de entrada para o OZIPRboundary.rea

REACTIVITY =

! especies ou grupo fracao (soma=1) aloft VOC transported VOC

! ALK1 =	0.0000,	0.000,	0.016853,
ALK2 =	0.0185,	0.000,	0.018500,
ALK3 =	0.2076,	0.000,	0.207600,
ALK4 =	0.4318,	0.000,	0.431800,
ALK5 =	0.1319,	0.000,	0.131900,
OLE1 =	0.0071,	0.000,	0.007100,
OLE2 =	0.0036,	0.000,	0.003600,
ARO1 =	0.0580,	0.000,	0.058000,
ARO2 =	0.0400,	0.000,	0.040000,
RCHO =	0.0000,	0.000,	0.000000,
BALD =	0.0000,	0.000,	0.000000,
MEK =	0.0000,	0.000,	0.000000,
TERP =	0.0000,	0.000,	0.000000,
CH4 =	0.0000,	0.000,	0.000000,
HCHO =	0.0123,	0.000,	0.012300,
MEOH =	0.0000,	0.000,	0.000000,
CCHO =	0.0849,	0.000,	0.084900,
ETHENE =	0.0000,	0.000,	0.000000,
! ACET =	0.0000,	0.000,	0.000000,
PROD2 =	0.0000,	0.000,	0.000000,
ISOP =	0.0045,	0.000,	0.004500,
ETOH =	0.0000,	0.000,	0.000000;

<

deposita.data

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

NO₂ = 0.3, 0.3, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8,
 NO = 0.1, 0.1, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2,
 O₃ = 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 2.0, 2.0, 2.1, 2.1, 2.1, 2.1, 2.1,
 HNO₃ = 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0,
 HO₂H = 1.8, 1.9, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 1.9, 1.8, 1.7, 1.7, 1.7,
 PAN = 0.5, 0.5, 0.6, 0.6, 0.6, 0.6, 0.6, 0.6, 0.5, 0.5, 0.4, 0.4, 0.4,
 CO = 1.0, 1.0, 3.5, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5, 3.5, 3.5, 2.5, 0.5, 0.5, 1.0;

!

!Valores min e max de deposicao segundo Pitts, em cm/s:

!NO₂ 0.30 a 0.80

!NO 0.10 a 0.20

!O₃ 0.10 a 2.10

!PAN 0.14 a 0.30

!HNO₃ 1.0 a 4.7

!

!CONSTANT DEPOSITION RATE = {cm/s, no maximo 10 especies, pode ser usada junto com o DEPOSITION}

! 1ª especie = valor,

! 2ª especie = valor,

! nª especie = valor;

IFRACTION = 0.38; {razao NO₂/NO_x no início da simulacao}

EFRACTION = 0.05; {razao NO₂/NO_x ao longo da simulacao}

TRANSPORT = {controle das conc. iniciais sujeitas a transp na superficie e na camada superior}

O₃SURFACE = 0.006,

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;

Emissões.data

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

VOC [14.50] = 0.165, {usando uma relacao VOC/CO de 0.6 - estimativa RJ}
45, 45, 45, 13, 13, 13, 8, 2, 1, 10, 15, 3, 13,

NOX [46.00] = 0.022, {usando uma relacao NOX/CO de 0.15 - media do Brasil}
5, 10, 20, 3, 7, 11, 0, 0, 0, 5, 7, 1.5, 6,

CO [28.00] = 0.330,

80, 130, 180, 180, 100, 0.05, 0.05, 0.05, 10, 170, 150, 110, 130;

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

Entrada.inp

! Arquivo principal de entrada dos dados

! Dados para Bangu

!

! {arquivo com o mecanismo}

@saprc05.mec

! {arquivo para calcular as constantes fotoquímicas}

@saprc05.zen

! {arquivo com as especiações}

@boundary.rea

! {arquivo com as deposições e transporte}

@deposita.dat

! {arquivo com a meteorologia}

@meteorol.dat

! {arquivo com as emissões}

@emissoes.dat

! {arquivo para calculos EKMA}

!@ekma.dat

! {arquivo para calculo da isopleta 11x11}

!@isopleta.dat

```
! {arquivo para calculos MIR}
!@mir.dat

!!SOP >
!VOCMAX = 2.0,
!NOXMAX = 0.4,
!CO = 0.33,
!<
TITLE > Bangu 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 espécie
!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; {toleancia 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 = -22.979, {latidude em graus norte}
LONGITUDE = 43.232, {longitude em graus oeste}
TZone   = 3, {fuso de Greenwich}
YEAR    = 2016,
MONTH   = 7,
DIA     = 14;
<
TIME> 0630, 1830 {inicio e fim da simulacao}
<
CALCULATE>
VOC = 0.165; {conc inicial de VOC em ppmC}
NOX = 0.022; {conc inicial de NOx em ppm}
```

CO = 0.330; {conc inicial de CO em ppm}

FILE[4] = O3, NO, NO2, CO;

!existem diversos outros comandos que podem ser obtidos no manual

<

END.

Meteorol.data

! Meteorologia

! Dados de Bangu de julho de 2016

METEOROLOGY>

DILUTION =

MHINIT = 535, {altura inicial da camada de mistura, m}

MHFINAL = 609, {altura final da camada de mistura, m}

TINIT = 0630, {hora em que a camada de mistura inicia}

TFINAL = 1830; {hora em que a camada de mistura finaliza}

TEMPERATURE [13,C] =

19.6,20.8,23,25.7,28.8,31,32.5,33.5,34,25.2,23.2,22.7,22.3;

PRESSURE [ATM] = 1.00;

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

RH[13] = 84,83,78,66,60,51,40,33,25,24,37,66,76; {umidade}

MIXING [13] = 535,568,628,701,786,846,887,914,928,688,633,620,609; {camada de mistura}

<

Saprc05.mec

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 = 2.459,

ALK2 = 3.548,

ALK3 = 4.726,

ALK4 = 5.641,

ALK5 = 7.413,

OLE1 = 4.992,

OLE2 = 4.854,

ARO1 = 6.924,

ARO2 = 8.321,

RCHO = 3.668,

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 espécies explícitas presentes na especificação

!ESPÉCIES CONSTANTES

!O2 Oxigênio

!M Ar

!H2O Água

!H2 Molécula de Hidrogênio

!HV Luz

!ESPÉCIES INORGÂNICAS REATIVAS

!O3	Ozonio
!NO	Oxido nítrico
!NO2	Dióxido de nitrogênio
!NO3	Radical nitrato
!N2O5	Pentóxido de nitrogênio
!HONO	Acido nitroso
!HNO3	Acido nítrico
!HNO4	Acido peroxido nítrico
!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 peróxido
!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 acetil peroxi
!RCO_O2.	Radicais propionil peroxi e maiores que acilperoxi
!BZCO_O2.	Radical Peroxiacil a partir de aldeidos aromáticos
!MA_RCO3.	Radical peroxiacil a partir de methacroleina e outras acroleinas

!Steady State 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 analogs formados de aldeidos aromáticos

!MA_PAN PAN analogs 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 Hidroperoxidos organicos superiores agrupados

!GLY Glioxal

!MGLY Metil glioxal

!BACL Biacetil

!PHEN Fenol

!CRES Cresol

!NPHE Nitrofenóis

!BALD Aldeídos aromáticos

!ACRO Acroleina

!METHACRO Metacroleina

!MVK Metil vinil cetona

!ISOPROD Produtos do isopreno agrupados

!PRODUTOS AGRUPADOS

!PROD2 Cetonas e outros produtos não-aldeídos 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 significativa em radicais

!DCB2 Produtos de fragmentação aromática reativos que fotolizam com alfa-dicarbonil-similares

!DCB3 Produtos de fragmentação aromática reativos que fotolizam com acroleína

!ESPÉCIES NÃO REATIVAS

!CO2 Dióxido de carbono

!XC Carbono solto

!XN Nitrogênio solto

!SULF Sulfatos (SO₃ ou H₂SO₄)

!ESPECIES POUCO REATIVAS OU PRODUTOS DESCONHECIDOS

!H2 Hidrogênio

!HCOOH Ácido fórmico

!CCO_OH Ácido acético

!RCO_OH Ácidos orgânicos superiores

!CCO_OOH Ácido peroxi acético

!RCO_OOH Ácidos peroxi acéticos superiores

!C2O3 ???

!NROG Carbono não reativo não especificado

!ORGANICOS PRIMARIOS REPRESENTADOS EXPLICITAMENTE

!CH4 Metano

!ETHENE Eteno

!ISOP Isopreno

!BDIE 1,3 butadieno

!HIDROCARBONETOS AGRUPADOS

!ALK1 Alcanos e outros não-aromáticos com kOH < 5x10² ppm-1.min-1

!ALK2 Alcanos e outros não-aromáticos com kOH entre 5.0x10² e 2.5x10³ ppm-1.min-1

!ALK3 Alcanos e outros não-aromáticos com kOH entre 2.5x10³ e 5.0x10³ ppm-1.min-1

!ALK4 Alcanos e outros não-aromáticos com kOH entre 5.0x10³ e 1 x 10⁴ ppm-1.min-1

!ALK5	Alcanos e outros não-aromáticos com KOH	>	1 x 10 ⁴	ppm-1.min-1
!ARO1	Aromáticos com KOH	<	2x10 ⁴	ppm-1 min-1.
!ARO2	Aromáticos com KOH	>	2x10 ⁴	ppm-1 min-1.
!OLE1	Alquenos com KOH	<	7x10 ⁴	ppm-1 min-1.
!OLE2	Alquenos com KOH	>	7x10 ⁴	ppm-1 min-1.
!TERP	Terpenos			

REACTIONS =

- [R1] $\text{NO}_2 = \text{NO} + \text{O}_3\text{P} \# 1.0 / \text{L1};$
[R2] $\text{O}_3\text{P} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{O}_3 \# 5.68\text{e-}34^{\wedge}2.80;$
[R3] $\text{O}_3\text{P} + \text{O}_3 = \# 8.00\text{e-}12@2060;$
[R4] $\text{O}_3\text{P} + \text{NO} + \text{M} = \text{NO}_2 \# 1.00\text{e-}31^{\wedge}1.60;$
[R5] $\text{O}_3\text{P} + \text{NO}_2 = \text{NO} \# 6.50\text{e-}12@-120;$
[R6] $\text{O}_3\text{P} + \text{NO}_2 = \text{NO}_3 \# 9.00\text{e-}32^{\wedge}2.00 \& 2.20\text{e-}11 \& 0.80 \& 1.0;$
[R8] $\text{O}_3 + \text{NO} = \text{NO}_2 \# 1.80\text{e-}12@1370;$
[R9] $\text{O}_3 + \text{NO}_2 = \text{NO}_3 \# 1.40\text{e-}13@2470;$
[R10] $\text{NO} + \text{NO}_3 = 2*\text{NO}_2 \# 1.80\text{e-}11@-110;$
[R11] $\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 = 2*\text{NO}_2 \# 3.30\text{e-}39@-530;$
[R12] $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O}_5 \# 2.80\text{e-}30^{\wedge}3.50 \& 2.00\text{e-}12^{\wedge}0.20 \& 0.45 \& 1.0;$
[R13] $\text{N}_2\text{O}_5 = \text{NO}_2 + \text{NO}_3 \# 1.00\text{e-}03^{\wedge}3.50@11000 \& 9.70\text{e+}14^{\wedge}0.10@11080 \& 0.45 \& 1.0;$
[R14] $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2*\text{HNO}_3 \# 2.60\text{e-}22;$
[R17] $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 = \text{NO} + \text{NO}_2 \# 4.50\text{e-}14@1260;$
[R18] $\text{NO}_3 = \text{NO} \# 1.0 / \text{L2};$
[R19] $\text{NO}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_3\text{P} \# 1.0 / \text{L3};$
[R20] $\text{O}_3 = \text{O}_3\text{P} \# 1.0\text{E-}03/\text{L7};$
[R21] $\text{O}_3 = \text{O1D2} \# 1.0\text{E-}03/\text{L6};$
[R22] $\text{O1D2} + \text{H}_2\text{O} = 2*\text{HO} \# 2.20\text{e-}10;$
[R23] $\text{O1D2} + \text{M} = \text{O}_3\text{P} \# 2.09\text{e-}11@-95;$
[R24] $\text{HO} + \text{NO} = \text{HONO} \# 7.00\text{e-}31^{\wedge}2.60 \& 3.60\text{e-}11^{\wedge}0.10 \& 0.60 \& 1.0;$
[R25] $\text{HONO} = \text{HO} + \text{NO} \# 1.0 / \text{L4}; \{ \text{HONO-NO} \}$
[R26] $\text{HONO} = \text{HO}_2 + \text{NO}_2 \# 1.0 / \text{L5}; \{ \text{HONO-NO}_2 \}$
[R27] $\text{HO} + \text{HONO} = \text{NO}_2 \# 2.70\text{e-}12@-260;$
[R28] $\text{HO} + \text{NO}_2 = \text{HNO}_3 \# 2.43\text{e-}30^{\wedge}3.10 \& 1.67\text{e-}11^{\wedge}2.10 \& 0.60 \& 1.0;$
[R29] $\text{HO} + \text{NO}_3 = \text{HO}_2 + \text{NO}_2 \# 2.00\text{e-}11;$
[R30] $\text{HO} + \text{HNO}_3 = \text{NO}_3 \%2 \# 7.20\text{e-}15@-785 \& 4.10\text{e-}16@-1440 \& 1.90\text{e-}33@-725;$
[R31] $\text{HNO}_3 = \text{HO} + \text{NO}_2 \# 1.0\text{e-}03 / \text{L21}; \{ \text{HNO}_3 \}$
[R32] $\text{HO} + \text{CO} = \text{HO}_2 \%1 \# 1.50\text{e-}13; \{ \text{JPL rate} \}$
[R33] $\text{HO} + \text{O}_3 = \text{HO}_2 \# 1.90\text{e-}12@1000;$
[R34] $\text{HO}_2 + \text{NO} = \text{HO} + \text{NO}_2 \# 3.40\text{e-}12@-270;229$
[R35] $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 = \text{HNO}_4 \# 1.80\text{e-}31^{\wedge}3.20 \& 4.70\text{e-}12 \& 0.60 \& 1.0;$
[R36] $\text{HNO}_4 = \text{HO}_2 + \text{NO}_2 \# 4.10\text{e-}05@10650 \& 5.70\text{e+}15@11170 \& 0.50 \& 1.0;$

[R37] $\text{HNO}_4 = 0.61 \cdot \text{HO}_2 + 0.61 \cdot \text{NO}_2 + 0.39 \cdot \text{HO} + 0.39 \cdot \text{NO}_3 \# 1.0\text{e-}03 / \text{L22};$
 $\{\text{HO}_2\text{NO}_2\}$

[R38] $\text{HNO}_4 + \text{HO} = \text{NO}_2 \# 1.50\text{e-}12 @ -360;$

[R39] $\text{HO}_2 + \text{O}_3 = \text{HO} \# 1.40\text{e-}14 @ 600;$

[R40A] $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{HO}_2\text{H} \%3 \# 2.20\text{e-}13 @ -600 \& 1.7\text{E-}33 @ -1000;$

[R40B] $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}_2\text{H} \%3 \# 3.22\text{E-}34 @ -2800. \& 2.38\text{E-}54 @ -3200.;$

[R41] $\text{NO}_3 + \text{HO}_2 = 0.8 \cdot \text{HO} + 0.8 \cdot \text{NO}_2 + 0.2 \cdot \text{HNO}_3 \# 4.00\text{e-}12;$

[R42] $\text{NO}_3 + \text{NO}_3 = 2 \cdot \text{NO}_2 \# 8.50\text{e-}13 @ 2450;$

[R43] $\text{HO}_2\text{H} = 2 \cdot \text{HO} \# 1.0\text{E-}03 / \text{L8}; \quad \{\text{H}_2\text{O}_2\}$

[R44] $\text{HO}_2\text{H} + \text{HO} = \text{HO}_2 \# 2.90\text{e-}12 @ 160;$

[R45] $\text{HO} + \text{HO}_2 = \# 4.80\text{e-}11 @ -250;$

[S2OH] $\text{HO} + \text{SO}_2 = \text{HO}_2 + \text{SULF} \# 4.00\text{e-}31 \wedge 3.30 \& 2.00\text{e-}12 \& 0.45 \& 1.0;$

[H2OH] $\text{HO} + \text{H}_2 = \text{HO}_2 \# 7.70\text{e-}12 @ 2100;$

[MER1] $\text{C_O}_2 + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{HCHO} + \text{HO}_2 \# 2.80\text{e-}12 @ -285;$

[MER4] $\text{C_O}_2 + \text{HO}_2 = \text{COOH} \# 3.80\text{e-}13 @ -780;$

[MEN3] $\text{C_O}_2 + \text{NO}_3 = \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2 \# 1.30\text{e-}12;$

[MER5] $\text{C_O}_2 + \text{C_O}_2 = \text{MEOH} + \text{HCHO} \# 2.45\text{e-}14 @ -710;$

[MER6] $\text{C_O}_2 + \text{C_O}_2 = 2 \cdot \text{HCHO} + 2 \cdot \text{HO}_2 \# 5.90\text{e-}13 @ 509;$

[RRNO] $\text{RO}_2\text{-R} + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{HO}_2 \# 2.70\text{e-}12 @ -360;$

[RRH2] $\text{RO}_2\text{-R} + \text{HO}_2 = \text{ROOH} \# 1.90\text{e-}13 @ -1300;$

[RRN3] $\text{RO}_2\text{-R} + \text{NO}_3 = \text{NO}_2 + \text{HO}_2 \# 2.30\text{e-}12;$

[RRME] $\text{RO}_2\text{-R} + \text{C_O}_2 = \text{HO}_2 + 0.75 \cdot \text{HCHO} + 0.25 \cdot \text{MEOH} \# 2.00\text{e-}13;$

[RRR2] $\text{RO}_2\text{-R} + \text{RO}_2\text{-R} = \text{HO}_2 \# 3.50\text{e-}14;$

[R2NO] $\text{R}_2\text{O}_2 + \text{NO} = \text{NO}_2 \# 1.0 \cdot \text{K}[\text{RRNO}];$

[R2H2] $\text{R}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 = \text{HO}_2 \# 1.0 \cdot \text{K}[\text{RRH2}];$

[R2N3] $\text{R}_2\text{O}_2 + \text{NO}_3 = \text{NO}_2 \# 1.0 \cdot \text{K}[\text{RRN3}];$

[R2ME] $\text{R}_2\text{O}_2 + \text{C_O}_2 = \text{C_O}_2 \# 1.0 \cdot \text{K}[\text{RRME}];$

[R2RR] $\text{R}_2\text{O}_2 + \text{RO}_2\text{-R} = \text{RO}_2\text{-R} \# 1.0 \cdot \text{K}[\text{RRR2}];$

[R2R3] $\text{R}_2\text{O}_2 + \text{R}_2\text{O}_2 = \# 1.0 \cdot \text{K}[\text{RRR2}];$

[RNNO] $\text{RO}_2\text{-N} + \text{NO} = \text{RNO}_3 \# 1.0 \cdot \text{K}[\text{RRNO}];$

[RNH2] $\text{RO}_2\text{-N} + \text{HO}_2 = \text{ROOH} \# 1.0 \cdot \text{K}[\text{RRH2}];$

[RNME] $\text{RO}_2\text{-N} + \text{C_O}_2 = \text{HO}_2 + 0.25 \cdot \text{MEOH} + 0.5 \cdot \text{MEK} + 0.5 \cdot \text{PROD}_2 +$
 $0.75 \cdot \text{HCHO}$
 $\# 1.0 \cdot \text{K}[\text{RRME}];$

[RNN3] $\text{RO}_2\text{-N} + \text{NO}_3 = \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{MEK} \# 1.0 \cdot \text{K}[\text{RRN3}];$

[RNRR] $\text{RO}_2\text{-N} + \text{RO}_2\text{-R} = \text{HO}_2 + 0.5 \cdot \text{MEK} + 0.5 \cdot \text{PROD}_2 \# 1.0 \cdot \text{K}[\text{RRR2}];$

[RNR2] $\text{RO}_2\text{-N} + \text{R}_2\text{O}_2 = \text{RO}_2\text{-N} \# 1.0 \cdot \text{K}[\text{RRR2}];$

[RNRN] $\text{RO}_2\text{-N} + \text{RO}_2\text{-N} = \text{MEK} + \text{HO}_2 + \text{PROD}_2 \# 1.0 \cdot \text{K}[\text{RRR2}];$

[APN2] $\text{C}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 = \text{PAN} \quad \# 2.7\text{E-}28 \wedge 7.1 \& 1.2\text{E-}11 \wedge 0.9 \& 0.3 \& 1;$

[DPAN] $\text{PAN} = \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 \quad \# 9.0\text{E-}29 @ -14000 \cdot \text{E} [\text{APN2}]; 230$

[APNO] $\text{CCO_O}_2 + \text{NO} = \text{C_O}_2 + \text{NO}_2 \# 7.80\text{e-}12 @ -300;$

[APH2] $\text{CCO_O}_2 + \text{HO}_2 = 0.75 \cdot \text{CCO_OOH} \{+ 0.25 \cdot \text{CCO_OH}\} + 0.25 \cdot \text{O}_3 \# 4.30\text{e-}13 @ -1040;$

[APN3] $\text{CCO_O}_2 + \text{NO}_3 = \text{C_O}_2 + \text{NO}_2 \# 4.00\text{e-}12;$

[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];231
 [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
 [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 + HO = CCHO + HO2 # 3.24e-12;
 ![BDI1] BDIE + HO = 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];}232
 [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 +

$0.241 \cdot \text{HCHO} + 0.233 \cdot \text{RCHO} + 0.008 \cdot \text{MGLY} + 0.609 \cdot \text{RNO}_3 \# 1.00\text{e-}13;$
 [IPHV] ISOPROD = $1.233 \cdot \text{HO}_2 + 0.467 \cdot \text{CCO}_2 + 0.3 \cdot \text{RCO}_2 + 1.233 \cdot \text{CO} + 0.3 \cdot \text{HCHO} + 0.467 \cdot \text{CCHO} + 0.233 \cdot \text{MEK} \# 4.10\text{e-}6/\text{L19}; \{\text{ACROLEIN}\}233$
 [K6OH] PROD2 + HO = $0.379 \cdot \text{HO}_2 + 0.473 \cdot \text{RO}_2\text{-R} + 0.07 \cdot \text{RO}_2\text{-N} + 0.029 \cdot \text{CCO}_2 + 0.049 \cdot \text{RCO}_2 + 0.213 \cdot \text{HCHO} + 0.085 \cdot \text{CCHO} + 0.559 \cdot \text{RCHO} + 0.116 \cdot \text{MEK} + 0.329 \cdot \text{PROD2} \# 1.50\text{e-}11;$
 [K6HV] PROD2 = $0.915 \cdot \text{RO}_2\text{-R} + 0.085 \cdot \text{RO}_2\text{-N} + 0.677 \cdot \text{R}_2\text{O}_2 + 0.4 \cdot \text{CCO}_2 + 0.6 \cdot \text{RCO}_2 + 0.304 \cdot \text{HCHO} + 0.163 \cdot \text{CCHO} + 0.782 \cdot \text{RCHO} \# 2.00\text{e-}2 / \text{L23}; \{\text{KETONE}\}$
 [RNOH] RNO3 + HO = $0.339 \cdot \text{NO}_2 + 0.113 \cdot \text{HO}_2 + 0.376 \cdot \text{RO}_2\text{-R} + 0.172 \cdot \text{RO}_2\text{-N} + 0.597 \cdot \text{R}_2\text{O}_2 + 0.01 \cdot \text{HCHO} + 0.44 \cdot \text{CCHO} + 0.214 \cdot \text{RCHO} + 0.006 \cdot \text{ACET} + 0.177 \cdot \text{MEK} + 0.048 \cdot \text{PROD2} + 0.31 \cdot \text{RNO}_3 \# 7.80\text{e-}12;$
 [RNHV] RNO3 = $\text{NO}_2 + 0.341 \cdot \text{HO}_2 + 0.565 \cdot \text{RO}_2\text{-R} + 0.094 \cdot \text{RO}_2\text{-N} + 0.152 \cdot \text{R}_2\text{O}_2 + 0.134 \cdot \text{HCHO} + 0.431 \cdot \text{CCHO} + 0.147 \cdot \text{RCHO} + 0.02 \cdot \text{ACET} + 0.243 \cdot \text{MEK} + 0.436 \cdot \text{PROD2} \# 1.0\text{E-}03 / \text{L20}; \{\text{IC3ONO}_2\}$
 [D1OH] DCB1 + HO = $\text{RCHO} + \text{RO}_2\text{-R} + \text{CO} \# 5.00\text{e-}11;$
 [D1O3] DCB1 + O3 = $1.5 \cdot \text{HO}_2 + 0.5 \cdot \text{HO} + 1.5 \cdot \text{CO} + \text{GLY} \# 2.00\text{e-}18;$
 [D2OH] DCB2 + HO = $\text{R}_2\text{O}_2 + \text{RCHO} + \text{CCO}_2 \# 5.00\text{e-}11;$
 [D2HV] DCB2 = $\text{RO}_2\text{-R} + 0.5 \cdot \text{CCO}_2 + 0.5 \cdot \text{HO}_2 + \text{CO} + \text{R}_2\text{O}_2 + 0.5 \cdot \text{GLY} + 0.5 \cdot \text{MGLY} \# 3.65\text{e-}1 / \text{L24}; \{\text{MGLY_ABS}\} \{\text{should this be } 3.65\text{E-}04 \text{ ???}\}$
 [D3OH] DCB3 + HO = $\text{R}_2\text{O}_2 + \text{RCHO} + \text{CCO}_2 \# 5.00\text{e-}11;$
 [D3HV] DCB3 = $\text{RO}_2\text{-R} + 0.5 \cdot \text{CCO}_2 + 0.5 \cdot \text{HO}_2 + \text{CO} + \text{R}_2\text{O}_2 + 0.5 \cdot \text{GLY} + 0.5 \cdot \text{MGLY} \# 7.28\text{e-}3 / \text{L19}; \{\text{ACROLEIN}\}$
 [c1OH] CH4 + HO = $\text{C}_2\text{O}_2 \# 2.15\text{e-}12 @ 1735;$
 [etOH] ETHENE + HO = $\text{RO}_2\text{-R} + 1.611 \cdot \text{HCHO} + 0.195 \cdot \text{CCHO} \# 1.96\text{e-}12 @ -438;$
 [etO3] ETHENE + O3 = $0.12 \cdot \text{HO} + 0.12 \cdot \text{HO}_2 + 0.5 \cdot \text{CO} + \text{HCHO} \{+ 0.37 \cdot \text{HCOOH}\} \# 9.14\text{e-}15 @ 2580;$
 [etN3] ETHENE + NO3 = $\text{RO}_2\text{-R} + \text{RCHO} \# 4.39\text{e-}13 ^2.00 @ 2282;$
 [etOA] ETHENE + O3P = $0.5 \cdot \text{HO}_2 + 0.2 \cdot \text{RO}_2\text{-R} + 0.3 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 + 0.491 \cdot \text{CO} + 0.191 \cdot \text{HCHO} + 0.25 \cdot \text{CCHO} + 0.009 \cdot \text{GLY} \# 1.04\text{e-}11 @ 792;$
 [isOH] ISOP + HO = $0.907 \cdot \text{RO}_2\text{-R} + 0.093 \cdot \text{RO}_2\text{-N} + 0.079 \cdot \text{R}_2\text{O}_2 + 0.624 \cdot \text{HCHO} + 0.23 \cdot \text{METHACRO} + 0.32 \cdot \text{MVK} + 0.357 \cdot \text{ISOPROD} \# 2.50\text{e-}11 @ -408;$
 [isO3] ISOP + O3 = $0.266 \cdot \text{HO} + 0.066 \cdot \text{RO}_2\text{-R} + 0.008 \cdot \text{RO}_2\text{-N} + 0.126 \cdot \text{R}_2\text{O}_2 + 0.192 \cdot \text{MA_RCO}_3 + 0.275 \cdot \text{CO} + 0.592 \cdot \text{HCHO} + 0.1 \cdot \text{PROD2} + 0.39 \cdot \text{METHACRO} + 0.16 \cdot \text{MVK} \{+ 0.204 \cdot \text{HCOOH} + 0.15 \cdot \text{RCO_OH}\} \# 7.86\text{e-}15 @ 1912;$
 [isN3] ISOP + NO3 = $0.187 \cdot \text{NO}_2 + 0.749 \cdot \text{RO}_2\text{-R} + 0.064 \cdot \text{RO}_2\text{-N} + 0.187 \cdot \text{R}_2\text{O}_2 + 0.936 \cdot \text{ISOPROD} \# 3.03\text{e-}12 @ 448;$
 [isOP] ISOP + O3P = $0.01 \cdot \text{RO}_2\text{-N} + 0.24 \cdot \text{R}_2\text{O}_2 + 0.25 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 + 0.24 \cdot \text{MA_RCO}_3 +$

$0.24 \cdot \text{HCHO} + 0.75 \cdot \text{PROD2} \# 3.60\text{e-}11;$
 [A1OH] $\text{ALK1} + \text{HO} = \text{RO2_R} + \text{CCHO} \# 1.002\text{E-}11 @ 1093.;$
 [A2OH] $\text{ALK2} + \text{HO} = 0.246 \cdot \text{HO} + 0.121 \cdot \text{HO2} + 0.612 \cdot \text{RO2_R} + 0.021 \cdot \text{RO2_N} + 0.16 \cdot \text{CO} + 0.039 \cdot \text{HCHO} + 0.155 \cdot \text{RCHO} + 0.417 \cdot \text{ACET} + 0.248 \cdot \text{GLY} \{+ 0.121 \cdot \text{HCOOH}\} \# 9.872\text{E-}12 @ 671.;$
 [A3OH] $\text{ALK3} + \text{HO} = 0.695 \cdot \text{RO2_R} + 0.069 \cdot \text{RO2_N} + 0.559 \cdot \text{R2O2} + 0.236 \cdot \text{TBU_O} + 234 \cdot 0.026 \cdot \text{HCHO} + 0.446 \cdot \text{CCHO} + 0.122 \cdot \text{RCHO} + 0.024 \cdot \text{ACET} + 0.333 \cdot \text{MEK} \# 1.019\text{E-}11 @ 434.;$
 [A4OH] $\text{ALK4} + \text{HO} = 0.836 \cdot \text{RO2_R} + 0.142 \cdot \text{RO2_N} + 0.937 \cdot \text{R2O2} + 0.011 \cdot \text{C_O2} + 0.011 \cdot \text{CCO_O2} + 0.002 \cdot \text{CO} + 0.024 \cdot \text{HCHO} + 0.455 \cdot \text{CCHO} + 0.244 \cdot \text{RCHO} + 0.452 \cdot \text{ACET} + 0.11 \cdot \text{MEK} + 0.125 \cdot \text{PROD2} \# 5.946\text{E-}12 @ 91.;$
 [A5OH] $\text{ALK5} + \text{HO} = 0.655 \cdot \text{RO2_R} + 0.345 \cdot \text{RO2_N} + 0.95 \cdot \text{R2O2} + 0.026 \cdot \text{HCHO} + 0.099 \cdot \text{CCHO} + 0.204 \cdot \text{RCHO} + 0.072 \cdot \text{ACET} + 0.089 \cdot \text{MEK} + 0.418 \cdot \text{PROD2} \# 1.112\text{E-}11 @ 52.;$
 [B1OH] $\text{ARO1} + \text{HO} = 0.224 \cdot \text{HO2} + 0.765 \cdot \text{RO2_R} + 0.011 \cdot \text{RO2_N} + 0.057 \cdot \text{PROD2} + 0.116 \cdot \text{GLY} + 0.122 \cdot \text{MGLY} + 0.013 \cdot \text{PHEN} + 0.211 \cdot \text{CRES} + 0.06 \cdot \text{BALD} + 0.485 \cdot \text{DCB1} + 0.111 \cdot \text{DCB2} + 0.052 \cdot \text{DCB3} \# 5.910\text{E-}12;$
 [B2OH] $\text{ARO2} + \text{HO} = 0.187 \cdot \text{HO2} + 0.804 \cdot \text{RO2_R} + 0.009 \cdot \text{RO2_N} + 0.097 \cdot \text{GLY} + 0.287 \cdot \text{MGLY} + 0.087 \cdot \text{BACL} + 0.187 \cdot \text{CRES} + 0.05 \cdot \text{BALD} + 0.561 \cdot \text{DCB1} + 0.099 \cdot \text{DCB2} + 0.093 \cdot \text{DCB3} \# 2.640\text{E-}11;$
 [O1OH] $\text{OLE1} + \text{HO} = 0.91 \cdot \text{RO2_R} + 0.09 \cdot \text{RO2_N} + 0.206 \cdot \text{R2O2} + 0.732 \cdot \text{HCHO} + 0.294 \cdot \text{CCHO} + 0.497 \cdot \text{RCHO} + 0.005 \cdot \text{ACET} + 0.119 \cdot \text{PROD2} \# 7.095\text{E-}12 @ -451.;$
 [O1O3] $\text{OLE1} + \text{O3} = 0.155 \cdot \text{HO} + 0.056 \cdot \text{HO2} + 0.022 \cdot \text{RO2_R} + 0.001 \cdot \text{RO2_N} + 0.076 \cdot \text{C_O2} + 0.345 \cdot \text{CO} + 0.5 \cdot \text{HCHO} + 0.154 \cdot \text{CCHO} + 0.363 \cdot \text{RCHO} + 0.001 \cdot \text{ACET} \{+ 0.185 \cdot \text{HCOOH} + 0.05 \cdot \text{CCO_OH} + 0.335 \cdot \text{RCO_OH}\} \# 2.617\text{E-}15 @ 1640.;$
 [O1N3] $\text{OLE1} + \text{NO3} = 0.826 \cdot \text{RO2_R} + 0.174 \cdot \text{RO2_N} + 0.489 \cdot \text{R2O2} + 0.009 \cdot \text{CCHO} + 0.038 \cdot \text{RCHO} + 0.024 \cdot \text{ACET} + 0.512 \cdot \text{RNO3} \# 4.453\text{E-}14 @ 376.;$
 [O1OA] $\text{OLE1} + \text{O3P} = 0.45 \cdot \text{RCHO} + 0.437 \cdot \text{MEK} + 0.113 \cdot \text{PROD2} \# 1.074\text{E-}11 @ 234.;$
 [O2OH] $\text{OLE2} + \text{HO} = 0.919 \cdot \text{RO2_R} + 0.081 \cdot \text{RO2_N} + 0.001 \cdot \text{R2O2} + 0.244 \cdot \text{HCHO} + 0.733 \cdot \text{CCHO} + 0.512 \cdot \text{RCHO} + 0.127 \cdot \text{ACET} + 0.072 \cdot \text{MEK} + 0.061 \cdot \text{BALD} + 0.025 \cdot \text{METHACRO} + 0.025 \cdot \text{ISOPROD} \# 1.743\text{E-}11 @ -384.;$
 [O2O3] $\text{OLE2} + \text{O3} = 0.378 \cdot \text{HO} + 0.003 \cdot \text{HO2} \{+ 0.033 \cdot \text{RO2_R} + 0.002 \cdot \text{RO2_N}\} + 0.137 \cdot \text{R2O2} + 0.197 \cdot \text{C_O2} + 0.137 \cdot \text{CCO_O2} \{+ 0.006 \cdot \text{RCO_O2} + 0.265 \cdot \text{CO}\} + 0.269 \cdot \text{HCHO} + 0.456 \cdot \text{CCHO} + 0.305 \cdot \text{RCHO} + 0.045 \cdot \text{ACET} + 0.026 \cdot \text{MEK} + \{0.006 \cdot \text{PROD2} +\} 0.042 \cdot \text{BALD} + 0.026 \cdot \text{METHACRO} \{+ 0.073 \cdot \text{HCOOH} + 0.129 \cdot \text{CCO_OH} + 0.303 \cdot \text{RCO_OH}\} \# 5.022\text{E-}16 @ 461.;$
 [O2N3] $\text{OLE2} + \text{NO3} = 0.392 \cdot \text{NO2} + 0.443 \cdot \text{RO2_R} + 0.135 \cdot \text{RO2_N} + 0.712 \cdot \text{R2O2} + 0.03 \cdot \text{C_O2} + 0.079 \cdot \text{HCHO} + 0.508 \cdot \text{CCHO} + 0.151 \cdot \text{RCHO} + 0.102 \cdot \text{ACET} +$

{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;

Saprc05.zen

ZENI>

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

! SAPRC 1999. coeficientes x 0.8

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

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

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

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

!

!zenith angles	0	10	20	30	40	50	60	70	78	
L1 {NO2_to_O3P}:	0.4483,	0.4448,	0.4337,	0.4146,	0.3845,	0.3369,	0.2621,	0.1551,	0.0595,	0.0023;
L2 {NO3_to_NO}:	0.8468,	0.8438,	0.8363,	0.8231,	0.8031,	0.7715,	0.7159,	0.6136,	0.4665,	0.1934;
L3 {NO3_to_NO2}:	10.2422,	10.2029,	10.1008,	9.9210,	9.6468,	9.2088,	8.4379,	7.0343,	5.0816,	1.7390;
L4 {HONO_to_OH}:	0.0861,	0.0854,	0.0832,	0.0793,	0.0731,	0.0634,	0.0482,	0.0271,	0.0093,	0.0002;
L5 {HONO_to_NO2}:	0.0111,	0.0110,	0.0106,	0.0010,	0.0090,	0.0074,	0.0053,	0.0026,	0.0007,	0.0001;
L6 {O3_to_O1D*1000}:	2.4435,	2.3571,	2.1185,	1.7498,	1.2837,	0.7836,	0.3444,	0.0799,	0.0090,	0.0001;
L7 {O3_to_O3P*1000}:	24.3835,	24.2491,	23.8927,	23.2829,	22.3755,	21.0302,	18.9498,	15.7010,	11.6838,	4.8708;
L8 {H2O2_to_OH*1000}:	0.3802,	0.3732,	0.3536,	0.3212,	0.2746,	0.2119,	0.1344,	0.0557,	0.0126,	0.0002;

L9 {COOH}: 0.2783, 0.2735, 0.2600, 0.2375, 0.2050, 0.1606,
0.1045, 0.0454, 0.0110, 0.0002;
L10 {C2CHO}: 1.0396, 1.0133, 0.9414, 0.8259, 0.6677, 0.4730,
0.2621, 0.0870, 0.0148,0.0002;236
L11 {HCHO_to_HO2*1000}: 1.7018, 1.6672, 1.5716, 1.4146, 1.1895, 0.8922,
0.5369, 0.2001, 0.0384, 0.0005;
L12 {HCHO_to_H2*1000}: 2.3250, 2.2927, 2.1993, 2.0406, 1.8007, 1.4541,
0.9814, 0.4422, 0.1087, 0.0019;
L13 {CCHO_R*1000}: 0.3125, 0.3037, 0.2797, 0.2414, 0.1901, 0.1290,
0.0666, 0.0194, 0.0027, 0.0001;
L14 {BZCHO*1000}: 42.7466, 42.2797, 40.8886, 38.5087, 34.8317, 29.3148,
21.2622, 11.0035, 3.3548, 0.0779;
L15 {ACETONE*1000}: 0.0320, 0.0310, 0.0281, 0.0235, 0.0178, 0.0113,
0.0054, 0.0014, 0.0002, 0.0001;
L16 {GLY_ABS}: 0.1218, 0.1211, 0.1192, 0.1158, 0.1106, 0.1022,
0.0877, 0.0635, 0.0353, 0.0041;
L17 {GLY_R}: 6.1382, 6.0675, 5.8590, 5.5078, 4.9814, 4.2098, 3.1186,
1.7291, 0.6188, 0.0201;
L18 {BACL_ADJ*1000}: 12.7437, 12.6489, 12.3527, 11.8438, 11.0478, 9.7847,
7.7741, 4.8114, 1.9950, 0.0924;
L19 {ACROLEIN*1000}: 22.9926, 22.7249, 21.9322, 20.5775, 18.4893,
15.3824, 10.9216, 5.4188, 1.5431, 0.0324;
L20 {IC3ONO2*1000}: 0.1713, 0.1670, 0.1552, 0.1363, 0.1104, 0.0786,
0.0439, 0.0148, 0.0026, 0.0001;
L21 {HNO3*1000}: 0.0255, 0.0247, 0.0226, 0.0192, 0.0148, 0.0097,
0.0048, 0.0013, 0.0002, 0.0001;
L22 {HO2NO2*1000}: 0.3380, 0.3300, 0.3079, 0.2723, 0.2230, 0.1612,
0.0923, 0.0321, 0.0058, 0.0001;
L23 {MEK-UNC*1000}: 0.2441, 0.2378, 0.2206, 0.1930, 0.1552, 0.1091,
0.0597, 0.0194, 0.0032, 0.0001;
!!!L23 {KETONE}: 0.0007, 0.0007, 0.0006, 0.0006, 0.0005, 0.0003,
0.0002, 0.0001, 0.0001, 0.0001;
L24 {MGLY_ABS}: 138.1836, 137.4113, 135.1638, 131.2655, 125.1102,
115.0934, 97.9860, 69.7462, 37.3807, 3.8423;
L25 {MGLY_ADJ*1000}: 7.5142, 7.4360, 7.2022, 6.8074, 6.2102, 5.3205,
4.0233, 2.3045, 0.8594, 0.0311;