

Universidade de São Paulo
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
Departamento de Ciências Atmosféricas

MODELAGEM DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO EM REGIÕES URBANAS -
APERFEIÇOAMENTO DO MÓDULO QUÍMICO NO MODELO CIT

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Samara Carbone

Orientadora: Profa. Dra. Adalgiza Fornaro

São Paulo, Junho de 2008.

Agradecimentos

Inicialmente gostaria de agradecer a minha família, desde meus pais até minha avó Chiquinha, pelo apoio emocional e financeiro muitas vezes concedido.

À minha orientadora Profa. Adalgiza Fornaro por acreditar em mim, até demais, pela sua franqueza, honestidade, enorme preocupação quanto a minha formação e ensinamentos de química da atmosfera.

Às Profas. Maria de Fatima Andrade pela enorme paciência e esclarecimentos quanto ao modelo fotoquímico CIT e Rita Yuri Ynoue pelas dicas com relação ao modelo também.

Devo muito aos pesquisadores Odon Sánchez-Ccoyollo, Cláudia Boian e Leila D. Martins pelas inúmeras sugestões e discussões durante este trabalho.

À Profa. Rosmeri Porfírio da Rocha pelas dicas de programação e modelagem que tanto me ajudaram.

Ao Prof. Willian Carter pelas dicas com relação ao mecanismo químico.

Aos colegas meteorologistas pelos esclarecimentos e coleguismo durante o período de disciplinas, principalmente antes das provas de Sinótica, Dinâmica e Radiação Atmosférica.

Aos amigos e colegas Val, Mari, Mano, Maurício, Samantha e Ivan pela amizade, companheirismo, chimarrões e “debates da ciência”.

Aos demais colegas meteorologistas e não-meteorologistas que sempre me deram apoio, sugestões, críticas, entre outros.

Aos colegas do grupo do LAPAt – Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos.

Ao Chico pela paciência, compreensão e amizade.

Colegas do CRUSP em especial à Fer por sempre tentar me fazer enxergar algo positivo em tudo.

Ao COSEAS pela moradia universitária.

Todas essas pessoas tornaram possível a realização deste Projeto de Mestrado.

Índice

Apresentação.....	1
1 – Introdução.....	3
1.1 – A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).....	3
1.2 – Formação do O ₃ Troposférico.....	4
1.2.1 – Compostos Orgânicos Voláteis (COV's).....	5
1.2.2 – Radicais Peróxi.....	8
1.2.3 – Estado foto-estacionário.....	9
2 – Objetivos.....	12
2.1 – Objetivos Específicos.....	12
3 – Modelo Fotoquímico.....	13
3.1 – Mecanismo Fotoquímico – SAPRC.....	15
3.1.1 – Representação de espécies no SAPRC.....	15
3.1.2 – Representação de espécies radicalares.....	17
3.1.3 – Representação de radicais peróxi.....	18
3.1.4 – Representação de reações químicas.....	18
3.2 – Componentes do SAPRC99.....	21
3.2.1 – Mecanismo Base.....	21
3.3.2 – Mecanismos de geração estimativa.....	24
3.3.3 – Mecanismos parametrizados.....	25
4 – Metodologia.....	27
4.1 – Estudo do estado foto-estacionário.....	27
4.2 – Preparo dos campos meteorológicos.....	29
4.3 – Preparo do inventário de emissões.....	30
4.4 – Modificações realizadas no SAPRC99 para aplicação na RMSP.....	33
5 – Resultados e discussões.....	36
5.1 – Estudo do estado foto-estacionário.....	36
5.2 – Formação de O ₃ na RMSP.....	45
5.2.1 – Caracterização do período de estudo.....	45
5.3 – Dados de Modelagem.....	55
5.3.1 – Estudo pontual – estações de monitoramento.....	57
5.3.2 – Estudo de distribuição espacial – dispersão de poluentes.....	67

5.3 – Exemplo de aplicação do mecanismo fotoquímico SAPRC99 no estudo de emissões de combustíveis.....	69
6 – Conclusões.....	78
7 – Sugestões para trabalhos futuros.....	80
8 – Referências bibliográficas.....	81
APÊNDICE A – UTILIZAÇÃO DO MECANISMO QUÍMICO SAPRC.....	87
A.1 – Detalhes operacionais.....	87
A.2 – Arquivo <i>Saprc99f32.mod</i>	88
APÊNDICE B – ACOPLAMENTO CIT- MM5.....	102
B.1 – Resultados.....	102

Lista de Abreviaturas

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

CIT – Caltech Institute of Technology

COV's – Compostos Orgânicos Voláteis

DCA – Departamento de Ciências Atmosféricas

DIAD – Estação Diadema

EFE – Estado Foto-estacionário

GNV – Gás natural veicular

GOES – Geostationary Satellite Server

GOR – Gases orgânicos reativos

HCMM – Hidrocarbonetos menos o metano

IAG – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas

IAG-AF – Estação do IAG instalada na Água Funda

IBIR – Estação Ibirapuera

MAUA – Estação Mauá

MOOC – Estação Móoca

NO_x – Óxidos de Nitrogênio

O₃ – Ozônio

OSAS – Estação Osaco

PINH – Estação Pinheiros

PQAr – Padrão de Qualidade do Ar

PQDP – Estação Parque Dom Pedro

RMSP – Região Metropolitana de São Paulo

SAPRC – Stadewide Air Pollution Research Center

SCSU – Estação São Caetano do Sul

SMPT – Estação São Miguel Paulista

VMN – Viés médio normalizado

Resumo

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) enfrenta sérios problemas relacionados à degradação da qualidade do ar devido às emissões de sua intensa frota veicular, apresentando constantes ultrapassagens dos Padrões de Qualidade do Ar de poluentes como o ozônio (PQAr ~80ppbv). O Ozônio é formado na atmosfera em condições complexas em presença de intensa radiação solar, altas temperaturas, baixa umidade relativa, ventos fracos e altas concentrações dos precursores, óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) e compostos orgânicos voláteis (COVs). Assim, o problema da poluição do ar em centros urbanos precisa ser tratado com metodologias mais modernas para que possam ser estabelecidos novos critérios para redução de seus precursores e o conhecimento das condições mais adequadas (relação entre os COVs e os NO_x , além da especiação destes COVs) para a redução do ozônio troposférico. Neste contexto, modelos fotoquímicos de qualidade do ar têm sido usados para auxiliar na tomada de decisões ambientais estratégicas. O módulo químico SAPRC – Statewide Air Pollution Research Center – é um mecanismo detalhado para simular reações entre COVs e NO_x , desenvolvido para ser aplicado para atmosferas urbanas e regionais dos Estados Unidos. Porém, devido características específicas do combustível (aproximadamente 30% da frota usa etanol), no Brasil a poluição urbana apresenta características próprias. Dessa forma, baseado em campanhas anteriores de amostragem de COVs, no presente estudo foram modificados o inventário de emissões e o módulo químico (SAPRC99) do modelo fotoquímico CIT a fim de melhorar a representação do ozônio quanto a sua formação e consumo na atmosfera da RMSP. Para isso, alguns COV's como xilenos, 1-butenos e trimetilbenzenos foram explicitados. As simulações para os dias 30 e 31 de outubro de 2006 mostraram aumentos de espécies como peroxiacetilnitrato e ozônio de aproximadamente 10% para o centro de formação de pluma sobre a RMSP.

Abstract

Metropolitan Region of São Paulo (RMSP) suffers severe problems related to air quality degradation due to its intense vehicular fleet presenting constant air quality standard overpasses for pollutants like ozone (QSAir ~80ppbv). Ozone is formed in the atmosphere under complex conditions in presence of strong solar radiation, high temperatures, low relative humidity, weak winds and high precursor concentrations, nitrogen oxides ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) and volatile organic compounds (VOC's). Therefore, the problem of air pollution in urban centers has to be treated using modern methodologies in order to establish new criteria for reduction of precursors and to know more adequate conditions (relation between VOC's and NO_x , as well as speciation of these VOC's) to reduce tropospheric ozone. In this context, air quality photochemical models have been used to support strategic environmental decisions. SAPRC chemical mechanism – Statewide Air Pollution Research Center – consists in a detailed mechanism to simulate reactions between VOC's and NO_x , it was developed to be applied in the United States urban atmospheres. However, due to specific fuel properties (about 30% of vehicular fleet uses ethanol), urban air pollution in Brazil presents its own characteristics. Hence, based on previous campaigns where VOC's had been sampled, in the current study emission inventory and chemical module (SAPRC99) were modified in order to improve ozone consumption and formation representation in the RMSP atmosphere. As a result, some VOC's like xylenes, 1-buten and trimethylbenzens were explicated. Simulations for October, 30 and 31 of the year 2006 had presented increases in formation of species like peroxyacetylnitrate and ozone about 10% in the centre of the RMSP plume.

Apresentação

Em grandes centros urbanos com intensa frota veicular têm-se observado altas concentrações de ozônio troposférico. Devido à complexidade associada ao conhecimento dos processos de formação e transporte desse poluente, desenvolveram-se modelos integrando aspectos meteorológicos e as reações químicas no sentido de descrever a variabilidade temporal e espacial desse ozônio. São Paulo é uma das maiores cidades do mundo e apresenta sérios problemas ambientais, entre eles o da poluição do ar. Nos últimos anos apesar da criação de programas de controle da emissão de poluentes atmosféricos, com frequência o ozônio tem ultrapassado os níveis do padrão horário de qualidade do ar, PQAR $160 \mu\text{g m}^{-3}$ (CETESB, 2007).

Com o objetivo de implementar de forma operacional na CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo), um modelo fotoquímico euleriano para descrever as condições de formação e transporte de poluentes, como o O_3 , na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), foi desenvolvido o Programa de Pesquisas em Políticas Públicas: Modelos de Qualidade do Ar Fotoquímicos - Implementação para simulação e avaliação das concentrações de ozônio troposférico em regiões urbanas, coordenado pela Profa. Dra. Maria de Fátima Andrade (FAPESP, 03/06414-0). Durante a realização deste extensivo e abrangente Projeto tornaram-se necessários estudos de modelagem, levando-se em consideração fatores tais como a entrada de dados até a calibração, análises e ajustes, nos seus módulos de meteorologia, inventário de emissão e reações químicas que sem dúvida permitirão um melhor entendimento do comportamento do ozônio na RMSP.

O problema de poluição causada por ozônio na troposfera é mundial e se manifesta de forma mais intensa nas grandes cidades e arredores, devido principalmente às emissões veiculares (CÓLON *et al.*, 2001). Modelos fotoquímicos eulerianos têm sido usados para estudar os processos de formação/consumo do ozônio e outros poluentes como instrumento capaz de auxiliar a tomada de decisões e formular estratégias políticas para a redução dos mesmos em grandes centros urbanos (JEFFRIE, 2006). Nestes modelos fotoquímicos são utilizados mecanismos químicos a fim de se resolver as reações entre as diferentes espécies presentes na atmosfera. Em virtude do grande número destes compostos, a sua representação não é possível de ser feita de forma explícita nos mecanismos químicos, sendo empregados os chamados agrupamentos das espécies. Entretanto, muitos desses

agrupamentos são feitos com base na emissão de compostos para a região onde os mecanismos foram criados, neste caso os Estados Unidos. Considerando que a frota veicular brasileira possui diferenças quanto ao uso de combustíveis (uso de etanol), é bastante razoável que os compostos majoritários emitidos sejam diferentes e, portanto devam ser agrupados de maneira mais apropriada. Desde a sua introdução neste departamento, o mecanismo químico SAPRC não sofrera qualquer estudo ou modificação, pretende-se, então, através de modificações na sua estrutura e de avaliações dos seus resultados aperfeiçoá-lo para a atmosfera de São Paulo.

Dessa forma, serão inicialmente apresentadas informações que auxiliem na caracterização da região de estudo e uma breve introdução dos aspectos relacionados à formação e consumo de O_3 em regiões urbanas como a RMSP. Em seguida serão caracterizados o modelo fotoquímico e o mecanismo químico utilizados neste trabalho. No entanto, maior detalhamento será conferido à descrição do mecanismo químico, o qual será complementado com informações disponíveis no apêndice. Antecedendo às discussões dos resultados fez-se uma sucinta descrição do estudo do estado foto-estacionário e construção dos campos meteorológicos diagnósticos e inventário de emissões para a região de estudo. Acredita-se que todas estas informações fornecerão subsídios suficientes para a interpretação dos resultados posteriormente apresentados.

1 – Introdução

1.1 – A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

A RMSP é uma das maiores regiões metropolitanas do mundo com aproximadamente 18 milhões de habitantes numa área urbanizada de 1747 km², além de uma frota veicular de 7,4 milhões de veículos (CETESB, 2007). Assim como a maioria das megacidades, a RMSP sofre com problemas sérios de degradação da qualidade do ar o que compromete a qualidade da vida humana (SALDIVA *et al.*, 1995). A frota veicular é bastante diversificada contendo veículos antigos e novos, movidos a gasolina (gasolina com 20 – 25% de álcool), etanol hidratado, GNV (gás natural veicular) e diesel. Porém com relação às emissões há maior complexidade ainda, pois estas vêm sofrendo modificações nos últimos anos com a alteração do perfil da frota (carros FLEX – usando gasolina, álcool ou a mistura de ambos e conversão pós-fabricação de veículos para uso de GNV), composições dos combustíveis, fatores de emissão menores para os veículos novos que entram em circulação, em função do avanço tecnológico que se torna bastante relevante (CETESB, 2005).

A região escolhida para estudo compreende além da RMSP, o Vale da Paraíba, Sorocaba e Campinas, no total a região possui dimensões de 300 x 150 km. Esta é a região de estudo do Projeto Políticas Públicas (FAPESP, 03/06414-0), Figura 1.1.



Figura 1.1. Área de estudo do Projeto Políticas Públicas, para a qual o modelo fotoquímico foi aplicado.

1.2 – Formação do O₃ Troposférico

O O₃ troposférico é um poluente secundário, pois não é emitido diretamente no cano de descarga dos veículos e sim formado na atmosfera em condições apropriadas: intensa radiação solar, altas temperaturas, baixa umidade relativa, ventos fracos e existência dos precursores - óxidos de nitrogênio (NO_x = NO + NO₂) e compostos orgânicos voláteis (COV's) (SEINFELD;PANDIS, 1998). Na RMSP, essas características atmosféricas, em geral ocorrem no verão e mais significativamente na entrada da primavera, quando tem ocorrido a maioria das ultrapassagens do valor do padrão de qualidade do ar para ozônio na RMSP (Fig. 1.2).

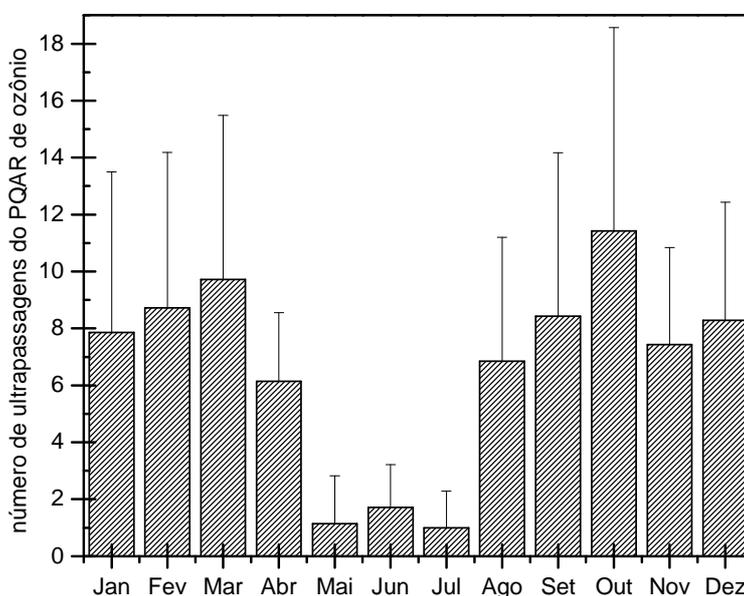


Figura 1.2. Média do número de ultrapassagens do valor padrão de qualidade do ar para O₃ (~82ppb ou 160 µg m⁻³) entre os anos de 1999 a 2005 em São Paulo, para todas as estações automáticas de monitoramento.

A formação do O₃ inicia-se pela emissão de NO_x, no interior de motores de combustão interna, onde sob elevada pressão e temperatura ocorre a formação do NO, reação (1), e seguida rapidamente pela oxidação do NO a NO₂, reação (2).



A presença do NO_x (NO+NO₂) é necessária para a formação do ozônio. Na atmosfera NO, NO₂ e O₃ estão inter-relacionados através das reações:



Onde M é chamado de terceiro corpo (predominantemente N₂), que apenas atenua a energia em excesso durante as reações. As reações (3) a (5) produzem um ciclo nulo, denominado estado foto-estacionário, onde ozônio é formado e destruído (SEINFELD;PANDIS, 1998).

1.2.1 – Compostos Orgânicos Voláteis (COV's)

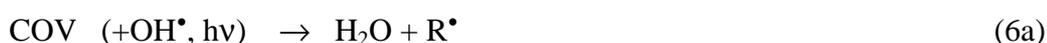
Compostos contendo carbono na atmosfera incluem o carbono inorgânico: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) – que em solução forma o ácido carbônico (H₂CO₃) em equilíbrio com os ânions carbonato (CO₃²⁻) e bicarbonato (HCO₃⁻). Porém, nenhum elemento na atmosfera é tão versátil quanto o carbono. Os 4 elétrons no orbital externo dos átomos de carbono podem formar ligações simples, duplas ou triplas com muitos outros elementos: hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre, halogênios e muitos outros. Ligações carbono-carbono também são muito comuns, levando a formação de cadeias ramificadas e moléculas fechadas em forma de anel. Milhares de compostos orgânicos são conhecidos, muitos são voláteis e alguns podem ter papel importante na química da atmosfera, como hidrocarbonetos de fórmula molecular geral C_nH_m e, hidrocarbonetos substituídos contendo oxigênio, nitrogênio, halogênios ou enxofre (JACOBSON, 2002).

Devido grande número de espécies orgânicas presentes na atmosfera, é conveniente agrupá-las em classes de compostos, chamada função orgânica, baseadas em sua estrutura molecular, com cada classe comportando-se de forma similar na atmosfera.

Os COV's são todos os compostos orgânicos com ponto de ebulição relativamente baixo (50 – 260 °C), portanto, evaporam facilmente dos materiais que os contém (Jacobson, 2002). Alguns autores classificam os COV's como compostos que possuem pressão de vapor maior que 2 x 10⁻² torr (HANSEN *et al.*, 1991). Considerando os COVs presentes na atmosfera, é interessante definir alguns termos comumente encontrados, como

os hidrocarbonetos menos o metano (HCMM ou NMHCs, sigla em inglês), quando se exclui o metano, que é o menos reativo da lista dos hidrocarbonetos. Esta definição também é importante devido o metano (CH₄) ser o COV mais abundante na atmosfera. Quando átomos de oxigênio são incorporados às moléculas orgânicas, as espécies resultantes são chamadas de compostos orgânicos oxigenados como aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos. Os HCMM e os compostos orgânicos oxigenados são denominados de gases orgânicos reativos (GOR ou ROGs, em inglês). Finalmente, os aldeídos e cetonas são denominados de carbonilas (JACOBSON, 2002).

Estes compostos são largamente emitidos pela vegetação, emissão esta conhecida como biogênica. São tipos de COV's biogênicos isoprenos, terpenos, pirenos, entre outros. Entretanto, em ambientes urbanos, como é o caso da RMSP os COV's mais emitidos são os de origem antrópica. Estes são emitidos tanto pela evaporação como através do produto da queima incompleta dos combustíveis. Estes compostos desempenham papel importante, alterando o equilíbrio das reações (3) a (5), contribuindo para a formação de NO₂ e conseqüentemente O₃, conforme mostram as reações (6) a (8). As reações dos COV's com radical OH•, ou a partir da fotólise de algumas dessas espécies (p.e., formaldeído), levam a formação de radicais hidroperoxila (HO₂•) e peroxi orgânicos (RO₂•), que reagem com NO:



Uma representação para o ciclo completo destas reações, considerando oxidação total dos COV's em condições de atmosfera rica em NO_x seria:



Sendo R desde o radical metila (CH₃) até estruturas orgânicas maiores. Com o radical alcoxi (RO•) produzindo mais radical HO₂• ou RO₂• ou ambos, e como conseqüência favorecendo a produção de ozônio.

As reações de (3) a (8) estão representadas esquematicamente na Figura 1.3.

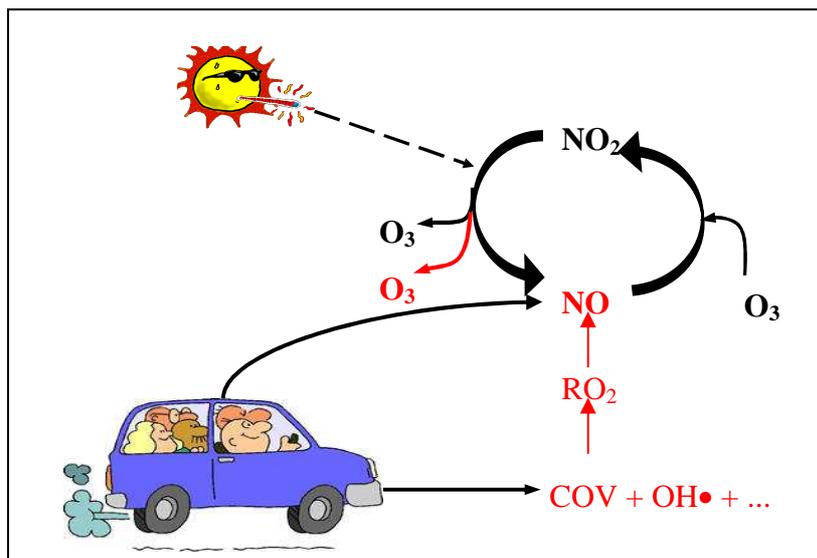


Figura 1.3. Processo de formação e consumo de O_3 troposférico quando o estado fotoestacionário (em preto) é perturbado pela presença de COV's na atmosfera (em vermelho).

A formação de O_3 é um processo complexo e não linear dependente dos parâmetros meteorológicos e da concentração de COV's e NO_x na atmosfera. Vários estudos têm mostrado a importância da relação de concentração entre COV's e NO_x . Por exemplo, uma razão COV/ NO_x muito alta indica deficiência de NO_x para produção de O_3 , enquanto que, razões de COV/ NO_x entre 5 e 8 possibilitam que o ciclo representado na Figura 3.3 seja intensificado, produzindo mais O_3 . Assim, a razão COV/ NO_x tem sido considerada importante no desenvolvimento de estratégias de controle de O_3 , através da construção de isopletas (EKMA, EPA-450/4-89-012,1989).

Outro aspecto importante é que diferentes compostos orgânicos voláteis apresentam velocidades de reação diferenciadas em função das diferentes estruturas destes compostos. Por exemplo, formaldeído e acetaldeído apresentam maior potencial de formação de ozônio do que os alcanos (n-butano, etano). Para a RMSPP avaliou-se que entre os COV's importantes em termos de formação de O_3 destacaram-se *m+p*-xileno, 1-buteno, tolueno, *o*-xileno e 1,2,4-trimetilbenzeno (MARTINS, 2007).

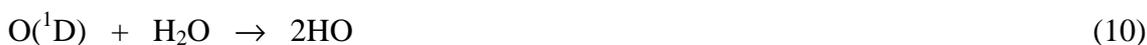
Atenção especial tem sido dada aos COV's provenientes da combustão do etanol, já que o seu uso tem aumentado nesta última década no Brasil devido a políticas de incentivo do uso de combustíveis alternativos ao petróleo. Quando comparado a outros combustíveis,

o etanol produz menos CO, porém mais aldeídos tais como formaldeído e acetaldeído (SÁNCHEZ-CCOYOLLO *et al.*, 2006).

1.2.2 – Radicais Peróxi

Por definição, radical é uma espécie com um elétron desemparelhado na camada de valência e, por esse motivo é energeticamente instável e, portanto, muito reativo (HALLIWELL; GUTTERIDGE, 1999).

Os radicais peróxi abrangem o radical HO₂ (hidroperoxila) e os radicais peróxi-orgânicos referenciados como RO₂. São exemplos de RO₂: CH₃O₂ e CH₃COO₂. Estes radicais têm sido muito estudados, pois são considerados elos entre a formação do radical hidroxila (OH•) e o O₃ (DEMERJIAN *et al.*, 1978). O radical OH• é um poderoso oxidante atmosférico chamado muitas vezes de “limpante atmosférico” (JACOBSON, 2002), frente a sua elevada reatividade. A formação de radicais RO₂ está exemplificada nas reações (6a) e (6b), enquanto que a formação do radical HO₂ está exemplificada nas reações (9) a (12).



Considerando a abundância de M (N₂ ou O₂) em relação ao vapor d’água, a reação (10) corresponde a 10% do que ocorre com o O({}^1D), mas é suficiente para disponibilizar OH• para importantes processos oxidativos na atmosfera (SEINFELD; PANDIS, 1998).

Na presença de NO os radicais HO₂• reagem formando NO₂, reação (13), o qual por sua vez dissocia-se (na presença de radiação solar) formando O₃, conforme mostram as reações (4) e (5).



A importância dos radicais RO₂ vai além da formação de O₃, pois desempenham importante papel na geração de compostos orgânicos nitrogenados, como os peroxiacilnitratos, conhecidos como PAN (RC(O)O₂NO₂) e nitratos de acila (RONO₂), considerados reservatórios de nitrogênio ativo que podem ser transportados para outras

regiões da atmosfera (CANTRELL *et al.*, 1992). Os compostos orgânicos nitrogenados podem ser formados na atmosfera a partir das reações (14) e (15).



Outra importância dos radicais RO_2 está associada à formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidroperóxidos orgânicos (RO_2H), conferindo assim maior caráter oxidante à atmosfera (CANTRELL *et al.*, 1992).



1.2.3 – Estado foto-estacionário

Considerando as reações (3) a (5) como dominantes no processo de formação e consumo de O_3 troposférico com presença de NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) e radiação solar intensa Leighton (1961) propôs como descrição da velocidade de formação de ozônio a equação (17):

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] - k_5 [\text{NO}][\text{O}_3] \quad (17)$$

Onde $[\text{O}_3]$, $[\text{NO}]$ e $[\text{NO}_2]$ indicam as concentrações dos gases O_3 , NO e NO_2 , respectivamente, J_{NO_2} é a constante de foto-dissociação do NO_2 na reação (3) e k_5 a constante de velocidade cinética da reação (5). Assumindo que O_3 é formado e consumido rapidamente e, portanto, o estado estacionário pode ser considerado verdadeiro, bem como a equação (18).

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 0 \quad (18)$$

Dessa forma, a equação (17) resulta na (19), que será chamada de equação do Estado Foto-estacionário (EFE):

$$\frac{J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]}{k_5 [\text{NO}][\text{O}_3]} = 1 \quad (19)$$

Inúmeros estudos testaram a hipótese do EFE através de medidas ambientais. Calvert (1976), com o objetivo de investigar o smog fotoquímico, bem como o processo de

formação e consumo de O_3 , utilizou medidas de avião de NO_x e O_3 , testando o EFE através da equação (20) que é apenas um rearranjo da equação (19):

$$\frac{[O_3][NO]}{[NO_2]} \cong \frac{J_{NO_2}}{k_5} \quad (20)$$

Neste estudo, desvios elevados da equação (20) foram encontrados, principalmente pela manhã. O autor atribuiu os desvios a forte heterogeneidade das massas de ar no período da manhã. Kelly *et al* (1980), propôs que o desvio da equação (19) poderia ser devido à presença de outras espécies que competiriam com o O_3 pelo NO. Sendo que as espécies propostas foram RO_2^* e HO_2^* .

Calvert e Stockwell (1983) investigaram as maiores fontes do desvio EFE considerando outras reações em diferentes condições atmosféricas e verificaram que a aplicabilidade do EFE depende fortemente da razão RH/ NO_x , onde RH são hidrocarbonetos. Foi observado que impurezas, como compostos orgânicos reativos (entre eles os aldeídos), podem ser bastante significativas no processo de consumo de O_3 . Com relação ao EFE, verificou-se que este se aplica bem para atmosferas altamente poluídas com baixa razão RH/ NO_x .

Considerando, portanto, o desvio do EFE e assumindo a possibilidade das espécies RO_2 e HO_2 participarem do processo de oxidação do O_3 , as reações (3), (4), (5), (7) e (13) foram rearranjadas e obteve-se a equação (21).

$$[PO_2] = (\phi - 1)[O_3] \frac{k_5}{k_7} \quad (21)$$

Onde $[PO_2] = [HO_2] + [RO_2]$ e ϕ representa o desvio do EFE da equação (19). A obtenção da equação (21) foi possível considerando $k_7 \cong k_{13}$, constantes cinéticas das reações (7) e (13) respectivamente, pois estes valores são de magnitude similar e tal simplificação pode ser feita (DEMORE *et al.*, 1994). Dessa forma, a equação (21) permite estimar a concentração dos radicais peróxi na atmosfera.

Diversos trabalhos têm usado a equação (21) para estimar a concentração dos radicais peróxi. Bons resultados foram obtidos a partir da comparação de medidas ambientais e estimativas de $[PO_2]$, para um dia de céu claro (dia sem interferência de nuvens) para uma campanha realizada em uma região rural florestada nos Estados Unidos (CANTRELL *et al.*, 1992). Porém, quando a análise foi expandida para os demais dias da

campanha, os resultados não se mostraram tão bons (CANTRELL *et al.*, 1993). A presença de nebulosidade foi apontada como principal motivo para a grande diferença entre os valores medidos e estimados de [PO₂]. Para estes estudos, os valores máximos da concentração de [PO₂] foram aproximadamente de 250 ppt, em torno das 12h local. Ainda neste mesmo estudo, os autores avaliando medidas de formaldeído e isopreno para dois dias, um sem nebulosidade e boa correlação entre [PO₂] medido e estimado e outro com pequena nebulosidade e baixo valor de correlação, observaram que para o primeiro dia as concentrações de formaldeído e isopreno estiveram muito mais elevadas que no segundo dia. Também a umidade relativa do primeiro dia foi mais elevada que no segundo. Por esse motivo, sugeriram que as reações (10), (6a), (6b) e (12) em condições de elevada umidade relativa poderiam ter maior importância, favorecendo assim a formação de radicais [PO₂], que por sua vez favorecem a ocorrência das reações (7) e (13), dando maior suporte para a aplicabilidade da equação (21).

A equação (21) também foi aplicada para regiões urbanizadas como Sakai no Japão (MATSUMOTO *et al.*, 2006) e Buenos Aires na Argentina (REICH *et al.*, 2005). Enquanto que em Sakai os valores máximos de [PO₂] encontrados foram de, aproximadamente, 170 ppt, em Buenos Aires estes chegam a 46 ppb, indicando atmosferas pouco e muito oxidantes, respectivamente.

As incertezas associadas ao coeficiente foto-estacionário (ϕ), obtido a partir da EFE, podem ser obtidas pela equação (22) (CARPENTER *et al.*, 1998):

$$\sigma_{\phi} = \sqrt{\sum \sigma_i^2} \quad (22)$$

Onde i representa cada termo da EFE.

2 – Objetivos

O presente projeto de mestrado tem por objetivo aperfeiçoar o módulo químico (mecanismo cinético: SAPRC-99) do modelo CIT, atualizando dados cinéticos e estequiométricos das reações envolvidas na formação do ozônio. Também serão atualizadas as constantes de velocidade a partir de dados mais recentes de resultados experimentais obtidos da literatura. Finalmente, a aplicação da nova configuração do módulo químico será comparada e validada tanto por dados da rede de monitoramento da Cetesb, quanto por dados de radiossondagem da concentração de ozônio (via balões atmosféricos).

2.1 – Objetivos Específicos

- ✓ efetuar extensiva revisão bibliográfica da literatura especializada,
- ✓ pesquisar na literatura especializada dados sobre composição majoritária dos compostos orgânicos voláteis (COVs), considerando que o combustível brasileiro é único do mundo com ~30% da frota usando álcool (gasolina contendo 20 – 25% de álcool anidro e veículos usando álcool hidratado),
- ✓ avaliar o desvio do estado foto-estacionário para a atmosfera de São Paulo,
- ✓ propor modificações no módulo químico do modelo CIT, com simulações envolvendo a retirada e inserção de reações importantes, a partir de dados da composição majoritária dos COVs,
- ✓ atualizar dados das constantes cinéticas das reações envolvidas na formação do ozônio, considerando as espécies majoritárias,
- ✓ aplicar o módulo químico atualizado testando-o para períodos de interesse de estudo do projeto Políticas Públicas – campanha da primavera – 30 de outubro a 01 de novembro de 2006.

3 – Modelo Fotoquímico

É necessário que a descrição do comportamento de poluentes atmosféricos possa ser realizada com a utilização de modelos que incluam o maior número de variáveis possíveis. Aqui se incluem os parâmetros meteorológicos e de fonte, no caso das fontes serem fixas ou móveis. O problema da poluição devido ozônio necessita ser tratado com metodologias mais modernas para que possam ser estabelecidos novos critérios para redução de seus precursores e o conhecimento das condições mais adequadas (relação entre os COVs e os NOx) para a redução do ozônio troposférico. Em áreas complexas do ponto de vista de fontes emissoras e condições meteorológicas, deve-se considerar a utilização de modelos de qualidade do ar, que incluem o tratamento dos processos químicos atmosféricos. Esses modelos, no caso da previsão do ozônio, são conhecidos como modelos de qualidade do ar fotoquímicos. Os modelos são utilizados, também, para testar as reduções necessárias para que sejam atendidos os padrões de qualidade do ar, além de serem indicados para a compreensão dos processos atmosféricos de formação de oxidantes fotoquímicos em uma região de interesse.

O modelo de qualidade do ar *CIT – California Institute of Technology* – é um modelo euleriano – modelo no qual o sistema de coordenadas espaciais é fixo – que descreve a distribuição espacial e temporal de poluentes inertes e ativos quimicamente na atmosfera (MCRAE *et al.*, 1992). Este modelo permite o estudo do transporte e a formação de poluentes fotoquímicos na camada limite planetária através da aplicação da equação de difusão atmosférica, Equação (23).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \vec{V} \cdot (\vec{u} \cdot \vec{c}_i) = \vec{V} \cdot (K \cdot \vec{V} \cdot \vec{c}_i) + R_i(\vec{c}_1, \vec{c}_2, \dots, \vec{c}_n) + Q_i \quad (23)$$

Onde c_i é a concentração das espécies i , u é o campo de vento, R_i representa a taxa de produção ou consumo da espécie i por reações químicas, Q_i é a taxa de produção da espécie i devido a emissões e K representa a parametrização da mistura turbulenta.

O campo de velocidade $u(x,t)$ normalmente não está disponível como função contínua do espaço e tempo. A representação para u é como uma soma de um u determinístico e uma componente aleatória u' , $u = u + u'$.

A região de estudo é dividida em células de uma grade com dimensões horizontais e verticais (x , y) e dimensão vertical (z). As células possuem uma dimensão horizontal em

geral de 5x5 km e altura variável de acordo com a altura da camada de mistura considerada, distribuída em 5 níveis.

O modelo fotoquímico CIT é estruturado basicamente em três módulos: meteorologia, emissões e módulo químico (Fig. 3.1). O módulo meteorológico é onde são inseridos os campos meteorológicos de temperatura, umidade, ventos, nebulosidade e radiação, obtidos das estações de monitoramento ou a partir de campos meteorológicos obtidos de modelos. O módulo de emissões contempla informações quanto à emissão de espécies químicas, seja de fontes fixas, como indústrias, e fontes móveis, basicamente veiculares (MARTINS, 2007). E finalmente o módulo químico é o módulo onde as reações químicas entre as espécies envolvidas são processadas (CARTER, 2000).

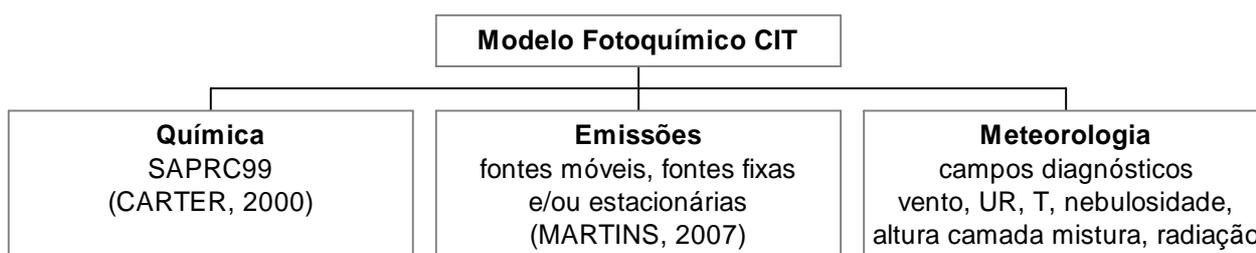


Figura. 3.1. Representação esquemática do modelo fotoquímico CIT dividido em três módulos: químico, emissões e meteorologia.

A utilização de modelos fotoquímicos como objeto de estudo da qualidade do ar em regiões urbanas do Brasil é recente. Andrade, Miguel e Seinfeld (1996) foram os pioneiros deste tipo de estudo para a RMSP. Sánchez-Ccoyollo e Andrade (2002) investigaram a influência das condições meteorológicas na formação de poluentes na RMSP, apontando para a importância de uma boa representação dos campos meteorológicos. Yonoue (2004) utilizou este modelo acoplado com um módulo de aerossóis para estudar a formação e o crescimento do aerossol inorgânico secundário na atmosfera da RMSP. Andrade *et al.*, (2004) e Vivando e Andrade (2006) utilizando o modelo CIT apontaram para importantes erros no inventário de emissões fornecido anualmente pela CETESB. Martins (2007) discutiu a sensibilidade do O₃ frente às emissões veiculares na RMSP. Todos estes

trabalhos contribuíram para o desenvolvimento e a aplicação do modelo fotoquímico CIT para a região metropolitana de São Paulo.

É importante salientar que o modelo CIT não considera processos de remoção úmida, portanto não pode ser utilizado em situações de precipitação e considera que as espécies traço não modificam as características físicas da atmosfera, tais como temperatura e transmitância.

3.1 - Mecanismo Fotoquímico – SAPRC

O mecanismo químico SAPRC – Statewide Air Pollution Research Center – é um mecanismo detalhado para simular reações de COV's e NO_x em atmosferas urbanas e regionais. Este módulo químico adotado pelo modelo fotoquímico CIT e recentemente incorporado ao Community Mutli-Scale Air Quality – CMAQ (BYUN; CHING, 1999) é baseado principalmente na versão condensada do mecanismo químico LCC – Lurmann, Carter e Coyner – (LURMANN *et al.*, 1987), o qual desde então sofreu inúmeras atualizações. A versão utilizada mais recentemente é o mecanismo químico SAPRC99 (CARTER, 2000) que contém 224 reações agrupadas e 90 espécies químicas. Entretanto, há versões do SAPRC99 com 246 reações químicas e até 100 espécies químicas (HAKAMI *et al.*, 2004).

3.1.1 – Representação de Espécies no SAPRC

Devido ao grande número de COVs na atmosfera, faz-se necessário algumas aproximações a fim de poupar tempo e custo computacional sem, contudo, perder qualidade na representação das espécies químicas. Para isso, o SAPRC99 faz uso de um método chamado agrupamento de espécies, onde ao invés de representar todas as espécies de forma individual, denominada explícita, ele agrupa algumas espécies que possuam características similares através de dois métodos: aproximação de agrupamento por molécula ou aproximação de agrupamento variável por parâmetro (CARTER, 2000).

No primeiro tipo de agrupamento, as espécies são agrupadas numa base molécula a molécula. Normalmente nesta aproximação agrupam-se moléculas de mesmas funções químicas, como por exemplo, os aldeídos. Se por exemplo, em uma determinada situação não é importante explicitar os processos envolvendo propionaldeído e butiraldeído, através

desta aproximação, é possível agrupar todos os aldeídos em um mesmo grupo de espécies, chamado RCHO, aldeídos superiores. Este tipo de agrupamento é o mais simples que existe, no entanto, também é o que envolve maior incerteza. Ele é apropriado para espécies que reagem de forma parecida ou em situações onde suas emissões são pouco importantes.

O segundo tipo de agrupamento é considerado o método mais adequado, pois, consiste em agrupar espécies com base na sua reatividade com o radical OH•. Portanto, a constante cinética k_{OH} é utilizada como parâmetro de agrupamento. Dessa forma, as espécies com baixa velocidade de reação, portanto espécies que persistem por mais tempo na atmosfera são agrupadas com espécies de comportamento similar, e o mesmo acontece para espécies com alta velocidade de reação.

Esses dois tipos de agrupamentos reduzem de forma significativa o número de espécies tratadas no SAPRC99. Dentro do mecanismo químico, as espécies ainda são classificadas em tipos conforme as suas características individuais, Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Tipos, códigos de referência no SAPRC99 e descrição das espécies químicas.

Tipo	Código de Referência no SAPRC99	Descrição
Constante	(1)	Espécie com concentração constante na atmosfera.
Pouco reativas (<i>build-up only</i>)	(2)	Espécies de baixa reatividade ou produtos desconhecidos representados como não reativos.
Inerte (<i>dummy</i>)	(3)	Espécie não reativa.
Ativa	(4)	Espécies reativas.
Radicais em estado estacionário	(5)	Espécies radicalares para as quais se aplica a aproximação de estado estacionário.
Não especificado	(6)	Espécies não especificadas ou não identificadas.

3.1.2 – Representação de espécies radicalares

Entre as espécies apresentadas na Tabela 3.1 estão espécies radicalares. Atenção especial será dada a elas, pois, a sua difícil representação requer inúmeras aproximações. De forma geral, estas espécies são representadas dentro do mecanismo químico como explícitas, agrupadas ou através de operadores químicos. Quando elas são representadas de forma explícita são consideradas do tipo ativas (tipo 4) ou em estado estacionário (tipo 5). Este tipo de classificação leva à primeira aproximação utilizada pelo SAPRC99 a fim de simplificar a sua compilação. O mecanismo considera que somente a concentração de *espécies ativas* deve ser transportada a todo o momento em simulações de modelo com múltiplas células. Espécies em *estado estacionário* têm suas concentrações calculadas a cada passo de tempo assumindo que a taxa de formação instantânea é igual à taxa de consumo e sua concentração não precisa ser transportada de uma célula para outra, o que implica em redução de tempo e espaço computacional.

Alguns radicais podem ser representados em grupos com características semelhantes tais como número de carbonos na molécula ou produtos de mesma origem. Um exemplo desse último é o grupo *BZCO-O2*, que é formado por radicais de aldeídos aromáticos. Será discutido mais sobre agrupamentos de espécies não radicalares ainda neste capítulo.

Uma outra forma de representar os radicais é utilizando operadores. Os operadores são tratados como espécies ativas não contendo carbono dentro do SAPRC. Este tipo de representação é utilizado para os radicais peróxi, pois, estas espécies são comuns nas reações químicas atmosféricas.

3.1.3 – Representação de radicais peróxi

A grande variedade de radicais peróxi na atmosfera, a freqüente reação destas espécies com elas mesmas e o fato de serem produtos da maioria das reações químicas atmosféricas torna a sua representação em mecanismos químicos bastante difíceis. Seriam necessárias muitas espécies e reações químicas para a sua representação. Para resolver este problema são empregadas duas aproximações.

Primeiramente, a fim de reduzir o número de reações químicas negligencia-se a reação de peróxi radicais RO_2 com NO_2 na atmosfera (CARTER, 1986b). Esta aproximação é possível, pois, os peróxi nitratos que se formam, rapidamente sofrem

decomposição térmica, voltando a formar o radical RO₂ e NO₂, portanto não há perdas neste processo (ATKINSON; LLOYD, 1984). Carter *et al.* (1986) mostrou que a incerteza associada a esta aproximação é muito pequena para reações acima de 270K. Vale lembrar que esta aproximação não se aplica aos radicais inorgânicos OH• e HO₂•, que estão representados explicitamente no mecanismo químico.

A segunda aproximação, também para reduzir o número de reações químicas, consiste em não representar de forma explícita as reações de radicais peróxi na atmosfera, e isto é feito através da representação por conjunto de produtos finais e dos operadores RO₂-R, R₂O₂ e RO₂-N. A representação por conjunto de produtos finais consiste em não representar os produtos intermediários em reações de peróxi radicais, quando estes reagem completamente na presença de NO_x e radiação solar. Os operadores funcionam como contadores para o mecanismo informando quanto de radical HO₂ ou nitrato orgânico foi formado ou consumido em cada reação que envolve radicais peróxi.

3.1.4 – Representação das Reações Químicas

Uma reação química ocorre quando uma ou mais espécies químicas rompem suas ligações, seguido de rearranjos, formando outra(s) espécie(s). Uma forma de representar uma reação química é através da Equação 24.



Onde A e B são reagentes, C e D são produtos formados e “a”, “b”, “c” e “d” representam os coeficientes estequiométricos desta reação. A velocidade com que esta reação ocorre na atmosfera, também chamada de *taxa de reação* pode ser obtida através da Equação 25.

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n \quad (25)$$

Onde *k* é a constante de velocidade, [A] e [B] são as concentrações das espécies A e B e os expoentes m e n representam as ordens parciais da reação. De acordo com a soma dos expoentes a reação pode ser classificada como de primeira, segunda ou terceira ordem. No caso de reações onde não há dependência com a concentração das espécies envolvidas, esta é dita de ordem zero, é o caso de algumas reações fotoquímicas.

As reações podem ser classificadas quanto a sua molecularidade, ou seja, pelo número de moléculas reagentes descritas pela estequiometria. Reações envolvendo uma única molécula reagente são ditas unimoleculares e quando envolvendo duas moléculas

reagentes são ditas bimoleculares. É importante notar que nem sempre a ordem da reação e a molecularidade da mesma coincidem (JACOB, 1999).

O valor de k é um fator determinante no cálculo da velocidade que uma reação leva para ocorrer e com base no tipo de k envolvido, o SAPRC classifica as reações em dez tipos:

- ✓ Reação tipo “0” (*SameK*) – reação química onde o k utilizado é o mesmo que o calculado em outra reação anterior. Este tipo de k pode ser obtido por qualquer um dos métodos citados abaixo.
- ✓ Reação tipo “1” (*Caseof*) – reação química onde o k utilizado é proveniente dos dados de referência que o SAPRC99 possui. Neste caso ele não é recalculado, apenas consultado pelo mecanismo, caso necessário.
- ✓ Reação tipo “3” (*Const*) – reação química onde o valor de k é constante, invariável durante todo o tempo. Este tipo de reação ocorre quando a ordem de reação de uma determinada espécie é zero.
- ✓ Reação tipo “4” (*Default*) – reação química onde o valor de k é calculado pela Equação de Arrhenius (26):

$$k = A \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^B \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (26)$$

Onde R é a constante dos gases ($0,0019872 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura em K , E_a é a energia de ativação (energia mínima necessária para que os choques entre as moléculas provoquem rupturas das ligações e, portanto as reações ocorram, em kcal mol^{-1}), A é o fator de frequência (está associado às colisões entre as moléculas, em $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e B é um fator de correção da temperatura. Esse tipo de correção na equação é bastante comum quando a dependência com a temperatura se torna significativo, especialmente quando a energia de ativação for nula. Os valores de E_a , A e B são fornecidos com o arquivo de entrada do SAPRC99 chamado *Saprc99f.rxn*, bem como o valor de T que entra no modelo do SAPRC99 como valor de referência 300K. No entanto, esse valor de T é atualizado a cada passo tempo com os dados de T inseridos no CIT.

- ✓ Reação tipo “5” (*Falloff*) – reação química de decaimento onde o valor de k é calculado através das Equações (27a) e (27b).

$$k = \frac{k_0 \times M}{\left(1 + \frac{k_0 \times M}{k_\infty}\right)} \times f^g \quad (27a)$$

$$g = \frac{1}{\left\{1 + \log_{10} \left[\frac{\left(\frac{k_0 \times M}{k_\infty}\right)^2}{n} \right]\right\}} \quad (27b)$$

Neste caso além dos valores de E_{a0} , A_0 e B_0 , $E_{a\infty}$, A_∞ e B_∞ , também devem ser fornecidos no arquivo de entrada os valores de f e n . M é a concentração de moléculas de ar em moléculas cm^{-3} , calculado para 1 atm de pressão.

- ✓ Reação tipo “6” (*LTemp*) – reação química onde o valor de k é extrapolado linearmente a partir da T de referência.
- ✓ Reação tipo “7” (*PF*) – reação do tipo fotoquímica, ou seja, que necessita de radiação solar para ocorrer. Neste tipo de reação a constante de fotodissociação é obtida através da Equação 20. É necessário que seja fornecido um arquivo para cada espécie química que sofre fotólise, contendo valores de comprimento de onda em μm e correspondente seção de choque e rendimento quântico. O SAPRC99 considera 25 espécies fotoquímicas.
- ✓ Reação tipo “8” (*Coef*) – reação química onde o valor de k costuma ser uma somatória de outras constantes sem, no entanto, levar em consideração variações com temperatura ou pressão.
- ✓ Reação tipo “9” ($K1+K2[M]$) – reação química onde o valor de k é dependente da pressão atmosférica, Equação 28 (KIRCHER; SANDER, 1984).

$$k_1 = A_1 \times e^{\frac{-E_{a1}}{RT}} + A_2 \times e^{\frac{-E_{a2}}{RT}} \times [M] \quad (28)$$

Onde $[M]$ representa a concentração de moléculas de ar por cm^3 , este valor é calculado para T de referência de 300 K e pressão atmosférica de 1 atm. Os valores de A_1 , E_{a1} , A_2 e E_{a2} são fornecidos no arquivo de entrada *Saprc99f.rxn*.

- ✓ Reação tipo “10” ($K0+K3M/(1+K3M/K2)$) – reação química onde o valor de k é dependente da T e pressão atmosférica, Equação 29.

$$k = \frac{k_0 \times e^{\frac{-E_{a0}}{RT}} + k_3 \times e^{\frac{-E_{a3}}{RT}} \times [M]}{1 + \frac{k_3 \times e^{\frac{-E_{a3}}{RT}} \times [M]}{k_2 \times e^{\frac{-E_{a2}}{RT}}}} \quad (29)$$

Onde [M] representa a concentração de moléculas de ar por cm³, este valor é calculado para T de referência de 300 K e pressão atmosférica de 1 atm. Os valores de A₀, E_{a0}, A₂ e E_{a2}, A₃ e E_{a3} são fornecidos no arquivo de entrada *Saprc99f.rxn*.

O atual mecanismo químico utiliza somente as reações dos tipos “0”, “4”, “5” e “7”. Os demais tipos não são utilizados. No caso de reações do tipo “9”, estas quando a pressão atmosférica é aproximada para 1 atm acabam se tornando reações do tipo “4”. Somente as reações dos tipos “4” e “5” possuem seus valores de k calculados a cada passo de tempo pela atualização dos valores de T, as demais utilizam T = 300K.

3.2 – Componentes do SAPRC99

Os principais componentes do SAPRC99 são: mecanismo base, mecanismo de geração e estimativa e o mecanismo de parametrização. Estes mecanismos permitem que espécies e agrupamentos de espécies químicas sejam usados em reações químicas atmosféricas.

3.2.1 – Mecanismo Base

É onde estão contidas as principais espécies utilizadas em modelos fotoquímicos de qualidade do ar. Possui 68 espécies, três operadores e 20 agrupamentos de espécies, conforme mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Espécies químicas contidas no mecanismo base do SAPRC99.

Símbolo	Nome	Peso Molecular (g/mol)	Tipo de espécie
O ₂	Oxigênio	32,00	(1)
M	ar atmosférico (N ₂ + O ₂ + Argônio)	28,85	(1)
H ₂ O	Água	18,02	(1)
hν	Luz (radiação)	-	(1)
CO ₂	Dióxido de carbono	44,01	(2)
XC	Carbono perdido	-	(2)
XN	Nitrogênio perdido	-	(2)
SULF	Sulfatos (SO ₃ ou H ₂ SO ₄)	98,08	(2)
HCOOH	Ácido fórmico	46,00	(2)
CCO-OOH	Ácido peróxiacético	76,06	(2)
CCO-OH	Ácido acético	60,05	(2)
RCO-OOH	Ácidos peroxi-orgânicos superiores	-	(2)
RCO-OH	Ácidos orgânicos superiores	-	(2)
INERT	Espécies inertes		(2)
O ₃	Ozônio	48,00	(4)
NO	Óxido de nitrogênio	30,01	(4)
NO ₂	Dióxido de nitrogênio	46,01	(4)
NO ₃	Radical nitrato	62,01	(4)
N ₂ O ₅	Pentóxido de nitrogênio	108,02	(4)
HNO ₃	Ácido nítrico	63,02	(4)
HONO	Ácido nitroso	47,02	(4)
HNO ₄	Ácido peroxinítrico	79,02	(4)
HO ₂ .	Radical hidroperoxila	33,01	(4)
H ₂	Hidrogênio	2,02	(4)
C-O ₂ .	Radicais peroximetila	47,04	(4)
RO ₂ -R.	Operador de radicais peróxi para representar conversão de NO a NO ₂ com formação de HO ₂	-	(4)
R ₂ O ₂ .	Operador de radicais peróxi para representar conversão de NO a NO ₂ sem formação de HO ₂ .	-	(4)
RO ₂ -N.	Operador de radicais peróxi para representar consumo de NO com formação de nitrato	-	(4)

	orgânico.		
CCO-O ₂ .	Radicais peróxi-acetila	75,05	(4)
RCO-O ₂ .	Radicais peróxi propionila e peróxi acilas superiores	-	(4)
BZCO-O ₂ .	Radicais peróxi acilas formados a partir dos Aldeídos Aromáticos	-	(4)
MA-RCO ₃ .	Radicais peróxi acilas formados a partir de metacroleína e outras acroleínas	-	(4)
CO	Monóxido de carbono	28,01	(4)
HO ₂ H	Peróxido de hidrogênio	34,02	(4)
HCHO	Formaldeído	30,03	(4)
CCHO	Acetaldeído	44,05	(4)
RCHO	Aldeídos superiores	58,08	(4)
ACET	Acetona	58,08	(4)
MEK	Produtos de cetonas e espécies não-aldeídicas oxigenadas com $k_{OH} < 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	72,11	(4)
RNO ₃	Nitratos orgânicos agrupados	133,15	(4)
SO ₂	Dióxido de enxofre	64,07	(4)
MEOH	Metanol	32,04	(4)
COOH	Hidroperóxido de metila	46,03	(4)
ROOH	Hidroperóxidos orgânicos superiores agrupados	-	(4)
PROD2	Produtos de cetonas e espécies não-aldeídicas oxigenadas com $k_{OH} > 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	102,00	(4)
PAN	Peroxiacetilnitrato	121,05	(4)
PAN2	PAN análogos superiores	-	(4)
MA-PAN	PAN análogo formado a partir da metacroleína	-	(4)
GLY	Glioxal	58,04	(4)
MGLY	Metil glioxal	72,07	(4)
BACL	Biacetil	86,09	(4)
PHEN	Fenol	94,11	(4)
CRES	Cresol	108,14	(4)
BALD	Aldeídos aromáticos	106,13	(4)
METHACRO	Metacroleína	70,09	(4)
MVK	Metil vinil cetona	70,09	(4)
NPHE	Nitrofenóis	139,11	(4)
ISO-PROD	Espécies de isopreno agrupadas	-	(4)

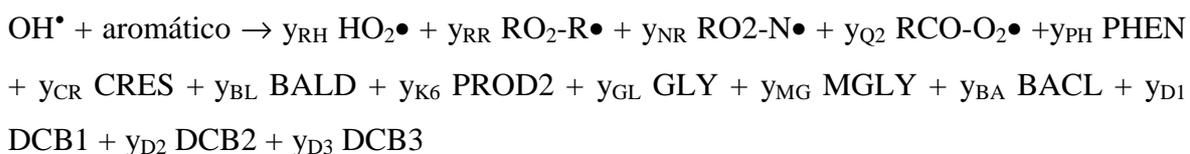
DCB1	Produtos reativos de fragmentação de aromáticos que não sofrem significativa foto-decomposição	-	(4)
DCB2	Produtos reativos de fragmentação de aromáticos que sofrem fotólise com o espectro de ação da carbonila alfa	-	(4)
DCB3	Produtos reativos de fragmentação de aromáticos que sofrem fotólise com o espectro de ação da acroleína	-	(4)
O ³ P	Átomo de oxigênio no estado fundamental	-	(5)
O* 1D2	Átomo de oxigênio excitado	-	(5)
TBU-O.	Radicais t-Butóxi	-	(5)
BZ(NO ₂)-O.	Radical fenóxi nitro-substituído	-	(5)
HOCOO.	Radical formado quando formaldeído reage com o HO ₂ .	-	(5)
HO.	Radical hidroxila	-	(5)
BZ-O	Radicais fenóxi	-	(5)

3.3.2 – Mecanismos de geração e estimativa

Além das reações disponíveis no mecanismo base, é possível inserir espécies químicas e gerar as respectivas reações dessas espécies na atmosfera através de um sistema de geração e estimativa de mecanismos. Este sistema é responsável por gerar os mecanismos das reações atmosféricas inteiramente detalhadas para muitas classes de COV's na presença de NO_x. Neste sistema estão representados mecanismos de reações químicas de compostos orgânicos complexos, normalmente com inúmeros intermediários reativos e na maioria das vezes as suas constantes de velocidade são desconhecidas e precisam, portanto ser determinadas. A estimativa de constantes de reação contém elevadas incertezas, porém este sistema permite que estas possam ser reduzidas utilizando dados disponíveis ou ajustes necessários de simulações em câmaras de reação. O sistema também disponibiliza documentos com informações a respeito dos mecanismos gerados, indicando, por exemplo, a fonte dos cálculos, considerações e escolhas explícitas adotadas. Ainda que a saída deste sistema possa envolver centenas ou milhares de reações de produtos, são empregadas várias regras de agrupamentos para transformar os mecanismos gerados detalhados e a distribuição de produtos dentro das reações agrupadas incorporando as espécies modelo apropriadas usadas no mecanismo base.

3.3.3 – Mecanismos parametrizados

Este sistema faz-se necessário, já que o sistema de geração de mecanismos não pode ser empregado quando a natureza dos radicais intermediários é desconhecida ou quando os intermediários não possam ser gerados pelo sistema. Este é o caso dos aromáticos, terpenos, compostos halogenados e aminas. Em geral, a dificuldade de representar essas estruturas está associada a sua estabilidade termoquímica. O que este sistema faz basicamente é estimar as principais etapas de reação dos COV's com agentes oxidantes específicos utilizando parâmetros estequiométricos de rendimento. Esses parâmetros podem ser obtidos pelo mecanismo de geração, através de valores de referência ou, principalmente, por dados de ajustes de reações estudadas em câmaras. Os produtos estimados das reações são espécies do mecanismo base. O exemplo a seguir mostra a explicação acima.



Onde y_{RH} , ..., y_{D3} são os parâmetros estequiométricos de rendimento que devem ser especificados.

Parametrização semelhante é feita para os outros compostos onde o mecanismo de geração não pode ser diretamente aplicado. Dessa forma, apesar das pouquíssimas informações disponíveis até o momento sobre a reatividade desses compostos, suas reações podem ser geradas.

Esses três mecanismos juntos podem representar separadamente reações atmosféricas de aproximadamente 400 tipos de COV's e/ou ser usados para estimar a reatividade de aproximadamente 550 COV's (CARTER, 2000a). Na atual versão utilizada, usuários anteriores inseriram mais 23 espécies químicas no mecanismo base através dos mecanismos de geração e estimativa e de parametrização, bem como, as aproximações para agrupamentos de espécies, Tabela 3.3. Totalizando 91 espécies químicas, das quais 70 são ativas, quatro são constantes e 10 são inertes.

Tabela 3.3. Espécies químicas inseridas no mecanismo base do SAPRC99.

Símbolo	Espécie	Peso Molecular g/mol	Tipo de espécie
PBZN	PAN análogos formados a partir de aldeídos aromáticos	183,13	(4)
ETHE	Eteno	28,05	(4)
CH ₄	Metano	16,04	(4)
ISOP	Isopreno	68,12	(4)
NH ₃	Amônia	17,00	(4)
NIT		80,04	(4)
ALK1	Alcanos e outros compostos não Aromáticos com $k_{OH} < 5 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	-	(4)
ALK2	Alcanos e outros compostos não Aromáticos com $5 \times 10^2 < k_{OH} < 2,5 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	-	(4)
ALK3	Alcanos e outros compostos não Aromáticos com $2,5 \times 10^3 < k_{OH} < 5 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	-	(4)
ARO1	Espécies aromáticas com $k_{OH} < 2,0 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	-	(4)
ARO2	Espécies aromáticas com $k_{OH} > 2,0 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	-	(4)
OLE1	Alcenos, exceto o eteno, com $k_{OH} < 7,0 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	-	(4)
OLE2	Alcenos, exceto o eteno, com $k_{OH} > 7,0 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	-	(4)
TRP1	Terpenos	-	(4)
C ₂ H ₆	Etano	30,07	(4)
C ₂ H ₂	Etino	26,04	(4)
C ₃ H ₈	Propano	44,10	(4)
C ₆ H ₆	Benzeno	78,11	(4)
BUTD	Butadieno	54,09	(4)
MTBE	Metil-terc-butil Éter	88,15	(4)
ETOH	Etanol	46,07	(4)
UNID	COVs não identificados	72,15	(4)
TOLU	Tolueno	92,14	(4)

4 – Metodologia

Para o estudo do desvio do estado foto-estacionário foram necessárias medidas dos gases NO_x e O₃, os quais foram disponibilizados pela rede de monitoramento da CETESB. Nesta rede, as medidas de NO_x são realizadas através de analisadores por quimioluminescência, modelo 42C, cujo erro é igual a 0,4 ppb. E as medidas de O₃ por analisador por fotometria U.V., modelo 49C, com erro igual a 1 ppb. Estas informações também serviram como condições iniciais para o modelo fotoquímico CIT. Para o estudo referente aos dados de modelagem foram utilizados os sistemas operacionais Windows 98 (através do modo MS-DOS) e Linux (Debian GNU/Linux 2.6.14). Os dados de modelagem referentes ao mecanismo químico SAPRC99 utilizaram o primeiro sistema operacional e as simulações de poluentes através do modelo fotoquímico CIT utilizaram o segundo. Para análise e interpretação dos dados foram utilizados softwares como Origin versão 6.0, Excel 2000, GrADS e programas elaborados em Fortran 90.

4.1 – Estudo do Estado Foto-estacionário

Frente à importância dos radicais [PO₂] no processo de formação e consumo de O₃, e a disponibilidade de dados ambientais das espécies NO, NO₂ e O₃ para a RMSP, foram avaliadas as equações (19) e (21). Inicialmente, o período de janeiro de 2002 a dezembro de 2004 foi escolhido para uma análise preliminar. Este período foi escolhido devido a existência de dados da concentração de H₂O₂ em águas de chuva e pretende-se futuramente realizar um estudo do poder oxidante da atmosfera de São Paulo, com base nessas duas fontes de dados.

Para a aplicação da equação (19), foi escolhida a Estação do Ibirapuera, por ser uma estação que apresenta freqüentes ultrapassagens do padrão horário de O₃, conforme mostra a Figura 4.1 (CETESB, 2006).

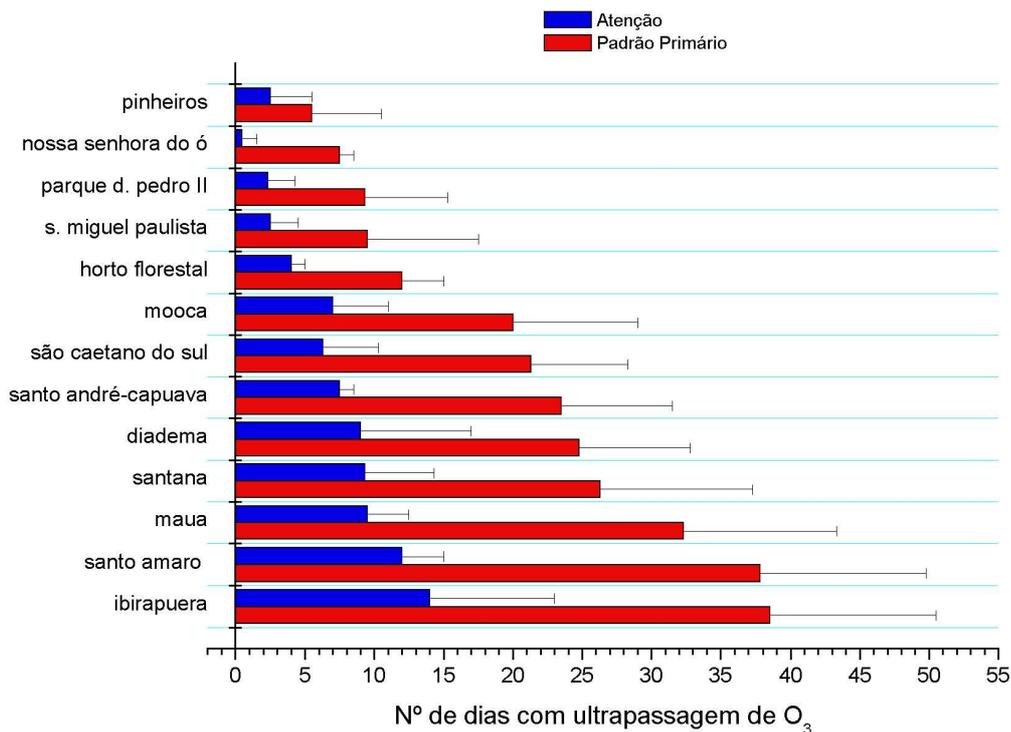


Figura 4.1. Média do número de dias em que as concentrações horárias de O_3 ultrapassaram o padrão de qualidade do ar e o nível de atenção por estação de monitoramento de 2002 a 2004 (CETESB, 2006).

Para a obtenção da equação (19), foi necessário calcular o valor da constante de foto-dissociação do NO_2 , J_{NO_2} . Esta constante é função do ângulo solar zenital z , integrando o produto do fluxo actínico F , a seção de choque de absorção σ_{NO_2} e o rendimento quântico ϕ_{NO_2} , conforme mostra a equação (30).

$$J(z) = 4\pi \int_{\lambda} \phi_{NO_2}(\lambda) \sigma_{NO_2}(\lambda) F(z, \lambda) d\lambda \quad (30)$$

Onde λ representa o comprimento de onda. A equação (30) indica que a constante J_{NO_2} é função de z e, portanto, J_{NO_2} deve ser calculada a cada hora, pois z varia significativamente dentro do intervalo de uma hora. Esta constante é obtida facilmente através do programa computacional TUV (MADRONICH 1987), disponível na internet http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/Interactive_TUV/. De acordo com NASA Panel for Data Evaluation (2006), as incertezas associadas à J_{NO_2} (σ_{JNO_2}) são de 10% devido F 5% devido σ_{NO_2} e 5% devido ϕ_{NO_2} e, portanto, pela Equação (30) $\sigma_{JNO_2} \cong 15\%$. Para este

cálculo foi necessário fornecer as seguintes informações: latitude, longitude, hora, data, coluna total de ozônio, albedo de superfície, elevação do terreno e altitude. No caso dos dados de coluna total de ozônio, foram utilizados os dados disponibilizados pelo instrumento TOMS a bordo do satélite Earth Probe da NASA <http://jwocky.gsfc.nasa.gov/>.

Quanto ao dado de albedo de superfície, considerando o Parque do Ibirapuera como uma região heterogênea, pois possui áreas vegetadas e urbanizadas, utilizou-se um albedo médio de 0,13, com base em estudos da Associação Americana de Pavimentação e Concreto (ACPA 2002) e Moura *et al.* (1999). Como a equação (30) não descreve o efeito da nebulosidade e considerando que muitos autores alertaram para o aumento dos erros devido à presença de nuvens (CANTRELL *et al.*, 1992 e 1993; CARPENTER *et al.*, 1998) foram adotados somente dias sem interferência de nuvens, chamados dias de céu claro. Estes totalizaram 61, dentro do período citado acima. A fim de evitar variações bruscas na incidência de radiação ao longo do dia, utilizaram-se medidas horárias dos gases NO, NO₂ e O₃ entre 09 e 17 horas com $J_{\text{NO}_2} < 0,006 \text{ s}^{-1}$ (PARRISH *et al.*, 1986; CARPENTER *et al.*, 1998). De acordo com Cantrell *et al.* (1993) e Calvert e Stockwell (1983), variações bruscas de radiação como as encontradas no início e final do dia podem contribuir para aumentar o desvio da equação (19). Para o uso da equação (19), o valor utilizado de k_5 foi de $0,444 \text{ ppm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (SEINFELD; PANDIS 1998) que conforme Demore *et al.*, (1994) possui uma incerteza estimada em 25%, e na equação (21) os valores de k_7 e k_{13} são $1,21 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $1,13 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ s}^{-1}$, de acordo com Carpenter *et al.* (1998).

No caso das medidas de NO e NO₂ fornecidas pela CETESB, quando houvesse valores menores que o limite de detecção do instrumento, estes foram substituídos pela metade do valor de limite de detecção. Este procedimento tem como finalidade minimizar erros, uma vez que será considerado que o NO_x não foi zero.

4.2 – Preparo dos Campos Meteorológicos

Os campos meteorológicos foram preparados conforme descrito por Goodin *et al.* (1979) para os parâmetros umidade do ar, temperatura, direção e velocidade do vento, altura da camada de mistura, radiação solar global e ultravioleta. Os dados utilizados neste procedimento foram obtidos através da rede de monitoramento da CETESB conforme a disponibilidade dos mesmos no período (Tabela 4.1). Os dados de altura da camada de mistura foram obtidos através de radiossondagens realizadas a partir do terraço do prédio

principal do IAG nos dias 30 e 31 de outubro e 01 de novembro de 2006, com a colaboração do Grupo de Ozônio (INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) coordenado pela Dra. Neusa de Paes Leme e pelo Dr. Plínio Alvalá.

Tabela 4.1. Parâmetros meteorológicos disponíveis durante o período de estudo para cada estação de monitoramento da CETESB.

Estação/parâmetro	vento	umidade	temperatura
CAMP		X	X
CBCT	X	X	X
CBVP	X		
EM50	X	X	
EM49	X	X	X
GUAR	X		
IBIR	X	X	X
OSAS	X		
PINH	X	X	X
SANT	X		
SAMO	X		
SACP	X		
SBCP	X		
SCSU	X	X	X
SJCA	X		X
SORO	X	X	X
TABO		X	X

4.3 – Preparo do Inventário de Emissões

Uma vez preparados os campos meteorológicos, a etapa seguinte consiste na preparação do inventário de emissões. Este foi preparado utilizando informações referentes à quantidade dos gases CO, NO_x, SO₂ e NMHC na unidade de mil toneladas por ano com especificação por tipo de combustível e forma de emissão para a RMSP, Tabela 4.2, (CETESB, 2007). Além das informações fornecidas pela CETESB foram utilizados dados de concentração de COV's obtidos através de campanhas em túneis conforme descrito em Pretto (2005) e Martins *et al.* (2006). Através destas informações Martins (2007) propôs uma distribuição espacial na área de estudo para a emissão de 26 espécies químicas baseada no tráfego veicular da RMSP (Fig. 4.2).

Tabela 4.2. Estimativa das emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e material particulado (MP) pelas fontes móveis na RMSP em 2005 (Fonte: CETESB, 2006).

Fonte de emissão		Emissão (1000 t ano ⁻¹)				
		CO	HC	NO _x	SO _x	MP
Tubo de escape	Gasolina C	667,1	83,2	42,0	6,2	5,0
	Álcool + FLEX	186,4	20,1	11,0	-	-
	Diesel	363,7	57,3	260,6	5,6	13,9
	Táxi	1,8	1,0	2,1	-	-
	Motocicleta e similares	245,4	32,6	1,8	0,4	0,8
Cárter e evaporativa	Gasolina C	-	124,6	-	-	-
	Álcool	-	14,2	-	-	-
	Motocicleta e similares	-	20,9	-	-	-
Pneus	Todos os tipos	-	-	-	-	8,5
Operações de transferência de combustível	Gasolina C	-	13,5	-	-	-
	Álcool	-	1,0	-	-	-

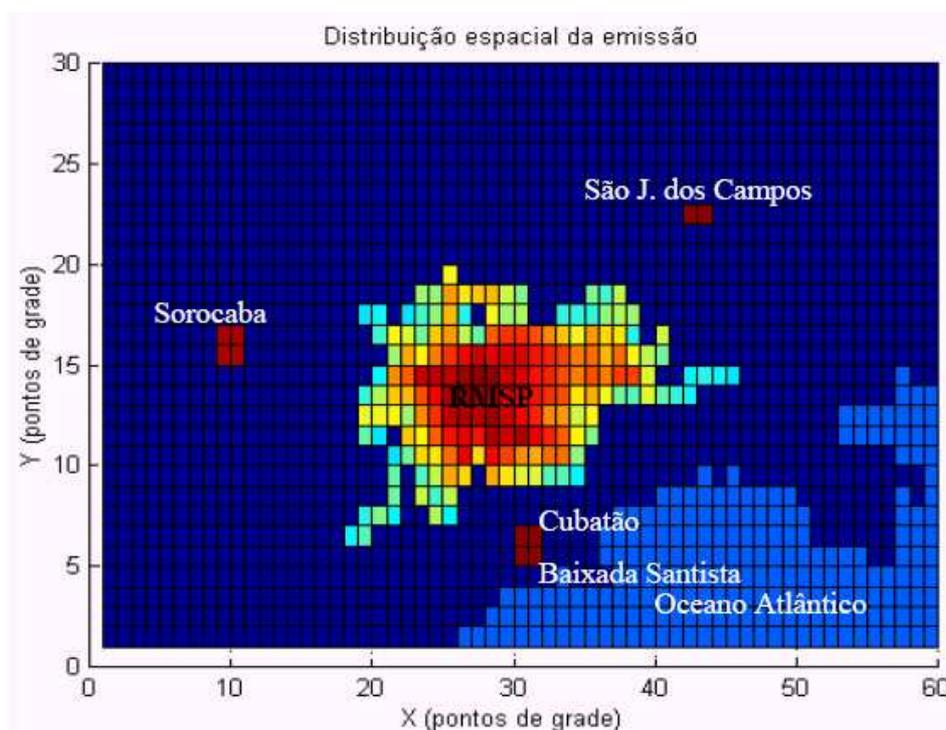


Figura 4.2. Distribuição espacial da emissão de poluentes na área de estudo (Fonte: MARTINS, 2007).

No entanto, as emissões de espécies como CO e NO_x variam bastante ao longo de um dia e por esse motivo faz-se necessário a inserção de um perfil diário de emissão destes poluentes. Em reuniões referentes ao Projeto de Políticas Públicas, representantes da CETESB, professores e alunos do DCA, juntos, optaram por adotar perfis de CO e NO_x semelhantes aos apresentados na Figura 4.3, onde a emissão de CO é máxima em torno das 09 e 17 h, em função do maior tráfego associado a estes horários. Enquanto o perfil de NO_x apresenta picos de emissão entre as 07 e 17 h, com um máximo em torno das 14 h. O perfil de NO_x está de acordo com as emissões dos veículos pesados, cuja emissão aumenta quanto maior a velocidade de trafego. Enquanto que a emissão do CO é maior em condições de tráfego mais lento.

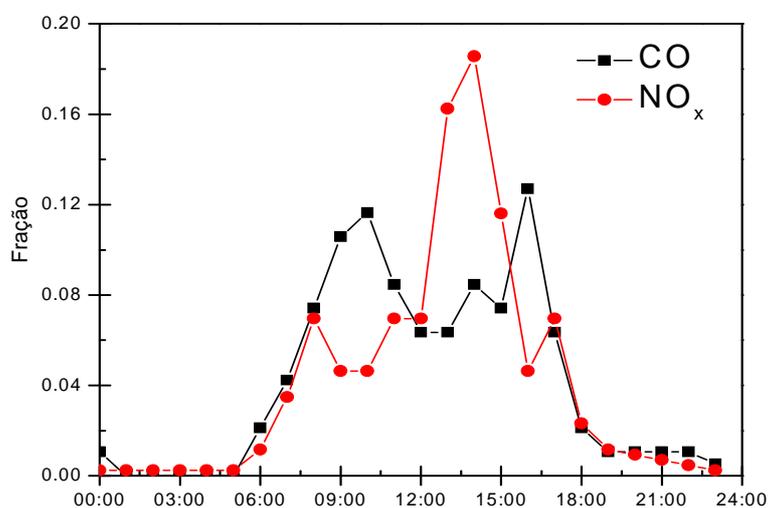


Figura 4.3. Perfil diário de emissões para CO e NO_x.

Muitos trabalhos têm apontado para elevadas incertezas associadas aos valores das emissões fornecidos pelo Relatório de Qualidade do Ar da CETESB anual quanto aos poluentes CO, NO_x e NMHC (VIVANCO; ANDRADE, 2006 e MARTINS, 2007). Visto que esses poluentes são importantes na formação do O₃, especialmente os NO_x e NMHC, é indispensável que eles sejam conferidos e ajustados se necessários dentro do modelo fotoquímico. Dessa forma, utilizando a metodologia descrita em Vivanco e Andrade (2006) verificou-se que os valores de concentração anual para CO e NO_x fornecidos pela CETESB (2007) estavam superestimados em 20 e 50% respectivamente, enquanto que o valor de NMHC estava subestimado em 20%. Através destes ajustes a razão COV/NO_x foi estimada em 9, razão esta que está próxima ao intervalo ideal para formação de O₃.

4.4 – Modificações realizadas no SAPRC99 para aplicação na RMSP

Nos meses de março e maio de 2004 foram realizados experimentos em túneis na cidade de São Paulo com o objetivo de aprimorar o inventário de emissões. A primeira campanha foi conduzida no Túnel Jânio Quadros nos dias 23 e 24 de março, pois, este é um túnel onde veículos pesados não trafegam e, portanto, considera-se que suas medidas apresentam um perfil de emissões para veículos leves. Enquanto que a segunda campanha, que ocorreu nos dias 05 e 06 de maio, foi realizada no Túnel Maria Maluf, onde trafegam veículos leves e pesados (MARTINS *et al.*, 2006). Nestas campanhas, foi possível analisar aproximadamente 40 espécies químicas. Com base na contribuição em massa e na reatividade específica classificou-se dentre as 40 espécies amostradas, as 20 mais importantes para formação de O₃ (MARTINS, 2007). Quando se observam as 10 primeiras espécies, nota-se que de um dia para outro e mesmo de um túnel para outro as 10 espécies são basicamente as mesmas, somente variando a sua posição. É possível observar também que entre elas há três que se encontram explícitas no SAPRC99: Tolueno, Formaldeído e Acetaldeído, as demais se encontram agrupadas em classes. Baseado nisso, foram escolhidas cinco espécies para serem explicitadas: o-Xileno, m+p-Xileno, 1-Buteno, 1,2,4-Trimetilbenzeno e 1,3,5-Trimetilbenzeno.

As espécies m+p-xileno foram detectadas juntas devido à restrição analítica, no entanto, inúmeros trabalhos na literatura têm apontado para concentrações de m-xileno 33% maiores que p-xileno em atmosferas urbanas de cidades como Karachi no Paquistão, Hong Kong na China e Santiago no Chile (BARLETTA *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2001; GUO *et al.*, 2007). Dessa forma, as espécies m-xileno e p-xileno foram separadas e representadas explicitamente no mecanismo químico SAPRC99 considerando-se que 66,6% é m-xileno e 33,3% é p-xileno.

Na versão SAPRC99 baixada e disponível em <http://pah.cert.ucr.edu/~carter/>, o mecanismo químico já continha arquivos com as reações prontas dessas espécies, portanto, elas não precisaram ser geradas através do mecanismo de geração. O procedimento para inserção de espécies e reações químicas no SAPRC99 consiste em incluir as mesmas, bem como os valores de Ea, A e B, nos arquivos de entrada que o SAPRC utiliza: *Saprc99f.prp* e *Saprc99f.rxn*. As espécies 124-TMB, 135-TMB, o-xileno, m-xileno e p-xileno possuem reatividade considerável na atmosfera somente com o radical OH•, porém, no caso do 1-buteno a sua dupla ligação entre carbonos aumenta a possibilidade de reações, podendo assim reagir com espécies como O₃, radical NO₃ e O³P além do radical OH• (Tabela 4.4).

Com a inserção das seis espécies citadas, o SAPRC99, agora chamado SAPRC99_32, contém 97 espécies químicas, sendo 76 ativas, e 233 reações químicas, (Tabela 4.5).

Tabela 4.4. Reações, espécies químicas e parâmetros cinéticos adicionados ao SAPRC99_32.

Espécie	Reação	A (cm ³ moléc ⁻¹ s ⁻¹)	Ea (cm ³ moléc ⁻¹ s ⁻¹)
124-TMB	R225 124-TMB+ OH. → 0,186HO ₂ .+0,804RO ₂ -R.+ 0,01RO ₂ -N.+ 0,063GLY+0,364MGLY+0,079BACL+ 0,186CRES+0,044BALD+0,733DCB1+ 0,027DCB3+2,73XC	3,25x10 ⁻¹¹	0,00
135-TMB	R226 135-TMB+ OH. → 0,186HO ₂ .+0,804RO ₂ -R.+0,01RO ₂ -N. + 0,621MGLY+0,186CRES+0,025BALD+ 0,569DCB1+0,097DCB2+0,114DCB3+ 2,273XC	5,75x10 ⁻¹¹	0,00
1-Buteno	R227 1-Buteno+ HO. → 0,975RO ₂ -R.+0,025RO ₂ -N.+0,006R ₂ O ₂ .+ 0,969HCHO+0,975RCHO-0,045XC	6,55x10 ⁻¹²	-0,928
1-Buteno	R228 1-Buteno+ O ₃ → 0,116HO.+0,06HO ₂ .+0,057RO ₂ -R.+ 0,306CO+0,065CO ₂ +0,500HCHO + 0,057CCHO + 0,5RCHO + 0,185HCOOH + 0,444RCO-OH	3,36x10 ⁻¹⁵	3,466
1-Buteno	R229 1-Buteno+NO ₃ → 0,92RO ₂ -R.+0,08RO ₂ -N.+0,075R ₂ O ₂ .+ 0,844 RNO ₃ -1,925+0,156XN	3,14x10 ⁻¹³	1,864
1-Buteno	R230 1-Buteno + O ³ P → 0,45RCHO+0,55MEK+0,45XC	1,25x10 ⁻¹¹	0,648
o-Xileno	R231 o-Xileno+HO. → 0,161HO ₂ .+0,831RO ₂ -R.+0,008RO ₂ -N.+ 0,084GLY+0,238MGLY+0,139BACL+ 0,161CRES+0,054BALD+0,572DCB1+ 0,06DCB2+0,145DCB3+1,697XC	1,37x10 ⁻¹¹	0,00
m-Xileno	R232 m-Xileno+HO. → 0,21HO ₂ .+0,782RO ₂ -R.+0,008RO ₂ -N.+ 0,107GLY+0,335MGLY+0,21BACL+ 0,21CRES+0,037BALD+0,347DCB1+	2,36x10 ⁻¹¹	0,00

	0,29DCB2+0,108DCB3+1,628XC		
p-Xileno	R233 p-Xileno+HO. → 0,188HO ₂ .+0,804RO ₂ -R.+0,008RO ₂ -N+ 0,195GLY+0,112MGLY+0,188CRES+ 0,083BALD+0,709DCB1+0,012DCB3+ 2,432XC	1,43x10 ⁻¹¹	0,00

Tabela 4.5. Comparação do número de espécies e reações químicas entre SAPRC99 e SAPRC99_32.

	SAPRC99	SAPRC99_32
Espécies ativas	70	76
Espécies constantes	4	4
Espécies Inertes	10	10
Espécies em estado estacionário	7	7
Número total de Espécies	91	97
Espécies e grupos no CIT	26	32
Reações químicas	224	233

5 – Resultados e discussões

Primeiro serão apresentados os resultados e discussões referentes à aplicação do estado foto-estacionário para a atmosfera de São Paulo, para 61 dias sem nuvens no período de 3 anos. Estes resultados podem contribuir para o entendimento do comportamento das espécies NO, NO₂ e O₃ na atmosfera de região caracterizada por máximos de O₃, no caso o Parque do Ibirapuera. Depois serão discutidos e apresentados dados para caracterização do período em que será aplicado o modelo fotoquímico CIT nas versões SAPRC99 e SAPRC99_32. E, por fim, serão apresentados os resultados e discussões das modelagens.

5.1 – Estudo do estado foto-estacionário

Aplicando os dados de concentração horária de NO, NO₂ e O₃, assim como os valores das constantes J_{NO_2} e k_5 à equação (19), foi possível obter o coeficiente do estado foto-estacionário (ϕ) para os 61 dias sem nuvens do período de janeiro/2002 a dezembro/2004 (Fig. 5.1).

Foi possível calcular os valores de ϕ com maior frequência nos meses referentes às estações de outono e inverno austrais (Fig. 5.1). Isso ocorre porque a aplicação da equação (19) exige ausência de nuvens, conforme discutido anteriormente, e como os verões da RMSP são bastante chuvosos, neste período quase não há dias de céu claro. Por este motivo, não foi possível realizar uma análise sazonal de ϕ . Neste contexto, medidas de H₂O₂ em água chuva poderão complementar este tipo de análise futuramente. Entretanto, pode-se afirmar que a estação do Parque Ibirapuera, e possivelmente, outras regiões da RMSP, apresenta desvios do EFE constantemente durante o ano. E também que durante os anos de 2003 e 2004 observaram-se desvios de EFE muito maiores que o ano de 2002. Estes motivos ainda estão sendo investigados.

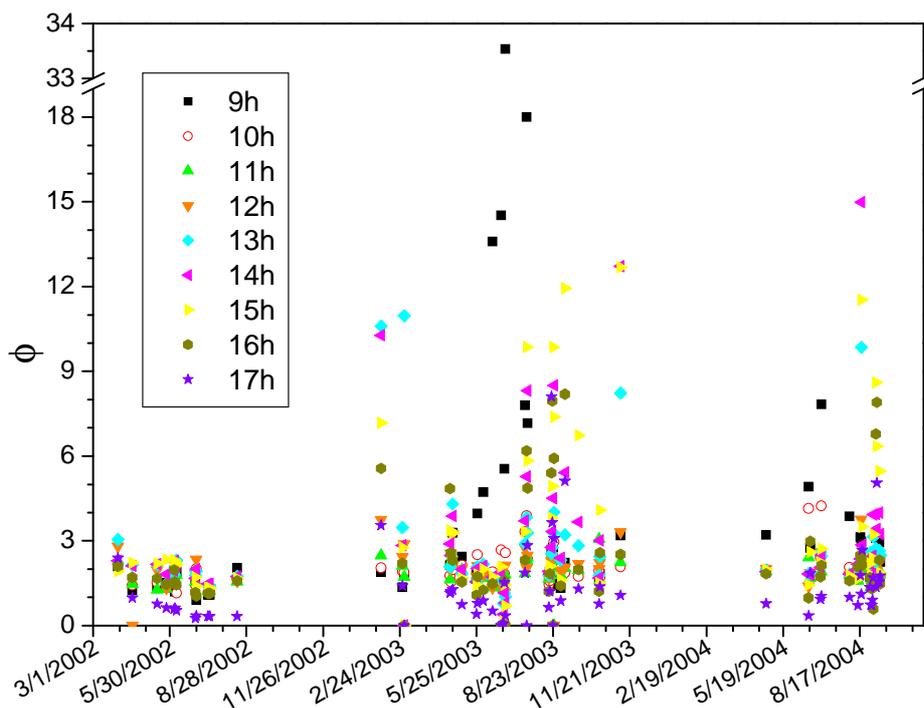


Figura 5.1. Valores de ϕ das 09 às 17 horas, entre os anos de 2002 a 2004, calculado a partir de dados de NO , NO_2 e O_3 da estação de monitoramento de qualidade do ar do Parque do Ibirapuera da CETESB.

O perfil diário dos valores de ϕ apresentaram-se muito maiores que a unidade, apontando fortemente para desvios do EFE. Sendo que o valor de $\phi = 33$ (28 de junho de 2003) foi o maior desvio observado. Este dia será analisado separadamente mais a frente. A média horária de ϕ para os 61 dias analisados apresenta valores máximos as 09 e 15 horas, Figura 5.2. Pode-se observar que os desvios padrões são bastante elevados, em especial às 09 horas, isso é devido a grande variabilidade de medidas nesses horários. O horário que mais se aproximou do EFE foi o das 17 horas, com valor médio de $\phi 1,3 \pm 1,3$, no entanto, as 10 e 11 horas também apresentaram valores de ϕ próximos da unidade com $1,9 \pm 0,6$ e $1,7 \pm 0,5$, respectivamente. Estes três horários representam os períodos que antecedem e sucedem o horário de máxima ação fotoquímica do dia. Além disso, considerando a forte dependência da formação de radicais peróxi com a ação fotoquímica este tipo de comportamento está de acordo com o esperado, visto que em torno das 10 e 11 horas a incidência de radiação solar ainda não é suficiente para formar elevadas quantidades desses radicais na atmosfera, e o mesmo ocorre às 17 horas, após o máximo de

formação, estes radicais começam a ser consumidos, consolidando-se assim, períodos que atendem o EFE.

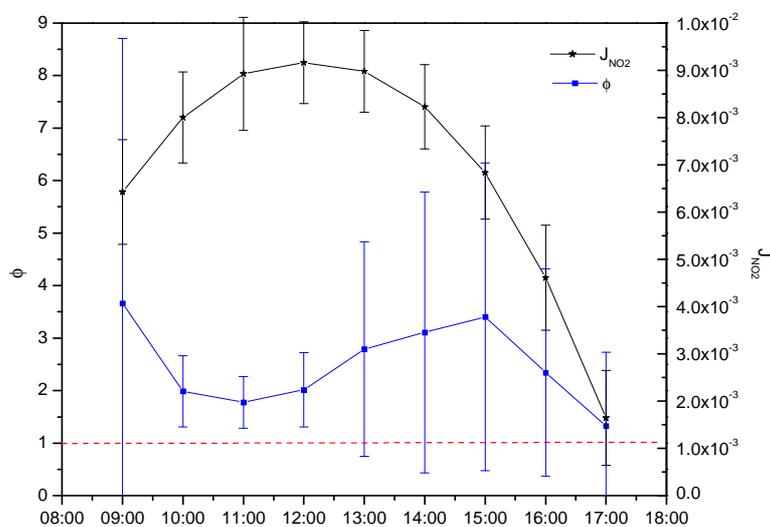


Figura 5.2. Valores médios da constante de fotólise (J_{NO_2}) e de ϕ para os 61 dias analisados e respectivos desvio padrão para a estação do Parque Ibirapuera.

O forte desvio do EFE em torno das 15 horas foi, provavelmente, conseqüência da alta radiação solar incidente e presença de NO_2 , pois a constante de dissociação fotoquímica do NO_2 foi máxima às 12 horas (Fig. 5.2). Portanto, a partir deste horário, as reações (3) e (4) passam a predominar, favorecendo a formação de NO e O_3 principalmente. A presença de O_3 na atmosfera, frente a forte radiação solar neste horário e disponibilidade de vapor d'água, favorece a formação de radicais OH^\bullet , reações (9) e (10). Este radical atuará na oxidação de COV's e conseqüente formação de radicais peróxi, reações (6a), (6b) e (12). Uma vez formados, os radicais peróxi consomem o NO , conforme as reações (7) e (13), favorecendo o desvio do EFE em torno deste horário. É importante lembrar que este processo fotoquímico ocorre durante todo o dia, conforme a disponibilidade de radiação solar, no entanto, observou-se situação mais favorável aos processos fotoquímicos às 15 horas.

O elevado desvio do EFE encontrado às 09 horas foi investigado através de um estudo de caso. Escolheu-se o dia 28 de junho de 2003, pois este apresentou ϕ de 33 neste horário, (dados em azul na Fig. 5.3). É interessante observar que, neste horário o valor da concentração de NO (vermelho na Fig. 5.3) foi bastante elevada e, portanto, de acordo com

a equação (19) esperar-se-ia um valor baixo de ϕ . No entanto, a baixa concentração de O_3 neste horário, ($<$ limite de detecção do instrumento de 1 ppb) contém uma incerteza muito grande, foi responsável pelo elevado valor de ϕ neste horário. Esse tipo de comportamento sugere que o EFE não deve ser aplicado para situações de concentrações de O_3 tão baixas.

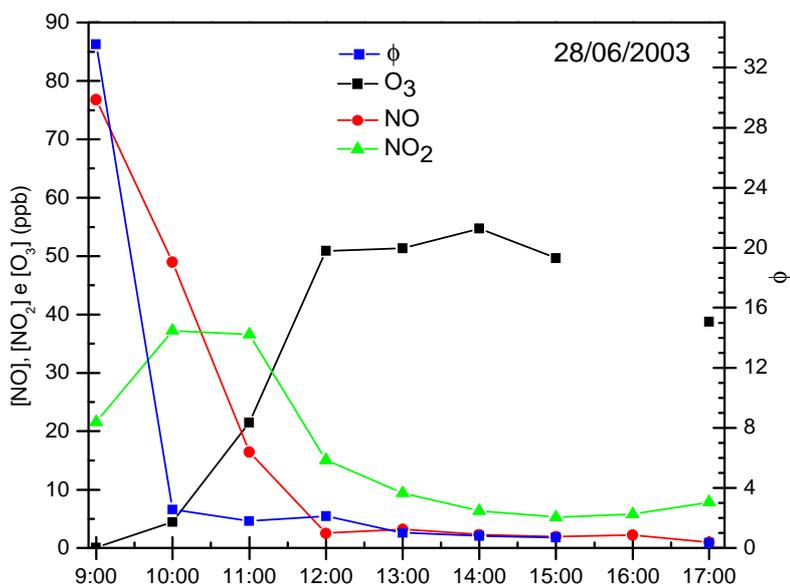


Figura 5.3. Concentrações de NO, NO_2 e O_3 e valores de ϕ para o dia 28 de junho de 2003, dados da estação do Parque Ibirapuera.

Os gases NO, NO_2 e O_3 apresentaram perfil diurno característico para dias sem nebulosidade (Fig. 5.4). Observam-se valores de concentração elevados para NO pela manhã em função do tráfego veicular intenso. Ainda pela manhã ocorreu formação de NO_2 , reação (5), e a sua posterior dissociação formando O_3 . A formação de O_3 atingiu um máximo em torno das 15 horas, período em que a concentração de NO atingiu o mínimo valor diário. Os baixos valores de NO neste período do dia indicaram que este poderia estar sendo fortemente consumido. Como esse período coincide com o período de maior desvio do EFE, acredita-se que os radicais peróxido estariam atuando no seu consumo em competição com O_3 . No final da tarde com a diminuição na incidência de radiação solar, diminui a produção de O_3 que pode reagir com o NO, este sofre um pequeno aumento devido à emissão veicular formando NO_2 . Este comportamento está de acordo com a equação (19), onde valores de $\phi > 1$ indicam predominância do processo de formação de ozônio, e valores menores indicam predominância do processo de consumo.

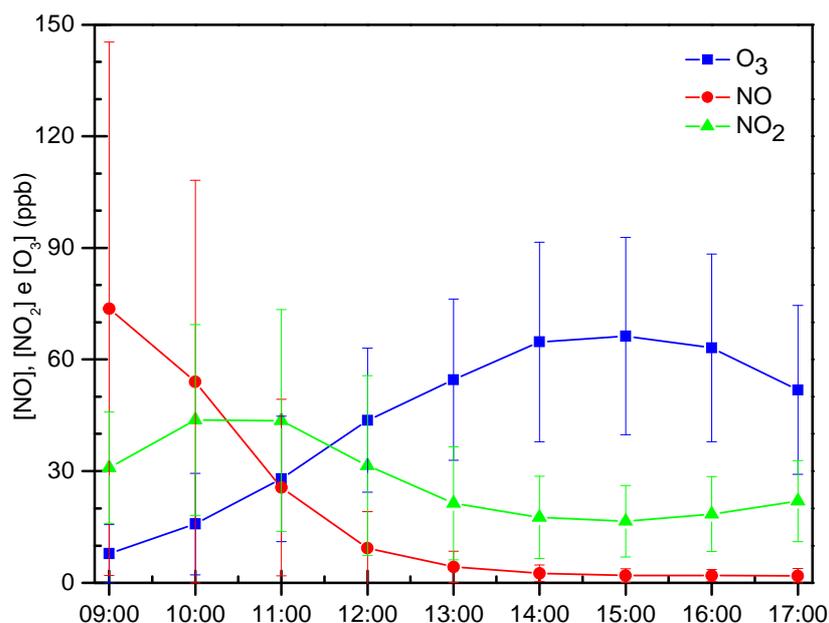


Figura 5.4. Perfil horário da concentração média de NO, NO₂ e O₃ para os 61 dias analisados.

A aplicação da equação (21) resultou na obtenção de uma estimativa de valores para os radicais peróxi para os mesmos dias da análise do coeficiente do EFE (Fig. 5.5). Em termos de estimativas de radicais peróxi para o período analisado outra vez nada se pode concluir a respeito do seu comportamento sazonal, exceto que os anos de 2003 e 2004 apresentaram valores de concentração estimados bem maiores que o ano de 2002. Valores de radicais peróxi menores que zero (isto significa alto consumo) são possíveis pela equação (21) quando $\phi < 1$, indicando pela equação (17) consumo de O₃ maior que a sua formação.

Para um estudo do perfil diário dos radicais peróxi foi calculada a média dos 61 dias, Figura 5.6. Observou-se que os valores máximos estimados de concentração de radicais peróxi ocorreram em torno das 15 horas, horário de máximo desvio do EFE. Neste horário o valor da concentração média de radicais foi de 459 ± 679 ppt, os desvios padrão são bastante altos outra vez, devido a grande variabilidade das condições atmosféricas assim como de concentração dos reagentes.

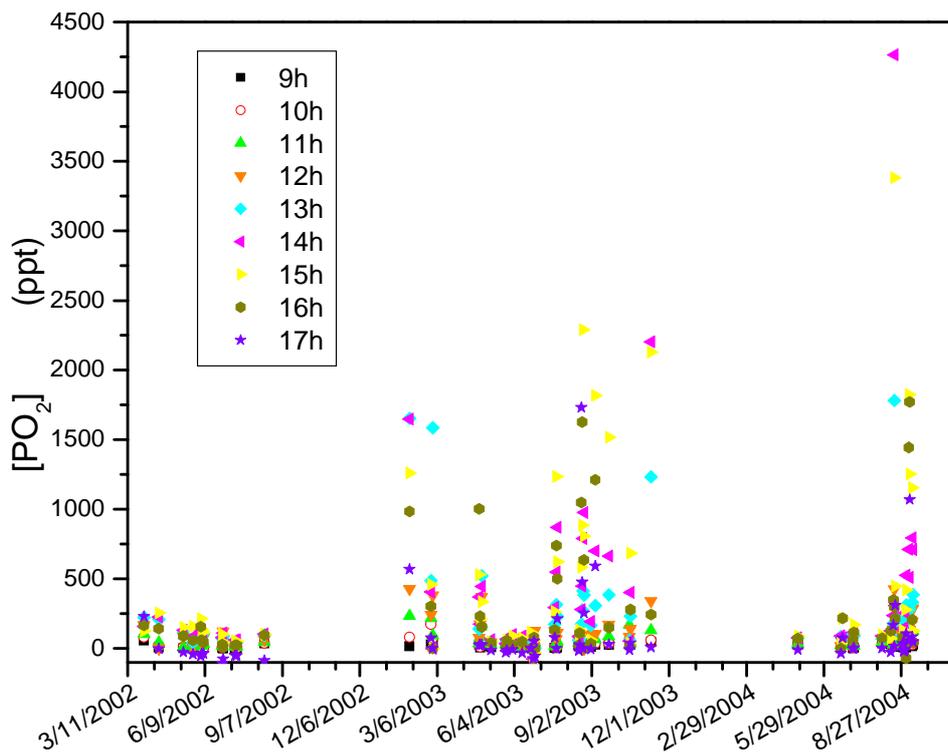


Figura 5.5. Concentração de radicais peróxi estimados das 09 às 17 horas no período analisado.

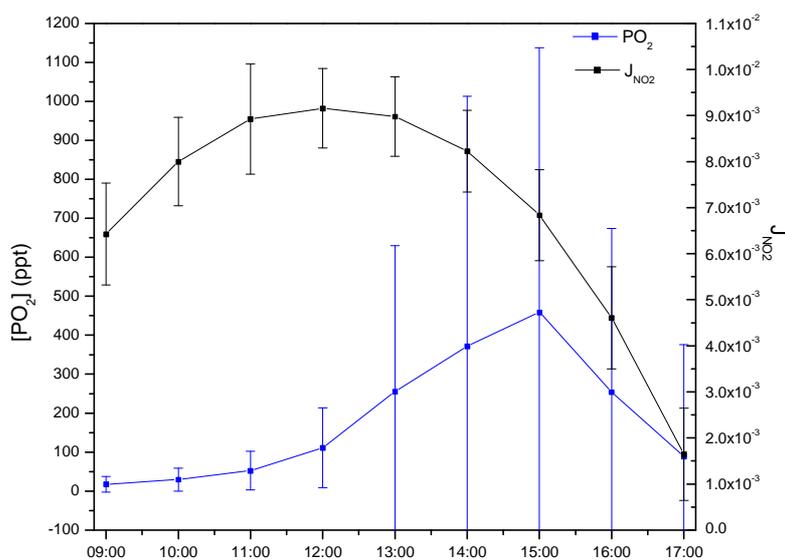


Figura 5.6. Concentração média estimada de PO_2 para os 61 dias de análise.

O dia 19 de agosto de 2004 destacou-se por apresentar valores de radicais peróxi bastante elevados e por esse motivo, seu perfil será analisado separadamente. A Figura 5.7 mostra os valores das concentrações dos gases NO, NO₂ e O₃ para este dia. Observou-se às 14 horas a concentração máxima de radicais peróxi (4264±44ppt), valor maior que o máximo encontrado em Sakai no Japão (MATSUMOTO *et al.*, 2006), porém menor que o encontrado na Cidade de Buenos Aires na Argentina (REICH *et al.*, 2003). As causas deste valor tão elevado foram investigadas e concluiu-se que houve uma combinação de fatores. Em primeiro lugar, observou-se que as concentrações de NO foram bastante elevadas às 09 horas, analisando dados de NO para outras estações de monitoramento e comparando com os dois dias anteriores ao dia 19 de agosto e dois dias posteriores, observou-se que para as demais estações os valores de NO também tiveram um aumento nesse dia (Fig. 5.8). Este mês foi identificado como o mês mais seco deste ano com apenas 2,7 mm de precipitação, menor precipitação desde o ano de 2000. O mês de agosto também foi o mês com maior número de inversões térmicas no ano, 20 inversões menores que 400 m de altitude (CETESB, 2005). Estas condições dificultam a dispersão dos poluentes. A maior disponibilidade NO pode ter favorecido as reações (3), (4) e (5), pois se observou consumo de NO bastante rápido e intenso. No entanto, às 14 horas os valores de concentração de NO estavam abaixo do limite de detecção, ou seja, foi intensamente consumido.

As determinações de peróxido de hidrogênio em fase gasosa na atmosfera obtiveram valores médios de razão de mistura 362±287 pptv, chegando a 1735 pptv no período do verão para a região central da RMSP, de janeiro de 2007 a janeiro de 2008 (Caretta *et al.*, 2008). Estes resultados mostram que a aplicação da equação (21) para estimativa de radicais [PO₂] na atmosfera da RMSP talvez seja bastante razoável, visto que, a média destes radicais para o Parque Ibirapuera às 15 horas foi de 453 ±679 pptv (utilizando a equação 21). Mesmo que estes valores não coincidam, é interessante notar que por métodos absolutamente diferentes eles apresentem valores da mesma ordem de grandeza. A quantidade de peróxido de hidrogênio em fase gasosa está intimamente associada à de radicais peróxi através das reações R37, R38, R41 e R42 (Apêndice A.2). Outro aspecto importante de ser lembrado é que no cálculo de PO₂ também está inserido possíveis peróxi-orgânicos, os quais não há dados para a atmosfera de São Paulo.

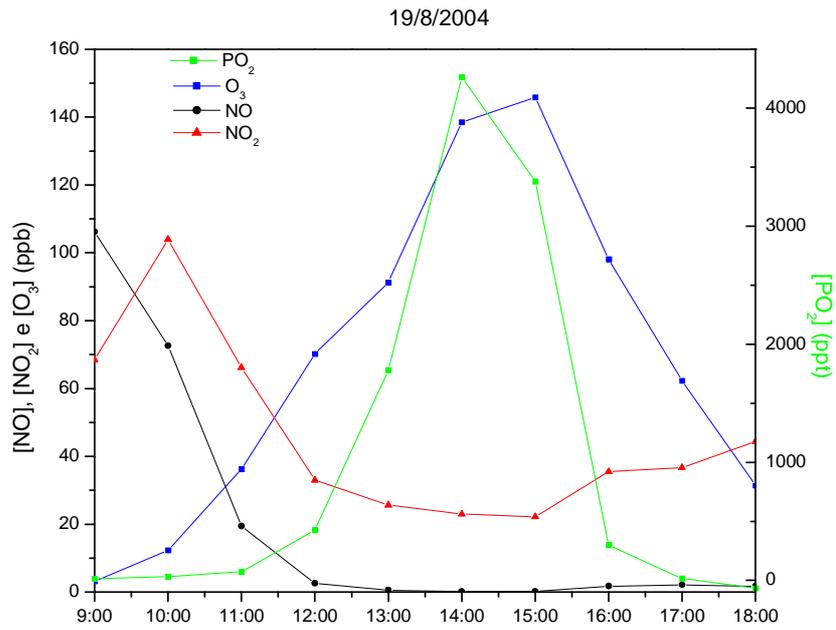


Figura 5.7. Perfis de concentração de NO, NO₂, O₃ e PO₂ para o dia 19 de agosto de 2004.

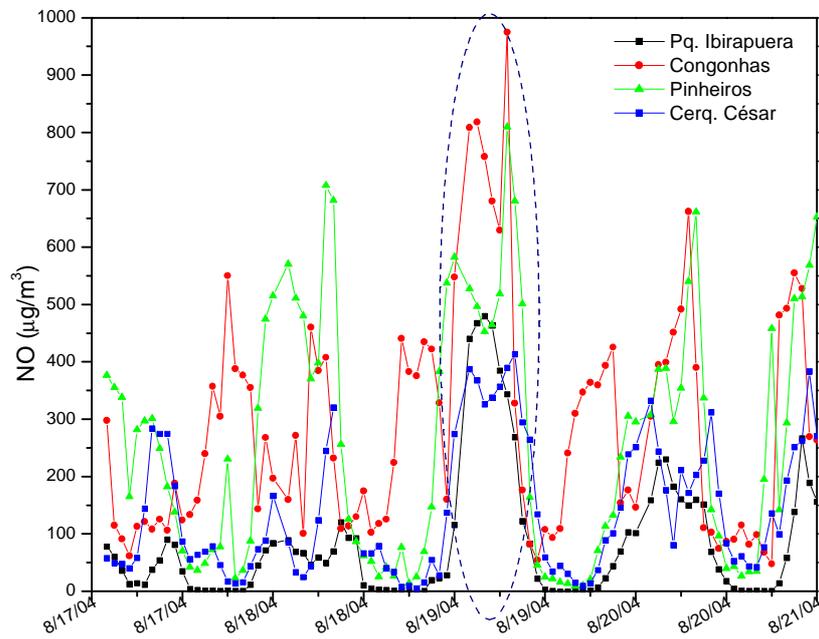


Figura 5.8. Medidas horárias de NO para as estações de monitoramento da CETESB indicadas, para o período de 17 a 21 de agosto de 2004.

No caso da formação de radicais peróxi, como estes são dependentes da disponibilidade de vapor d'água na atmosfera, a penetração da brisa marítima na RMSP poderia contribuir para a sua formação, esta costuma chegar na RMSP em torno das 13 e 14 horas (OLIVEIRA e SILVA DIAS, 1982) dependendo das condições sinóticas.

Considerando o aumento da frota veicular a álcool na RMSP e um conseqüente aumento na emissão de formaldeído as reações que envolvem a formação de radicais OH• e peróxi, (6a), (6b), (7), (9), (10), (11), (12) e (13), poderiam passar a ter maior representatividade, especialmente em dias com maior disponibilidade de vapor d'água na atmosfera, conferindo assim maior aplicabilidade da equação (21) para a RMSP.

Embora o estudo do EFE e aplicação das equações (19) e (21) seja mais comum para regiões rurais, onde a disponibilidade de espécies químicas é menor na atmosfera, a sua aplicação em ambientes com intensa urbanização como a RMSP não deve ser desprezada. No entanto, faz-se necessário o estabelecimento de alguns critérios para a estimativa de radicais peróxi. Um primeiro critério consiste na seleção de dias onde as concentrações de NO e O₃ não sejam muito baixas, na região do limite de detecção do instrumento. Este primeiro critério é justificado através de duas razões, inicialmente, como já mencionado, a incerteza associada a valores de concentração de gases próximos ao limite de detecção é muito elevada. Além disso, as equações (19) e (21) consideram apenas características químicas, ou seja, consumo e formação, e não aspectos meteorológicos como, por exemplo, o vento. É possível que as baixas concentrações destes poluentes em alguns horários sejam conseqüência de uma eficiente dispersão dos mesmos e não do seu consumo por outras espécies. Portanto, é importante a aplicação das equações para dias com ventos fracos. Alguns autores sugerem ainda que a estimativa de radicais peróxi, através das equações (19) e (21), seja feita apenas para condições de J_{NO2} elevados (J_{NO2} > 0,006 s⁻¹), devido à elevada dependência fotoquímica dos radicais (MATSUMOTO et al., 2006). A ausência de nuvens também pode ser considerada um critério, apesar de esta ser uma restrição imposta pelo modelo TUV, uma vez que este não é capaz de representar o efeito da nebulosidade. No entanto, devido às elevadas incertezas associadas à determinação da atenuação da radiação solar proporcionada pelas nuvens, seria interessante que este fato fosse considerado como critério, reduzindo assim os erros na estimativa dos radicais peróxi.

5.2 – Formação de O₃ na RMSP

5.2.1 – Caracterização do período de estudo

Os experimentos de lançamentos de sondas meteorológicas e de ozônio foram realizados nos dias 30 e 31 de outubro e 01 de novembro de 2006. Esta seqüência de dias foi escolhida em virtude das possibilidades de condições atmosféricas favoráveis para formação de O₃, apresentando dias com pouca nebulosidade e quentes. O dia 30 apresentou temperaturas máximas de 29,5 e 33,9°C para o Parque Ibirapuera e São Caetano do Sul, respectivamente. Durante o segundo dia as temperaturas máximas foram um pouco mais elevadas 31 e 33,9°C, enquanto para o dia 01 de novembro as temperaturas estiveram ligeiramente mais baixas 26,3 e 28,4°C para as duas estações de monitoramento respectivamente. As imagens do satélite GOES para o canal infravermelho (Fig. 5.9), mostram a presença de uma célula convectiva bem intensa envolvendo os estados do Paraná, oeste de Santa Catarina e norte do Rio Grande do Sul às 00z (Fig. 5.9a). Às 06z esta célula se dissipa, gerando nebulosidade sobre grande parte do Estado de São Paulo, (Fig. 5.9b), apenas algumas pequenas células são mantidas sobre o Paraná e Mato Grosso do Sul. Às 12z e 18z observa-se pouca nebulosidade sobre o Estado de São Paulo e praticamente nenhuma sobre a RMSP (Fig. 5.9c e 5.9d).

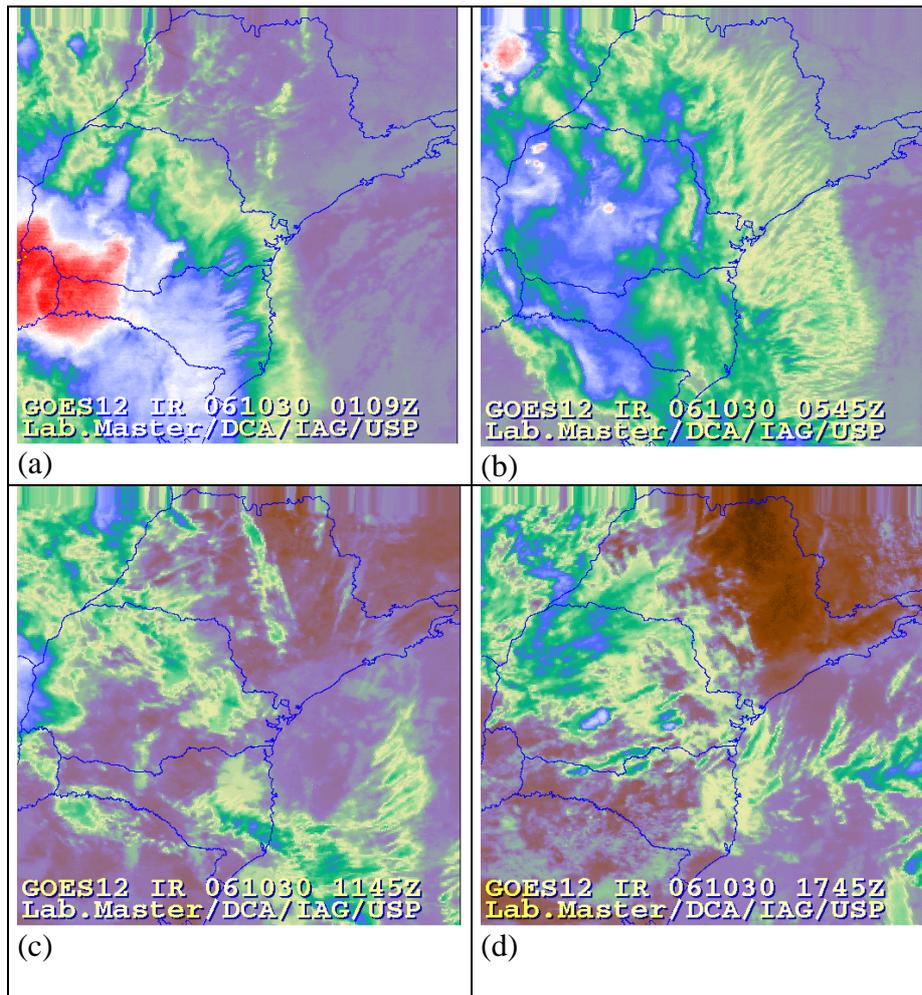


Figura 5.9. Imagens de Satélite do canal infravermelho GOES-12 (realçadas) referentes aos horários próximos de 00z (a), 06z (b), 12z (c) e 18z (d) do dia 30 de outubro de 2006 do CPTEC/INPE, fornecidas pelo laboratório MASTER (Meteorologia Aplicada a Sistemas de Tempo Regionais) do IAG-USP. Cores quentes indicam nuvens profundas e, portanto, com elevado desenvolvimento vertical, enquanto que cores frias indicam nuvens rasas e com pequeno desenvolvimento vertical.

Para o dia 31 de outubro as imagens de satélite indicam poucas nuvens sobre o Estado de São Paulo, em especial sobre a RMSP. Próximo ao horário de máximo aquecimento, 12z, não há quase nenhuma nuvem sobre o Estado de São Paulo (Fig. 5.10a e 5.10b). No entanto, às 18z (Fig. 5.10d), observou-se o aumento da quantidade de nuvens altas sobre o Estado de São Paulo, provavelmente em decorrência de nuvens com grande desenvolvimento vertical presente sobre o Mato Grosso do Sul.

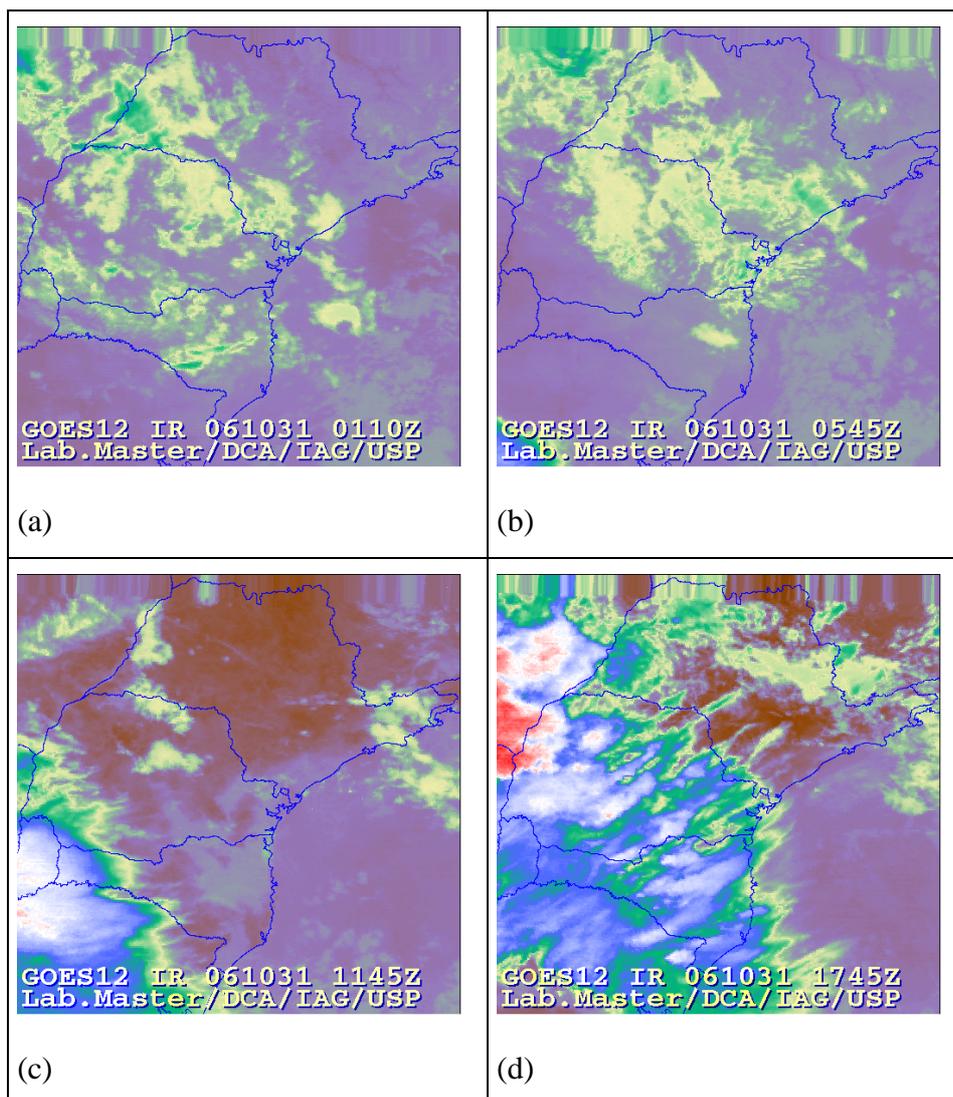


Figura 5.10. Imagens de Satélite do canal infra-vermelho GOES-12 (realçadas) referentes aos horários próximos de 00z (a), 06z (b), 12z (c) e 18z (d) do dia 31 de outubro de 2006 do CPTEC/INPE, fornecidas pelo laboratório MASTER (Meteorologia Aplicada a Sistemas de Tempo Regionais) do IAG-USP. Cores quentes indicam nuvens profundas e, portanto, elevado desenvolvimento vertical, enquanto que cores frias indicam nuvens rasas e com pequeno desenvolvimento vertical.

No terceiro dia de estudo, as imagens de satélite mostram uma quantidade de nuvens elevada sobre todo o Estado de São Paulo em todos os horários do dia (Fig. 5.11). E para este dia, os dados observacionais da estação do IAG da Água Funda registraram 32,3 mm de precipitação. Os dados de radiação global e ultravioleta para o Parque Ibirapuera são também um indicativo da nebulosidade para o período de estudo (Fig. 5.12).

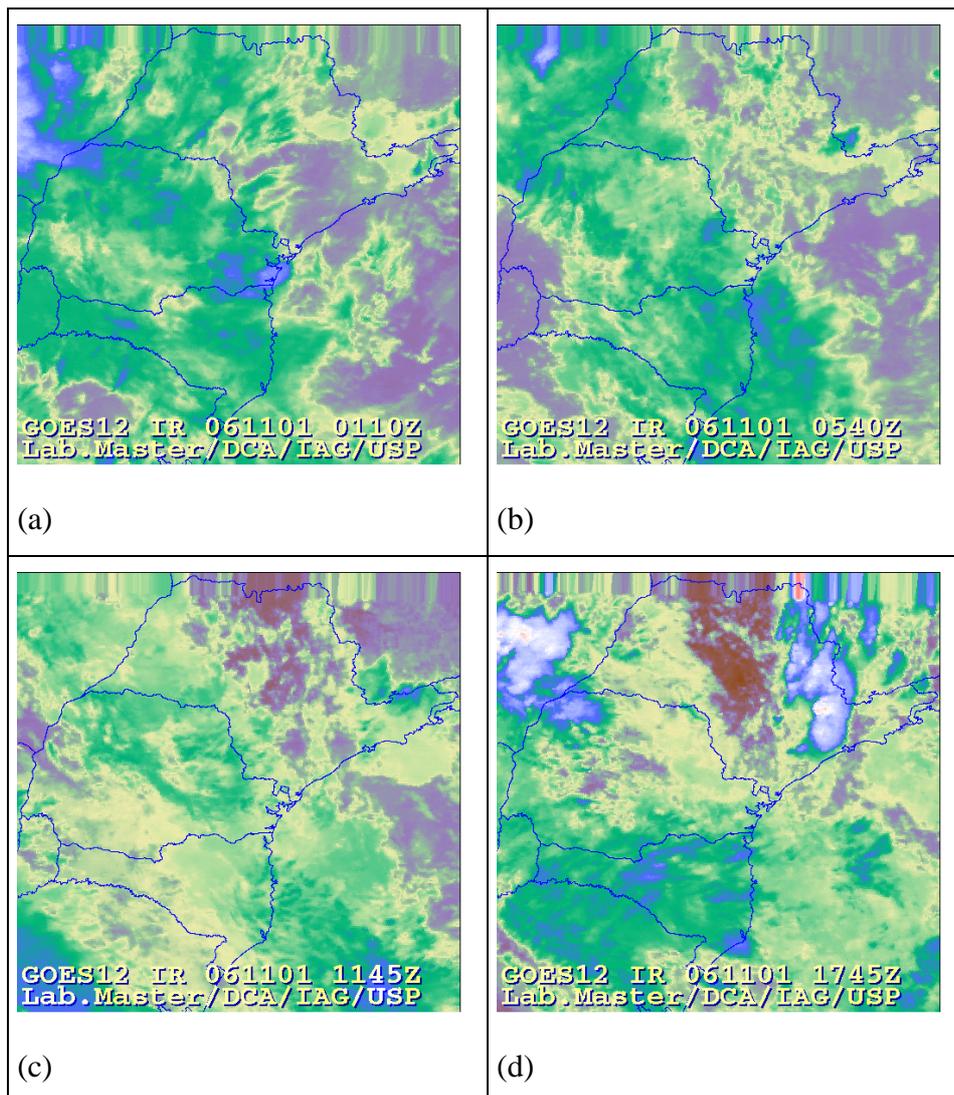


Figura 5.11. Imagens de Satélite do canal infra-vermelho GOES-12 (realçadas) referentes aos horários próximos de 00z (a), 06z (b), 12z (c) e 18z (d) do dia 01 de novembro de 2006 do CPTEC/INPE, fornecidas pelo laboratório MASTER (Meteorologia Aplicada a Sistemas de Tempo Regionais) do IAG-USP. Cores quentes indicam nuvens profundas e, portanto, elevado desenvolvimento vertical, enquanto que cores frias indicam nuvens rasas e com pequeno desenvolvimento vertical.

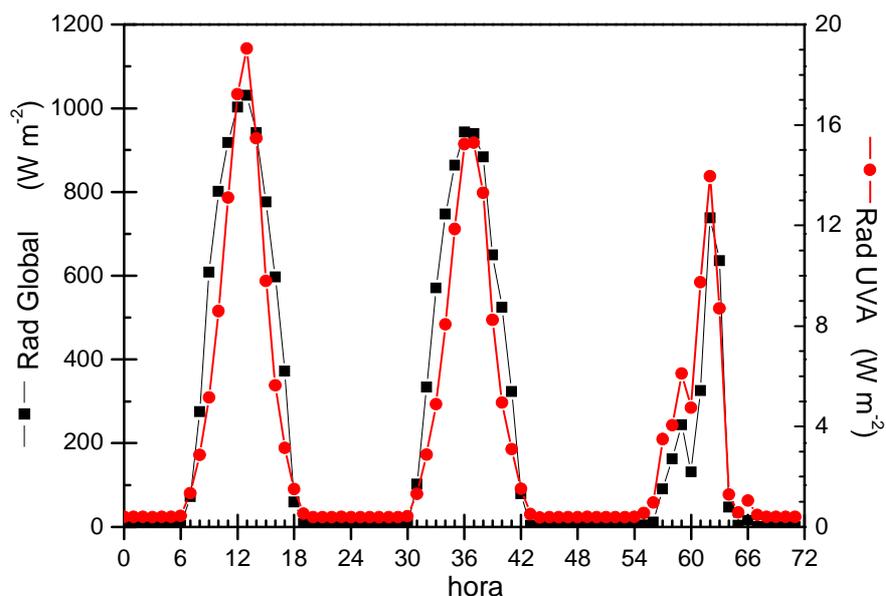


Figura 5.12. Radiação global e ultravioleta do tipo A nos dias 30-31 de outubro e 01 de novembro de 2006.

Dessa forma, o período de estudo apresentou características meteorológicas favoráveis à formação de O_3 na RMSP, especialmente no primeiro e segundo dias, alcançando valores de razão de mistura de 110 ppb para o Parque Ibirapuera e 132 ppb para Santo Amaro (Fig. 5.13), valores, portanto, acima do padrão primário de qualidade do ar. No entanto, o terceiro dia apresentou condições desfavoráveis à formação do O_3 com pouca intensidade de radiação solar, desfavorecendo assim a fotólise do NO_2 , e precipitação que, portanto, removeu as espécies precursoras para a formação de O_3 . Na Figura 5.14 encontram-se valores de razão de mistura para NO e NO_2 para as estações de Pinheiros e Mauá. Observa-se que para a Estação de Pinheiros, a emissão de NO atinge um pico na manhã do dia 31 de outubro de 129 ppb (07 horas), o que representa praticamente o dobro da emissão máxima de NO para o dia 30 de outubro, 62 ppb (09 horas).

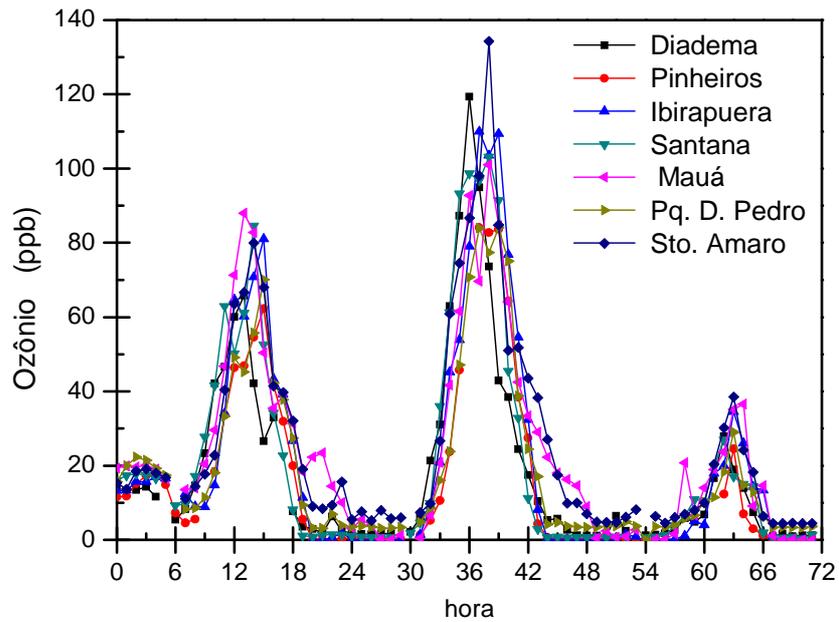


Figura 5.13. Perfil horário da concentração de O_3 para diferentes Estações de Monitoramento da CETESB, durante os dias 30-31/10 e 01/11/2006.

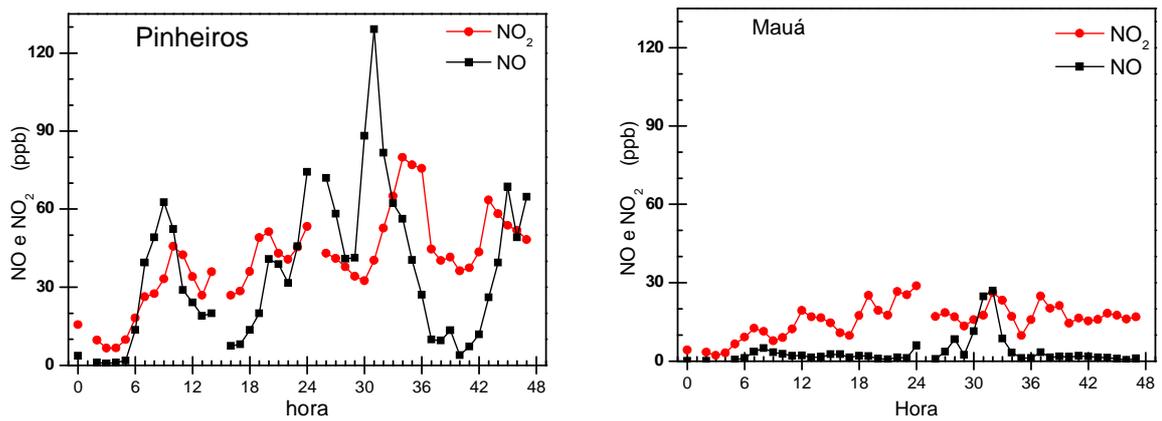


Figura 5.14. Razão de mistura de NO e NO_2 em ppb para a Estação Pinheiros e Estação Mauá, nos dias 30 e 31 de outubro de 2006.

As ozoniosondas foram lançadas do terraço do prédio principal do IAG durante o período de estudo, e além de medir parâmetros meteorológicos (velocidade e direção do vento, umidade relativa, temperatura do ar e pressão atmosférica) também possibilitaram a obtenção da concentração de O₃ através da medida da pressão parcial deste gás. Esta metodologia encontra-se descrita em Komhyr (1969) e Pinheiro *et al.*, (2005). Foram realizados dois lançamentos de ozoniosondas no primeiro dia, quatro no segundo e apenas um no terceiro, Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Informações a respeito dos lançamentos de ozoniosondas realizadas durante o período de estudo.

Lançamentos	Horário de lançamento	Alcance (km)	Duração do vôo (min)	Pressão em superfície (hPa)	Temperatura em superfície (°C)
30/10/06 F1	17h15min	19,1	48	928	28
30/10/06 F2	22h	33,6	87	928	24
31/10/06 F3	03h20min	15,4	-	925,5	18
31/10/06 F4	10h15min	32,8	80	930	26
31/10/06 F5	12h19min	31,9	90	929,3	28
31/10/06 F6	15h44min	29,7	79	927	28
01/11/06 F7	00h16min	33,4	-	930	27

Um dos objetivos desta campanha foi obter informações a respeito do perfil vertical do O₃ em baixos níveis para a sua posterior inserção em modelos fotoquímicos de qualidade do ar como o CIT.

Os perfis de O₃ até quatro quilômetros apresentaram grande variabilidade, no entanto, um aumento da razão de mistura com a altura foi evidente (Fig. 5.15). Apesar do comportamento particular que cada ozoniossonda, analisando-se as mesmas em ordem cronológica é possível estabelecer uma seqüência, bem como uma relação entre os distintos perfis de O₃. A primeira sonda lançada em torno das 17 horas do dia 30 de outubro (linha preta) apresenta valores próximos à superfície muito semelhantes aos valores de razão de mistura de O₃ observados na estação mais próxima do IAG, a Estação

Pinheiros (Fig. 5.13). Estes valores vão aumentando com a altura de forma quase linear até atingir a altura de 2000 m, onde alcançaram valores de 90 ppb, valores semelhantes aos encontrados em superfície no período de pico deste poluente durante o dia. É possível que o O₃ se forme nesta altura por conta do transporte de COV's e NO_x da superfície que além de encontrar grande disponibilidade de radiação solar neste ponto, também pode atingir uma razão semelhante à encontrada em superfície. Em torno de 2700 m ocorreu uma inversão de temperatura mais intensa do que aquela observada em 500 m (Fig. 5.16), o que possivelmente inibe o movimento vertical não mais permitindo que gases como COV's e NO_x se espalhem acima desta altura na atmosfera, neste momento observou-se um decréscimo abrupto O₃.

Na segunda ozoniossonda, lançada em torno das 22 horas (linha vermelha), a concentração de O₃ apresentou valores de razão de mistura de 3 ppb próximo à superfície, esta enorme diferença para o valor da tarde está associada ao ciclo diurno desta espécie na atmosfera. No entanto, mesmo durante a noite o O₃ apresentou valores de 90 ppb em 1500 m. Esta elevada razão de mistura foi provavelmente resultante dos processos diurnos que formaram O₃ durante à tarde e este ainda não foi consumido devido à reduzida quantidade de espécies consumidoras deste gás, por exemplo, COV's mais pesados, nesta parte da atmosfera. A inversão térmica em 750 m sugere que esta elevada razão de mistura nesta altura não é consequência de transporte da superfície deste horário. É interessante notar que o pico de O₃ em altitude baixou aproximadamente 1000 m em relação ao pico da tarde, isso é resultado de subsidência do ar mais frio, e, portanto mais denso, da noite.

A terceira ozoniossonda, lançada em torno das 03 horas da madrugada do dia 31 de outubro (linha verde), apresentou comportamento semelhante ao da ozoniossonda anterior nos primeiros 500 m, no entanto, observou-se que acima desta altura o O₃ diminuiu em, aproximadamente, 50 ppb e chegou a razões de mistura de 40 ppb, consolidando assim o seu processo de consumo.

A quarta ozoniossonda foi lançada às 10 horas da manhã do mesmo dia (linha azul escura) e apresentou valores de O₃ próximos à superfície de 50 ppb. Para este mesmo horário a Estação de Pinheiros apresentou 40 ppb de O₃ (Fig. 5.13), portanto, valores bastante similares. Neste horário, os precursores do O₃ ainda não foram dispersos acima dos 1000 m. Como resultado, acima desta altura o O₃ continua com valores semelhantes ao da madrugada.

A ozoniossonda seguinte foi lançada logo na seqüência, em torno das 12 horas (linha azul clara). Esta sonda apresentou valores próximo à superfície em torno de 85 ppb, enquanto a Estação Pinheiros neste mesmo horário registrou, 72 ppb. Em função de uma pequena inversão térmica apresentada em torno dos 2000 m, o O₃ apresenta-se elevado até aproximadamente esta altura, sendo reduzindo rapidamente após esta região da atmosfera.

A ozoniossonda lançada em torno das 16 horas (linha rosa), parte da superfície (58 ppb) novamente com valores próximos aos observados pela rede de monitoramento em Pinheiros neste horário, 64 ppb. Este perfil de O₃ mostra que a camada de mistura está bastante dispersa neste horário, de fato de acordo com Landulfo *et al.* (2007), é em torno deste horário que a camada limite atmosférica apresenta-se mais elevada na RMSP e, portanto é quando os poluentes encontram-se mais dispersos na atmosfera. Observou-se novamente, que até 500 m os valores de O₃ variaram pouco, oscilando em torno dos 60 ppb. Acima deste nível, em torno de 1000 m a sua razão de mistura aumentou até aproximadamente 110 ppb, sendo consumido logo acima, porém, a uma taxa muito baixa. Observaram-se sucessivas inversões térmicas entre 500 e 1000 m, no entanto, como os gases precursores para formação de O₃ já foram transportados até esta altura nas horas anteriores, os mesmos já se encontram nesta parte da atmosfera. A razão de mistura de O₃ manteve-se acima dos 60 ppb até aproximadamente 2500 m, neste ponto da atmosfera uma inversão térmica, novamente, inibe o movimento vertical deste gás reduzindo seu valor para 50 ppb rapidamente.

Oito horas após este lançamento foi lançada a última ozoniossonda do período de estudo, às 00 horas do dia 01 de novembro (linha verde escura). Esta ozoniossonda apresentou um perfil vertical de O₃ bastante semelhante aos lançamentos das 22 horas do dia 30 de outubro e 03 horas do dia 31, valores baixos em superfície aumentando rapidamente até 500 m. O O₃ encontrado acima desta altura, novamente, pode ser resquício do O₃ produzido durante à tarde do dia anterior. Elevados valores deste gás mantiveram-se até 2500 m, isto é possível porque a atmosfera encontrava-se bastante quente nos primeiros 2000 m.

É interessante notar que em todas as sondagens realizadas o O₃ apresentou um perfil de aumento com a altura e que até aproximadamente 3000 m em todos os perfis a razão de mistura de O₃ reduz até valores entre 40 e 50 ppb, sugerindo estes como valores de fundo para esta parte da troposfera.

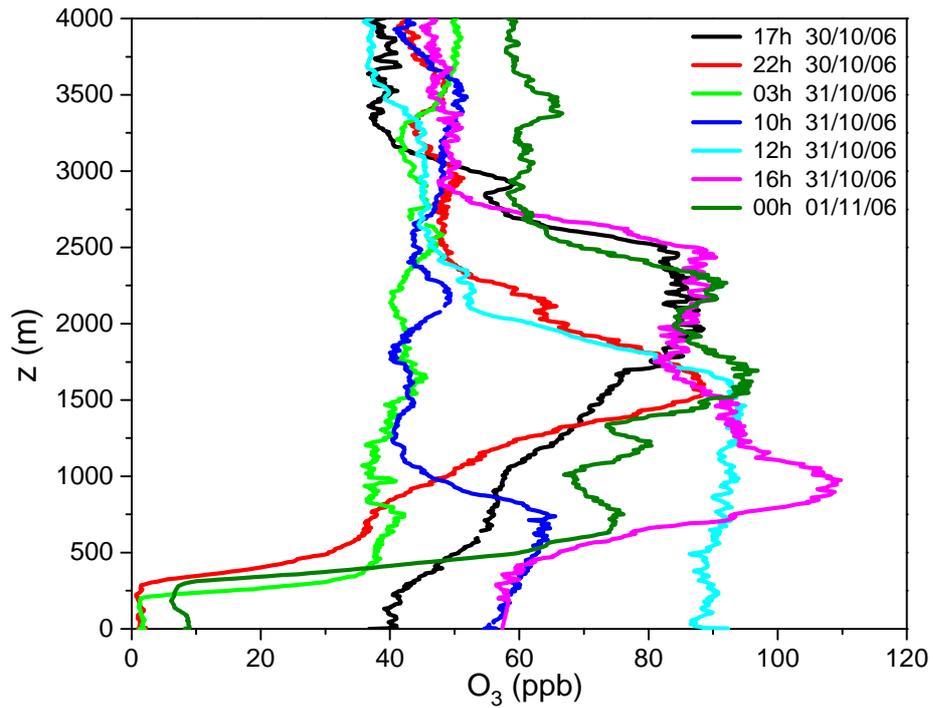


Figura 5.15. Perfil vertical de razão de mistura de O_3 em ppb até quatro quilômetros (sem considerar a altitude) para os dois primeiros dias do período de estudo.

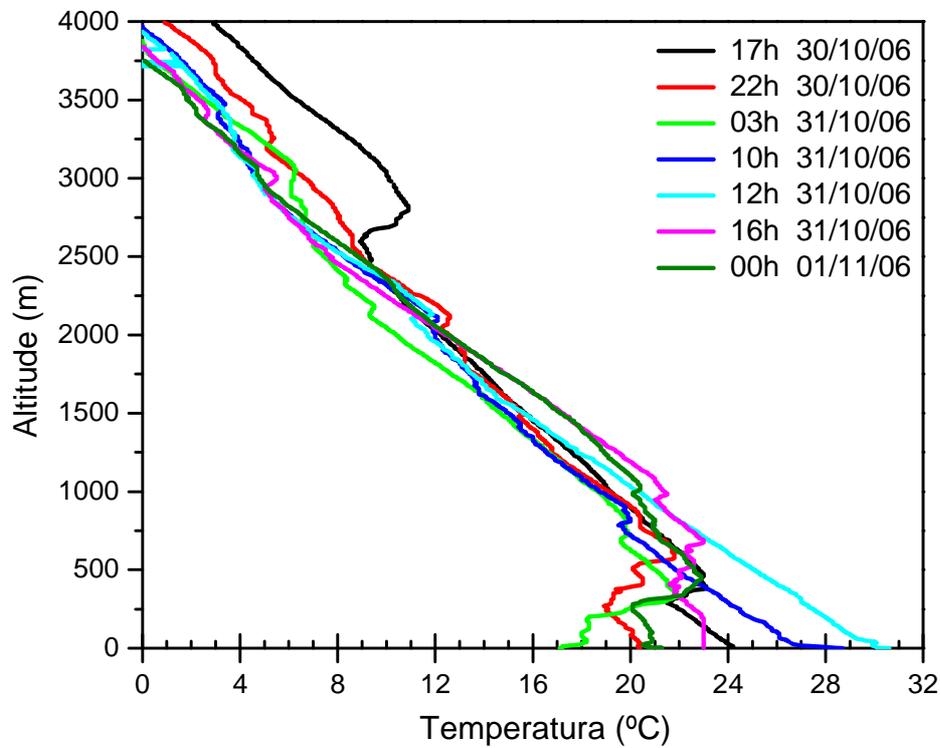


Figura 5.16. Perfil vertical de temperatura em $^{\circ}C$ até quatro quilômetros para as sete ozoniossondas lançadas durante o período de estudo.

5.3 – Dados de Modelagem

Uma vez analisados os perfis verticais de O_3 , optou-se por inserir no modelo fotoquímico CIT um perfil semelhante aos obtidos através das ozoniossondas noturnas. Pois, apesar de todas as ozoniossondas apresentarem aumento de O_3 com a altura, pelo menos nos primeiros 500 m, os perfis noturnos são representativos de uma atmosfera onde a mistura dos poluentes ainda é pouco homogênea. O resultado das simulações do perfil vertical de O_3 apresentou representatividade considerável quando comparado aos dados observados das ozoniossondas. Observa-se que o modelo fotoquímico foi capaz de representar tanto o perfil diurno, como o noturno do dia 31 de outubro (Fig. 5.17), para um ponto próximo ao local de lançamento das ozoniossondas, portanto, próximo ao IAG. A ozoniossonda da madrugada do dia 31 de outubro apresentou valores de O_3 que aumentaram até 40 ppb, enquanto que a simulação apresentou valores de O_3 para o topo do modelo de 30 ppb. Porém, a ozoniossonda lançada às 16 horas aponta para valores máximos (110 ppb) de O_3 na altura correspondente ao topo do modelo, sendo que o modelo simulou 120 ppb, e este, portanto, é um resultado que pode ser considerado promissor para representação da distribuição vertical de ozônio. Além disso, a única ozoniossonda lançada no dia 01 de novembro, às zero hora, mostrou valores de O_3 aumentando até aproximadamente 80 ppb (no topo do modelo) e a simulação representou 70 ppb, apresentando boa concordância entre observação e simulação novamente.

O passo seguinte foi a preparação do arquivo referente às reações químicas que será lido pelo modelo fotoquímico CIT. Este arquivo é proveniente do mecanismo químico SAPRC99 e possui informações quanto às espécies químicas, constantes cinéticas, reações químicas e comprimentos de onda envolvidos nas reações fotoquímicas (Apêndice A). A versão atual do modelo CIT utilizada no DCA funciona com um arquivo que foi construído e adaptado por pesquisadores americanos no ano de 2000. Entretanto, para a readaptação deste arquivo não se possuía as informações que precisam ser fornecidas como condições iniciais para gerar o arquivo utilizado pelo CIT. Portanto, foram necessários vários testes para que este arquivo fosse reconstruído e, dessa forma, posteriormente, após a inserção das modificações propostas, estas pudessem ser devidamente avaliadas.

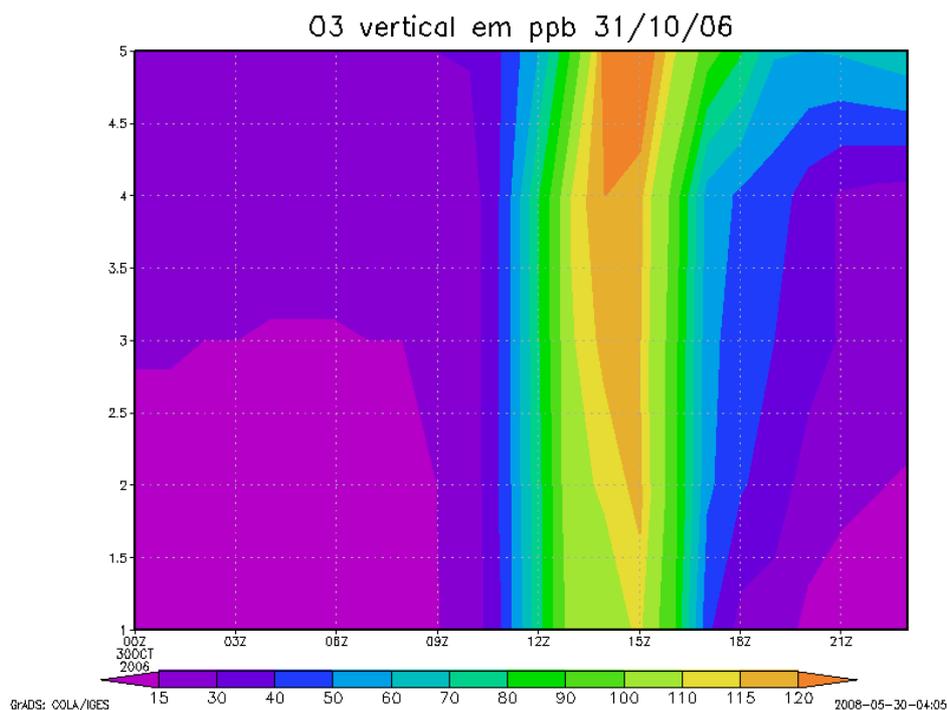


Figura 5.17. Simulação do perfil vertical de O₃ para o segundo dia do período de estudo.

Na Figura 5.18 observam-se dois resultados de O₃ proveniente de duas rodadas com o modelo CIT para o dia 30 de outubro de 2006, sendo na primeira aplicado o arquivo SAPRC99, utilizado neste Departamento desde o ano 2000, aqui chamado *Sim_SAPRC_original* (linha preta), e a segunda utilizando o arquivo SAPRC99 reproduzido sem inserção de qualquer modificação quanto à espécie e reações químicas, chamado *Sim_SAPRC_reproduzido* (linha vermelha). Observa-se que os valores de razão de mistura de O₃ são muito parecidos, apresentando inclusive, correlação quadrática igual a 0,99 ($r^2 = 0,99$), o que significa que o arquivo original foi reproduzido com sucesso.

No caso dos campos referentes à radiação solar, foi necessário que estes fossem corrigidos para a nebulosidade. A correção foi feita tomando-se como referência a radiação incidente do dia 30 de outubro de 2006 (Fig. 5.12), dia com pequena nebulosidade. Dessa forma, a radiação incidente desse dia foi considerada como 100% e para os demais dias calcularam-se uma razão de nebulosidade.

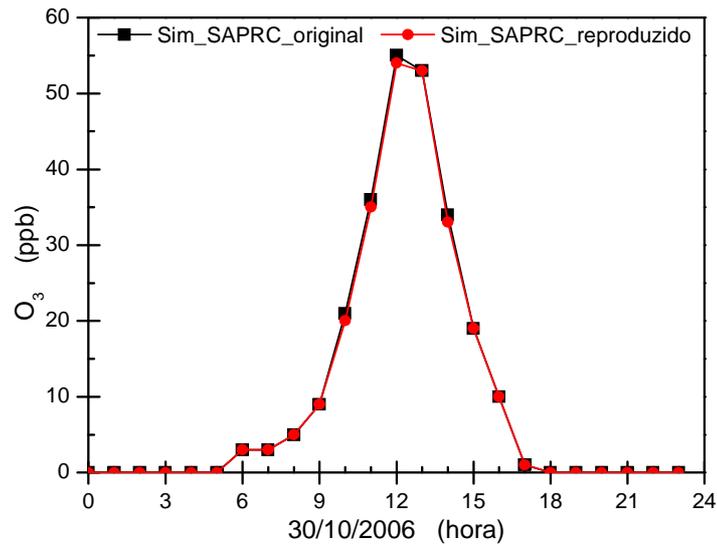


Figura 5.18. Simulações de O_3 para o primeiro dia do período de estudo utilizando o arquivo original do SAPRC e o arquivo reproduzido.

5.3.1 – Estudo pontual – estações de monitoramento

Depois de gerados os campos meteorológicos, inventário de emissões, inseridos os perfis verticais de O_3 e reproduzido o arquivo referente às espécies e reações químicas o modelo CIT foi rodado para os dias do experimento da primavera e suas saídas foram analisadas preliminarmente. Nesta etapa as modificações quanto à química ainda não foram inseridas. Os dados de O_3 representados pelo modelo foram comparados com dados da estação Ibirapuera da CETESB com e sem a correção para nebulosidade (*Sim_correc_nuvens* e *Sim*), Figura 5.19.

Os máximos diários de O_3 simulados para a estação do Parque Ibirapuera foram razoavelmente representados, em especial o segundo dia. No primeiro dia observa-se que o O_3 simulado máximo foi subestimado em 21% e também que o horário de máximo O_3 foi antecipado pelo modelo, pois enquanto o instrumento da CETESB registrou máxima razão de mistura de O_3 às 15 horas, o modelo apresentou máximo às 12 horas. O terceiro dia de simulação apresentou concentrações de O_3 bastante distintas, a simulação sem correção de nebulosidade superestimou os valores de O_3 . No entanto, observa-se que mesmo realizando a correção para nebulosidade o O_3 encontra-se superestimado. Este fato é consequência da precipitação ocorrida neste dia, pois, espécies precursoras do O_3 como NO_x e alguns COV's são bastante solúveis e possivelmente foram removidos pela precipitação, desfavorecendo assim a formação de O_3 neste dia. Como o modelo CIT não representa a

deposição úmida, por este motivo a simulação de O_3 para este dia será desprezada nos resultados seguintes. A correção para nebulosidade foi adotada e, portanto, em todas as simulações subseqüentes ela será incluída, e a partir deste momento será referenciada como simulação do caso base (*Sim_CB*).

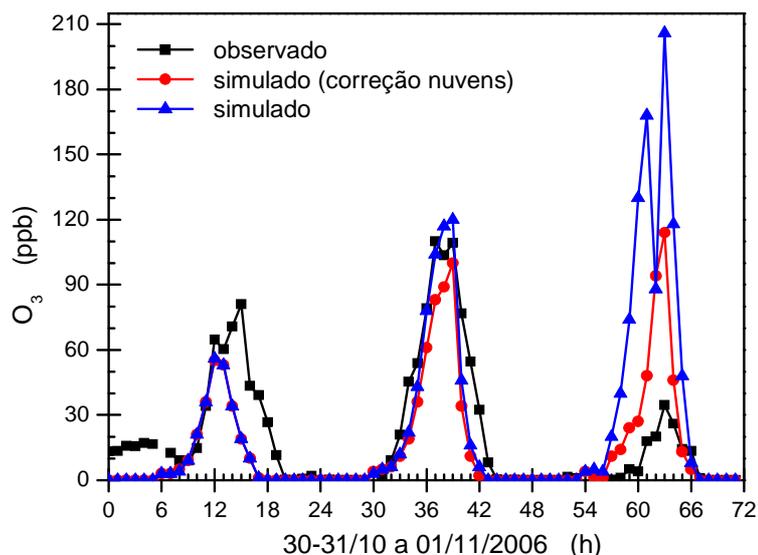


Figura 5.19. Perfil horário da razão de mistura de O_3 observada (CETESB) e simulada pelo modelo CIT, no período indicado para a estação do Parque Ibirapuera.

A fim de avaliar as modificações introduzidas no mecanismo químico, o modelo CIT foi rodado novamente com os mesmos parâmetros utilizados na *Sim_CB* exceto o inventário de emissões, que foi adaptado para contemplar as novas espécies, e o arquivo referente às espécies e reações químicas do SAPRC99. Esta simulação será referenciada como *Sim_32*, visto que o novo inventário possui informações quanto à emissão de 32 espécies ao invés de 26, como era o anterior. Ambas as simulações de O_3 para o Parque Ibirapuera (Fig. 5.20a), subestimaram este poluente tanto para o primeiro quanto para o segundo dia de estudo. No caso do primeiro dia, observa-se que ambas as simulações também não foram capazes de representar o pico diurno ocorrido às 15 horas, no entanto, é interessante notar que as simulações representaram bem os valores das 12 e 13 horas, simulando inclusive, a sutil queda de O_3 ocorrida entre estes dois horários. Porém, após este horário as simulações não representam o aumento registrado pelos monitores da

CETESB. Este fato está, provavelmente, associado ao aumento da razão NO/NO₂ simulada pelo modelo neste horário, Figura 5.21(a). Enquanto esta razão mantém-se baixa nos dados observados, indicando uma alta quantidade de NO₂ e, portanto, elevado potencial para formação de O₃, os dados simulados, forçados pelo perfil diário de emissão de NO_x que apresenta um pico em torno deste horário (Figura 4.3), apresentam nos horários subsequentes elevadas razões de NO/NO₂, indicando pequena disponibilidade de NO₂ na atmosfera e, portanto, baixo potencial para formação de O₃. Por este motivo, após as 13 horas, as simulações reduzem rapidamente a quantidade deste poluente. A análise de NO_x foi feita para a Estação Pinheiros em virtude da ausência de dados de NO_x neste período para a Estação do Parque Ibirapuera, as duas estações apresentaram perfil diário de O₃ muito semelhantes. No segundo dia de estudo observa-se uma representação melhor do perfil diurno de O₃ por ambas as simulações. Neste dia houve dois picos deste poluente, o primeiro às 13 horas, com 110 ppb, e o segundo as 15 horas, com 109 ppb. Nenhuma das simulações foi capaz de representar estes dois picos registrando apenas o segundo. É provável que essa redução sutil de O₃ entre 13 e 15 horas esteja associada ao parâmetro meteorológico radiação ultravioleta, pois o perfil de formação de O₃ que as simulações apresentam é semelhante ao de radiação (Fig. 5.12), com aumento contínuo entre 13 e 15 horas. No entanto, é possível que a incidência de radiação ultravioleta entre 13 e 14 horas tenha diminuído sem, contudo, ser detectada pelos instrumentos, reduzindo a dissociação fotoquímica do NO₂ e, portanto, desacelerando um pouco o processo de formação de O₃. Entretanto, para o segundo pico a *Sim_CB* apresentou razão de mistura de O₃ de 99 ppb, portanto, VMN (viés médio normalizado – *mean normal bias*) igual a 10% e a *Sim_32* apresentou 108 ppb de O₃, VMN igual a 1,8%, lembrando que quanto mais próximo de zero (VMN) melhor é a representatividade, evidenciando assim, uma melhoria na sua representação.

Realizando-se o mesmo tipo de análise para a estação de Mauá, estação localizada fora da Cidade de São Paulo, verificaram-se comportamentos entre simulação e observação bastante distintos (Fig. 5.20b). Se por um lado os perfis diurnos estão em fase, por outro a magnitude das razões de mistura de O₃ das simulações estão muito subestimadas para os dois dias. Isto pode ser consequência de um conjunto de fatores que serão avaliados individualmente. Primeiramente, ao avaliar as razões *observadas* de NO/NO₂ para o período da manhã do dia 30 de outubro, percebe-se que os mesmos para Estação Mauá (Fig. 5.21b), são muito menores que os da Estação Pinheiros, no entanto, o O₃ alcança

valores maiores para a primeira estação. Seria de se esperar que em virtude da menor disponibilidade de NO_2 encontrada em Mauá (Fig. 5.21b), o processo de formação de O_3 fosse menos efetivo para esta estação, o que não se verifica. É provável que próximo a esta estação haja um tráfego veicular menos intenso, se comparado à Estação Pinheiros e, ao mesmo tempo em que há uma menor quantidade de NO_x disponível na atmosfera também há na mesma proporção menor quantidade de COV's, mantendo contudo, a razão entre eles. Outro aspecto importante, agora com relação às razões NO/NO_2 simuladas, é que a razão *Sim_32* é maior que a *Sim_CB* na Estação Mauá durante alguns períodos do dia. Este comportamento pode ser consequência da introdução da reação química do 1-Buteno com o radical NO_3 (R229 do Apêndice A.2), pois a reação entre estas duas espécies gera como produto o que o mecanismo químico SAPRC99 chama de radicais orgânicos de nitrato agrupados (RNO_3). Este radical orgânico, de acordo com o mecanismo químico, pode reagir com o radical OH^\bullet e/ou interagir com a radiação solar gerando NO_2 (R176 e R177 do Apêndice A.2). Isto explica porque a *Sim_32* forma mais O_3 que a *Sim_CB*, possibilitando assim, uma outra via de formação de NO_2 além da oxidação do NO .

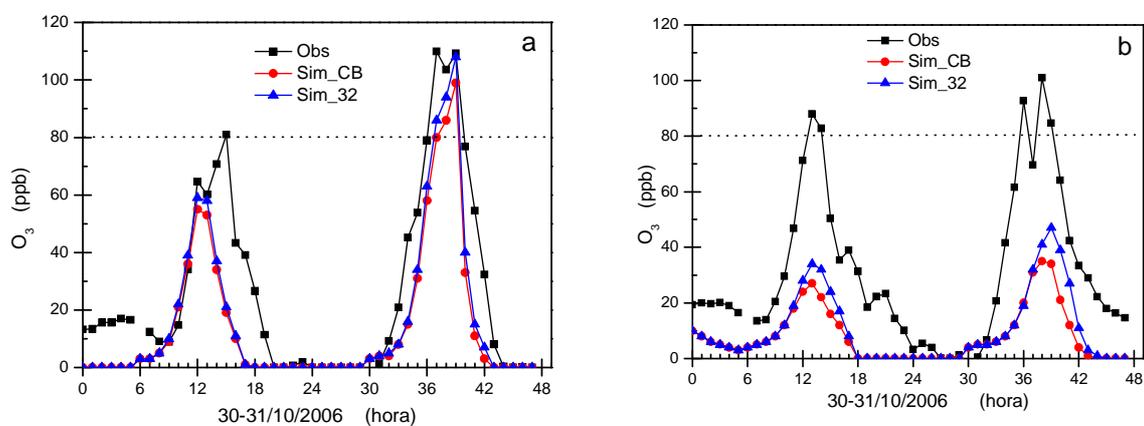


Figura 5.20. Valores da razão de mistura de O_3 observado, *Sim_CB* e *Sim_32* para o período de estudo para as estações do Parque Ibirapuera (a) e Mauá (b).

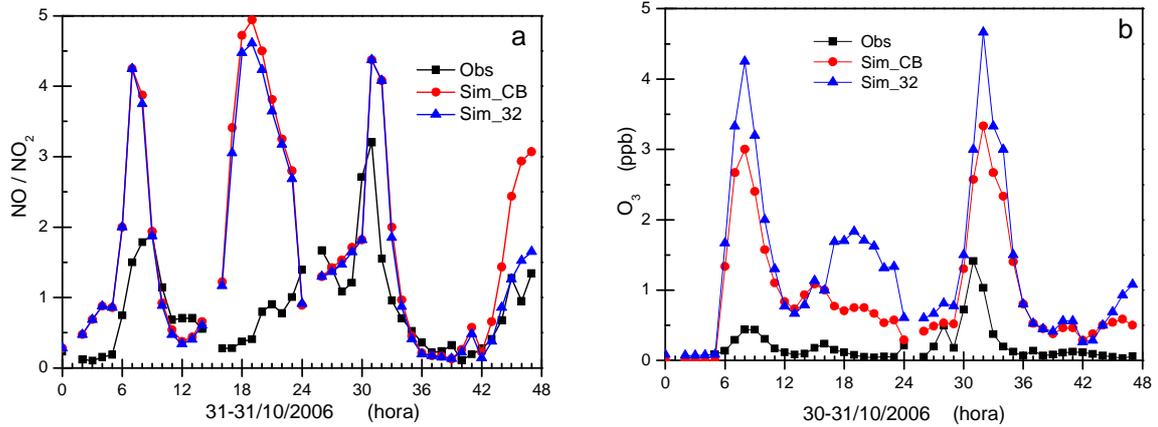


Figura 5.21. Razão entre as razões de mistura de NO e NO₂ observada, *Sim_CB* e *Sim_32* durante o período de estudo para as Estações Pinheiros (a) e Mauá (b).

A fim de avaliar o desempenho das modificações inseridas no mecanismo químico SAPRC99, faz-se necessário o uso de alguns índices estatísticos. No caso de modelos fotoquímicos de qualidade do ar a EPA recomenda o coeficiente de correlação (r) e o índice de concordância (d), Equações 31 e 32, para avaliar se observação e simulação estão em fase, e o viés médio normalizado (MNB) aplicado ao valor de pico a fim de avaliar a representação do máximo valor diário, Equação 33.

$$r_{x,y} = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sigma_x \sigma_y} \quad (31)$$

$$d = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2}{\sum_{i=1}^n (|P_i - O| + |O_i - O|)^2} \quad (32)$$

$$VMN = \left(\frac{P_i - O_i}{O_i} \right) \times 100\% \quad (33)$$

Onde P_i corresponde ao valor simulado pelo modelo e O_i e O correspondem aos valores observado e observado médio, respectivamente.

Em função da resolução espacial adotada e da distribuição das estações de monitoramento da qualidade do ar, as estações localizadas na região mais central da RMSP ficam muito próximas umas das outras, muitas vezes na mesma célula de grade, o que dificulta a sua análise de comportamento de forma individual. Por este motivo, acredita-se que a melhor forma de avaliar o desempenho do modelo quanto à formação dos poluentes CO, NO_x e O₃ seja através da média entre estações próximas ou com características comuns. Com base neste tipo de comportamento e em correlações apresentadas entre observação e simulações pelas diferentes estações, Martins (2007) realizou um agrupamento entre estações para diferentes poluentes. De acordo com os dados disponíveis de cada estação de monitoramento, as estações agrupadas com relação ao CO para o Grupo 1 são: IBIR, CONG, OSAS, SANO, SACT, SCSU, CCES e PQDP e para o Grupo 2 a estação CENT ficou isolada, Figuras 5.22(a) e (b). Com relação ao NO_x a estação PINH ficou isolada no Grupo 1 e MAUA e SCSU no Grupo 2, Figuras 5.22(c) e (d). Enquanto que com relação ao O₃ ficaram no Grupo 1 as estações localizadas na região central da RMSP: IBIR, PINH, MOOC, PQDP e OSAS, e no Grupo 2 estações localizadas a sudoeste do centro da RMSP: SMPT, MAUA, SCSU e DIAD, Figuras 5.22(e) e (f).

A comparação entre valores de CO *observados* e *simulados* apresentou índices estatísticos muito baixos para o Grupo 1 (Tabela 5.2), indicando assim baixa representatividade da *observação* pelo modelo. Porém, foram obtidos índices um pouco mais representativos para o Grupo 2, grupo este composto apenas pela Estação Centro (Tabela 5.2). O CO costuma ser bem representado pelos modelos fotoquímicos em função da sua baixa reatividade, assim como por sua fonte bem definida. Aliás, são estes os motivos pelos quais a *Sim_CB* e a *Sim_32* diferem muito pouco uma da outra. Isso significa que o comportamento do CO ao longo do dia é fortemente dependente do tráfego veicular, que no modelo CIT é representado através do perfil horário apresentado na Figura 4.3. No entanto, como o tráfego veicular varia de um dia para outro e de uma região da cidade para outra, é difícil um único perfil médio representar todas estas disparidades. Uma prova disso é que se os índices estatísticos forem aplicados somente para o primeiro dia de simulação (*Sim_32*) têm-se $r = 0,92$ e $d = 0,91$ para o Grupo 1, sugerindo que o perfil inserido no modelo CIT se aproxima mais da emissão de CO do dia 30 de outubro. Além disso, os elevados desvios padrões dos dados *observados* para o Grupo 1 apontam para diferenças entre si de comportamento diurno deste poluente, que por sua vez difere do perfil apresentado pela Estação Centro.

Quando se comparam valores de NO e NO₂ *observados* com *simulados* verificam-se elevadas diferenças entre os mesmos, o que implica numa diferença muito maior quando se compara a soma destes dois compostos. Por este motivo, realizou-se a comparação com os valores de razão de mistura de NO apenas. Novamente os índices estatísticos apontam para baixa representatividade deste poluente pelo modelo, em especial para o Grupo 1, em que apenas a Estação Pinheiros mede este poluente. O NO apesar de ser mais reativo que o CO, sua proveniência também é mais que 90% de origem veicular, porém com diferenciação entre veículos leves e pesados, assim, o seu perfil diurno também é fortemente modulado pelo tráfego veicular. Portanto, outra vez acredita-se que o perfil de NO_x inserido no modelo não seja representativo dos dias de estudo, ou pelo menos se aproxime do perfil do dia 31 de outubro para o Grupo 2, pois os índices estatísticos aplicados somente para este dia neste grupo apresentam valores de $r = 0,57$ e $d = 0,81$. Para o Grupo 1 o perfil de NO melhor representado seria o do dia 30 de outubro, pois os índices foram $r = 0,79$ e $d = 0,95$ (Tabela 5.2). A introdução de novas reações químicas e o tratamento individualizado fornecido a algumas espécies não conferiu mudanças significativas na sua representação.

Tabela 5.2. Índices estatísticos referentes à comparação entre dados *observados* e *Sim_CB* e dados *observados* e *Sim_32* para as espécies CO, NO e O₃. Sendo d_1 e r_1 para o Grupo 1, e d_2 e r_2 para o Grupo 2.

Espécies	<i>Sim_CB</i>				<i>Sim_32</i>			
	d_1	r_1	d_2	r_2	d_1	r_1	d_2	r_2
CO	0,51	0,43	0,74	0,70	0,51	0,44	0,75	0,71
NO	0,55	0,32	0,71	0,54	0,52	0,30	0,71	0,54
O ₃	0,91	0,88	0,66	0,79	0,93	0,89	0,75	0,83

Enquanto para CO e NO os índices estatísticos apontaram para pequena representatividade do modelo, pode-se afirmar que para O₃ os mesmos apresentaram uma boa comparação entre *observação* e *simulação*, apontando inclusive diferenças entre

Sim_CB e *Sim_32* (Tabela 5.2). Em especial, observou-se melhores resultados obtidos para o Grupo 1, referente às estações mais centrais da RMSP. É interessante notar que as estações do Grupo 2, apesar de se distanciarem um pouco da região de maior tráfego veicular, centro da RMSP, apresentam valores de O_3 da mesma ordem de grandeza que as do Grupo 1. Este fato será discutido posteriormente através do estudo de dispersão dos poluentes.

A adição das reações R225 – R233 conferiu em todos os grupos aumento da concentração de O_3 através dos processos que serão discutidos na seqüência. As espécies 124-TMB, 135-TMB, o-xileno, m-xileno e p-xileno eram representadas através da espécie ARO2 na versão anterior do mecanismo químico, portanto, aromáticos com constante cinética (com relação ao radical OH^\bullet), k_{OH} igual a $1,35 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A representação explícita dessas espécies implicou em valores de k_{OH} , para cada espécie, maiores do que o k_{OH} da espécie ARO2, o que por sua vez tornou essas reações mais rápidas. Por exemplo, para 135-TMB, o valor de k_{OH} foi de $5,75 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ou seja, quatro vezes maior que o para o grupo ARO2. Outro ponto importante é que o tratamento explícito não modificou os produtos das reações, em outras palavras, se na versão anterior do mecanismo químico a espécie ARO2 ao reagir com o radical OH^\bullet gerava como produtos as espécies HO2, RO2-R, RO2-N, GLY, MGLY, BACL, CRES, BALD, DCB1, DCB2 e DCB3, nesta versão as espécies 124-TMB, 135-TMB e xilenos ao reagirem com esse mesmo radical geram os mesmos produtos (com eventuais diferenças), porém, com coeficientes estequiométricos diferentes. É justamente esta diferença na estequiometria que irá determinar diferentes quantidades de produtos formados. De forma geral, observam-se pequenas variações entre os coeficientes estequiométricos de espécies como BACL, BALC, CRES, GLY, MGLY e HO_2^\bullet . Estas espécies, de forma geral, são bastante foto-reativas gerando espécies radiculares como peróxi-metila e peróxi-acila que por sua vez podem reagir com espécies como NO e HO podendo, desta maneira, gerar uma outra via de formação de NO_2 , (R69 – R78), otimizando o processo de formação de O_3 . Com relação às reações com o 1-Buteno (R227 – R230), este composto era tratado na versão anterior do mecanismo químico como OLE1, ou seja, uma olefina com k_{OH} igual a $4,74 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A reatividade das olefinas costuma ser associada à baixa energia envolvida na ligação π , portanto, os mecanismos químicos consideram a sua reação não somente com o radical OH^\bullet , mas também com o radical nitrato (NO_3), o oxigênio tripleto (O^3P) e o próprio ozônio. Portanto, se por um lado a espécie 1-Buteno pode

contribuir para formação de O_3 via reação com radical NO_3 (R176, R177 e R229), por outro ela consome O_3 (R228). Da mesma forma que para a explicitação das espécies aromáticas, o tratamento individual do 1-Buteno modificou os coeficientes estequiométricos das reações, gerando assim quantidades um pouco diferentes de produtos. De forma geral, houve pequenas variações na produção de espécies como HO, HO₂, RO₂-R, RNO₃, MEK e aldeídos. Sendo que as constantes cinéticas de reações individuais podem apresentar valores tanto mais baixos quanto mais altos, do que quando tratados de forma agrupada. O resultado de todos estes fatores juntos, tanto para as espécies aromáticas quanto para o 1-Buteno, foi um aumento sutil nas concentrações de O_3 para o período de estudo verificado pela *Sim_32*, melhorando assim a sua representação pelo modelo fotoquímico CIT.

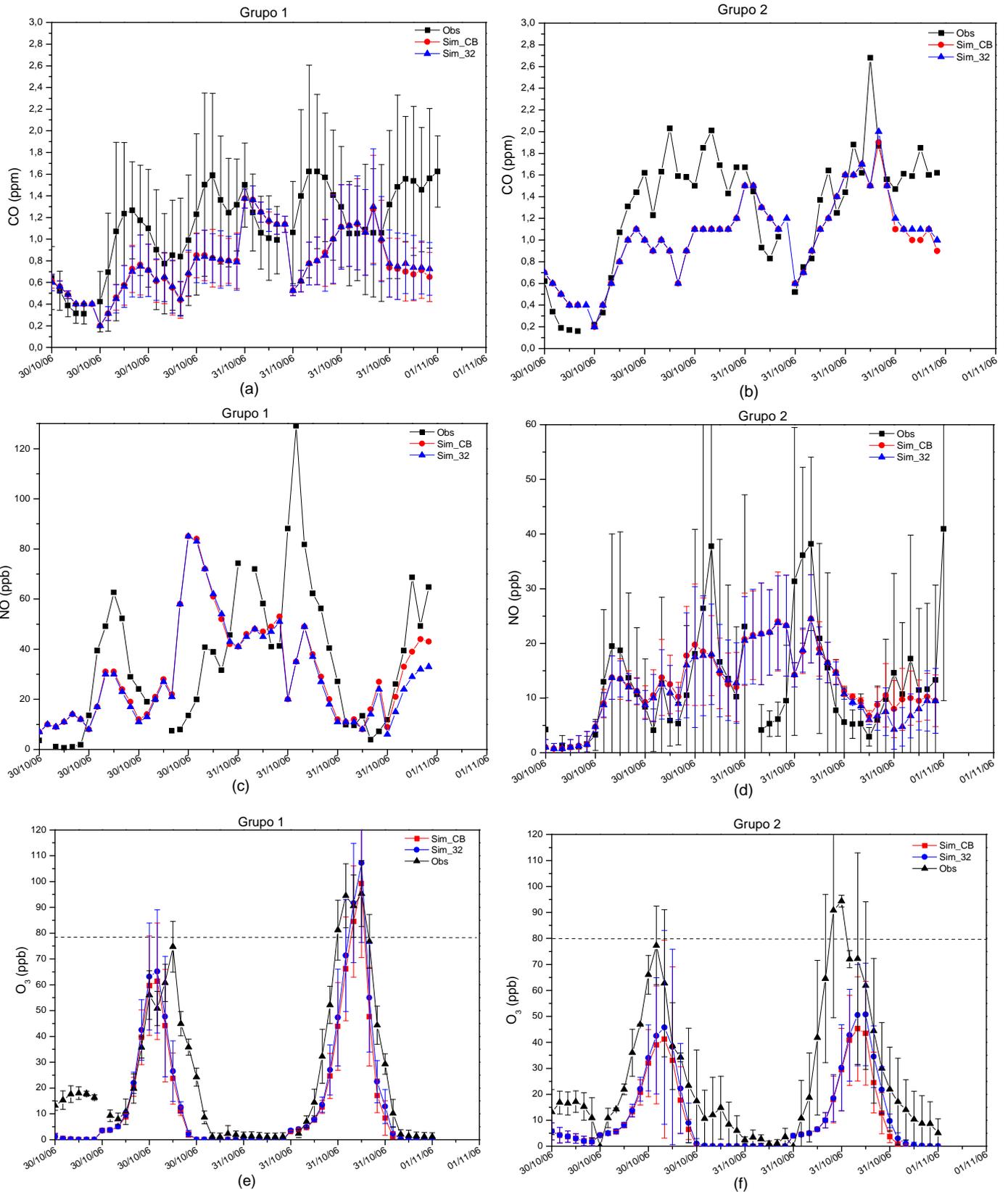


Figura 5.22. Agrupamentos das estações quanto às espécies CO em ppm (a) e (b), NO em ppb (c) e (d) e O₃ em ppb (e) e (f), para o período de estudo.

5.3.2 – Estudo da distribuição espacial – dispersão de poluentes

Para o estudo da distribuição do O_3 ao longo da área de estudo (Fig. 1.1), foi escolhido o dia 31 de outubro de 2006 por apresentar concentrações deste poluente mais elevadas e também para minimizar os efeitos de possíveis interferências das condições iniciais. Observa-se que uma pluma deste poluente começa a ser formada sobre a RMSP em torno das 11 horas com razão de mistura de aproximadamente 40 ppb, Figura 5.23(a) e (b). Apesar de as emissões das espécies precursoras do O_3 serem maiores no centro da RMSP (Fig. 4.2), observou-se que o centro de formação da pluma de O_3 ocorreu na porção noroeste da RMSP, possivelmente deslocado pelos ventos. Neste horário a pluma formada na *Sim_32* contempla uma área ligeiramente maior que a *Sim_CB*, porém, em termos de magnitude de concentração não se observaram diferenças. Em torno das 16 horas, o O_3 atingiu o seu valor máximo de razão de mistura sobre os municípios na região norte da RSMP impulsionado pela entrada da brisa marítima, e neste caso a *Sim_32* mostra que no centro da pluma esta espécie apresenta valores em torno de 140 ppb, enquanto a *Sim_CB* apresenta valores máximos em torno de 130 ppb, Figura 5.23 (c) e (d). Observa-se que a pluma de O_3 da *Sim_32* compreende uma área maior da RMSP abrangendo, portanto, um número maior de municípios. Este é o motivo pelo qual os valores de razão de mistura de O_3 para o Grupo 2 ficaram mais bem representados pela *Sim_32* que pela *Sim_CB*, Figura 5.23(f). O ciclo diurno desta espécie, para o centro da pluma, mostra um aumento de 7% para a razão de mistura máxima de O_3 durante o dia 31 de outubro (Fig. 5.24). Após este horário, as concentrações de O_3 começam a diminuir e deslocar-se para o noroeste em direção à Região Metropolitana de Campinas, porém, com valores menores de razão de mistura, Figuras 5.23 (e) e (f).

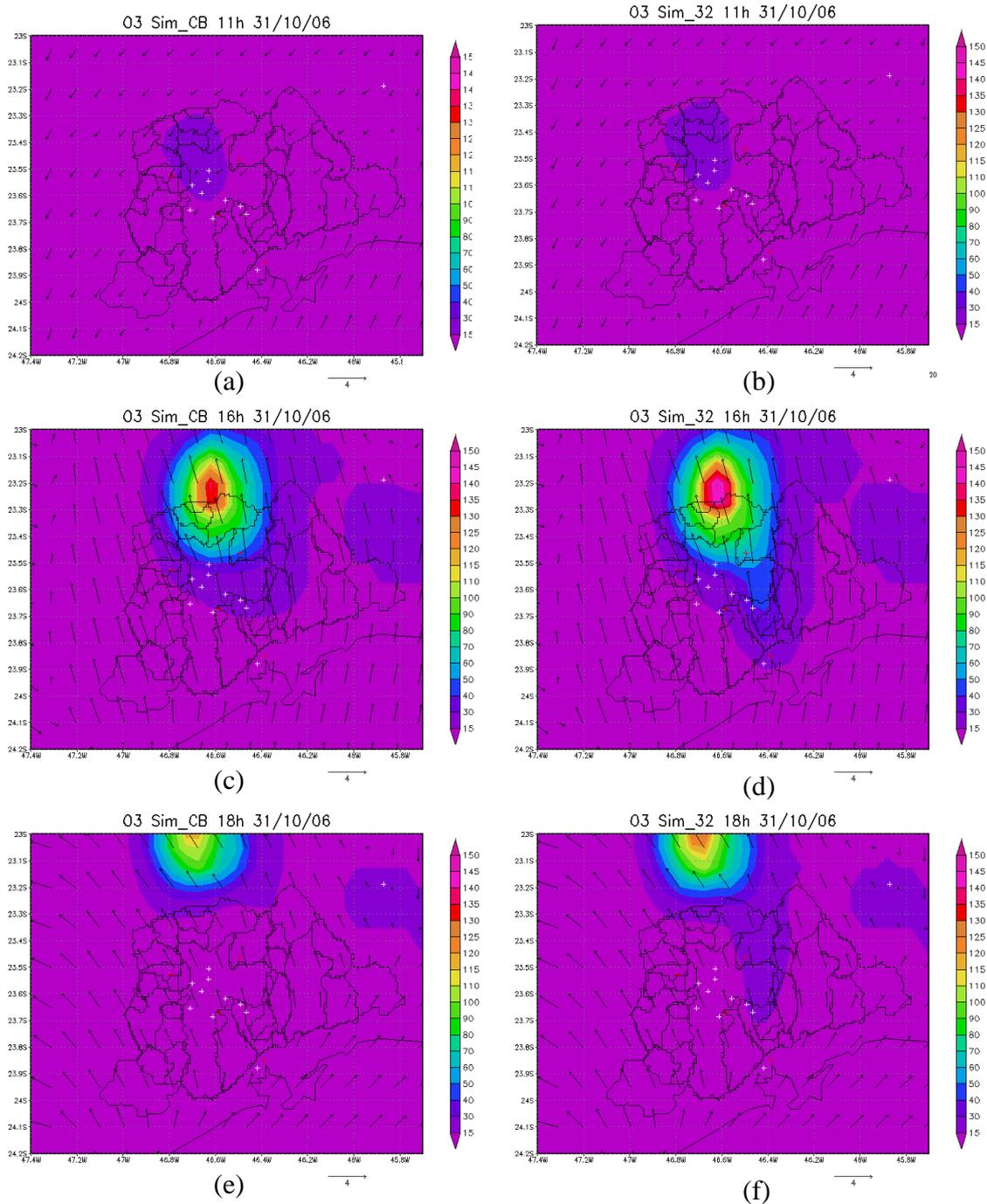


Figura 5.23. Concentrações de O₃ em ppb simulados pela *Sim_CB* e *Sim_32* para a região estudo no dia 31 de outubro de 2006 às 11 horas (a) e (b), às 16 horas (c) (d) e às 18 horas (e) (f).

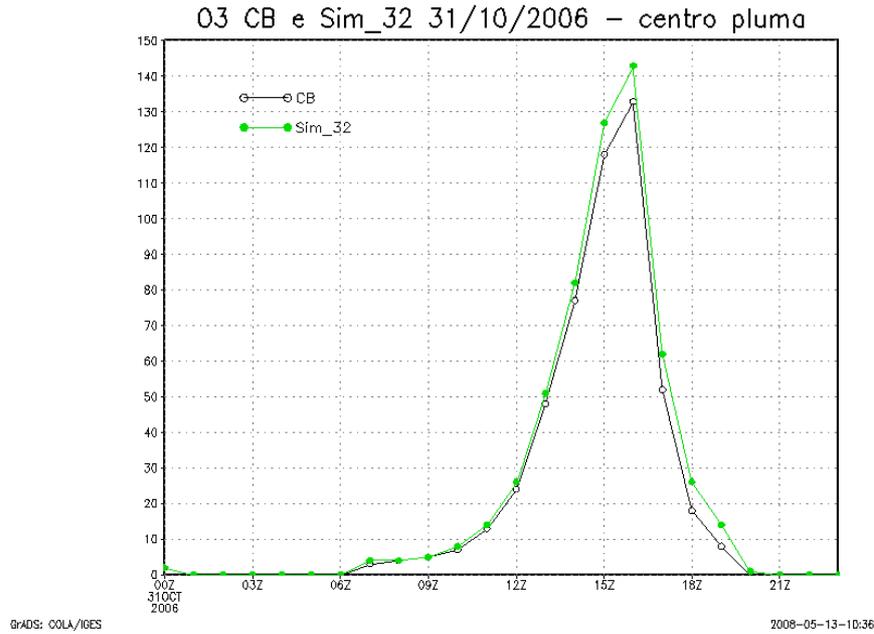


Figura 5.24. Ciclo diurno de O₃ no centro das plumas para *Sim_CB* e *Sim_32* para o dia 31 de outubro de 2006.

Os campos de distribuição espacial de O₃ estão simulando o seu perfil diário e estão de acordo com o estudo pontual realizado, com um valor máximo diário em torno das 16 horas sendo consumido logo após. Verifica-se que a pluma formada se desloca muito rapidamente sobre a RMSP e este comportamento não está consistente com o que as estações de monitoramento mostram. Pois, observa-se que o O₃ apresenta uma persistência maior ao longo do dia, ou seja, as observações têm apontado que a sua concentração é diminuída mais lentamente que as simulações, mesmo em regiões mais afastadas do centro da RMSP como Mauá e Diadema. Isto sugere que os campos de ventos introduzidos no modelo estejam superestimados com relação à velocidade horizontal.

5.3.3 – Exemplo de aplicação do Mecanismo Fotoquímico SAPRC99 no Estudo de Emissões de Combustíveis

Considerando a possibilidade da inserção de reações e espécies químicas no mecanismo químico, o mesmo pode ser adaptado/modificado para qualquer situação conforme a necessidade e a disponibilidade de dados. A fim de exemplificar tal

importância foi feita uma análise onde se deseja avaliar a implementação do uso de biodiesel pela frota veicular da RMSP.

Conforme Corrêa e Arbilla (2008), a substituição de diesel comum pelo biodiesel de soja aumenta em até 35%, 16% e 22% a emissão de formaldeído, acetaldeído e acroleína + acetona, respectivamente, para a atmosfera. Para avaliação da substituição gradativa do uso de diesel comum pelo biodiesel de soja como combustível foram estabelecidos seis cenários, B0, B2, B5, B10, B20 e B100 – onde a frota de veículos pesados da RMSP utiliza como combustível diesel comum, diesel comum com 2%, 5%, 10%, 20% e 100% de adição de Biodiesel, respectivamente. Estes cenários estão de acordo com as políticas governamentais previstas para utilização do Biodiesel no Brasil, visto que a partir de janeiro deste ano os veículos pesados, já estão rodando com B2 e ainda em julho deste ano deve subir para 3%.

Visto o aumento na emissão de acroleína, em função da queima de biodiesel, faz-se necessária a inserção desta espécie química (ACRO) e suas respectivas reações químicas, R234 – R238, no mecanismo químico SAPRC99 para o estudo deste tipo de cenário. Além disso, foi necessário adicionar esta espécie às espécies emitidas pelo inventário de emissões, que agora, portanto, passa a representar a emissão de 33 espécies. Foi possível encontrar na literatura (CORRÊA; ARBILLA, 2006, CORRÊA; ARBILLA, 2008, EPA2002 e http://arquivosbrasilbio.blogspot.com/2007_05_01_archive.html) ensaios feitos com veículos pesados utilizando dinamômetros com o objetivo de estimar as emissões na exaustão de blendas de Biodiesel de soja para 15 das 33 espécies químicas contidas no inventário da RMSP. Entretanto, não havia informações de emissões das espécies químicas para todas as blendas de interesse deste estudo, desta forma, foram feitas extrapolações para as blendas faltantes utilizando regressões lineares e exponenciais que melhor se ajustaram a cada espécie. As regressões utilizadas e respectivos coeficientes de correlação quadráticos encontram-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Regressões, equações, coeficientes de correlação e blendas disponíveis para as espécies químicas utilizadas.

Espécie	Tipo de regressão	Equação de ajuste	R ²	Blendas disponíveis
Formaldeído ¹ (HCHO)	Linear	$Y = -1,3 + 1,8X$	>0,99	B2, B5, B10 e B20
Acetaldeído ¹ (CHCHO)	Linear	$Y = -1,3 + 0,8X$	>0,99	B2, B5, B10 e B20
Aldeídos Superiores ¹ (RCHO)	Linear e Exponencial	$Y = -0,1 + 0,5X$ $Y = 43,8 - 44,7 \times e^{\frac{-X}{21,6}}$	>0,99	B2, B5, B10 e B20
Acroleína ¹ (ACRO)	Linear	$Y = -0,1 + 1,1X$	>0,99	B2, B5, B10 e B20
Acetona ¹ (ACET)	Linear	$Y = -0,1 + 1,1X$	>0,99	B2, B5, B10 e B20
Tolueno ² (TOLU)	Linear	$Y = -4 - 1X$	>0,99	B2, B5 e B20
Benzeno ² (C6H6)	Exponencial	$Y = -24,7 + 25,1 \times e^{\frac{-X}{8,3}}$	>0,99	B2, B5 e B20
O-xileno ² (O-XY)	Linear	$Y = -3,8 - 0,8X$	>0,99	B2, B5 e B20
M-xileno ² (M-XY)	Linear	$Y = -2,5 - 0,9X$	>0,99	B2, B5 e B20
P-xileno ² (P-XY)	Linear	$Y = -2,5 - 0,9X$	>0,99	B2, B5 e B20
124-Trimetilbenzeno ² (124-TMB)	Linear	$Y = -3,1 - 0,8X$	>0,99	B2, B5 e B20
135-Trimetilbenzeno ² (135-TMB)	Linear	$Y = -1,6 - 0,6X$	>0,99	B2, B5 e B20
Óxido de Nitrogênio ³ (NO)	Desnecessário	Desnecessário	-	Todas
Monóxido de Carbono ³ (CO)	Desnecessário	Desnecessário	-	Todas
Enxofre ⁴ (SO ₂)	Desnecessário	Desnecessário	-	Todas

¹ CORRÊA; ARBILLA 2008, ² CORRÊA; ARBILLA 2006, ³ EPA2002 e

⁴ http://arquivosbrasilbio.blogspot.com/2007_05_01_archive.html

Uma vez estimadas as novas emissões dos 15 compostos para todas as blendas, essas informações foram inseridas no modelo fotoquímico CIT, que a partir deste momento conta com um módulo químico com 98 espécies químicas das quais 77 são ativas e 238 reações químicas. Modificado o mecanismo químico e o inventário de emissões foram realizadas simulações para os seis cenários durante o mesmo período de estudo que o apresentado anteriormente, dias 30 e 31 de outubro de 2006. As simulações serão referenciadas como *Sim_33*.

A análise dos resultados da *Sim_33* para a Estação do Parque Ibirapuera mostrou aumentos percentuais médios significativos das concentrações de espécies como acroleína, formaldeído, acetaldeído e peroxiacetilnitrato ao substituir o diesel comum por biodiesel de soja como combustível dos veículos pesados na RMSP. Os óxidos de nitrogênio e o ozônio também apresentaram aumentos, porém, um pouco menores, no entanto não devem ser desprezados uma vez que os óxidos de nitrogênio são precursores para formação de ozônio. Observaram-se reduções percentuais médias das espécies monóxido de carbono, dióxido de enxofre e glioxais totais (glioxal + metil-glioxal), Figura 5.25. Os glioxais totais são um dos produtos das reações químicas de espécies aromáticas como o tolueno, xileno e trimetilbenzenos, a redução percentual média de sua concentração é um indicativo, portanto de diminuição da concentração dessas espécies aromáticas.

As reduções de CO e SO₂ não foram tão intensas, apesar das elevadas reduções indicadas pela EPA e inseridas no modelo, pois no caso do CO a grande contribuição para a sua emissão são os veículos leves que representam 82% da frota da RMSP. O mesmo ocorre para o SO₂, que apesar da emissão desta espécie por veículos leves ser pequena, sua contribuição passa a ser significativa devido ao grande número deste tipo de veículos. O aumento obtido nas concentrações de PAN são preocupantes, pois, esta espécie é importante em duas situações especiais, primeiramente, esta espécie pode ser termicamente degradada e formar O₃, e num segundo momento, sob condições meteorológicas favoráveis, por conter o NO₂ na sua constituição química, ela pode armazenar este composto e transportá-lo para outras regiões, onde pode ocorrer a formação de O₃. No caso dos aldeídos e da acroleína, os aumentos obtidos devido ao uso do Biodiesel, são mais preocupantes, pois se trata de espécies altamente nocivas aos seres humanos e animais. É interessante notar que estas espécies, em especial os aldeídos, são subprodutos de reações químicas envolvendo compostos cuja emissão por veículos pesados utilizando Biodiesel

diminuiu, como por exemplo, os aromáticos, no entanto, a emissão de HCHO e CCHO na exaustão com B100 é elevada a ponto de tornar imperceptível a contribuição de redução por estas espécies.

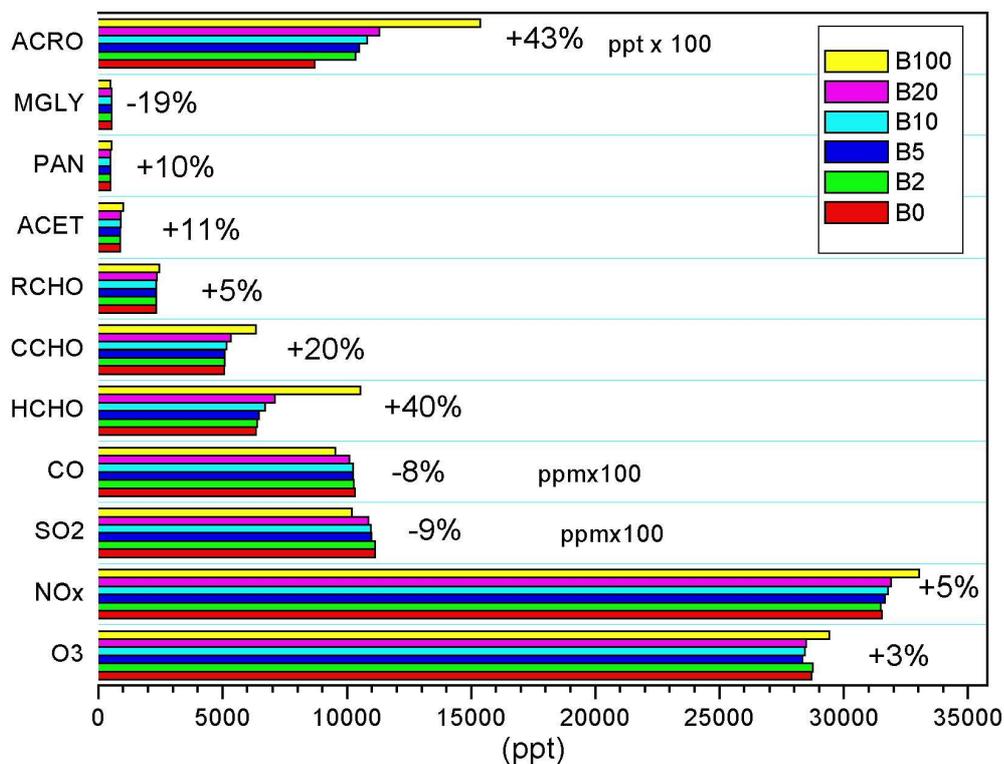


Figura 5.25. Percentagens médias das variações das razões de mistura em ppt das espécies acroleína (ACRO), metilglioxal (MGLY), peroxiacetilnitrato (PAN), acetona (ACET), aldeídos superiores (RCHO), acetaldeído (CCHO), formaldeído (HCHO), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x) e ozônio (O₃) na atmosfera do Parque do Ibirapuera na RMSP para os dias 30 e 31 de outubro de 2006, nas blendas B0, B2, B5, B10, B20 e B100.

O ciclo diurno de alguns COVs e do O₃ foram analisados utilizando as blendas B0 e B100 no Parque do Ibirapuera, Figura 5.26(a) e (b). Observa-se que a maioria das espécies está em fase com o O₃, apresentando valores máximos após o máximo solar diário, pois são produtos de reações fotoquímicas. No caso da acroleína, esta também é uma espécie fotoquímica, e no primeiro dia de simulação o seu valor máximo ocorreu às 19 horas,

possivelmente porque durante a maior parte do dia esta espécie reagiu com o O_3 disponível e com a radiação solar, gerando outros produtos, entre eles o HCHO. Somente quando a atividade solar diminuiu, no final da tarde, foi possível que esta espécie se acumulasse na atmosfera e neste período a concentração de O_3 reduziu rapidamente. No segundo dia de simulação, as concentrações desta espécie na atmosfera diminuem um pouco devido à nebulosidade presente o que reduziu a atividade fotoquímica. Quando a concentração de acroleína no seu horário de máximo é comparada nas diferentes blendas, observa-se um aumento de 55% quando o diesel comum é totalmente substituído por biodiesel. No caso do máximo de O_3 , observa-se redução de 2% e este resultado está associado ao fato da concentração desta espécie não responder de forma linear às variações nas concentrações dos COV e NO_x .

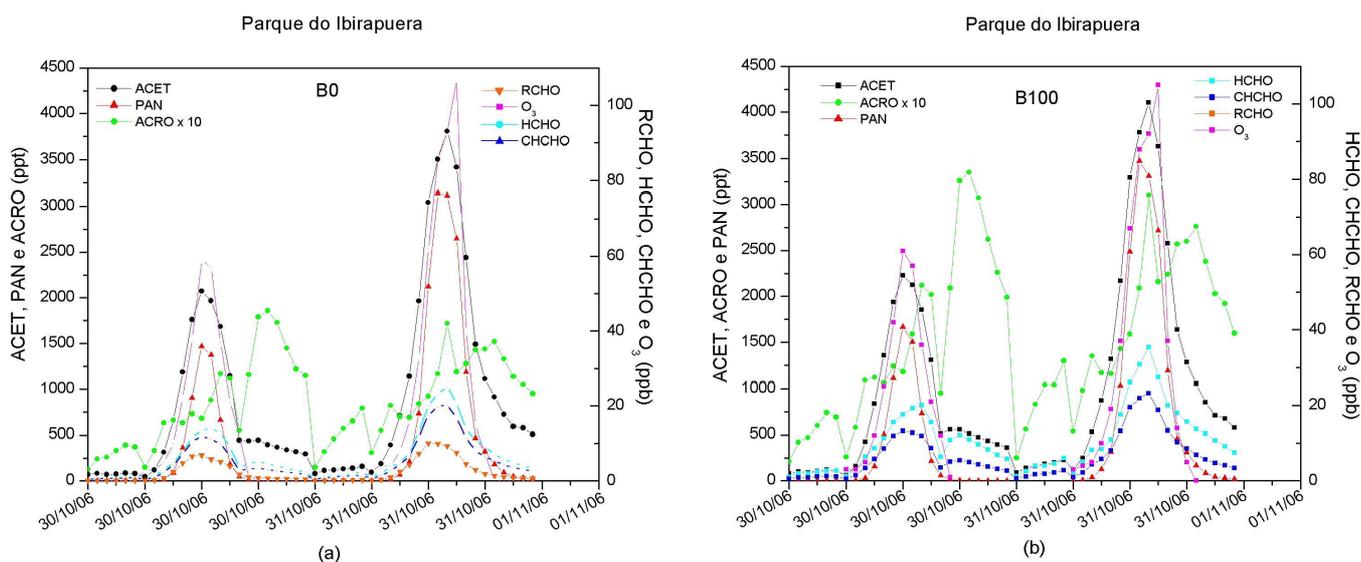


Figura 5.26. Concentrações das espécies, O_3 , HCHO, CCHO e RCHO (em ppb), ACET, PAN e ACRO x 10 (em ppt) nas blendas (a) B0 e (b) B100; no Parque do Ibirapuera para os dias 30 e 31 de outubro de 2006.

Os campos de distribuição espacial de O_3 da *Sim_33* na região de estudo para as ligas B0 e B100 mostram comportamento semelhante aos da *Sim_32*, já que não houve variação significativa quanto à formação deste poluente, Figura 5.27. No entanto, a

diferença com relação à formação de HCHO é bastante evidente (Fig. 5.28). Observa-se que o HCHO, na simulação com B100, às 09 horas começa a formar uma pluma de concentração deste poluente sobre a porção noroeste da RMSP com aproximadamente 10 ppb, Figura 5.28(a) e (b). A quantidade de HCHO passa por um máximo às 15 horas de 24 ppb para a simulação com B0, enquanto que para a simulação com blenda B100 chega a 32 ppb, Figura 5.28(c) e (d). Às 21 horas o HCHO já foi quase totalmente consumido e disperso, apresentando apenas uma pequena quantidade de aproximadamente 12 ppb sobre uma parte da porção noroeste da RMSP, Figura 5.28(e) e (f). É possível que a atual representação do mecanismo químico seja adequada para avaliar a formação e consumo de espécies carbonílicas na atmosfera da RMSP, em função do mecanismo processar reações importantes envolvidas neste processo. No entanto, medidas ambientais são necessárias para comprovar este fato.

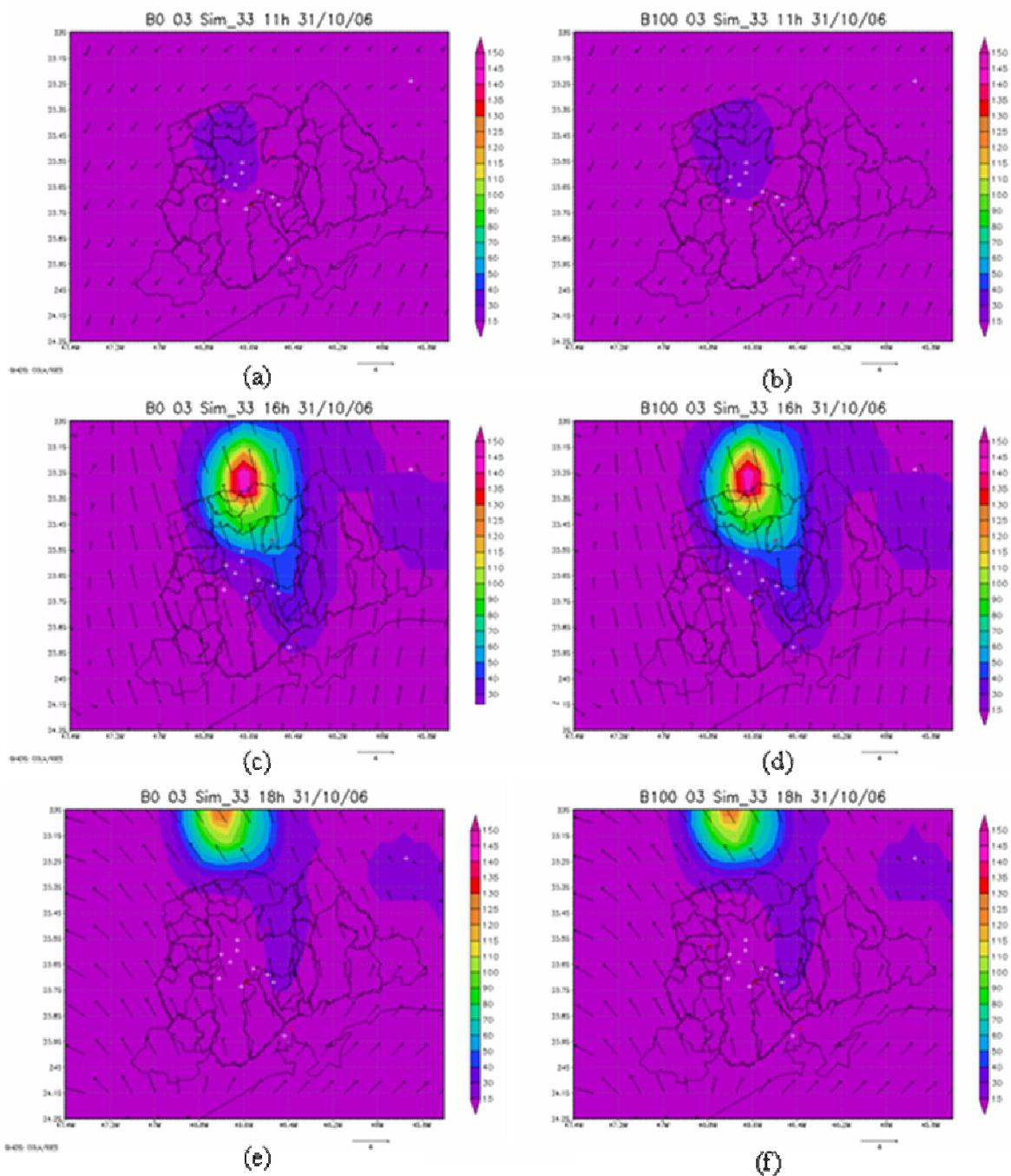


Figura 5.27. Dispersão de O₃ em ppb na região de estudo para o dia 31 de outubro para as ligas B0 e B100 às 11 horas (a) e (b), às 16 horas (c) e (d) e às 18 horas (e) e (f).

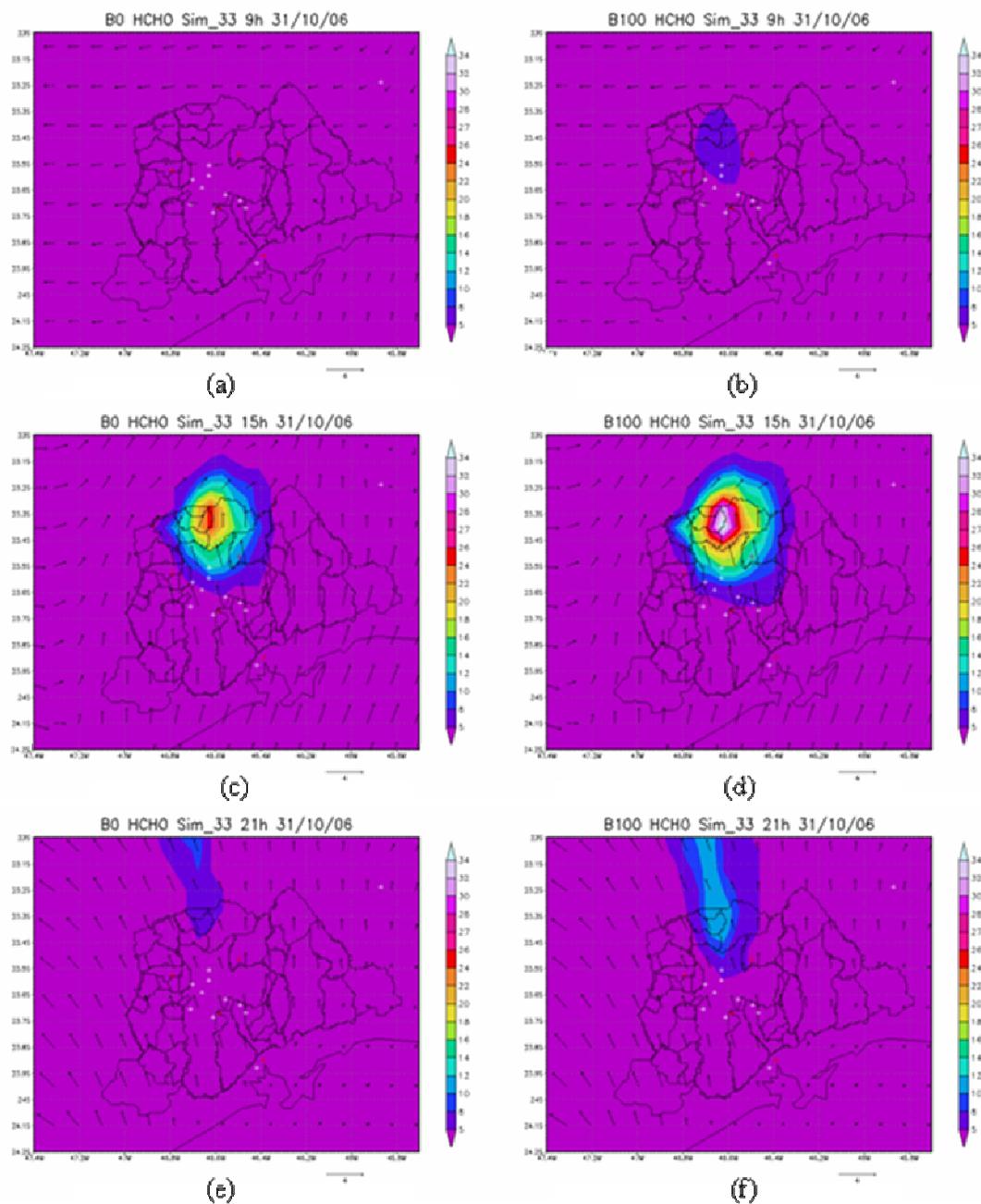


Figura 5.28. Dispersão de HCHO em ppb na região de estudo para o dia 31 de outubro para as ligas B0 e B100 às 09 horas (a) e (b), às 15 horas (c) e (d) e às 21 horas (e) e (f).

6 – Conclusões e Considerações finais

Na primeira parte do presente estudo, a teoria do estado foto-estacionário (EFE), quando o índice $\phi = 1$, foi aplicada para uma estação de monitoramento de qualidade do ar da RMSP. Os valores de ϕ calculados apresentaram elevados desvios da unidade, em especial em torno das 15 horas. Pode-se observar que a teoria do EFE não se aplica em condições de baixíssimas concentrações de O_3 , como as encontradas em torno das 09 horas. A aplicação da teoria do EFE possibilitou o estudo e discussão da formação de radicais peróxi na RMSP. Provavelmente, o método de estimar concentração de radicais peróxi através do desvio do EFE se aplique bem para a RMSP devido à emissão veicular ser fortemente baseada na combustão do etanol e por esse motivo favorecer as reações de formação desses radicais. Acredita-se que este tipo de análise seja importante na contribuição para uma avaliação qualitativa do poder oxidante da atmosfera da RMSP. Medidas ambientais de concentração de peróxido de hidrogênio para a região central da RMSP estão de acordo com os valores obtidos de radicais peróxi através das equações (19) e (21). Neste sentido, a aplicação de critérios para seleção de dias e horários ideais para estimativa destes radicais poderia contribuir para este tipo de estudo.

Quanto ao mecanismo químico SAPRC99, este se encontra a disposição para a inserção e avaliação de novas espécies e reações químicas, contribuindo assim para o estudo da poluição atmosférica de regiões urbanas como a RMSP. As espécies e reações inseridas e avaliadas através da *Sim_32* apontaram para uma sutil melhora na representação do O_3 . Uma melhoria da descrição do campo horizontal de vento contribuiria bastante para a representação desta espécie em regiões afastadas do centro da RMSP, como Mauá e Diadema. Com relação ao perfil de emissões das espécies CO e NO_x, este mostrou-se como aspecto determinante para as suas representações pelo modelo fotoquímico CIT. Esta é uma questão bastante complicada, pois como se trata de espécies fortemente associadas à intensidade do tráfego veicular, observa-se que este varia não somente de um dia para o outro, mas também espacialmente conforme observado nos dados das estações de monitoramento. Para resolver este problema, uma sugestão seria a inserção de diferentes perfis veiculares para diferentes regiões da área de estudo, com base em um estudo de perfil médio veicular para cada região. No entanto, esta sugestão traz outros problemas, possivelmente na região central da RMSP, cada célula de grade apresentaria um perfil diferente, devido às diferentes características, e para fins operacionais isso acarretaria em aumento de tempo e custo de simulação, inviabilizando a solução proposta. Apesar da má

representação de NO_x pelo modelo, o O₃ é bem representado e este fato é consequência da forte dependência fotoquímica deste poluente, o que significa que é importante uma boa representação dos campos referentes à radiação solar e também da cobertura de nuvens. A melhor simulação do ozônio, diferentemente do que ocorre para o NO_x, pode ser relacionado ao fato do ozônio ser produzido a partir de processos cíclicos, em que o NO₂ é regenerado em várias etapas produzindo mais O₃. Enquanto que para a simulação dos NO_x, a dependência com a qualidade da descrição das emissões é mais significativa.

Outro aspecto importante na modelagem de dispersão de poluentes atmosféricos consiste na disponibilidade e distribuição dos pontos de observação. No caso de estudos diagnósticos, como este, este fato é mais preocupante, pois informações quanto à meteorologia são fornecidas ao modelo durante toda a simulação, interferindo na solução durante todo o tempo. Neste contexto, a rede de monitoramento da CETESB apresenta regiões, por exemplo, a região central da RMSP, com um grande número de estações, no entanto, conforme se afasta do centro o número de estações se reduz drasticamente. Entre a Região Metropolitana de Campinas e a RMSP não há estações de monitoramento, impossibilitando assim, a verificação de transporte de poluentes entre estas regiões. Também, a porção norte e noroeste da RMSP não apresentam estações de monitoramento, impossibilitando a validação de formação de plumas de poluentes, como as observadas neste trabalho. É por isso que em muitas situações utilizam-se acoplamentos entre modelos fotoquímicos e atmosféricos, como o acoplamento CIT – MM5 (Apêndice B.1), a fim de cobrir as áreas sem qualquer informação de dados meteorológicos. Os resultados do presente estudo reforçam a necessidade da redistribuição das estações de monitoramento da CETESB, ou mesmo o aumento do número destas para as regiões mais distantes do centro.

Em função do aumento da frota veicular com motores do tipo FLEX na RMSP, é importante que seja dada atenção à representação de espécies carbonílicas como o HCHO, CCHO, RCHO, MEK e ACRO, bem como, para espécies como o ETOH. Pois, apesar da reatividade do ETOH com o radical OH[•] ser menor que as espécies carbonílicas, a sua concentração na atmosfera é mais elevada e, portanto, seria interessante que a sua reatividade fosse considerada com outras espécies como o próprio O₃, radicais NO₃ e O³P e principalmente a possibilidade de fotólise desta espécie, para assim se obter uma melhor representação dos processos químicos da atmosfera da RMSP.

7 – Sugestões para Trabalhos Futuros

- ✓ Cálculo das taxas de formação de O_3 e OH^\bullet a fim de avaliar a contribuição das diferentes espécies na formação e consumo destes dois radicais.
- ✓ Validação do modelo fotoquímico CIT para espécies carbonílicas. Para isto talvez seja necessário inserir novas espécies e reações químicas, o que agora é possível.
- ✓ Inserção de reações que tratem o Etanol de forma mais completa, a fim de melhorar a representação da poluição atmosférica em centros urbanos, visto o aumento da frota veicular que utiliza etanol como combustível.
- ✓ Para um estudo mais realístico do impacto da substituição de diesel comum por biodiesel como combustível de veículos pesados seriam necessários estudos quanto à emissão de diferentes espécies orgânicas (COV's) com estes combustíveis. Neste sentido, estudos utilizando câmaras reacionais poderiam ser bastante úteis.
- ✓ Em função do inventário de emissões fornecido pela CETESB estar subestimado em aproximadamente 20% para COV's, seria interessante, um estudo para levantamento de outras fontes destes compostos, tais como indústrias, postos de combustíveis, entre outros.
- ✓ Ainda com relação ao inventário de emissões, é importante a inserção de emissão de espécies biogênicas como o isopreno e terpenos.

8 - Referências Bibliográficas

- American Concrete Pavement Association, Albedo: A measure of pavement surface reflectance, 2002.
- ANDRADE, F.; MIGUEL, A.; SEINFELD, J. H. The applications of a photochemical airshed model to evaluate the tropospheric ozone production in São Paulo Brasil. In: Conference on Environmetrics in Brazil - São Paulo, 1996.
- ANDRADE, M. F.; YONOUE, R. Y.; HARLEY, R.; MIGUEL, A. Air quality model simulating photochemical formation of pollutants: the São Paulo Metropolitan Area, Brazil, vol. 22 (4), 2004.
- ATKINSON, R.; LLOYD, A. C. Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 3, p.315-444, 1984.
- BYUN, D. W.; CHING, J. K. S. Science algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system. EPA Report No. EPA-600/R-99/030, Office of Research and Development. US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1999.
- CALVERT, J. G. Test of the Theory of ozone generation in Los Angeles atmosphere. *Environmental Science and Technology*, p. 248-256, 1976.
- CALVERT, J. G.; STOCKWELL, W. R. Deviations from $O_3 - NO - NO_2$ photostationary state in tropospheric chemistry. *Can. J. Chemistry*, vol. 61, p. 983-992, 1983.
- CANTRELL, C. A.; LIND, J. A.; SHETTER, R. E.; CALVERT, J. G. Peroxy radicals in the ROSE experiment: measurement and theory. *Journal of Geophysical Research*, vol. 97, D18, p. 20671-20686, 1992.
- CANTRELL, C. A.; SHETTER, R. E.; CALVERT, J. G. Peroxy radicals as measured in ROSE and estimated from photostationary state deviations. *Journal of Geophysical Research*, vol. 98, D10, p. 18355-18366, 1993.
- CARPENTER, L.; CLEMITSHAW, K.; BURGESS, R.; PENKETT, S.; CAPE, J.; MCFADYEN, G. Investigation and evaluation of the NO_x/O_3 photochemical steady state. *Atmospheric Environmet*, vol. 32, p. 3353-3365, 1998.
- BARLETTA, B.; MEINARDI, S.; SIMPSON, I. J.; KHWAJA, H. A.; BLAKE, D. R.; ROWLAND, F. S. Mixing ratios of volatile organic compound (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmospheric Environment*, vol. 36, p. 3429-3443, 2002.

- CHEN, T. Y.; SIMPSON, I. J.; BLAKE, D. R.; ROWLAND, F. S. Impact of leakage of liquefied petroleum gas (LPG) on Santiago air quality. *Physical Research Letters*, vol. 28, p. 2193-2196, 2001.
- CARETTA, E. R.; DAMASCENO, T. V. F.; FORNARO, A.; PEDROTTI, J. J. Peróxido de hidrogênio na fase gasosa da atmosfera de São Paulo. In: 31a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, 2008.
- CARTER, W. P. L.; LURMANN, F. W.; LLOYD, A. C. Development and testing of a surrogate species chemical reaction mechanism. EPA-600/3-86-031, 1986.
- CARTER, W. P. L. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. *Atmospheric Environment*, vol. 24A, p. 481-518, 1990.
- CARTER, W. P. L. Implementation of SAPRC-99 chemical mechanism into the Models-3 framework Report to The United States Environmental Protection Agency, 2000.
- CARTER, W. P. L. Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment volume 1 of 2 documentation text Final Report to California Air Resources Board. Air Pollution Research Center and College of Engineering Center for Environmental Research and Technology University of California, Riverside (Contract 92-329 and Contract 95-308 9252100-AP-RT17-001-FR), 2000.
- CETESB. Relatório da qualidade do ar no Estado de São Paulo 2004. Série Relatórios/Secretaria do Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 137p (ISSN 0103-4103), 2005.
- CETESB. Relatório da qualidade do ar no Estado de São Paulo 2005. Série Relatórios/Secretaria do Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 140p (ISSN 0103-4103), 2006.
- CETESB. Relatório da qualidade do ar no Estado de São Paulo 2006. Série Relatórios/Secretaria do Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 140p (ISSN 0103-4103), 2007.
- CÓLON, M.; PLEIL, J. D.; HARTLAGE, T. A.; GUARDANI, M. L.; MARTINS, M. H. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in urban airshed of São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, vol. 35, p. 4017-4031, 2001.
- CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, vol. 40, p. 6821-6826, 2006.
- CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, vol. 42, p. 769-765, 2008.

- DEMERJIAN, K. L.; KERR, J. A. E.; CALVERT, J. G. The mechanism of photochemical smog formation. *Advances in Environmental Sciences and Technology*, vol. 4, p. 1-262, 1978.
- DEMORE, W. B.; SANDER, S. P.; GOLDEN, D. M.; HAMPSON, R. F.; KURYLO, M. J.; HOWARD, C. J.; RAVISHANKARA, A. R.; KOLB, C. E.; MOLINA, M. J. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. In *Evaluation 11*, National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory, California, Pasadena, 1994.
- EPA. User's Manual for OZIPM-4 (Ozone Isopleth Plotting With Optional Mechanisms) – vol. 1, EPA-450/4-89-009a, 1989.
- GOODIN, W.; MCRAE, G.; SEIFELD, J. A comparison of interpolation methods for sparse data: application to wind and concentration fields. *Journal of Applied Meteorology*, vol. 18 (6), p. 761-771, 1979.
- GUO, H.; SO, K. L.; SIMPSON, I. J.; BARLETTA, B.; MEINARDI, S.; BLAKE, D. R. C₁ – C₈ volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment. *Atmospheric Environment*, vol. 41, p. 1456-1472, 2007.
- HAKAMI, A.; HARLEY, R. A.; MILFORD, J. B.; ODMAN, M. T.; RUSSEL, A. G. Regional, three-dimensional assessment of the ozone formation potential of organic compounds. *Atmospheric Environment*, vol. 38, p. 121-134, 2004.
- HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. *Free radicals in biology and science*, Oxford University Press, 3^a Edição, 1999.
- HANSEN, L. D.; EATOUGH, D. J. *Organic chemistry of the atmosphere*. Boca Raton, Lewis Publication, p. 325, 1991.
- JACOB, D. J. *Introduction to atmospheric chemistry*, Princeton University Press, New Jersey, 1999.
- JACOBSON, M. Z. *Atmospheric pollution – history, science, and regulation*, Cambridge University Press, 2002.
- JEFFRIE, H. Current status and significant issues in chemical mechanisms. In: *International Conference on Chemical Mechanism*, California, 2006.
- KELLY, T. J.; STEDMAN, D. H.; RITTER, J. A.; HARVEY, R. B. Measurements of nitrogen and nitric acid in clean air. *Journal of Geophysical Research*, vol. 85, p. 7417-7425, 1980.

- KIRCHER, C. C.; SANDER, S. P. Kinetics and mechanism of HO₂ and DO₂ disproportionations. *J. Phys. Chem.*, vol. 88 (10), p. 2082-2091, 1984.
- KOMHYR, W. D. Eletrochemical concentration cell for gas analysis. *Ann. Geophys.*, vol. 25, p. 203-210, 1969.
- LANDULFO, E.; MATOS, C. A.; TORRES, A. S.; SAWAMURA, P.; UEHARA, S. T. Air quality assessment using a multi-instrument approach and air quality indexing in an urban area. *Atmospheric Research*, vol. 85, p. 98-111, 2007.
- LEIGHTON, P. A. Photochemistry of air pollution. Academic Press, New York, p. 152-157, 1961.
- LURMANN, F. W.; CARTER, W. P. L.; COYNER, L. A. A surrogate species chemical reaction mechanism for urban-scale air quality simulation models. Report prepared for the US Environmental Protection Agency Contract No. 68-02-4104, Research Triangle Park, NC, EPA 600/3-87/014, 1987.
- MADRONICH, S. Photodissociation in the atmosphere 1. Actinic Flux and the effects of ground reflections and clouds. *Journal of Geophysical Research*, vol. 92, 1987.
- MATSUMOTO, J.; KOSUGI, N.; NISHIYAMA, A.; ISOZAKI, R.; SADANAGA, Y.; KATO, S.; BANDOW, H.; KAJII, Y. Examination on photostationary state of NO_x in the urban atmosphere in Japan. *Atmospheric Environment*, vol. 40, p. 3230-3239, 2006.
- MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F.; FREITAS, E. D.; PRETTO, A.; GATTI, L. V.; ALBUQUERQUE, E. L.; TOMAZ, E.; GUARDANI, M. L.; MARTINS, M. H. R. B.; JUNIOR, O. M. A. Emission factors for gas-powered vehicles traveling through road tunnels in São Paulo, Brazil. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, p. 6722-6729, 2006.
- MARTINS, L. D. Sensibilidade da formação de ozônio troposférico às emissões veiculares na Região metropolitana de São Paulo. Tese de doutoramento, Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2007.
- MCRAE, G. J.; RUSSEL, A. G.; HARLEY, R. A. CIT Photochemical Airshed Model – Systems Manual. Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA and California Institute of Technology, Pasadena, CA, 1992.
- MOURA, M. A. L.; LYRA, R. F. F.; BENINCASA, M.; SOUZA, J. L.; Nascimento Filho, M. F. Variações de albedo em áreas de floresta e pastagem na Amazônia. *Revista Brasileira de Agrometeorologia*, vol. 7, p. 163-169, 1999.

- OLIVEIRA, A. P.; SILVA DIAS, P. L. Aspectos observacionais da brisa marítima em São Paulo. In: Congresso Brasileiro de Meteorologia, vol. 2, p. 129-145, Pelotas, 1982.
- PARRISH, D. D.; TRAINER, M.; WILLIAMS, E. J.; FAHEY, D. W.; HÜBLER, G.; EUBANK, C. S.; LIU, S. C.; MURPHY, P. C.; ALBRITTON, D. L.; FEHSENFELD, F. C. Measurements of the NO_x – O₃ photostationary state at Niwot Ridge, Colorado. *Journal of Geophysical Research*, vol. 91 (D5), p. 5361-5370, 1986.
- PINHEIRO, D. K.; MANFRO, R. L.; PERES, R.; CARBONE, S.; BERTAGNOLLI, C.; SCHUCH, A. M. P.; KAYANO, M. T.; FERREIRA, N. J.; SCHUCH, N. J. Análise do ozônio troposférico sobre o Observatório Espacial do Sul de 1996 a 2000. In: Ninth International Conference of the Brazilian Geophysical Society, 2005.
- PRETTO, A. O estudo do comportamento dos gases-traço O₃, NO_x, CO, SO₂ e de COV's na atmosfera da cidade de São Paulo. Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, SP, 2005.
- REICH, S.; MAGALLANES, J.; DAWIDOWSKI, L.; GÓMEZ, D.; GROSELJ, N.; ZUAPN, J. An analysis of secondary pollutants in Buenos Aires city. *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 119, p. 441-457, 2005.
- RITTER, J. A.; STEDMAN, D. H.; KELLY, T. J. Ground level measurements of nitric oxide, nitrogen dioxide and ozone in rural air, in *Nitrogenous Air Pollutants: Chemical and Biological Implications*, edited by D. Grosjean, Butterworth, Stoneham, Mass., 1980.
- SALDIVA, P. H. N.; POPE, C. A.; SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D.W.; LICHTENFELS, A.J.; SALGE, J. M.; BARONE, I.; BOHM, G. M. Air pollution and mortality in elderly people: a time-series study in Sao Paulo, Brazil. *Archives Environmental Health*, vol. 50, p. 159-163, 1995.
- SÁNCHEZ-CCOYOLLO, O. R.; ANDRADE, M. F. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. *Environmental Pollution*, vol. 116, p. 257-263, 2002.
- SANCHEZ-CCOYOLLO, O. R.; YNOUE, R. Y.; MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F. Impacts of ozone precursor limitation and meteorological variables on ozone concentration in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, vol. 40, p.552-562, 2006.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.

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

YONOUE, R. Y. Modelagem numérica da formação, crescimento e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo. Tese de doutoramento, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – USP, São Paulo – SP, 2004.

http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/Interactive_TUV/

<http://jwocky.gsfc.nasa.gov/>

<http://pah.cert.ucr.edu/~carter/>

http://arquivosbrasilbio.blogspot.com/2007_05_01_archive.html

<http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/> NASA Panel for Data Evaluation (2006) – documento Madronich

APÊNDICE A – UTILIZAÇÃO DO MECANISMO QUÍMICO SAPRC99

Nesta seção serão fornecidas algumas informações operacionais básicas quanto ao funcionamento do mecanismo químico SAPRC99. Além disso, algumas informações relacionadas ao conteúdo dos arquivos que o mesmo necessita para gerar condições de entrada para o modelo fotoquímico CIT serão apresentadas.

A.1 – Detalhes Operacionais

O mecanismo químico SAPRC versão 99 foi baixado da internet, <http://pah.cert.ucr.edu/~carter/>, e instalado em uma máquina com sistema operacional Windows 98. O processo de instalação foi realizado conforme as instruções do arquivo tutorial disponível no mesmo endereço. Os arquivos fonte foram escritos utilizando a linguagem Fortran 77 (implementação Lahey/Fujitsu), no entanto, como se encontram disponíveis é possível que sejam modificados e adaptados conforme desejado.

Uma informação importante a respeito deste mecanismo químico é que apesar dele possibilitar que a reatividade de novas espécies seja testada, para posterior inserção no mecanismo base, (conforme explicado no item 3.3.2) o mesmo já possui uma espécie de biblioteca com inúmeras reações químicas pré-geradas. Entre estas reações estão espécies como aromáticos, terpenos, aldeídos, alcanos e alcenos, entre outras. Para este trabalho, nenhuma reação química precisou ser gerada, todas se encontravam disponíveis nos seus arquivos internos.

Para a geração do arquivo que fornecerá ao modelo fotoquímico CIT as informações quanto às espécies e reações químicas são necessários dois arquivos de entrada no SAPRC99. O primeiro arquivo (com a extensão “prp”) deve conter informações de temperatura de referência, ordem das espécies ativas, espécies emitidas (necessário para tipos diferentes de análises), bem como a unidade em que serão tratadas. O segundo arquivo utilizado pelo mecanismo químico deve conter a extensão “rxn”. É neste arquivo que são inseridas as espécies químicas de todos os tipos com os respectivos pesos molares, número de carbonos e de nitrogênios, separadas por tipos e reações químicas com os respectivos parâmetros cinéticos. Estes arquivos juntos fornecem todas as informações iniciais que o mecanismo químico necessita para gerar o arquivo que será fornecido ao modelo fotoquímico CIT, chamado aqui como *Saprc99f32.mod*.

A.2 – Arquivo *Saprc99f32.mod*

O *Saprc99f32.mod* consiste em um arquivo onde estão contidas as informações referentes às espécies e reações químicas e parâmetros chamados mecanísticos tais como constantes cinéticas, comprimentos de onda, coeficientes estequiométricos entre outros. Este arquivo é fornecido ao modelo fotoquímico CIT e para facilitar o estudo e interpretação das informações nele contidas será dividido em 10 blocos.

O primeiro bloco, referenciado por chaves (em vermelho) e com o número, 1 consiste no cabeçalho do arquivo. É onde aparecem informações como opção de saída do SAPRC (V:10/94B), data e hora em que foi gerado. O mecanismo SAPRC99 permite escolher um formato de saída das informações referente a modelos fotoquímicos como o CIT.

O segundo bloco, referenciado por chaves (em azul escuro) e com o número 2, fornece informações quanto ao número total de espécies químicas (97), número de espécies ativas (71), número de espécies constantes (4), número de espécies em estado estacionário (10), número de espécies deletáveis (0), número de reações químicas (233), número de coeficientes variáveis (1), número de coeficientes estequiométricos (863-501=362), número de espécies fotoquímicas (25), número de parâmetros cinéticos mecanísticos (506), número de intervalos de comprimentos de onda para cada espécies fotoquímica (27), temperatura em K (300) e temperatura de referência em K (300).

No terceiro bloco, referenciado por chaves (em azul claro) e com o número 3, estão as espécies químicas que o mecanismo químico trata. Nas segunda, terceira, quarta e quinta colunas estão informações de massa molar, número de carbonos, número de nitrogênios e concentração das espécies constantes, respectivamente.

Informações quanto à estequiometria das reações químicas são encontradas no quarto bloco, referenciado por chaves (em verde escuro) e com o número 4. Cada coeficiente é identificado pelo modelo CIT através de um código que varia de 501 a 863. Por exemplo, o coeficiente de número 501, referenciado dentro do CIT como *CO(501)*, corresponde ao valor 2.000E+00 e *CO(502)* a 6.100E-01. Estes coeficientes estão de acordo com os coeficientes das reações químicas do bloco 10.

No quinto bloco, referenciado por chaves (em verde claro) e com o número 5, estão as seções de choque de absorção multiplicadas pelo rendimento quântico ($ABS*QY$), em cm^2 , para os respectivos intervalos de comprimento de onda de cada espécie fotoquímica,

iniciando com o NO₂ e finalizando com o MGLY. Para cada espécie os valores de ABS*QY são considerados de 0,295 a 0,500 μm, conforme mostra a Tabela A.1.

Tabela A.1. Comprimentos de onda considerados pelo mecanismo químico SAPRC99_32 para fotólise.

λ (μm)	λ (μm)
0,295	0,380
0,300	0,390
0,305	0,400
0,310	0,410
0,315	0,420
0,320	0,430
0,325	0,440
0,330	0,450
0,335	0,460
0,340	0,470
0,345	0,480
0,350	0,490
0,360	0,500
0,370	

O sexto bloco corresponde aos parâmetros cinéticos mecanísticos necessários para o cálculo da constante cinética de cada reação. Estas constantes, conforme descrevem as Equações (26) e (27), são energia de ativação, fator de colisão, valor de B, f e g. Estes valores estão referenciados com chaves (em amarelo) e com o número 6.

As informações contidas no sétimo bloco estão diretamente relacionadas às do bloco anterior, pois indicam a posição que deve ser considerada para cada parâmetro mencionado acima e para cada reação individualmente. Referenciadas com chaves (em cinza) com e com número 7.

No oitavo bloco estão informações quanto ao tipo de cada reação, referenciadas com chaves (em rosa) e com o número 8. De acordo com o tipo de constante cinética

utilizada e, portanto, a Equação utilizada para o seu cálculo, a reação recebe um número de identificação (conferir no item 3.1.4).

Cada reação é identificada pelo modelo CIT através de um código que pode ser um número ou uma seqüência de letras com quatro caracteres. São estes códigos que estão apresentados no nono bloco, referenciado por chaves (em laranja) com o número 9. Por exemplo, a reação de etanol com o radical OH é referenciada através do código *ETOH*. Este bloco serve para informar ao modelo CIT a ordem em que as reações irão aparecer.

E finalmente, no décimo bloco estão as reações químicas, propriamente ditas e referenciadas por chaves (em violeta) com o número 10. É interessante notar que nas reações onde a estequiometria é diferente de um existe um sinal de suspenso (#), este sinal é que determina quando o modelo deve adicionar um coeficiente estequiométrico proveniente do bloco de número 4. As reações que foram adicionadas nas versões *SAPRC99_32* e *SAPRC99_33* aparecem em negrito.

V:10/94B = MODEL FORMAT
 01/23/:8 (15:25)REACTIONS USED IN VARIABLE PARAMETER AIRSHED VERSION OF SAPRC-99

	97	76	4	10	0	233	1	501	863	25	506	27
	300.000		300.000									
O2			32.00	0.00	0	2.090E+05						
M			28.85	0.00	0	1.000E+06						
HV			0.00	0.00	0	1.000E+00						
H2O			18.02	0.00	0	2.000E+04						
CO2			44.01	1.00	0	0.000E+00						
XC			0.00	0.00	0	0.000E+00						
XN			0.00	0.00	0	0.000E+00						
SULF			98.08	0.00	0	0.000E+00						
HCOOH			46.00	1.00	0	0.000E+00						
CCO-OOH			76.06	2.00	0	0.000E+00						
CCO-OH			60.05	2.00	0	0.000E+00						
RCO-OOH			0.00	0.00	0	0.000E+00						
RCO-OH			0.00	0.00	0	0.000E+00						
INERT			0.00	0.00	0	0.000E+00						
O3			48.00	0.00	0	0.000E+00						
NO			30.01	0.00	1	0.000E+00						
NO2			46.01	0.00	1	0.000E+00						
NO3			62.01	0.00	1	0.000E+00						
N2O5			108.02	0.00	2	0.000E+00						
HNO3			63.02	0.00	1	0.000E+00						
HONO			47.02	0.00	1	0.000E+00						
HNO4			79.02	0.00	1	0.000E+00						
HO2.			33.01	0.00	0	0.000E+00						
H2			2.02	0.00	0	0.000E+00						
C-O2.			47.04	1.00	0	0.000E+00						
RO2-R.			0.00	0.00	0	0.000E+00						
R2O2.			0.00	0.00	0	0.000E+00						
RO2-N.			0.00	0.00	0	0.000E+00						
CCO-O2.			75.05	2.00	0	0.000E+00						
RCO-O2.			0.00	0.00	0	0.000E+00						

BZCO-O2.	0.00	0.00	0	0.000E+00
MA-RCO3.	0.00	0.00	0	0.000E+00
CO	28.01	1.00	0	0.000E+00
HO2H	34.02	0.00	0	0.000E+00
HCHO	30.03	1.00	0	0.000E+00
CCHO	44.05	2.00	0	0.000E+00
RCHO	58.08	3.00	0	0.000E+00
ACET	58.08	3.00	0	0.000E+00
MEK	72.11	4.00	0	0.000E+00
RNO3	133.15	5.00	1	0.000E+00
SO2	64.07	0.00	0	0.000E+00
MEOH	32.04	1.00	0	0.000E+00
COOH	46.03	1.00	0	0.000E+00
ROOH	0.00	0.00	0	0.000E+00
PROD2	102.00	5.00	0	0.000E+00
PAN	121.05	2.00	1	0.000E+00
PAN2	0.00	0.00	0	0.000E+00
MA-PAN	0.00	0.00	0	0.000E+00
GLY	58.04	2.00	0	0.000E+00
MGLY	72.07	3.00	0	0.000E+00
BACL	86.09	4.00	0	0.000E+00
PHEN	94.11	6.00	0	0.000E+00
CRES	108.14	7.00	0	0.000E+00
BALD	106.13	7.00	0	0.000E+00
METHACRO	70.09	4.00	0	0.000E+00
MVK	70.09	4.00	0	0.000E+00
NPHE	139.11	6.00	1	0.000E+00
ISO-PROD	0.00	0.00	0	0.000E+00
DCB1	0.00	0.00	0	0.000E+00
DCB2	0.00	0.00	0	0.000E+00
DCB3	0.00	0.00	0	0.000E+00
PBZN	183.13	7.00	1	0.000E+00
ETHE	28.05	2.00	0	0.000E+00
CH4	16.04	1.00	0	0.000E+00
ISOP	68.12	5.00	0	0.000E+00
NH3	17.00	0.00	1	0.000E+00
NIT	80.04	0.00	2	0.000E+00
ALK1	0.00	0.00	0	0.000E+00
ALK2	0.00	0.00	0	0.000E+00
ALK3	0.00	0.00	0	0.000E+00
ARO1	0.00	0.00	0	0.000E+00
ARO2	0.00	0.00	0	0.000E+00
OLE1	0.00	0.00	0	0.000E+00
OLE2	0.00	0.00	0	0.000E+00
TRP1	0.00	0.00	0	0.000E+00
C2H6	30.07	2.00	0	0.000E+00
C2H2	26.04	2.00	0	0.000E+00
C3H8	44.10	3.00	0	0.000E+00
C6H6	78.11	6.00	0	0.000E+00
BUTD	54.09	4.00	0	0.000E+00
MTBE	88.15	5.00	0	0.000E+00
ETOH	46.07	2.00	0	0.000E+00
UNID	72.15	5.00	0	0.000E+00
TOLU	0.00	0.00	0	0.000E+00
124-	120.20	9.00	0	0.000E+00
135-	120.20	9.00	0	0.000E+00
1-BU	56.11	4.00	0	0.000E+00
O-XY	106.17	8.00	0	0.000E+00
M-XY	106.17	8.00	0	0.000E+00
P-XY	106.17	8.00	0	0.000E+00
O3P	O*1D2		HO.	

TBU-O.

BZ-O.

BZ(NO2)-O.

HOCOO.

2.000E+00	6.100E-01	3.900E-01	8.000E-01	2.000E-01	-3.000E+00
7.500E-01	2.500E-01	3.000E+00	5.000E-01	4.000E+00	-2.000E+00
6.000E+00	3.400E-02	1.000E-03	9.650E-01	-3.000E-03	3.700E-01
4.200E-02	6.160E-01	4.920E-01	9.600E-02	1.150E-01	4.820E-01
2.870E-01	1.500E-01	3.500E-01	6.500E-01	3.400E-01	6.000E-03
6.300E-01	1.260E+00	-3.700E-01	2.400E-01	7.600E-01	2.300E-01
4.100E+00	4.870E+00	5.000E-02	7.000E+00	4.160E-01	8.400E-02
-4.160E-01	8.000E-03	1.000E-01	2.080E-01	4.500E-01	1.170E-01
9.000E-01	3.330E-01	-1.000E-01	1.500E+00	4.100E-03	3.300E-01
6.700E-01	0.000E+00	3.000E-01	2.500E-02	6.750E-01	-7.250E-01
6.400E-02	1.640E-01	4.750E-01	1.240E-01	9.500E-01	3.510E-01
-5.000E-02	5.500E-01	2.100E-03	7.000E-01	-2.400E+00	4.100E-02
2.890E-01	3.360E-01	5.500E-02	1.290E-01	1.300E-02	3.320E-01
1.740E-01	-5.040E-01	4.000E-01	4.800E-02	2.850E-01	4.980E-01
1.400E-01	1.250E-01	4.700E-02	2.100E-01	2.300E-02	7.420E-01
3.720E-01	-3.300E-01	7.990E-01	5.100E-02	5.720E-01	2.270E-01
2.180E-01	2.800E-01	-8.150E-01	1.233E+00	4.670E-01	2.330E-01
-2.330E-01	3.790E-01	4.730E-01	7.000E-02	2.900E-02	4.900E-02
2.130E-01	5.580E-01	3.290E-01	8.860E-01	2.000E-02	9.600E-01
4.000E-02	5.150E-01	6.670E-01	5.060E-01	2.460E-01	7.100E-01
2.990E-01	3.380E-01	1.130E-01	3.760E-01	1.730E-01	5.960E-01
1.000E-02	4.390E-01	1.770E-01	3.100E-01	5.600E-01	3.410E-01
5.640E-01	9.500E-02	1.520E-01	1.340E-01	4.310E-01	1.470E-01
2.430E-01	4.350E-01	3.650E-01	7.280E+00	1.610E+00	1.950E-01
1.200E-01	1.300E-01	-1.000E+00	4.910E-01	1.910E-01	9.000E-03
9.070E-01	9.300E-02	7.900E-02	6.240E-01	3.200E-01	3.570E-01
-1.670E-01	2.660E-01	6.600E-02	1.260E-01	1.920E-01	2.750E-01
1.220E-01	5.920E-01	1.600E-01	2.040E-01	-2.590E-01	1.870E-01
7.490E-01	9.360E-01	-6.400E-02	8.130E-01	-1.010E+00	2.760E-01
4.740E-01	5.146E+00	5.670E-01	3.300E-02	3.100E-02	1.800E-01
7.290E-01	1.230E-01	2.010E-01	1.570E-01	3.700E-02	2.350E-01
2.050E-01	1.030E-01	1.890E-01	4.183E+00	5.421E+00	8.530E-01
4.441E+00	6.950E-01	5.590E-01	2.360E-01	2.600E-02	4.450E-01
2.400E-02	8.350E-01	1.430E-01	1.100E-02	2.000E-03	4.550E-01
2.440E-01	4.520E-01	1.100E-01	-1.050E-01	6.530E-01	3.470E-01
9.480E-01	9.900E-02	7.200E-02	8.900E-02	4.170E-01	2.008E+00
2.240E-01	7.650E-01	1.180E-01	1.190E-01	1.700E-02	2.070E-01
5.900E-02	1.080E-01	1.288E+00	8.040E-01	9.700E-02	8.700E-02
5.610E-01	1.680E+00	9.100E-01	9.000E-02	7.320E-01	2.940E-01
4.970E-01	5.000E-03	9.200E-01	1.550E-01	5.600E-02	2.200E-02
7.600E-02	3.450E-01	8.600E-02	1.540E-01	3.630E-01	2.150E-01
1.850E-01	6.540E-01	8.240E-01	1.760E-01	4.880E-01	5.110E-01
6.770E-01	4.890E-01	4.370E-01	1.224E+00	9.180E-01	8.200E-02
1.270E-01	6.100E-02	-5.400E-02	3.780E-01	3.000E-03	1.370E-01
1.970E-01	2.650E-01	2.690E-01	4.560E-01	3.050E-01	4.500E-02
7.300E-02	3.030E-01	3.910E-01	4.420E-01	1.360E-01	7.110E-01
3.000E-02	5.070E-01	1.510E-01	1.020E-01	1.500E-02	3.210E-01
7.500E-02	2.880E-01	1.200E-02	6.900E-02	6.590E-01	2.590E-01
5.370E-01	9.610E-01	3.900E-02	4.800E-01	-1.039E+00	6.000E-02
1.900E-01	3.750E-01	-1.375E+00	8.000E-02	-1.610E-01	-1.770E+00
2.970E-01	3.930E-01	6.070E-01	3.500E-02	2.610E-01	7.040E-01
-1.040E-01	7.640E-01	1.114E+00	8.500E-02	2.340E-01	1.160E-01
1.350E-01	4.600E-01	7.580E-01	1.178E+00	1.560E-01	5.700E-02
7.800E-02	7.430E-01	3.810E-01	7.190E-01	9.390E-01	1.620E-01
1.600E-02	7.000E-03	8.100E-02	1.860E-01	6.300E-02	3.640E-01
4.400E-02	7.330E-01	2.700E-02	2.730E+00	6.210E-01	5.690E-01
1.140E-01	2.273E+00	9.750E-01	9.690E-01	-4.500E-02	3.060E-01
6.500E-02	4.440E-01	8.440E-01	-1.925E+00	1.610E-01	8.310E-01

4

	2.380E-01	1.390E-01	5.400E-02	1.450E-01	1.697E+00	7.820E-01		
	1.070E-01	3.350E-01	2.900E-01	1.628E+00	1.880E-01	1.120E-01		
	8.300E-02	7.090E-01	2.432E+00					
NO2	1	1.200E-19	1.440E-19	1.715E-19	1.994E-19	2.292E-19	2.619E-19	
	2.940E-19	3.247E-19	3.579E-19	3.896E-19	4.148E-19	4.586E-19	5.020E-19	5.371E-19
	5.585E-19	5.392E-19	2.455E-19	3.661E-20	1.883E-21	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
	0.000E+00							
NO3NO	15	0.000E+00						
	0.000E+00							
	0.000E+00							
	0.000E+00							
	0.000E+00							
	0.000E+00							
	0.000E+00							
NO3NO2	16	0.000E+00						
	0.000E+00							
	0.000E+00	0.000E+00	1.150E-20	5.050E-20	1.075E-19	1.720E-19	2.250E-19	3.555E-19
	4.935E-19	6.835E-19	8.335E-19	1.094E-18	5.514E-19			
O3O3P	17	3.143E-20	7.462E-21	2.399E-20	4.921E-20	2.987E-20	1.653E-20	
	8.529E-21	4.232E-21	1.899E-21	8.775E-22	2.925E-22	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
	0.000E+00	0.000E+00	6.000E-24	1.700E-23	4.450E-23	8.950E-23	1.660E-22	2.740E-22
	4.170E-22	5.950E-22	8.180E-22	1.086E-21	1.295E-21			
O3O1D	18	5.263E-19	2.781E-19	1.223E-19	2.539E-20	7.633E-21	1.925E-21	
	5.555E-22	2.227E-22	5.594E-23	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
	0.000E+00							
	0.000E+00							
HONO-NO	22	0.000E+00	0.000E+00	5.330E-22	1.090E-20	1.710E-20	3.186E-20	
	4.186E-20	6.910E-20	7.144E-20	1.352E-19	8.124E-20	1.827E-19	2.081E-19	7.830E-20
	1.302E-19	8.550E-21	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
	0.000E+00							
HONO-NO2	23	0.000E+00	0.000E+00	7.670E-22	1.440E-20	1.820E-20	2.784E-20	
	2.884E-20	3.920E-20	3.076E-20	4.610E-20	2.026E-20	2.587E-20	1.879E-21	0.000E+00
	0.000E+00							
	0.000E+00							
HNO3	28	3.375E-21	2.065E-21	1.155E-21	6.100E-22	3.050E-22	1.475E-22	
	6.900E-23	3.250E-23	1.600E-23	8.000E-24	5.000E-24	1.000E-24	0.000E+00	0.000E+00
	0.000E+00							
	0.000E+00							
HO2NO2	34	1.900E-20	1.125E-20	6.900E-21	4.600E-21	3.150E-21	1.950E-21	
	1.200E-21	4.500E-22	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
	0.000E+00							
	0.000E+00							
H2O2	41	7.900E-21	5.950E-21	4.500E-21	3.400E-21	2.550E-21	1.900E-21	
	1.450E-21	1.150E-21	8.500E-22	6.000E-22	4.500E-22	1.000E-22	0.000E+00	0.000E+00
	0.000E+00							
	0.000E+00							
HCHO_R	123	2.018E-20	2.460E-20	2.349E-20	1.611E-20	2.065E-20	5.269E-21	
	1.200E-20	1.697E-21	6.380E-22	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
	0.000E+00							
	0.000E+00							
HCHO_M	124	5.735E-21	6.730E-21	6.539E-21	6.113E-21	1.019E-20	4.396E-21	
	1.925E-20	4.522E-21	1.031E-20	5.710E-21	3.370E-22	8.064E-22	0.000E+00	0.000E+00
	0.000E+00							
	0.000E+00							
CCHO_R	131	1.957E-20	1.511E-20	1.087E-20	5.940E-21	2.704E-21	9.630E-22	
	1.905E-22	0.000E+00						
	0.000E+00							
	0.000E+00							
C2CHO	134	4.516E-20	4.037E-20	2.586E-20	1.738E-20	8.916E-21	5.052E-21	
	2.141E-21	7.558E-22	2.154E-22	1.819E-23	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
	0.000E+00							
	0.000E+00							
ACETONE	137	5.708E-21	2.960E-21	1.330E-21	5.117E-22	1.673E-22	4.514E-23	
	8.914E-24	1.307E-24	1.690E-25	2.900E-26	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00

5

0.000E+00							
0.000E+00							
KETONE	139	3.779E-20	2.828E-20	1.958E-20	1.212E-20	6.529E-21	2.894E-21
1.089E-21	3.501E-22	1.204E-22	3.563E-23	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
0.000E+00							
0.000E+00							
COOH	142	4.820E-21	3.630E-21	2.760E-21	2.105E-21	1.595E-21	1.210E-21
9.200E-22	7.000E-22	5.400E-22	4.100E-22	3.100E-22	2.125E-22	1.000E-22	0.000E+00
0.000E+00							
0.000E+00							
GLY_R	145	3.440E-20	3.150E-20	2.720E-20	2.687E-20	1.860E-20	1.290E-20
1.290E-20	7.185E-21	1.435E-21	0.000E+00	0.000E+00	5.725E-22	4.015E-21	1.119E-20
1.251E-20	3.687E-21	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
0.000E+00							
GLY_ABS	146	3.440E-20	3.150E-20	2.720E-20	2.687E-20	1.860E-20	1.290E-20
1.290E-20	7.185E-21	1.435E-21	0.000E+00	0.000E+00	5.725E-22	4.015E-21	1.131E-20
1.973E-20	2.851E-20	3.588E-20	6.085E-20	8.260E-20	7.326E-20	7.209E-20	1.230E-19
5.575E-22	0.000E+00						
MGLY_ADJ	149	3.966E-20	3.670E-20	2.831E-20	2.041E-20	1.787E-20	1.182E-20
7.579E-21	5.705E-21	3.961E-21	2.933E-21	3.129E-21	4.581E-21	7.095E-21	9.496E-21
1.081E-20	8.608E-21	2.174E-21	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
0.000E+00							
BACL_ADJ	152	2.178E-20	1.677E-20	1.135E-20	7.437E-21	5.680E-21	5.140E-21
3.655E-21	3.925E-21	4.870E-21	5.950E-21	7.157E-21	8.276E-21	1.079E-20	1.382E-20
1.581E-20	1.547E-20	1.166E-20	5.511E-21	1.194E-22	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
0.000E+00							
BZCHO	159	3.345E-20	1.069E-19	6.697E-20	6.785E-20	6.636E-20	7.683E-20
8.126E-20	7.877E-20	8.696E-20	8.657E-20	7.940E-20	8.044E-20	6.545E-20	3.573E-20
6.550E-21	0.000E+00						
0.000E+00							
ACROLEIN	165	2.426E-20	3.058E-20	3.712E-20	4.384E-20	4.968E-20	5.539E-20
5.692E-20	6.194E-20	5.774E-20	5.481E-20	5.784E-20	3.904E-20	2.749E-20	4.808E-21
4.147E-25	0.000E+00						
0.000E+00							
IC3ONO2	177	1.005E-20	6.650E-21	4.200E-21	2.550E-21	1.500E-21	8.550E-22
4.900E-22	1.850E-22	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
0.000E+00							
0.000E+00							
MGLY_ABS	181	3.966E-20	3.670E-20	2.831E-20	2.041E-20	1.787E-20	1.182E-20
7.579E-21	5.705E-21	3.961E-21	2.943E-21	3.347E-21	5.660E-21	1.090E-20	1.919E-20
3.216E-20	4.774E-20	6.974E-20	9.574E-20	1.021E-19	1.054E-19	9.892E-20	4.041E-20
3.729E-21	6.729E-22	2.506E-22	5.562E-23	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
2.040E-05	0.000E+00	-4.800E+00	1.174E+04	4.094E+00	-1.000E+00	3.591E-03	0.000E+00
-3.600E+00	9.541E+03	-2.380E-01	-1.000E+00	3.232E-03	0.000E+00	-4.000E+00	3.229E+04
0.000E+00	-1.000E+00	8.000E-01	1.000E+00	2.642E+03	2.722E+00	-1.000E+00	2.055E+02
4.908E+00	-1.000E+00	2.642E+04	-2.190E-01	-1.000E+00	1.185E-10	-1.053E+00	-2.000E+00
1.006E-01	0.000E+00	-5.500E+00	2.936E+03	0.000E+00	-8.000E-01	4.500E-01	1.000E+00
1.468E+12	2.186E+01	-4.500E+00	5.820E+16	2.202E+01	1.000E-01	4.500E-01	1.000E+00
3.817E-07	0.000E+00	-1.000E+00	6.606E+01	2.504E+00	-1.000E+00	3.229E+05	0.000E+00
-1.000E+00	3.068E+04	-1.890E-01	-1.000E+00	2.514E-02	0.000E+00	-4.600E+00	5.284E+04
0.000E+00	-1.100E+00	6.000E-01	1.000E+00	3.963E+03	-5.170E-01	-1.000E+00	8.727E-02
0.000E+00	-5.100E+00	2.451E+04	0.000E+00	-3.100E+00	6.000E-01	1.000E+00	2.936E+04
0.000E+00	-1.000E+00	8.000E+00	-1.953E+00	-1.000E+00	3.068E+02	0.000E+00	-1.000E+00
2.789E+03	1.987E+00	-1.000E+00	4.991E+03	-5.370E-01	-1.000E+00	6.464E-03	0.000E+00
-5.200E+00	6.899E+03	0.000E+00	-1.000E+00	6.000E-01	1.000E+00	6.018E+10	2.116E+01
-1.000E+00	3.420E+17	2.220E+01	0.000E+00	5.000E-01	1.000E+00	2.202E+03	-7.150E-01
-1.000E+00	2.055E+01	1.192E+00	-1.000E+00	4.213E+03	0.000E+00	-1.000E+00	2.320E-01
0.000E+00	-2.000E+00	5.872E+03	0.000E+00	-1.000E+00	1.248E+03	4.869E+00	-1.000E+00
4.257E+03	3.180E-01	-1.000E+00	7.046E+04	-4.970E-01	-1.000E+00	1.436E-02	0.000E+00
-5.300E+00	2.936E+03	0.000E+00	-1.000E+00	4.500E-01	1.000E+00	1.130E+04	4.173E+00
-1.000E+00	4.110E+03	-5.660E-01	-1.000E+00	5.578E+02	-1.550E+00	-1.000E+00	1.908E+03

6

0.000E+00-1.000E+00 3.596E+01-1.410E+00-1.000E+00 8.661E+02 1.011E+00-1.000E+00
 3.963E+03-7.150E-01-1.000E+00 2.789E+02-2.583E+00-1.000E+00 3.376E+03 0.000E+00
 -1.000E+00 2.936E+02 0.000E+00-1.000E+00 5.138E+01 0.000E+00-1.000E+00 9.696E+00
 0.000E+00-9.100E+00 1.761E+04 0.000E+00-1.900E+00 3.000E-01 1.000E+00 7.193E+12
 2.405E+01-1.000E+00 2.400E+18 2.703E+01 0.000E+00 3.000E-01 1.000E+00 1.145E+04
 -5.960E-01-1.000E+00 6.312E+02-2.067E+00-1.000E+00 5.872E+03 0.000E+00-1.000E+00
 2.642E+03-9.940E-01-1.000E+00 1.101E+04 0.000E+00-1.000E+00 4.257E+03-9.940E-01
 -1.000E+00 1.761E+04 0.000E+00-1.900E+00 1.200E+17 2.544E+01 0.000E+00 1.835E+04
 -4.770E-01-1.000E+00 2.011E+04 0.000E+00-1.000E+00 4.740E+18 2.782E+01 0.000E+00
 9.600E+17 2.680E+01 0.000E+00 3.523E+04 0.000E+00-1.000E+00 4.500E+16 1.620E+01
 0.000E+00 3.376E+04-2.980E-01-1.000E+00 6.000E-02 0.000E+00 0.000E+00 1.262E+04
 -4.000E-02-1.000E+00 1.424E+01-1.242E+00-1.000E+00 1.440E+14 1.391E+01 0.000E+00
 2.936E+03 4.830E+00-1.000E+00 8.220E+03-6.160E-01-1.000E+00 2.055E+03 3.696E+00
 -1.000E+00 2.936E+04 0.000E+00-1.000E+00 2.055E+03 3.520E+00-1.000E+00 1.615E+03
 1.033E+00-1.000E+00 1.908E+03 5.000E-02 1.000E+00 4.550E+03 7.150E-01 1.000E+00
 4.257E+03-3.780E-01-1.000E+00 1.615E+04 0.000E+00-1.000E+00 1.615E+04 0.000E+00
 -1.000E+00 4.110E+03 4.722E+00-1.000E+00 2.202E+04 0.000E+00-1.000E+00 2.055E+03
 3.765E+00-1.000E+00 3.861E+04 0.000E+00-1.000E+00 5.549E+03 0.000E+00-1.000E+00
 6.165E+04 0.000E+00-1.000E+00 2.011E+04 0.000E+00-1.000E+00 1.894E+04 0.000E+00
 -1.000E+00 2.055E+03 3.720E+00-1.000E+00 2.730E+04-3.500E-01-1.000E+00 1.996E+00
 4.200E+00-1.000E+00 2.202E+03 3.430E+00-1.000E+00 9.306E+03 0.000E+00-1.000E+00
 6.077E+03-9.000E-01-1.000E+00 1.102E+00 3.020E+00-1.000E+00 6.341E+03 0.000E+00
 -1.000E+00 9.086E+04 0.000E+00-1.000E+00 6.136E-03 0.000E+00-1.000E+00 1.468E+02
 0.000E+00-1.000E+00 2.202E+04 0.000E+00-1.000E+00 1.145E+04 0.000E+00-1.000E+00
 7.339E+04 0.000E+00-1.000E+00 2.936E-03 0.000E+00-1.000E+00 7.339E+04 0.000E+00
 -1.000E+00 7.339E+04 0.000E+00-1.000E+00 3.156E+03 3.448E+00-1.000E+00 2.877E+03
 -8.700E-01-1.000E+00 1.342E+01 5.127E+00-1.000E+00 6.444E+02 4.535E+00 1.000E+00
 1.527E+04 1.574E+00-1.000E+00 3.670E+04-8.100E-01-1.000E+00 1.154E+01 3.800E+00
 -1.000E+00 4.448E+03 8.900E-01-1.000E+00 5.284E+04 0.000E+00-1.000E+00 2.686E+04
 -8.930E-01-1.000E+00 1.585E+00 1.632E+00-1.000E+00 5.373E+03-3.470E-01-1.000E+00
 4.800E+04 0.000E+00-1.000E+00 1.497E+04 8.620E-01-1.000E+00 8.734E+03 1.800E-01
 -1.000E+00 1.629E+04 1.030E-01-1.000E+00 2.657E+03-7.050E-01-1.000E+00 3.875E+04
 0.000E+00-1.000E+00 1.042E+04-8.970E-01-1.000E+00 3.846E+00 3.260E+00-1.000E+00
 6.532E+01 7.470E-01-1.000E+00 1.571E+04 4.650E-01-1.000E+00 2.554E+04-7.640E-01
 -1.000E+00 7.369E-01 9.170E-01-1.000E+00 1.066E+03 0.000E+00-1.000E+00 3.068E+04
 0.000E+00-1.000E+00 0.000E+00 0.000E+00 0.000E+00 0.000E+00 0.000E+00 0.000E+00
 2.171E+04-8.900E-01-1.000E+00 1.967E+01 4.540E+00-1.000E+00 1.466E+02 0.000E+00
 -1.000E+00 2.905E+04 0.000E+00-1.000E+00 2.010E+03 9.900E-01 1.000E+00 1.380E+04
 1.390E+00-1.000E+00 2.934E+01 8.740E+00-1.000E+00 2.054E+03 1.200E-01 1.000E+00
 8.731E+03 1.800E-01-1.000E+00 3.624E+03 4.100E-01-1.000E+00 2.657E+03-7.050E-01
 -1.000E+00 8.643E+02-9.600E-01-1.000E+00 8.162E+02-1.057E+00-1.000E+00 4.771E+04
 0.000E+00-1.000E+00 8.440E+04 0.000E+00-1.000E+00 9.615E+03-9.280E-01-1.000E+00
 4.932E+00 3.466E+00-1.000E+00 4.609E+02 1.864E+00-1.000E+00 1.835E+04 6.480E-01
 -1.000E+00 2.011E+04 0.000E+00-1.000E+00 3.464E+04 0.000E+00-1.000E+00 2.099E+04
 0.000E+00-1.000E+00

1	1	4	7	10	13	21	24	27	30	33	41	49	52	2	3
4	5	55	58	61	6	7	69	72	80	83	8	86	89	92	95
103	9	111	114	117	120	123	126	10	129	132	135	143	146	149	152
155	158	161	164	167	170	173	51	52	53	54	55	55	51	52	54
53	55	55	55	176	184	192	195	198	201	204	75	75	207	210	213
216	72	73	74	75	75	75	78	78	219	222	81	72	73	74	75
75	75	78	78	78	79	225	81	72	73	74	75	75	75	78	78
78	78	228	231	234	52	237	117	52	119	11	12	240	243	246	46
249	252	13	255	258	14	261	264	15	267	16	270	273	17	276	17
18	19	279	282	20	285	288	21	291	294	297	300	154	303	22	306
309	312	315	318	23	321	324	327	23	330	333	336	23	339	16	342
24	345	348	351	25	354	23	357	360	363	366	369	372	375	378	381
384	387	390	393	396	399	402	405	408	411	414	417	420	423	426	429
432	435	438	441	444	447	450	453	456	459	462	465	468	471	474	477
480	483	486	489	492	495	498	501	504							

7	4	4	4	4	5	4	4	4	4	5	5	4	4	7	7
7	7	4	4	5	7	7	4	5	4	4	7	4	4	4	5
5	7	4	4	4	4	4	4	7	4	4	5	4	4	4	4
4	4	4	4	4	4	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	5	5	4	4	4	4	4	0	0	4	4	4
4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	4	4	4	0	4	0	0	0	7	7	4	4	4	0
4	4	7	4	4	7	4	4	7	4	7	4	4	7	4	7
7	7	4	4	7	4	4	7	4	4	4	4	0	4	7	4
4	4	4	4	7	4	4	4	7	4	4	4	7	4	7	4
7	4	4	4	7	4	7	4	4	4	4	4	4	4	4	4
4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

8

1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
12	13	14	17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
34	35	36	37	38	39	40A	40B	41	42
43	44	45	S2OH	H2OH	MER1	MER4	MEN3	MER5	MER6
RRNO	RRH2	RRN3	RRME	RRR2	R2NO	R2H2	R2N3	R2ME	R2RR
R2R3	RNNO	RNH2	RNME	RNN3	RNR	RNR2	RNRN	APN2	DPAN
APNO	APH2	APN3	APME	APRR	APR2	APRN	APAP	PPN2	PAN2
PPNO	PPH2	PPN3	PPME	PPRR	PPR2	PPRN	PPAP	PPPP	BPN2
BPAN	BPNO	BPH2	BPN3	BPME	BPRR	BPR2	BPRN	BPAP	BPPP
BPBP	MPN2	MPPN	MPNO	MPH2	MPN3	MPME	MPRR	MPR2	MPRN
MPAP	MPPP	MPBP	MPMP	TBON	TBOD	BRN2	BRH2	BRXX	BNN2
BNH2	BNXX	FAHV	FAVS	FAOH	FAH2	FAHR	FAHN	FAN3	AAOH
AAHV	AAN3	PAOH	PAHV	PAN3	K3OH	K3HV	K4OH	K4HV	MeOH
MER9	MERA	LPR9	LPRA	GLHV	GLVM	GLOH	GLN3	MGHV	MGOH
MGN3	BAHV	PHOH	PHN3	CROH	CRN3	NPN3	BZOH	BZHV	BZNT
MAOH	MAO3	MAN3	MAOP	MAHV	MVOH	MVO3	MVOP	MVHV	IPOH
IPO3	IPN3	IPHV	K6OH	K6HV	RNOH	RNHV	D1OH	D1O3	D2OH
D2HV	D3OH	D3HV	c1OH	etOH	etO3	etN3	etOA	isOH	isO3
isN3	isOP	t1OH	t1O3	t1N3	t1OP	a3OH	a4OH	a5OH	b1OH
b2OH	o1OH	o1O3	o1N3	o1OP	o2OH	o2O3	o2N3	o2OP	DUM1
DUM2	BDOH	BDO3	BDN3	BDOA	C2H6	AYOH	AYO3	C3H8	UNID
C6H6	TOLU	MTBE	ETOH	08OH	09OH	02OH	02O3	02N3	02OA
04OH	05OH	06OH							

9

- R1) NO2 + HV = NO + O3P
- R2) O3P + O2 + M = O3 + M
- R3) O3P + O3 = #2 O2
- R4) O3P + NO + M = NO2 + M
- R5) O3P + NO2 = NO + O2
- R6) O3P + NO2 = NO3 + M
- R7) O3 + NO = NO2 + O2
- R8) O3 + NO2 = O2 + NO3
- R9) NO + NO3 = #2 NO2
- R10) NO + NO + O2 = #2 NO2
- R11) NO2 + NO3 = N2O5
- R12) N2O5 = NO2 + NO3
- R13) N2O5 + H2O = #2 HNO3
- R14) NO2 + NO3 = NO + NO2 + O2
- R15) NO3 + HV = NO + O2
- R16) NO3 + HV = NO2 + O3P
- R17) O3 + HV = O3P + O2
- 7R18) O3 + HV = O*1D2 + O2
- R19) O*1D2 + H2O = #2 HO.
- R20) O*1D2 + M = O3P + M
- R21) HO. + NO = HONO
- R22) HONO + HV = HO. + NO

10

R23) HONO + HV = HO2. + NO2
R24) HO. + HONO = H2O + NO2
R25) HO. + NO2 = HNO3
R26) HO. + NO3 = HO2. + NO2
R27) HO. + HNO3 = H2O + NO3
R28) HNO3 + HV = HO. + NO2
R29) HO. + CO = HO2. + CO2
R30) HO. + O3 = HO2. + O2
R31) HO2. + NO = HO. + NO2
R32) HO2. + NO2 = HNO4
R33) HNO4 = HO2. + NO2
R34) HNO4 + HV = #.61 "HO2. + NO2" + #.39 "HO. + NO3"
R35) HNO4 + HO. = H2O + NO2 + O2
R36) HO2. + O3 = HO. + #2 O2
R37) HO2. + HO2. = HO2H + O2
R38) HO2. + HO2. + H2O = HO2H + O2 + H2O
R39) NO3 + HO2. = #.8 "HO. + NO2 + O2" + #.2 "HNO3 + O2"
R40) NO3 + NO3 = #2 NO2 + O2
R41) HO2H + HV = #2 HO.
R42) HO2H + HO. = HO2. + H2O
R43) HO. + HO2. = H2O + O2
R44) HO. + SO2 = HO2. + SULF
R45) HO. + H2 = HO2. + H2O
R46) C-O2. + NO = NO2 + HCHO + HO2.
R47) C-O2. + HO2. = COOH + O2
R48) C-O2. + NO3 = HCHO + HO2. + NO2
R49) C-O2. + C-O2. = MEOH + HCHO + O2
R50) C-O2. + C-O2. = #2 "HCHO + HO2."
R51) RO2-R. + NO = NO2 + HO2.
R52) RO2-R. + HO2. = ROOH + O2 + #-3 XC
R53) RO2-R. + NO3 = NO2 + O2 + HO2.
R54) RO2-R. + C-O2. = HO2. + #.75 HCHO + #.25 MEOH
R55) RO2-R. + RO2-R. = HO2.
R56) R2O2. + NO = NO2
R57) R2O2. + HO2. = HO2.
R58) R2O2. + NO3 = NO2
R59) R2O2. + C-O2. = C-O2.
R60) R2O2. + RO2-R. = RO2-R.
R61) R2O2. + R2O2. =
R62) RO2-N. + NO = RNO3
R63) RO2-N. + HO2. = ROOH + #3 XC
R64) RO2-N. + C-O2. = HO2. + #.25 MEOH + #.5 "MEK + PROD2" + #.75 HCHO + XC
R65) RO2-N. + NO3 = NO2 + O2 + HO2. + MEK + #2 XC
R66) RO2-N. + RO2-R. = HO2. + #.5 "MEK + PROD2" + O2 + XC
R67) RO2-N. + R2O2. = RO2-N.
R68) RO2-N. + RO2-N. = MEK + HO2. + PROD2 + O2 + #2 XC
R69) CCO-O2. + NO2 = PAN
R70) PAN = CCO-O2. + NO2
R71) CCO-O2. + NO = C-O2. + CO2 + NO2
R72) CCO-O2. + HO2. = #.75 "CCO-OOH + O2" + #.25 "CCO-OH + O3"
R73) CCO-O2. + NO3 = C-O2. + CO2 + NO2 + O2
R74) CCO-O2. + C-O2. = CCO-OH + HCHO + O2
R75) CCO-O2. + RO2-R. = CCO-OH
R76) CCO-O2. + R2O2. = CCO-O2.
R77) CCO-O2. + RO2-N. = CCO-OH + PROD2
R78) CCO-O2. + CCO-O2. = #2 "C-O2. + CO2" + O2
R79) RCO-O2. + NO2 = PAN2
R80) PAN2 = RCO-O2. + NO2
R81) RCO-O2. + NO = NO2 + CCHO + RO2-R. + CO2
R82) RCO-O2. + HO2. = #.75 "RCO-OOH + O2" + #.25 "RCO-OH + O3"
R83) RCO-O2. + NO3 = NO2 + CCHO + RO2-R. + CO2 + O2

R84) $\text{RCO-O2.} + \text{C-O2.} = \text{RCO-OH} + \text{HCHO} + \text{O2}$
R85) $\text{RCO-O2.} + \text{RO2-R.} = \text{RCO-OH} + \text{O2}$
R86) $\text{RCO-O2.} + \text{R2O2.} = \text{RCO-O2.}$
R87) $\text{RCO-O2.} + \text{RO2-N.} = \text{RCO-OH} + \text{PROD2} + \text{O2}$
R88) $\text{RCO-O2.} + \text{CCO-O2.} = \#2 \text{ CO2} + \text{C-O2.} + \text{CCHO} + \text{RO2-R.} + \text{O2}$
R89) $\text{RCO-O2.} + \text{RCO-O2.} = \#2 \text{ "CCHO} + \text{RO2-R.} + \text{CO2"}$
R90) $\text{BZCO-O2.} + \text{NO2} = \text{PBZN}$
R91) $\text{PBZN} = \text{BZCO-O2.} + \text{NO2}$
R92) $\text{BZCO-O2.} + \text{NO} = \text{NO2} + \text{CO2} + \text{BZ-O.} + \text{R2O2.}$
R93) $\text{BZCO-O2.} + \text{HO2.} = \#.75 \text{ "RCO-OOH} + \text{O2"}$ + $\#.25 \text{ "RCO-OH} + \text{O3"}$ + $\#4 \text{ XC}$
R94) $\text{BZCO-O2.} + \text{NO3} = \text{NO2} + \text{CO2} + \text{BZ-O.} + \text{R2O2.} + \text{O2}$
R95) $\text{BZCO-O2.} + \text{C-O2.} = \text{RCO-OH} + \text{HCHO} + \text{O2} + \#4 \text{ XC}$
R96) $\text{BZCO-O2.} + \text{RO2-R.} = \text{RCO-OH} + \text{O2} + \#4 \text{ XC}$
R97) $\text{BZCO-O2.} + \text{R2O2.} = \text{BZCO-O2.}$
R98) $\text{BZCO-O2.} + \text{RO2-N.} = \text{RCO-OH} + \text{PROD2} + \text{O2} + \#4 \text{ XC}$
R99) $\text{BZCO-O2.} + \text{CCO-O2.} = \#2 \text{ CO2} + \text{C-O2.} + \text{BZ-O.} + \text{R2O2.}$
R100) $\text{BZCO-O2.} + \text{RCO-O2.} = \#2 \text{ CO2} + \text{CCHO} + \text{RO2-R.} + \text{BZ-O.} + \text{R2O2.}$
R101) $\text{BZCO-O2.} + \text{BZCO-O2.} = \#2 \text{ "BZ-O.} + \text{R2O2.} + \text{CO2"}$
R102) $\text{MA-RCO3.} + \text{NO2} = \text{MA-PAN}$
R103) $\text{MA-PAN} = \text{MA-RCO3.} + \text{NO2}$
R104) $\text{MA-RCO3.} + \text{NO} = \text{NO2} + \text{CO2} + \text{HCHO} + \text{CCO-O2.}$
R105) $\text{MA-RCO3.} + \text{HO2.} = \#.75 \text{ "RCO-OOH} + \text{O2"}$ + $\#.25 \text{ "RCO-OH} + \text{O3"}$ + XC
R106) $\text{MA-RCO3.} + \text{NO3} = \text{NO2} + \text{CO2} + \text{HCHO} + \text{CCO-O2.} + \text{O2}$
R107) $\text{MA-RCO3.} + \text{C-O2.} = \text{RCO-OH} + \text{HCHO} + \text{XC} + \text{O2}$
R108) $\text{MA-RCO3.} + \text{RO2-R.} = \text{RCO-OH} + \text{XC}$
R109) $\text{MA-RCO3.} + \text{R2O2.} = \text{MA-RCO3.}$
R110) $\text{MA-RCO3.} + \text{RO2-N.} = \#2 \text{ RCO-OH} + \text{O2} + \#4 \text{ XC}$
R111) $\text{MA-RCO3.} + \text{CCO-O2.} = \#2 \text{ CO2} + \text{C-O2.} + \text{HCHO} + \text{CCO-O2.} + \text{O2}$
R112) $\text{MA-RCO3.} + \text{RCO-O2.} = \text{HCHO} + \text{CCO-O2.} + \text{CCHO} + \text{RO2-R.} + \#2 \text{ CO2}$
R113) $\text{MA-RCO3.} + \text{BZCO-O2.} = \text{HCHO} + \text{CCO-O2.} + \text{BZ-O.} + \text{R2O2.} + \#2 \text{ CO2}$
R114) $\text{MA-RCO3.} + \text{MA-RCO3.} = \#2 \text{ "HCHO} + \text{CCO-O2.} + \text{CO2"}$
R115) $\text{TBU-O.} + \text{NO2} = \text{RNO3} + \#-2 \text{ XC}$
R116) $\text{TBU-O.} = \text{ACET} + \text{C-O2.}$
R117) $\text{BZ-O.} + \text{NO2} = \text{NPHE}$
R118) $\text{BZ-O.} + \text{HO2.} = \text{PHEN}$
R119) $\text{BZ-O.} = \text{PHEN}$
R120) $\text{BZ(NO2)-O.} + \text{NO2} = \#2 \text{ XN} + \#6 \text{ XC}$
R121) $\text{BZ(NO2)-O.} + \text{HO2.} = \text{NPHE}$
R122) $\text{BZ(NO2)-O.} = \text{NPHE}$
R123) $\text{HCHO} + \text{HV} = \#2 \text{ HO2.} + \text{CO}$
R124) $\text{HCHO} + \text{HV} = \text{H2} + \text{CO}$
R125) $\text{HCHO} + \text{HO.} = \text{HO2.} + \text{CO} + \text{H2O}$
R126) $\text{HCHO} + \text{HO2.} = \text{HOCOO.}$
R127) $\text{HOCOO.} = \text{HO2.} + \text{HCHO}$
R128) $\text{HOCOO.} + \text{NO} = \text{HCOOH} + \text{NO2} + \text{HO2.}$
R129) $\text{HCHO} + \text{NO3} = \text{HNO3} + \text{HO2.} + \text{CO}$
R130) $\text{CCHO} + \text{HO.} = \text{CCO-O2.} + \text{H2O}$
R131) $\text{CCHO} + \text{HV} = \text{CO} + \text{HO2.} + \text{C-O2.}$
R132) $\text{CCHO} + \text{NO3} = \text{HNO3} + \text{CCO-O2.}$
R133) $\text{RCHO} + \text{HO.} = \#.034 \text{ RO2-R.} + \#.001 \text{ RO2-N.} + \#.965 \text{ RCO-O2.} + \#.034 \text{ CO} + \#.034 \text{ CCHO} + \#-0.003 \text{ XC}$
R134) $\text{RCHO} + \text{HV} = \text{CCHO} + \text{RO2-R.} + \text{CO} + \text{HO2.}$
R135) $\text{RCHO} + \text{NO3} = \text{HNO3} + \text{RCO-O2.}$
R136) $\text{ACET} + \text{HO.} = \text{HCHO} + \text{CCO-O2.} + \text{R2O2.}$
R137) $\text{ACET} + \text{HV} = \text{CCO-O2.} + \text{C-O2.}$
R138) $\text{MEK} + \text{HO.} = \#.37 \text{ RO2-R.} + \#.042 \text{ RO2-N.} + \#.616 \text{ R2O2.} + \#.492 \text{ CCO-O2.} + \#.096 \text{ RCO-O2.} + \#.115 \text{ HCHO} + \#.482 \text{ CCHO} + \#.37 \text{ RCHO} + \#.287 \text{ XC}$
R139) $\text{MEK} + \text{HV} + \#.15 = \text{CCO-O2.} + \text{CCHO} + \text{RO2-R.}$
R140) $\text{MEOH} + \text{HO.} = \text{HCHO} + \text{HO2.}$
R141) $\text{COOH} + \text{HO.} = \text{H2O} + \#.35 \text{ HCHO} + \#.65 \text{ C-O2.}$
R142) $\text{COOH} + \text{HV} = \text{HCHO} + \text{HO2.} + \text{HO.}$

R143) ROOH + HO. = H2O + RCHO + #.34 RO2-R.
R144) ROOH + HV = RCHO + HO2. + HO.
R145) GLY + HV = #2 "CO + HO2."
R146) GLY + HV + #.006 = HCHO + CO
R147) GLY + HO. = #.63 HO2. + #1.26 CO + #.37 RCO-O2. + #-.37 XC
R148) GLY + NO3 = HNO3 + #.63 HO2. + #1.26 CO + #.37 RCO-O2. + #-.37 XC
R149) MGLY + HV = HO2. + CO + CCO-O2.
R150) MGLY + HO. = CO + CCO-O2.
R151) MGLY + NO3 = HNO3 + CO + CCO-O2.
R152) BAFL + HV = #2 CCO-O2.
R153) PHEN + HO. = #.24 BZ-O. + #.76 RO2-R. + #.23 GLY + #4.1 XC
R154) PHEN + NO3 = HNO3 + BZ-O.
R155) CRES + HO. = #.24 BZ-O. + #.76 RO2-R. + #.23 MGLY + #4.87 XC
R156) CRES + NO3 = HNO3 + BZ-O. + XC
R157) NPHE + NO3 = HNO3 + BZ(NO2)-O.
R158) BALD + HO. = BZCO-O2.
R159) BALD + HV + #.05 = #7 XC
R160) BALD + NO3 = HNO3 + BZCO-O2.
R161) METHACRO + HO. = #.5 RO2-R. + #.416 CO + #.084 HCHO + #.416 MEK +
#.084 MGLY + #.5 MA-RCO3. + #-0.416 XC
162) METHACRO + O3 = #.008 HO2. + #.1 RO2-R. + #.208 HO. + #.1 RCO-O2. +
#.45 CO + #.117 CO2 + #.2 HCHO + #.9 MGLY + #.333 HCOOH + #-0.1 XC
163) METHACRO + NO3 = #.5 "HNO3 + RO2-R. + CO + MA-RCO3." + #1.5 XC + #.5 XN
R164) METHACRO + O3P = RCHO + XC
R165) METHACRO + HV + #.0041 = #.34 HO2. + #.33 RO2-R. + #.33 HO. +
#.67 CCO-O2. + #.67 CO + #.67 HCHO + #.33 MA-RCO3. + #-0 XC
R166) MVK + HO. = #.3 RO2-R. + #.025 RO2-N. + #.675 R2O2. + #.675 CCO-O2. +
#.3 HCHO + #.675 RCHO + #.3 MGLY + #-0.725 XC
R167) MVK + O3 = #.064 HO2. + #.05 RO2-R. + #.164 HO. + #.05 RCO-O2. +
#.475 CO + #.124 CO2 + #.1 HCHO + #.95 MGLY + #.351 HCOOH + #-0.05 XC
R168) MVK + O3P = #.45 RCHO + #.55 MEK + #.45 XC
R169) MVK + HV + #.0021 = #.3 C-O2. + #.7 CO + #.7 PROD2 + #.3 MA-RCO3. +
#-2.4 XC
R170) ISO-PROD + HO. = #.67 RO2-R. + #.041 RO2-N. + #.289 MA-RCO3. +
#.336 CO + #.055 HCHO + #.129 CCHO + #.013 RCHO + #.15 MEK +
#.332 PROD2 + #.15 GLY + #.174 MGLY + #-0.504 XC
R171) ISO-PROD + O3 = #.4 HO2. + #.048 RO2-R. + #.048 RCO-O2. +
#.285 HO. + #.498 CO + #.14 CO2 + #.125 HCHO + #.047 CCHO +
#.21 MEK + #.023 GLY + #.742 MGLY + #.1 HCOOH + #.372 RCO-OH + #-.33 XC
R172) ISO-PROD + NO3 = #.799 RO2-R. + #.051 RO2-N. + #.15 MA-RCO3. +
#.572 CO + #.15 HNO3 + #.227 HCHO + #.218 RCHO + #.008 MGLY +
#.572 RNO3 + #.28 XN + #-.815 XC
R173) ISO-PROD + HV + #.0041 = #1.233 HO2. + #.467 CCO-O2. +
#.3 RCO-O2. + #1.233 CO + #.3 HCHO + #.467 CCHO + #.233 MEK + #-0.233 XC
R174) PROD2 + HO. = #.379 HO2. + #.473 RO2-R. + #.07 RO2-N. +
#.029 CCO-O2. + #.049 RCO-O2. + #.213 HCHO + #.084 CCHO +
#.558 RCHO + #.115 MEK + #.329 PROD2 + #.886 XC
R175) PROD2 + HV + #.02 = #.96 RO2-R. + #.04 RO2-N. + &
R176) #.515 R2O2. + #.667 CCO-O2. + #.333 RCO-O2. + #.506 HCHO +
#.246 CCHO + #.71 RCHO + #.299 XC
R177) RNO3 + HO. = #.338 NO2 + #.113 HO2. + #.376 RO2-R. + #.173 RO2-N. +
#.596 R2O2. + #.01 HCHO + #.439 CCHO + #.213 RCHO + #.006 ACET +
#.177 MEK + #.048 PROD2 + #.31 RNO3 + #.351 XN + #.56 XC
R178) RNO3 + HV = NO2 + #.341 HO2. + #.564 RO2-R. + #.095 RO2-N. +
#.152 R2O2. + #.134 HCHO + #.431 CCHO + #.147 RCHO + #.02 ACET +
#.243 MEK + #.435 PROD2 + #.35 XC
R179) DCB1 + HO. = RCHO + RO2-R. + CO
R180) DCB1 + O3 = #1.5 HO2. + #.5 HO. + #1.5 CO + #.5 CO2 + GLY
R181) DCB2 + HO. = R2O2. + RCHO + CCO-O2.
R182) DCB2 + HV + #.365 = RO2-R. + #.5 "CCO-O2. + HO2." + CO + R2O2. +
#.5 "GLY + MGLY + XC"

R183) DCB3 + HO. = R2O2. + RCHO + CCO-O2.
R184) DCB3 + HV + #7.28 = RO2-R. + #.5 "CCO-O2. + HO2." + CO + R2O2. +
#.5 "GLY + MGLY + XC"
R185) CH4 + HO. = H2O + C-O2.
R186) ETHE + HO. = RO2-R. + #1.61 HCHO + #.195 CCHO
R187) ETHE + O3 = #.12 HO. + #.12 HO2. + #.5 CO + #.13 CO2 + HCHO +
#.37 HCOOH
R188) ETHE + NO3 = RO2-R. + RCHO + #-1 XC + XN
R189) ETHE + O3P = #.5 HO2. + #.2 RO2-R. + #.3 C-O2. + #.491 CO +
#.191 HCHO + #.25 CCHO + #.009 GLY + #.5 XC
R190) ISOP + HO. = #.907 RO2-R. + #.093 RO2-N. + #.079 R2O2. +
#.624 HCHO + #.23 METHACRO + #.32 MVK + #.357 ISO-PROD + #-0.167 XC
R191) ISOP + O3 = #.266 HO. + #.066 RO2-R. + #.008 RO2-N. + #.126 R2O2. +
#.192 MA-RCO3. + #.275 CO + #.122 CO2 + #.592 HCHO + #.1 PROD2 +
#.39 METHACRO + #.16 MVK + #.204 HCOOH + #.15 RCO-OH + #-0.259 XC
R192) ISOP + NO3 = #.187 NO2 + #.749 RO2-R. + #.064 RO2-N. +
#.187 R2O2. + #.936 ISO-PROD + #-0.064 XC + #.813 XN
R193) ISOP + O3P = #.01 RO2-N. + #.24 R2O2. + #.25 C-O2. +
#.24 MA-RCO3. + #.24 HCHO + #.75 PROD2 + #-1.01 XC
R194) TRP1 + HO. = #.75 RO2-R. + #.25 RO2-N. + #.5 R2O2. +
#.276 HCHO + #.474 RCHO + #.276 PROD2 + #5.146 XC
R195) TRP1 + O3 = #.567 HO. + #.033 HO2. + #.031 RO2-R. + #.18 RO2-N. +
#.729 R2O2. + #.123 CCO-O2. + #.201 RCO-O2. + #.157 CO + #.037 CO2 +
#.235 HCHO + #.205 RCHO + #.13 ACET + #.276 PROD2 + #.001 GLY +
#.031 BA CL + #.103 HCOOH + #.189 RCO-OH + #4.183 XC
R196) TRP1 + NO3 = #.474 NO2 + #.276 RO2-R. + #.25 RO2-N. + #.75 R2O2. +
#.474 RCHO + #.276 RNO3 + #5.421 XC + #.25 XN
R197) TRP1 + O3P = #.147 RCHO + #.853 PROD2 + #4.441 XC
R198) ALK1 + HO. = #.695 RO2-R. + #.07 RO2-N. + #.559 R2O2. +
#.236 TBU-O. + #.026 HCHO + #.445 CCHO + #.122 RCHO + #.024 ACET +
#.332 MEK + #-0.05 XC
R199) ALK2 + HO. = #.835 RO2-R. + #.143 RO2-N. + #.936 R2O2. +
#.011 C-O2. + #.011 CCO-O2. + #.002 CO + #.024 HCHO + #.455 CCHO +
#.244 RCHO + #.452 ACET + #.11 MEK + #.125 PROD2 + #-0.105 XC
R200) ALK3 + HO. = #.653 RO2-R. + #.347 RO2-N. + #.948 R2O2. +
#.026 HCHO + #.099 CCHO + #.204 RCHO + #.072 ACET + #.089 MEK +
#.417 PROD2 + #2.008 XC
R201) ARO1 + HO. = #.224 HO2. + #.765 RO2-R. + #.011 RO2-N. +
#.055 PROD2 + #.118 GLY + #.119 MGLY + #.017 PHEN + #.207 CRES +
#.059 BALD + #.491 DCB1 + #.108 DCB2 + #.051 DCB3 + #1.288 XC
R202) ARO2 + HO. = #.187 HO2. + #.804 RO2-R. + #.009 RO2-N. +
#.097 GLY + #.287 MGLY + #.087 BA CL + #.187 CRES + #.05 BALD +
#.561 DCB1 + #.099 DCB2 + #.093 DCB3 + #1.68 XC
R203) OLE1 + HO. = #.91 RO2-R. + #.09 RO2-N. + #.205 R2O2. +
#.732 HCHO + #.294 CCHO + #.497 RCHO + #.005 ACET + #.119 PROD2 + #.92 XC
R204) OLE1 + O3 = #.155 HO. + #.056 HO2. + #.022 RO2-R. +
#.001 RO2-N. + #.076 C-O2. + #.345 CO + #.086 CO2 + #.5 HCHO +
#.154 CCHO + #.363 RCHO + #.001 ACET + #.215 PROD2 + #.185 HCOOH +
#.05 CCO-OH + #.119 RCO-OH + #.654 XC
R205) OLE1 + NO3 = #.824 RO2-R. + #.176 RO2-N. + #.488 R2O2. +
#.009 CCHO + #.037 RCHO + #.024 ACET + #.511 RNO3 + #.677 XC + #.489 XN
R206) OLE1 + O3P = #.45 RCHO + #.437 MEK + #.113 PROD2 + #1.224 XC
F OLE2 + HO. = #.918 RO2-R. + #.082 RO2-N. + #.001 R2O2. + #.244 HCHO +
#.732 CCHO + #.511 RCHO + #.127 ACET + #.072 MEK + #.061 BALD +
#.025 METHACRO + #.025 ISO-PROD + #-0.054 XC
R207) OLE2 + O3 = #.378 HO. + #.003 HO2. + #.033 RO2-R. +
#.002 RO2-N. + #.137 R2O2. + #.197 C-O2. + #.137 CCO-O2. +
#.006 RCO-O2. + #.265 CO + #.07 CO2 + #.269 HCHO + #.456 CCHO +
#.305 RCHO + #.045 ACET + #.026 MEK + #.006 PROD2 + #.042 BALD +
#.026 METHACRO + #.073 HCOOH + #.129 CCO-OH + #.303 RCO-OH + #.155 XC
R208) OLE2 + NO3 = #.391 NO2 + #.442 RO2-R. + #.136 RO2-N. + #.711 R2O2. +

#.03 C-O2. + #.079 HCHO + #.507 CCHO + #.151 RCHO + #.102 ACET +
 #.001 MEK + #.015 BALD + #.048 MVK + #.321 RNO3 + #.075 XC + #.288 XN
 R209) OLE2 + O3P = #.013 HO2. + #.012 RO2-R. + #.001 RO2-N. +
 #.012 CO + #.069 RCHO + #.659 MEK + #.259 PROD2 + #.012 METHACRO + #.537 XC
 R210) NH3 = NH3
 R211) NIT = NIT
 R212) BUTD + HO. = #.961 RO2-R. + #.039 RO2-N. + #.48 "HCHO + METHACRO +
 ISO-PROD" + #-1.039 XC
 R213) BUTD + O3 = #.06 "HO2. + HO." + #.25 CO + #.19 CO2 + #.5 " HCHO +
 METHACRO" + #.125 PROD2 + #.375 MVK + #.185 HCOOH + #-1.375 XC
 R214) BUTD + NO3 = #.920 RO2-R. + #.08 RO2-N. + #.92 MVK + #-1.161 XC + XN
 R215) BUTD + O3P = #.25 HO2. + #.02 RO2-N. + #.23 "RO2-R. + CO +
 METHACRO" + #.75 PROD2+ #-1.77 XC
 R216) C2H6 + HO. = RO2-R. + CCHO
 R217) C2H2 + HO. = #.1 RO2-R. + #.297 HO2. + #.393 CO + #.096 HCHO +
 #.607 GLY + #.297 HCOOH
 R218) C2H2 + O3 = #1.5 HO2. + #.5 HO. + #1.5 CO + #.5 CO2
 R219) C3H8 + HO. = #.965 RO2-R. + #.035 RO2-N. + #0.000 R2O2. +
 #.261 RCHO + #.704 ACET + #-1.04 XC
 R220) UNID + HO. = #.835 RO2-R. + #.143 RO2-N. + #.936 R2O2. +
 #.011 C-O2. + #.011 CCO-O2. + #.002 CO + #.024 HCHO + #.455 CCHO +
 #.244 RCHO + #.452 ACET + #.11 MEK + #.125 PROD2 + #-0.105 XC
 R221) C6H6 + HO. = #.236 HO2. + #.764 RO2-R. + #.207 GLY + #.236 PHEN +
 #.764 DCB1 + #1.114 XC
 R222) TOLU + HO. = #.085 BALD + #.234 CRES + #.116 GLY + #.135 MGLY +
 #.460 DCB1 + #.758 RO2-R. + #.234 HO2. + #1.178 XC + #.156 DCB2 + #.057 DCB3 +
 #.008 RO2-N.
 R223) MTBE + HO. = #.078 RO2-N. + #.743 RO2-R. + #.381 R2O2. + #.234 HCHO +
 #.719 MEK + #.939 XC + #.162 C-O2. + #.016 TBU-O. + #.024 ACET + #.007 PROD2 +
 #.155 INERT
 R224) ETOH + HO. = #.95 HO2. + #.05 RO2-R. + #.081 HCHO + #.96 CCHO
**R225) 124-TMB + HO. = #.186 HO2. + #.804 RO2-R. + #.01 RO2-N. + #.063 GLY +
 #.364 MGLY #.079 BA CL + #.186 CRES + #.044 BALD + #.733 DCB1 + #.027 DCB3 +
 #2.73 XC**
**R226) 135-TMB + HO. = #.186 HO2. + #.804 RO2-R. + #.01 RO2-N. + #.621 MGLY +
 #.186 CRES + #.025 BALD + #.569 DCB1 + #.097 DCB2 + #.114 DCB3 + #2.273 XC**
 R227) 1-BUTENE + HO. = #.975 RO2-R. + #.025 RO2-N. + #.006 R2O2. + #.969 HCHO +
 #.975 RCHO + #-0.045 XC
 R228) 1-BUTENE + O3 = #.116 HO. + #.06 HO2. + #.057 RO2-R. + #.306 CO +
 #.065 CO2 + #.5 HCHO + #.057 CCHO + #.5 RCHO + #.185 HCOOH + #.444 RCO-OH
 R229) 1-BUTENE + NO3 = #.92 RO2-R. + #.08 RO2-N. + #.075 R2O2. + #.075 CCHO +
 #.075 RCHO + #.844 RNO3 + #-1.925 XC + #.156 XN
 R230) 1-BUTENE + O3P = #.45 RCHO + #.55 MEK + #.45 XC
 R231) O-XYLENE + HO. = #.161 HO2. + #.831 RO2-R. + #.008 RO2-N. + #.084 GLY +
 #.238 MGLY + #.139 BA CL + #.161 CRES + #.054 BALD + #.572 DCB1 + #.06 DCB2 +
 #.145 DCB3 + #1.697 XC
 R232) M-XYLENE + HO. = #.21 HO2. + #.782 RO2-R. + #.008 RO2-N. + #.107 GLY +
 #.335 MGLY + #.21 CRES + #.037 BALD + #.347 DCB1 + #.29 DCB2 + #.108 DCB3 +
 #1.628 XC
 R233) P-XYLENE + HO. = #.188 HO2. + #.804 RO2-R. + #.008 RO2-N. + #.195 GLY +
 #.112 MGLY + #.188 CRES + #.083 BALD + #.709 DCB1 + #.012 DCB3 + #2.432 XC
 234) ACROLEIN + HO. = #.25 RO2-R. + #.75 MA-RCO3. + F #.167 CO + #.083 HCHO +
 #.167 CCHO + #.083 GLY + #-0.75 XC
 235) ACROLEIN + O3 = #.31 HO. + #.81 HO2. + CO + #.315 CO2 + #.5 HCHO +
 #.5 GLY + #.185 HCOOH
 236) ACROLEIN + NO3 = #.031 RO2-R. + #.002 RO2-N. + #.967 MA-RCO3. +
 #.031 CO + #.031 RCHO + #-1.003 XC + XN
 237) ACROLEIN + O3P = RCHO
 238) ACROLEIN + HV = #.172 HO. + #1.01 HO2. + #.172 C-O2. + #.33 MA-RCO3. +
 #1.182 CO + #.046 CO2 + #.34 HCHO + #.112 CCO-OH + #.046 INERT +
 #-0.284 XC

APÊNDICE B – ACOPLAMENTO CIT – MM5

B.1 – Resultados

Dentro do Projeto Políticas Públicas (Fapesp, 03/06414-0), um dos seus objetivos consistiu na preparação dos campos meteorológicos obtidos a partir de modelos meteorológicos em operação no DCA para serem acoplados ao CIT. Dessa forma, foram gerados campos meteorológicos com o modelo MM5 pela aluna de Mestrado Samantha Martins, e testados dentro do CIT para o dia 31 de outubro de 2006, para a região de estudos do Projeto.

O MM5 (mesocale model version 5) é a quinta versão do modelo de mesoescala desenvolvido através de colaboração PSU-NCAR (Pensilvania State University – National Center for Atmospheric Research). É um modelo de área limitada, não hidrostático, que utiliza coordenada vertical sigma, e considera na forma paramétrica processos físicos na camada limite planetária, radiativos, precipitação e interação solo-atmosfera.

Foram simulados campos de temperatura, umidade, componente horizontal do vento e altura da camada de mistura pelo modelo meteorológico MM5. Através destes campos construídos a partir de uma simulação iniciada às 12z30oct2006, foi possível observar que os ventos mais fortes fornecidos pelo modelo acabaram deslocando o centro de formação da pluma de poluentes (Fig. B1). Enquanto, nos dados observados a pluma se forma inicialmente mais ao noroeste da RMSP – em torno das 11h, hora local (Fig. B1a), nos dados modelados a mesma se forma mais ao sudoeste da RMSP – no mesmo horário, (Fig. B1b).

As conseqüências diretas disso foram a maior dispersão dos poluentes na atmosfera e especificamente no caso do ozônio, como este é um poluente secundário, a maior dispersão dos seus precursores desfavoreceu a sua formação. Portanto, no horário de máxima formação de ozônio – em torno das 16h, hora local – este poluente chegou a atingir 160 ppb (Fig. B2a), entretanto na simulação com os campos do modelo MM5 este valor chegou a 98 ppb (Fig. B2b).

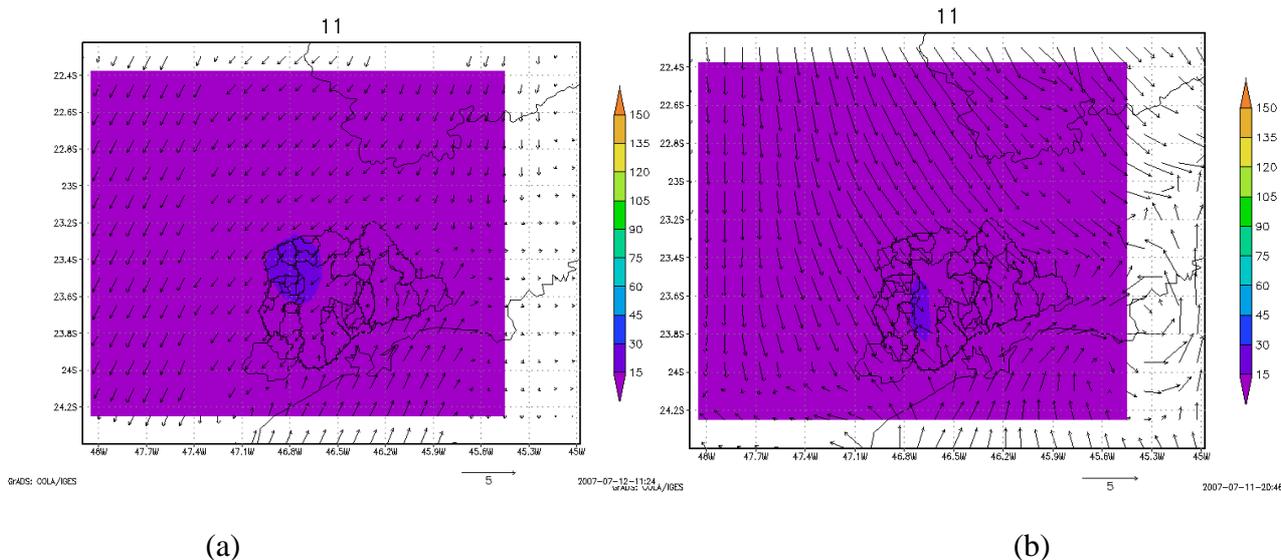


Figura B1. Concentrações de ozônio (ppb) obtidas a partir do modelo CIT às 11:00 h, hora local, para a região de estudo (a) com campos meteorológicos observados pela rede de monitoramento da CETESB e (b) com campos meteorológicos simulados pelo modelo MM5.

Outro fato que foi possível observar, ainda com relação ao vento, porém com relação às diferenças na direção do mesmo, foi que após a formação da pluma, esta se deslocou ao longo do dia em direções diferentes. Enquanto, nos dados observados a pluma se deslocou para noroeste e ao final do dia – 23h, hora local – a pluma se localizou na parte superior da região de estudo (Fig. B2a), na simulação com os campos meteorológicos do MM5 a pluma se deslocou para oeste (Fig. B2b) e ao final deste mesmo dia – 23h, hora local – a pluma se encontrou na parte inferior oeste da região de estudo (Figura B3a e B3b).

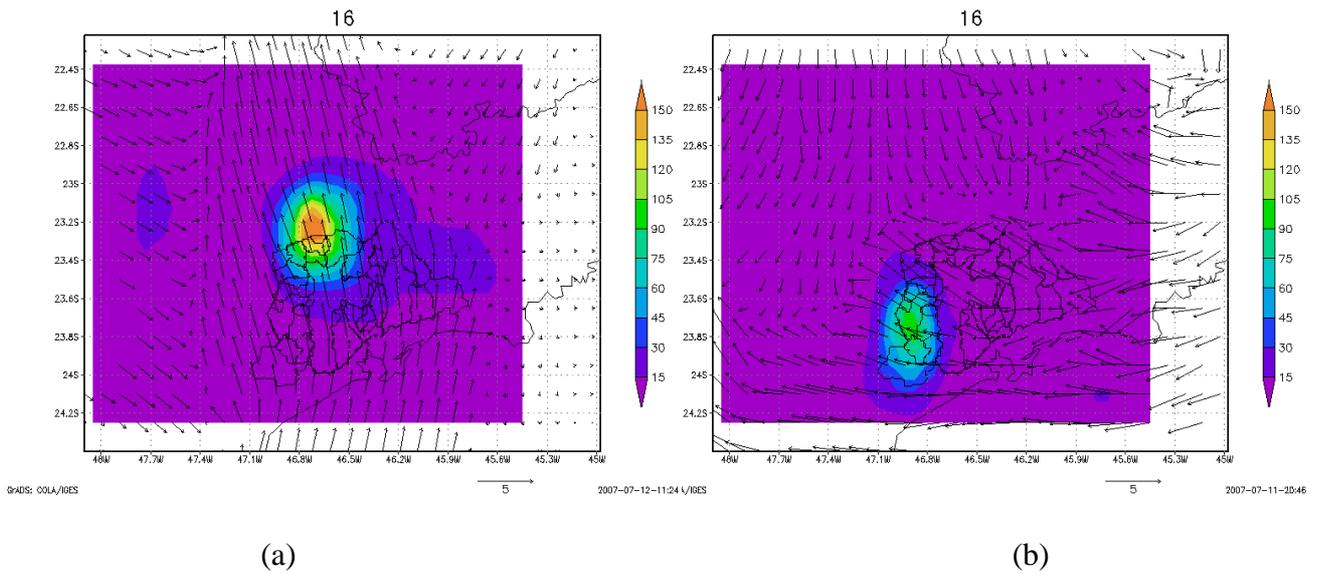


Figura B2. Concentrações de ozônio em ppb obtidas a partir do modelo CIT às 16h, hora local, para a região de estudo (a) com campos meteorológicos observados pela rede de monitoramento da CETESB e (b) com campos meteorológicos simulados pelo modelo MM5.

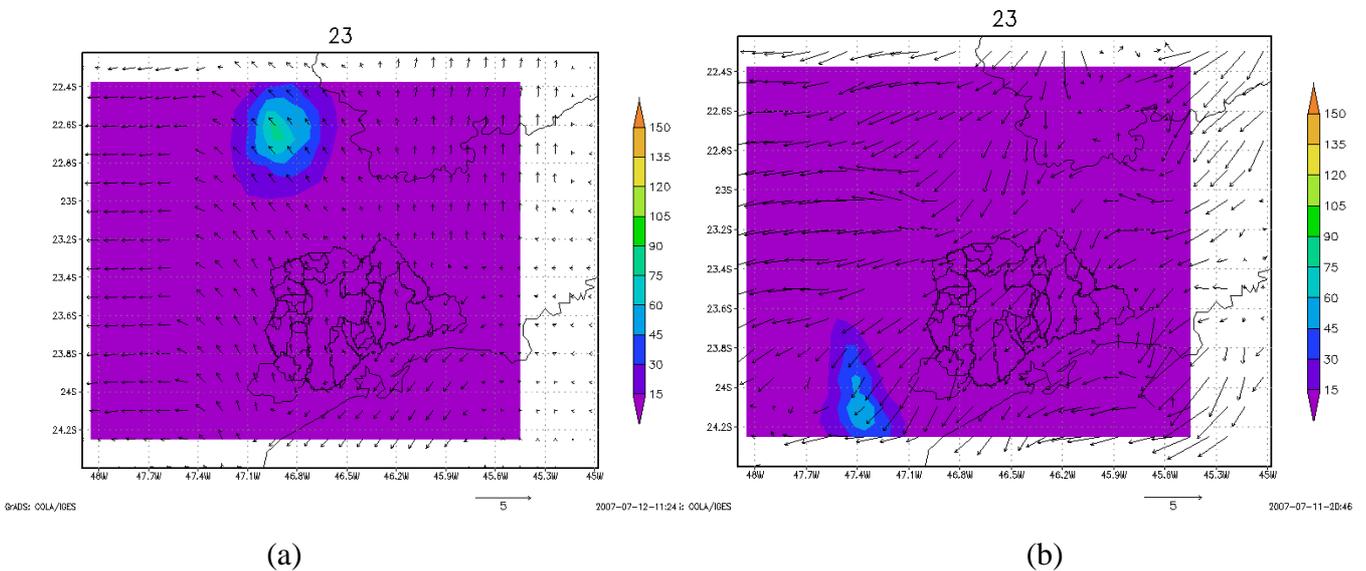


Figura B3. Concentrações de ozônio em ppb obtidas a partir do modelo CIT às 23:00 h, hora local, para a região de estudo (a) com campos meteorológicos observados pela rede de monitoramento da CETESB e (b) com campos meteorológicos simulados pelo modelo MM5.

Com relação à temperatura, uma vez que os campos de temperatura simulados com o MM5 estão em geral com a temperatura mais baixa, esse é um fator que também influencia na formação dos poluentes. Este parâmetro meteorológico influencia na velocidade com que as reações ocorrem na atmosfera através da constante cinética de reação. Nas temperaturas mais baixas, a probabilidade de colisão entre as moléculas diminui em virtude da diminuição da sua energia interna o que reduz a constante cinética que por sua vez faz com que as reações ocorram mais lentamente. Mesmo o ozônio que é um poluente fotoquímico, a redução da temperatura afeta a sua produção, pois, muitas reações dos seus precursores são fortemente dependentes da temperatura. Novamente, se há menos precursores, menos ozônio será formado na atmosfera. A Figura B4 mostra que a diferença de temperatura causou diferenças de até 11% no centro de formação da pluma deste poluente no horário de máxima formação do mesmo.

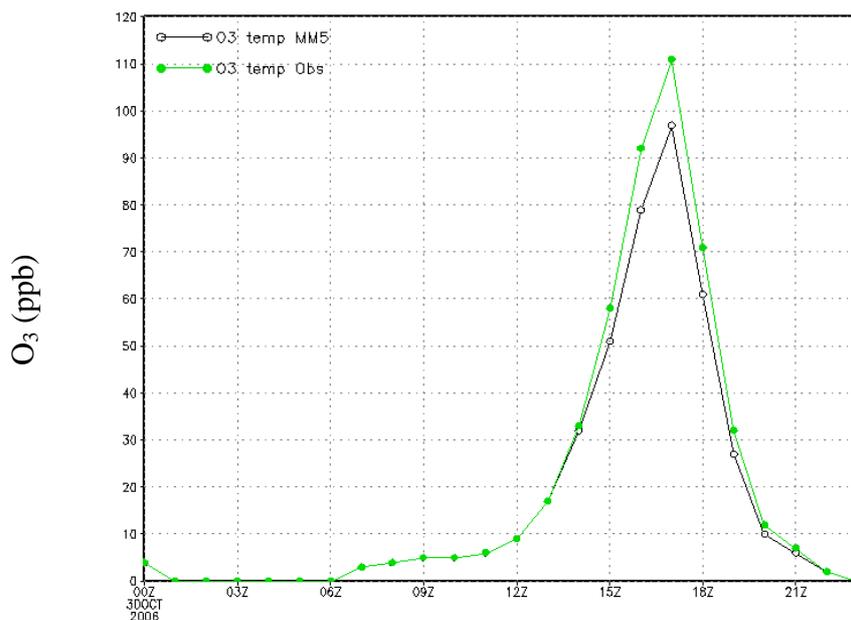


Figura B4. Simulação da evolução da concentração de ozônio (ppb) no centro da pluma para o dia 31 de outubro de 2006 com o modelo CIT, a partir de campos meteorológicos do modelo MM5: incluindo simulação da temperatura (linha preta) e campo de temperatura dos dados observados pela rede de monitoramento da CETESB (linha verde).