

Perfil vertical de temperatura na atmosfera (Fonte: Meteorology Today)

Ozônio na troposfera



De onde vem este ozônio?

❖ Troca estratosfera / troposfera

❖ Produção fotoquímica



Para onde vai este ozônio?

❖ Transporte e remoção na superfície

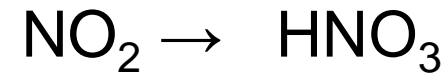
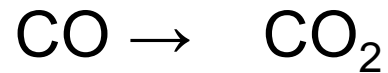
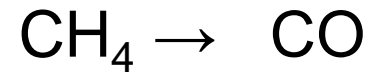
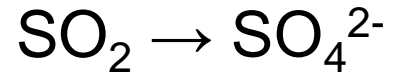
❖ Destruição química *in-situ*

Níveis de ozônio são expressos tipicamente em parte por bilhão por volume (**ppbv** ou **ppb**), que representam a fração de moléculas de ozônio no total de moléculas de ar. Níveis típicos de ozônio (razões de mistura):

| | |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| background natural (pré-industrial): | 10-20 ppb |
| Regiões remotas no Hemisfério Norte: | 20-40 ppb (variando por estação e latitude) |
| Áreas rurais durante eventos de poluição | 80-100 ppb |
| Pico de O ₃ em áreas urbanas durante eventos de poluição | 120-200 ppb |
| Máximo urbano de O ₃ (Los Angeles, Mexico City) | 490 ppb |
| Camada de ozônio estratosférico | 15000 ppb |
| USEPA padrão para a saúde de ozônio (proposta de revisão): | 125 ppb, 1-hora exposição 85 ppb, 8 horas de exposição |
| CONAMA (Brasil) | 80 ppb, 1 hora de exposição |

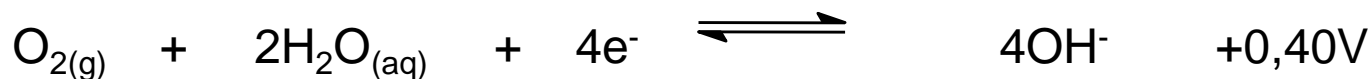
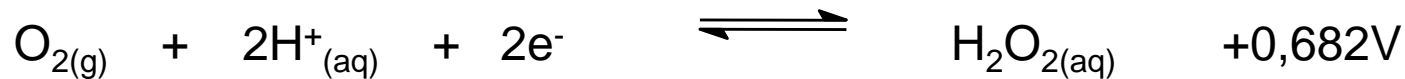
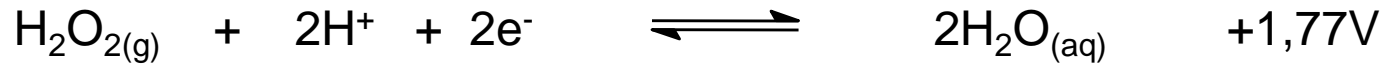
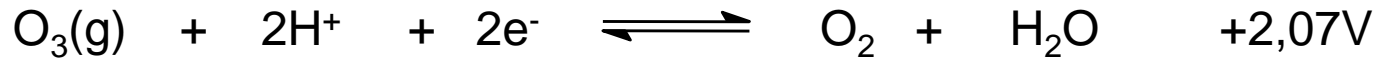
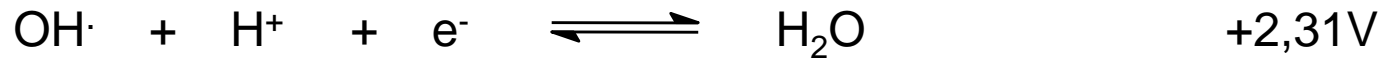
- Devido abundância de O_2 , a atmosfera da Terra é **oxidante**.

Ex.,



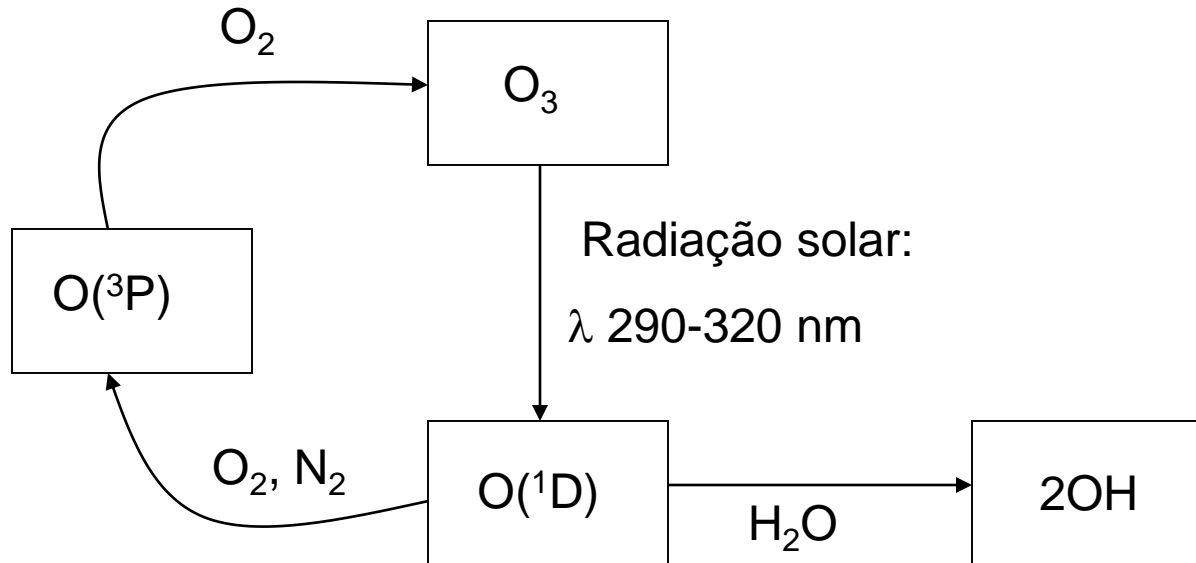
- Depois do O_2 , o O_3 é o **oxidante** mais abundante.
- Mas a **oxidação direta** de espécies não radicais por reações com O_2 and O_3 são **muito lentas**.
- O **radical OH** é o oxidante mais importante na troposfera.
- Outros oxidantes atmosféricos incluem NO_3 , radicais halogenados (Cl e Br) e H_2O_2 (em fase aquosa)

Oxidantes atmosféricos

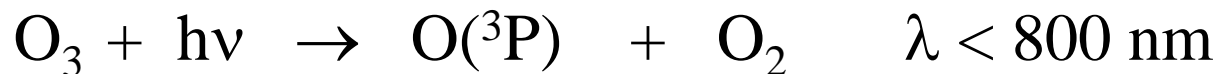


Principal fonte de OH troposférico:

fotólises de O_3 , seguido da reação de átomos $O(^1D)$ com vapor de água



Fotólise do ozônio



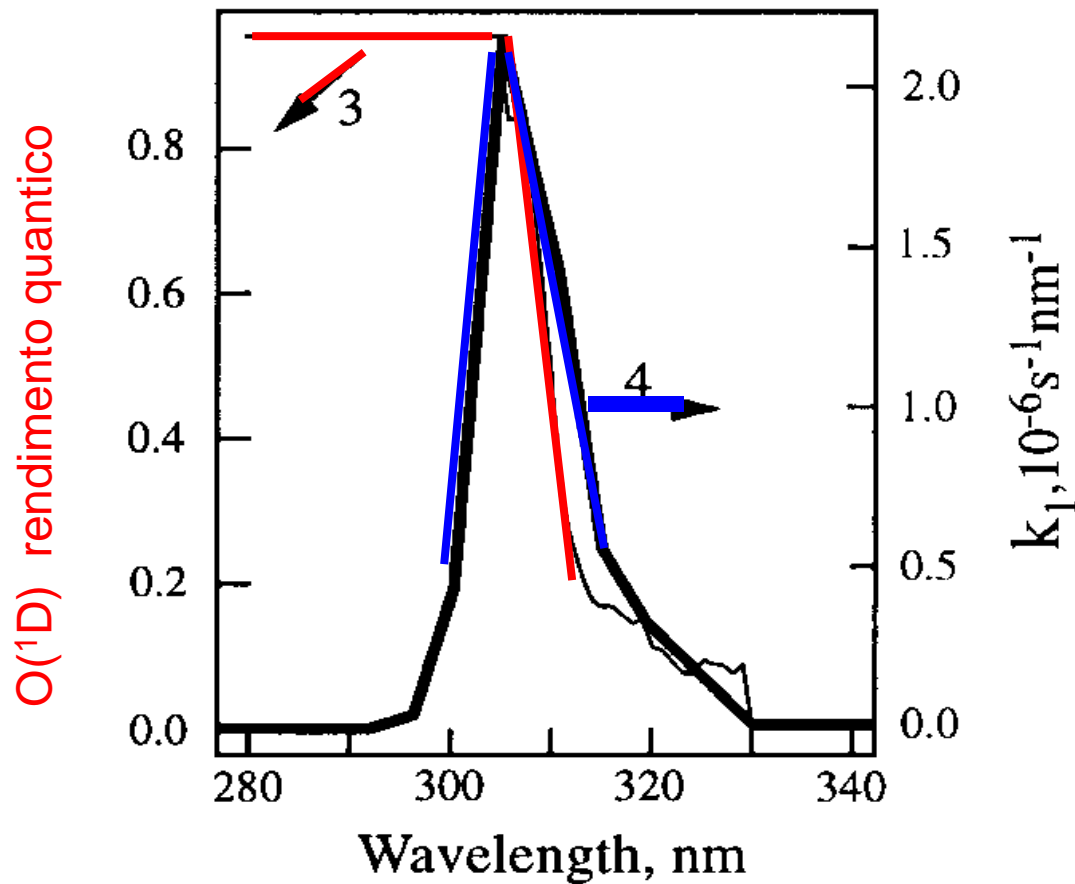
A formação do oxigênio atômico, $\text{O}({}^1\text{D})$, é importante para a formação do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que é o agente limpante da atmosfera:



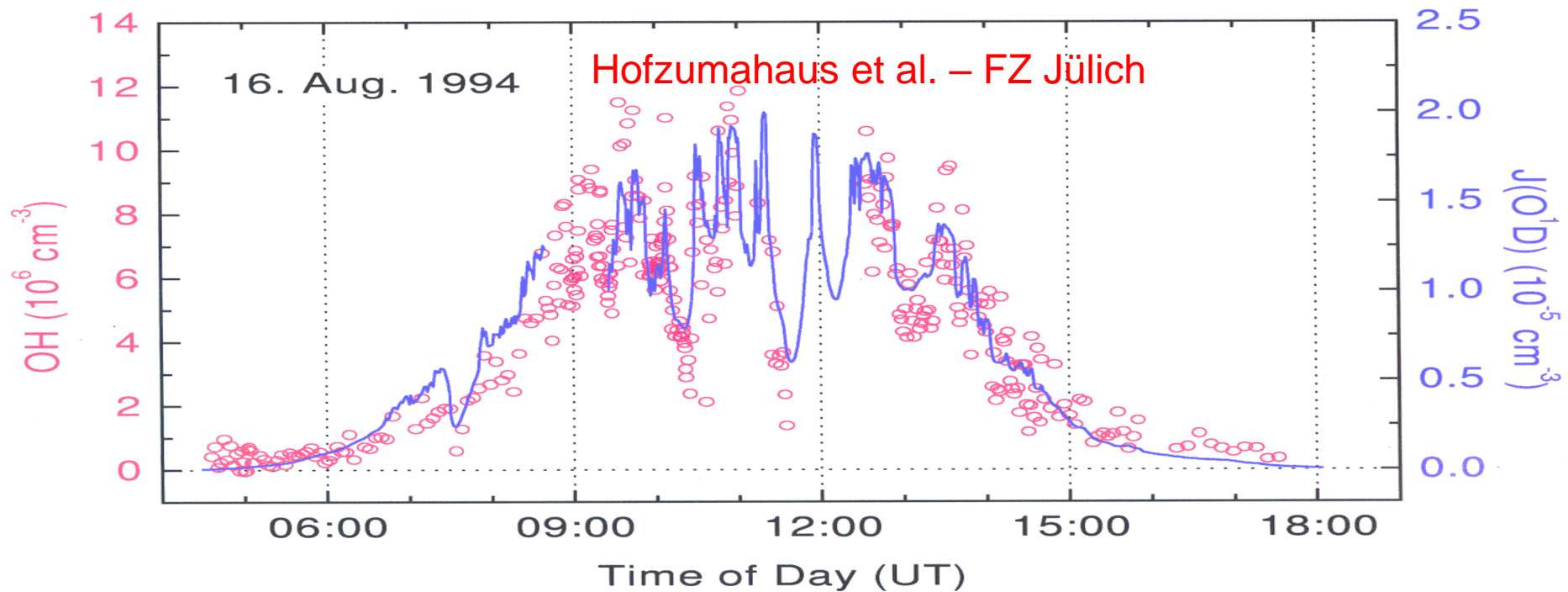
Somente uma fração dos radicais $\text{O}({}^1\text{D})$ reagem com vapor de água, pois em 97% das vezes ocorre:



Rendimento quântico da produção de O(1D) e constante de velocidade de fotólise de O₃ em função do comprimento de onda



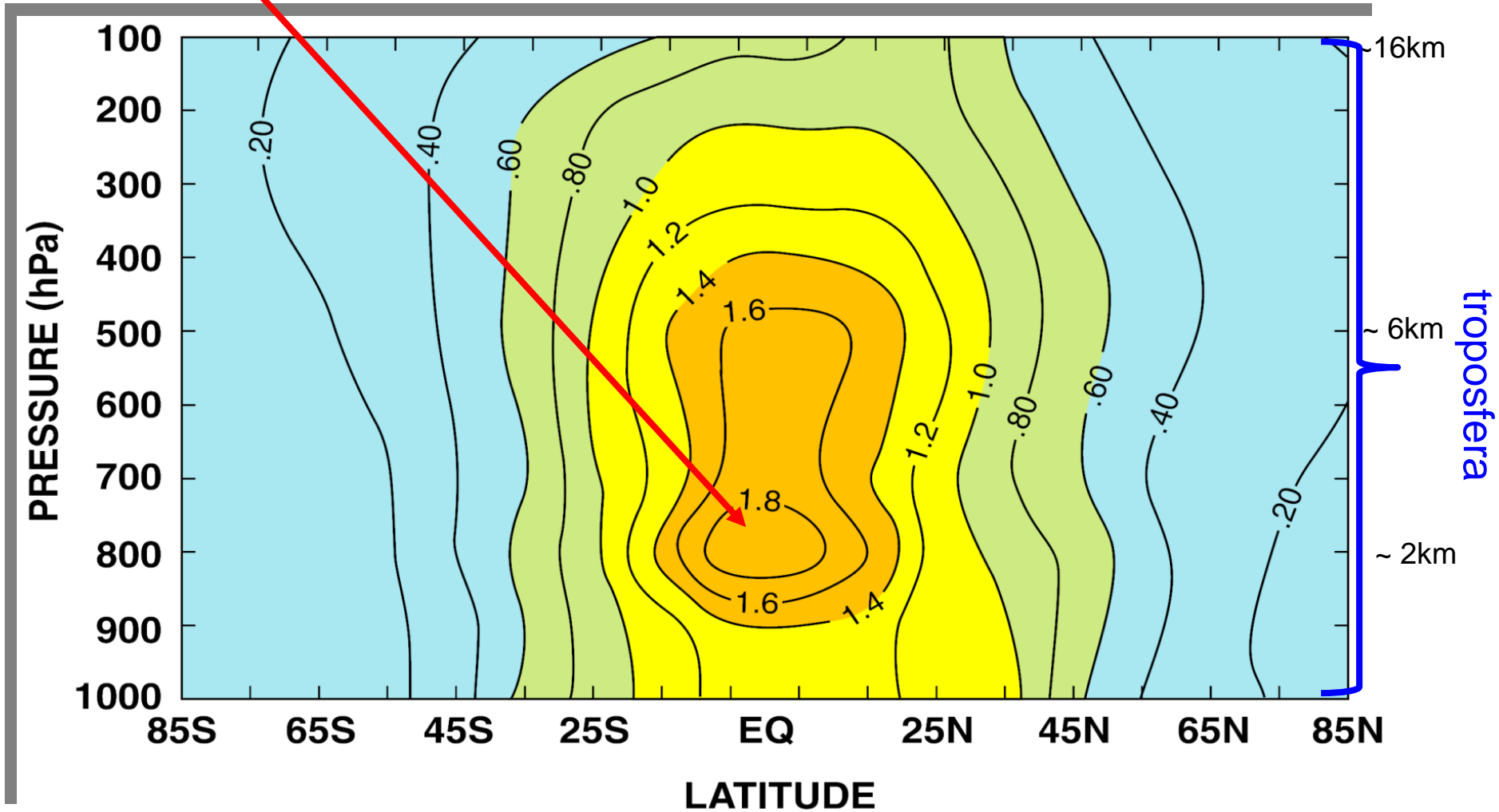
Ciclo diurno de OH e $j(\text{O}^1\text{D})$



--> Formação de OH' segue a frequência de fotólise do ozônio

Distribuição de radicais OH (ppt) na atmosfera:

Este é o lugar onde ocorre a maior auto-limpeza da atmosfera



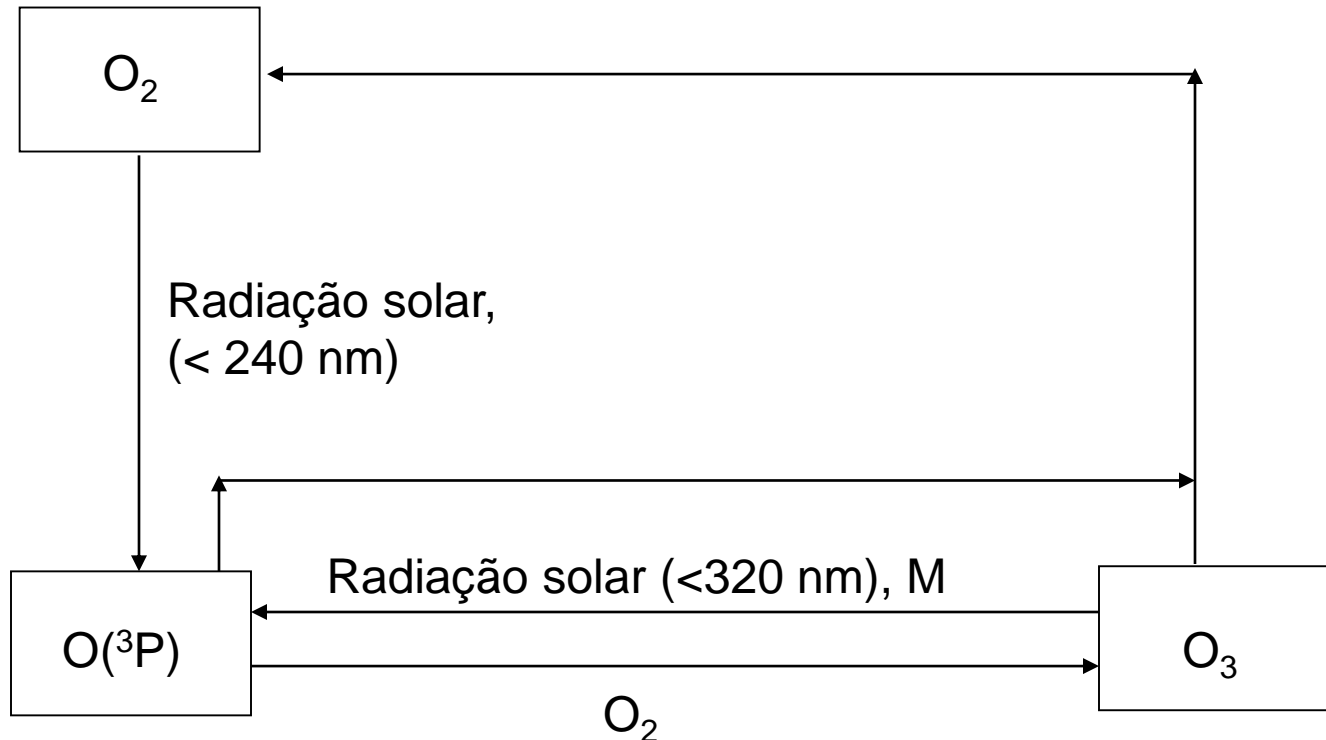
Oberve que este é um resultado de **saída de modelo e não foi** ainda experimentalmente validado

Guy P. Brasseur

(Max Planck Institute for Meteorology and National Center for Atmospheric Research)

Estratosfera como fonte de O_3 troposférico:

Produção química na estratosfera seguido de transporte para troposfera



Fluxo de O_3 da estratosfera para a troposfera

$\sim 1-2 \times 10^{13}$ moles ano $^{-1}$

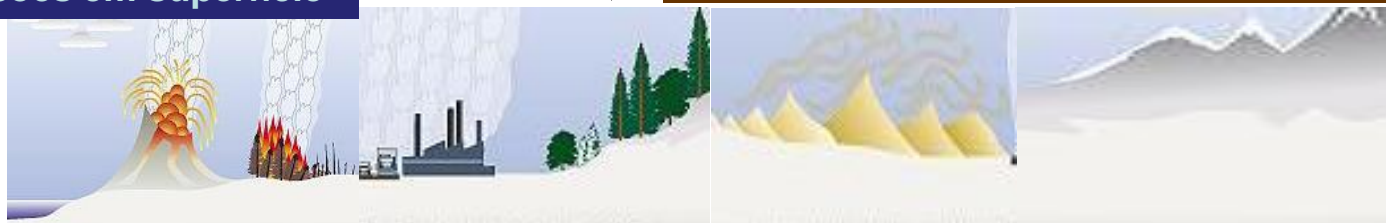
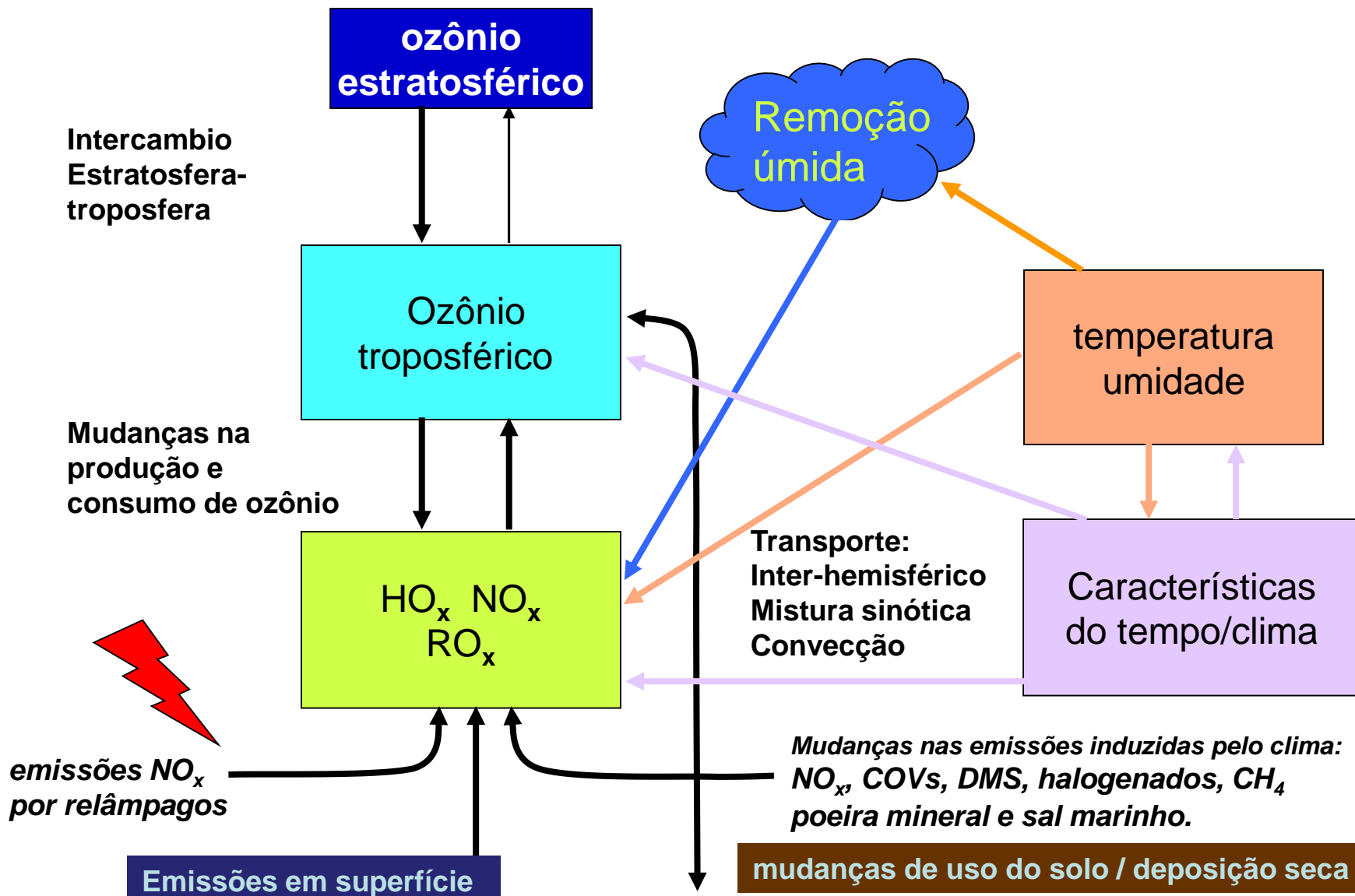
==> fonte max. OH $\sim 2-4 \times 10^{13}$ moles ano $^{-1}$

Fonte global CO $\sim 6-10 \times 10^{13}$ moles ano $^{-1}$

Fonte global CH $_4$ $\sim 3 \times 10^{13}$ moles ano $^{-1}$

Se não existe outras fontes, OH deve ser “titulado (= consumido)”

==> portanto, deve existir produção adicional de OH $^{\cdot}$ por
produção fotoquímica na troposfera a partir de O_3



Como ozônio é produzido na troposfera?

Lembrar: O_3 é uma molécula com 3 átomos de oxigênio.

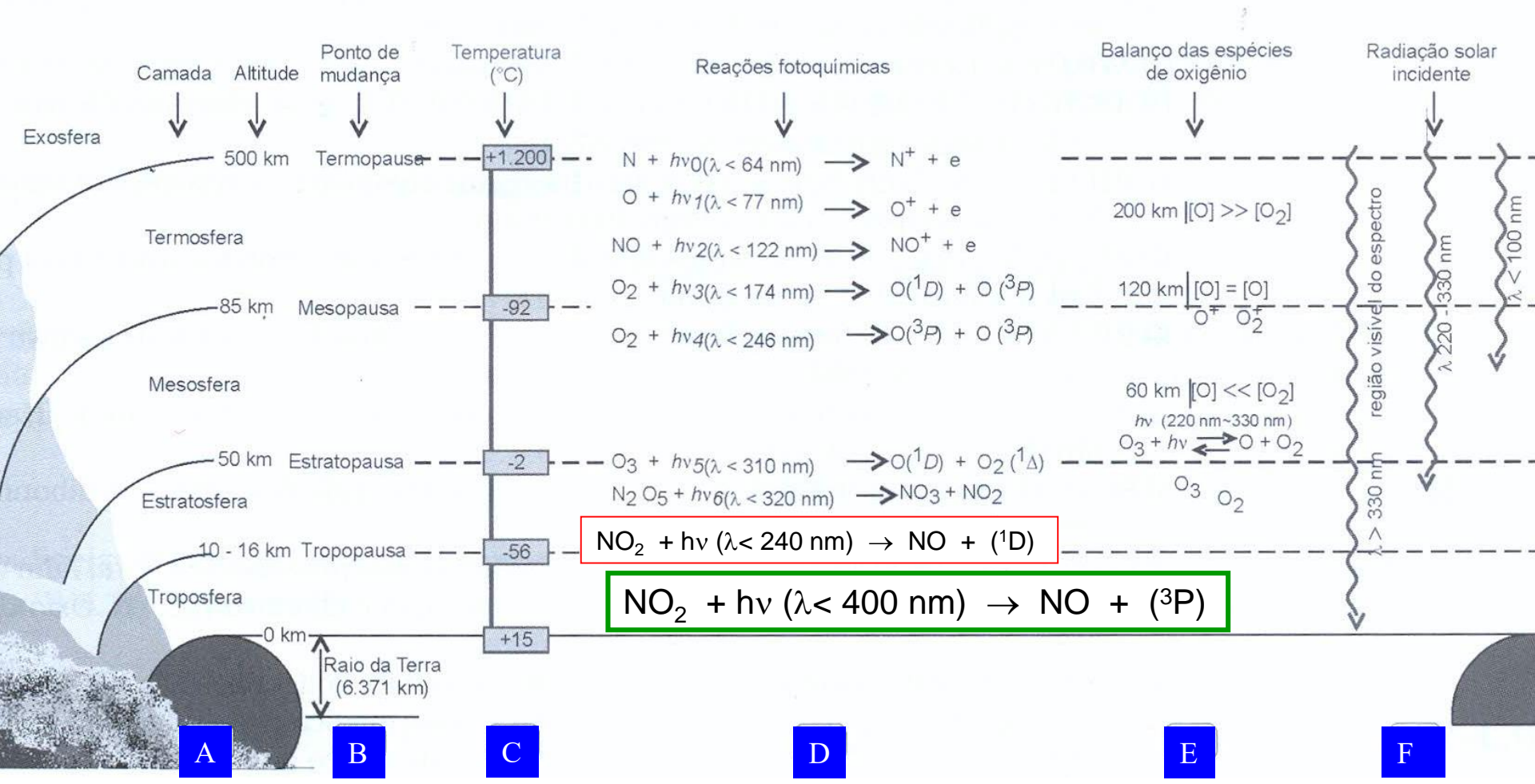


Composição do ar seco: 21% oxigênio molecular, O_2 ,

Então:

de onde vem oxigênio atômico?

Estruturas da atmosfera



A) Camadas atmosféricas e respectivas altitudes;

B) região de mudança da camada;

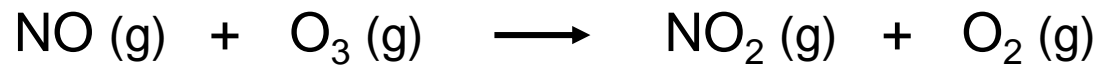
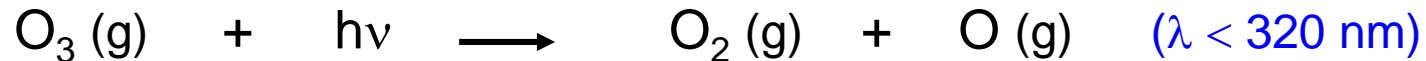
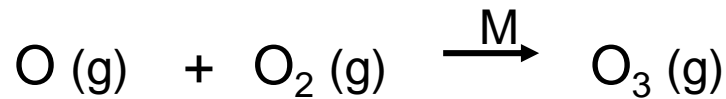
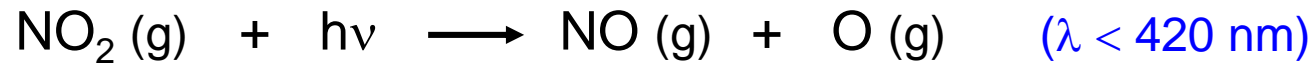
C) temperatura na região de mudança da camada;

D) reações fotoquímicas;

E) balanço das espécies de oxigênio;

F) radiação solar que chega à superfície da Terra.

Formação de ozônio troposférico: NO_x (NO + NO₂)



Máquinas de combustão interna (veículos) são a principal fonte de NOx em ambientes poluídos, mas também são formados durante tempestades com raios ou outras fontes naturais.

Uma reação simples que acontece durante relâmpagos ou no motor do carros:



Seguida de reações que ocorrem na atmosfera,



Velocidade de formação de NO₂

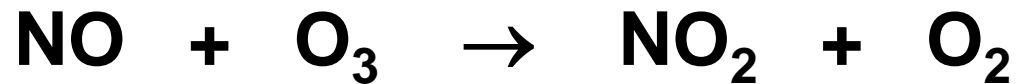
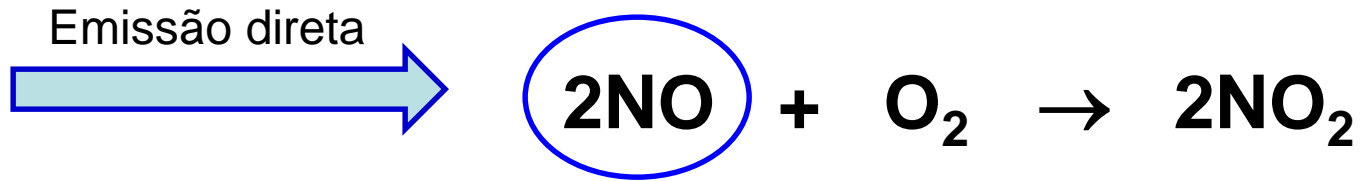
Constante de velocidade de 3^a. Ordem

$$k \sim 2 \times 10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ moléculas}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Segunda ordem para NO → oxidação de NO aumenta por fator de 100 se [NO] aumenta por fator de 10.

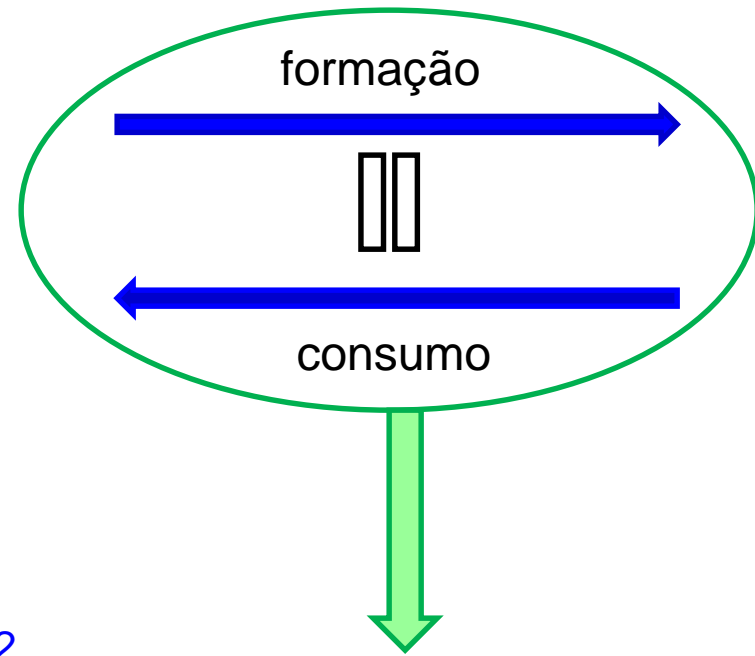
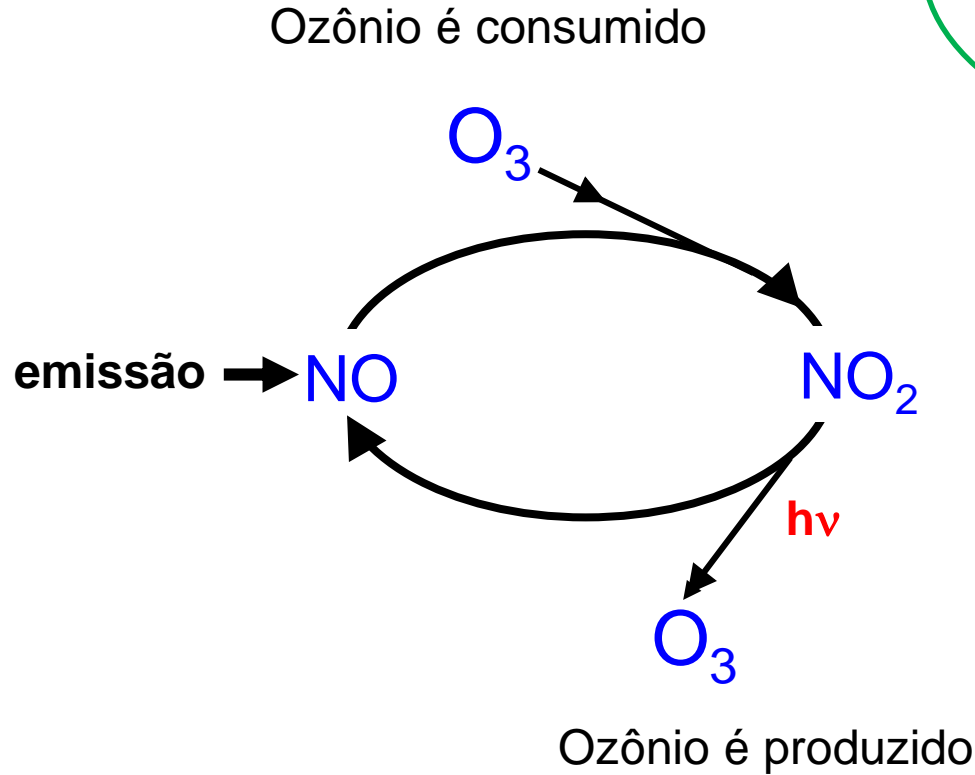
Seguida de reações que ocorrem na atmosfera,



Velocidade de formação de ozônio:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] - k_4 [\text{NO}] [\text{O}_3]$$

Philip Leighton (1961):

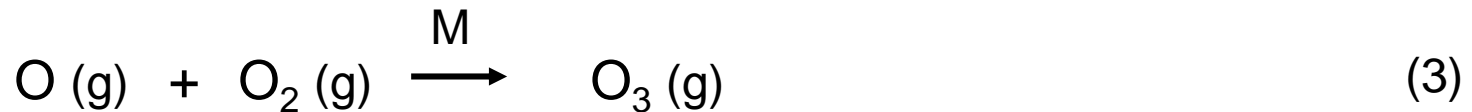
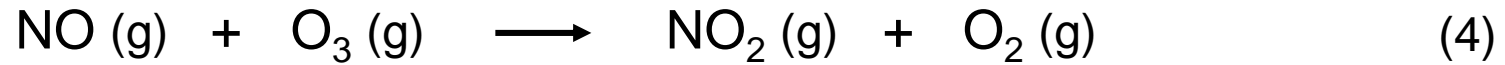


$$\frac{d[O_3]}{dt} = 0$$

Concentração do ozônio troposférico em condições de estado foto-estacionário.

$$\frac{d[O_3]}{dt} = 0 = J_{NO_2}[NO_2] - k_4[NO][O_3] \quad \Rightarrow \quad J_{NO_2}[NO_2] = k_4[NO][O_3]$$

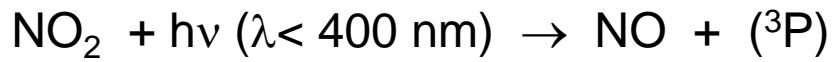
Ozônio troposférico – NO_x (NO + NO₂)



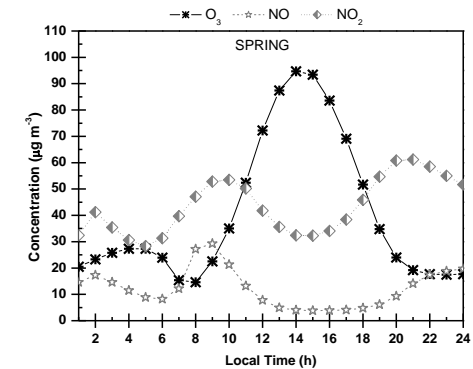
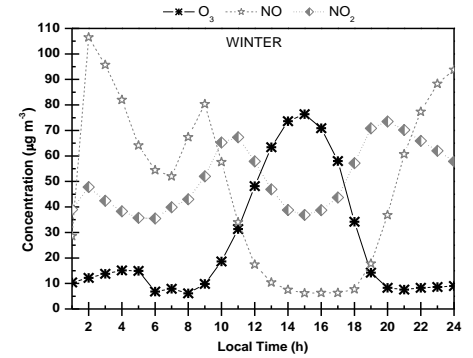
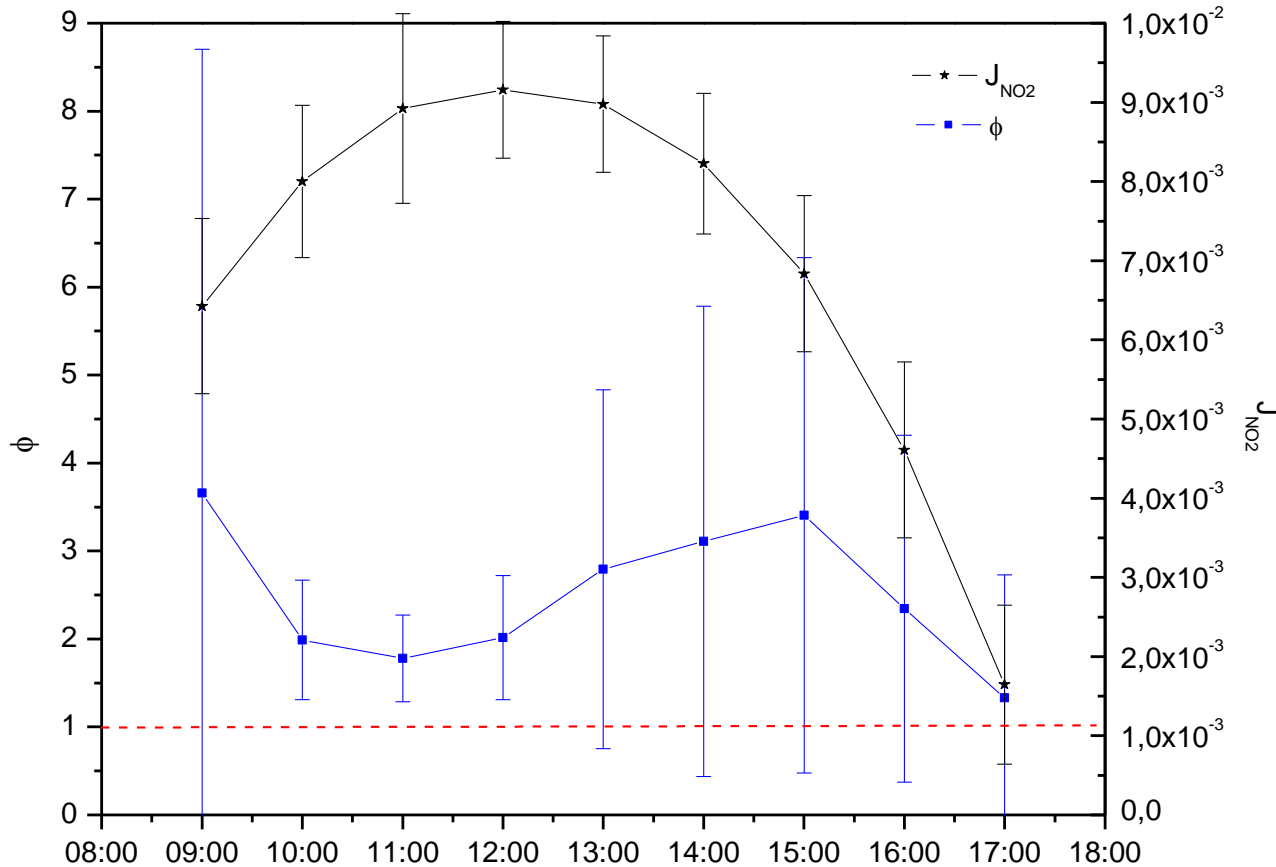
Relação do estado foto-estacionário

$$\text{se } \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 0 \quad \xrightarrow{J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] = k_4[\text{NO}][\text{O}_3]} \quad \frac{J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2]}{k_4[\text{NO}][\text{O}_3]} = 1 = \phi$$

$$\text{ou } \frac{[\text{O}_3][\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} \cong \frac{J_{\text{NO}_2}}{k_4}$$

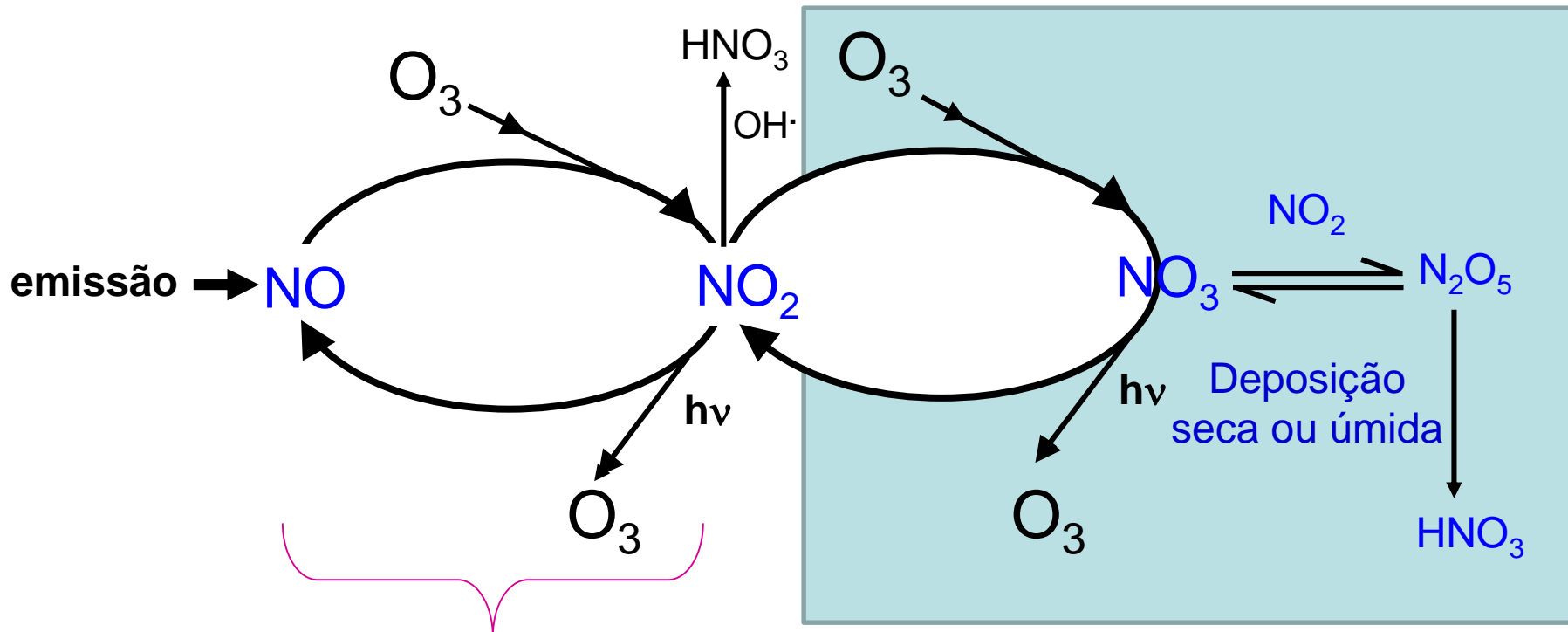


$$d[\text{NO}_2]/dt = j_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2]$$



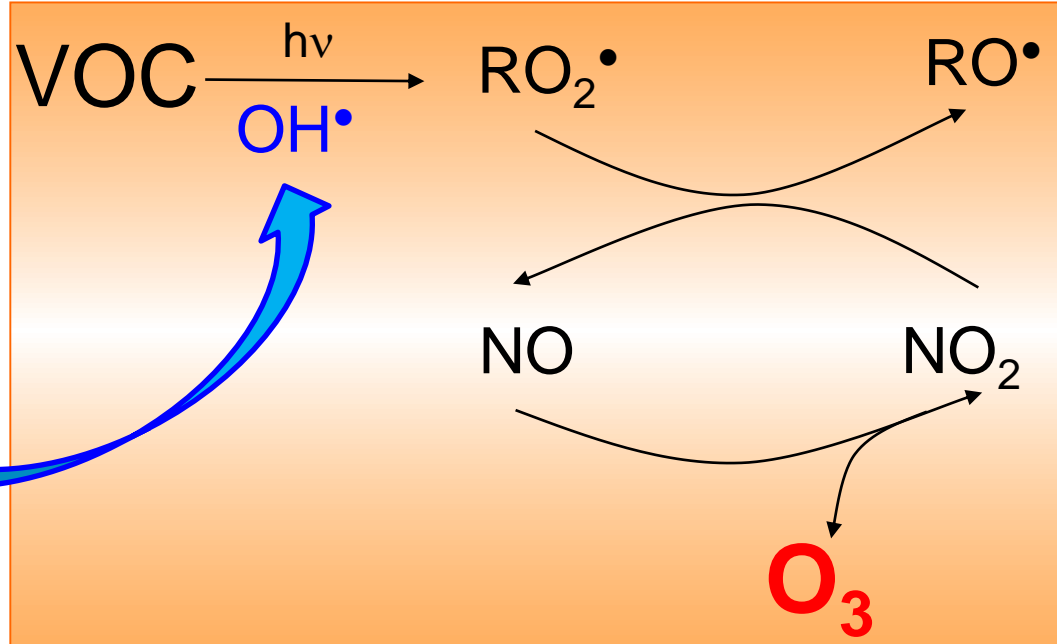
Valores médios da constante de fotólise (J_{NO_2}) e do índice do estado foto-estacionário (ϕ) e respectivos desvio padrão para dados da estação do Parque Ibirapuera, outubro de 2002 (Carbone, 2008).

Óxidos de nitrogênio: reações cíclicas na troposfera.

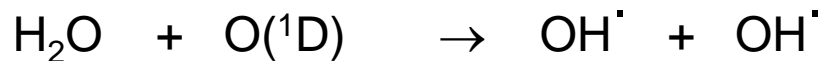
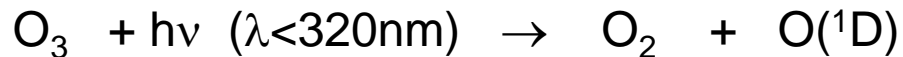


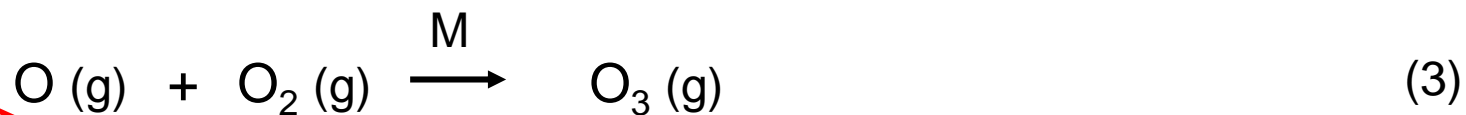
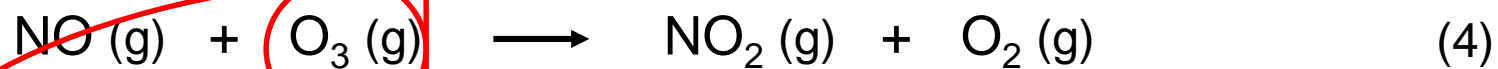
Concentração do ozônio em condições de estado foto-estacionário.

Remoção dos NOx

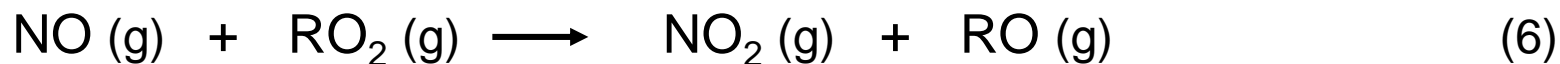
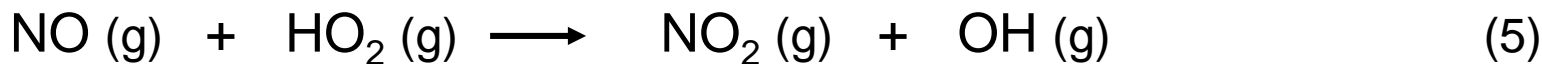


Reações entre compostos orgânicos voláteis (COVs) e muito NOx (NO + NO₂) na presença de radiação solar, produzindo mais ozônio.

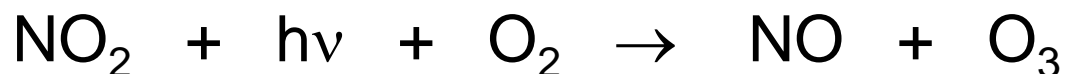
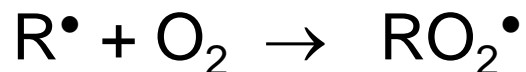
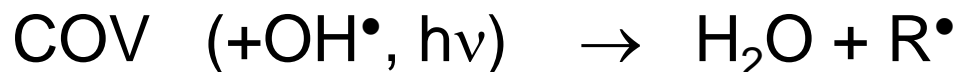
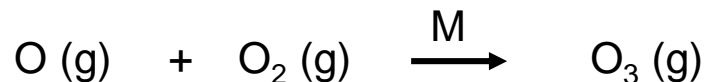
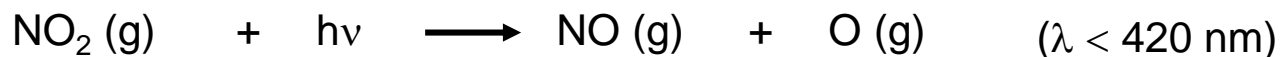




Essa reação pode acontecer com outros oxidantes do tipo radicais peroxila RO_2 , portanto sem consumo de O_3 .



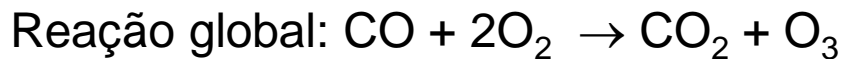
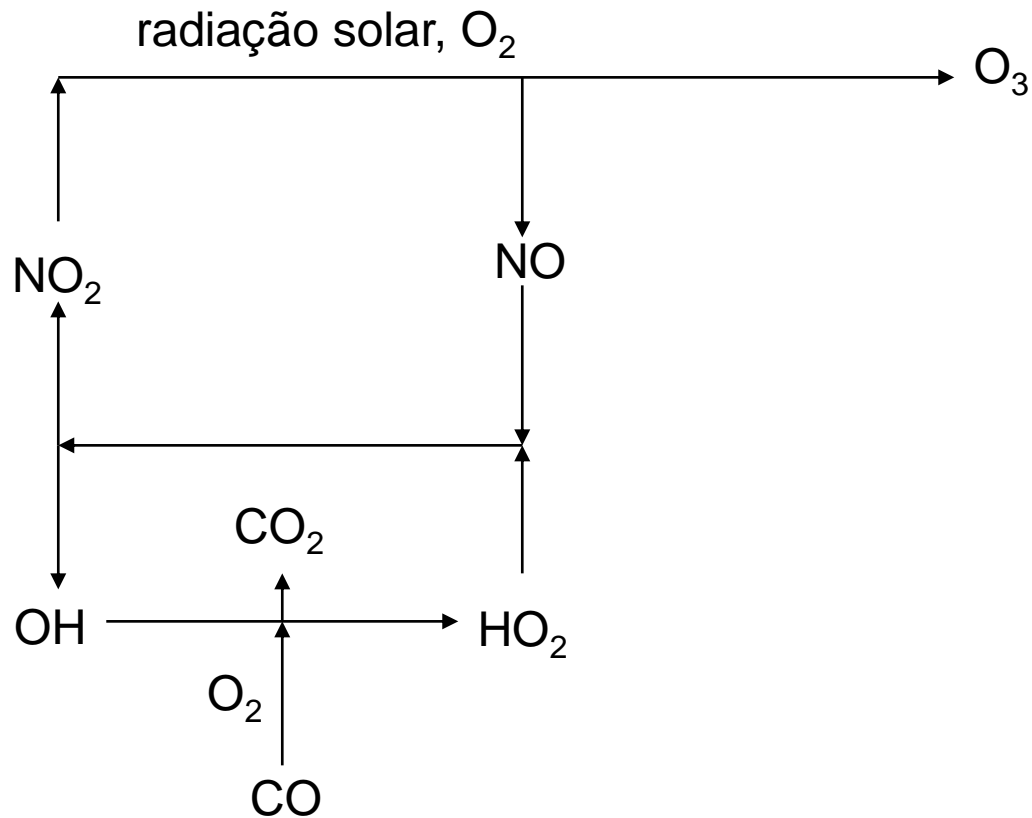
$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] - k_4 [\text{NO}] [\text{O}_3] + k_5 [\text{NO}] [\text{HO}_2] + k_6 [\text{NO}] [\text{RO}_2]$$



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



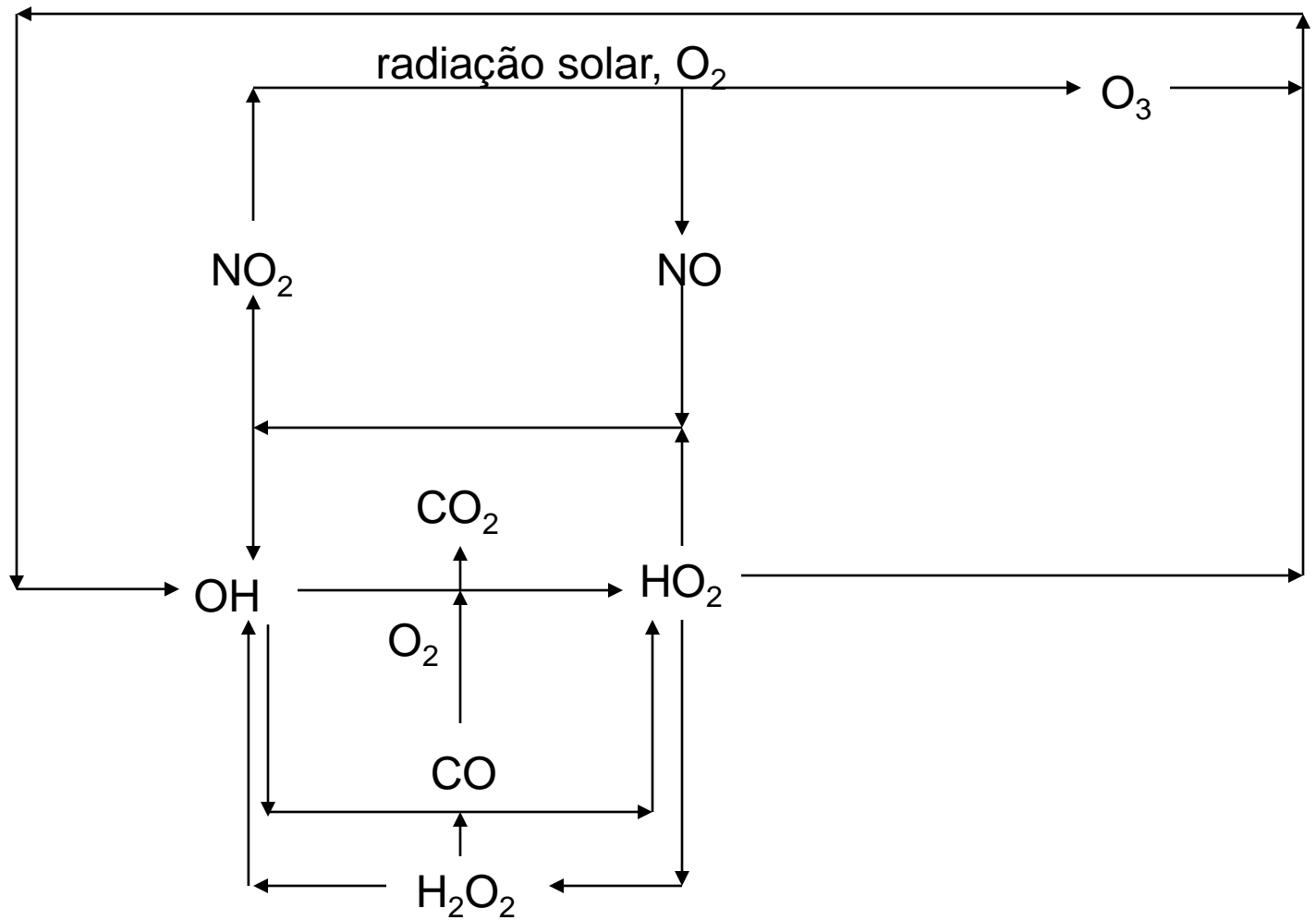
Ciclo de oxidação do CO (monóxido de carbono)



função catalítica do NO_x (NO + NO₂) em reciclar HO₂ para OH

relação entre OH e HO₂ (HO_x)

Ciclo de oxidação do CO (monóxido de carbono)



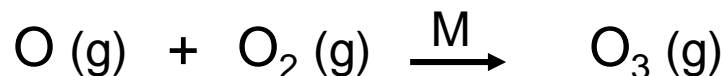
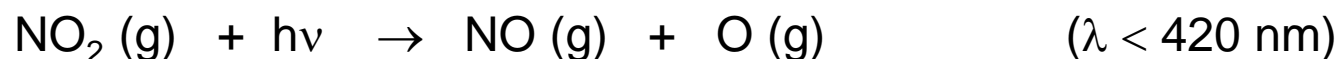
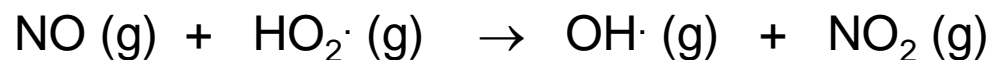
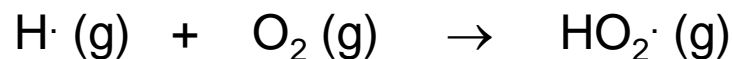
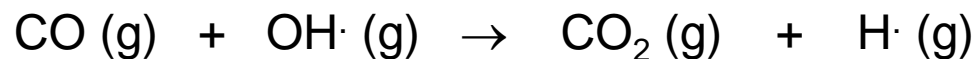
$\text{HO}_2 + \text{O}_3$ também servem para reciclar HO_2 para OH

Formação e fotólise de H_2O_2 também serve para reciclar HO_2 para OH

Mas nem todo HO_2 é reciclado: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

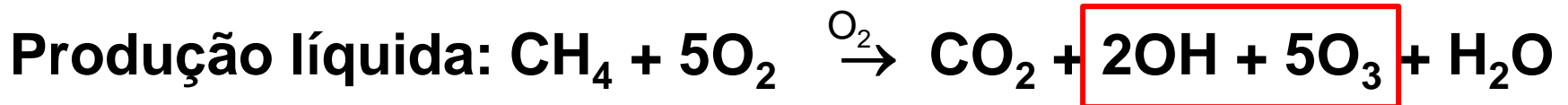
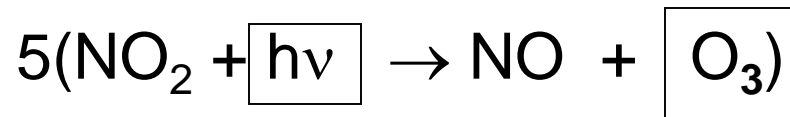
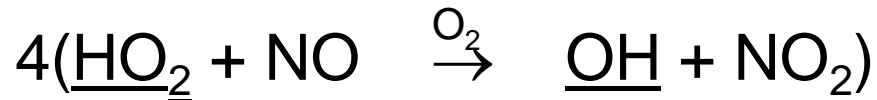
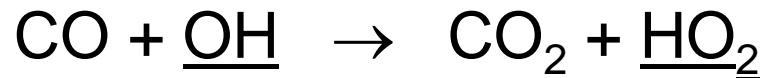
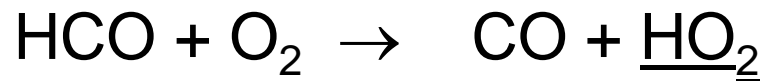
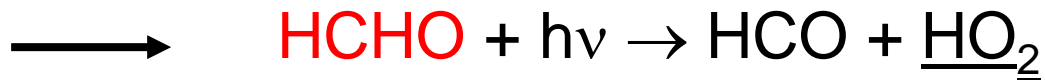
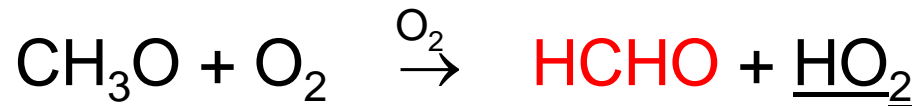
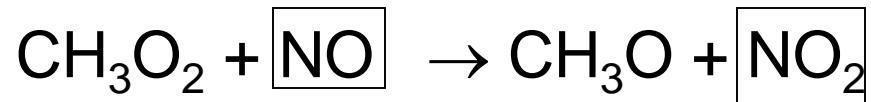
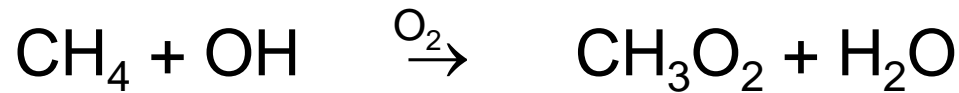
Reação do monóxido de carbono com radical hidroxila

(importante para produzir ozônio na troposfera remota ou livre).



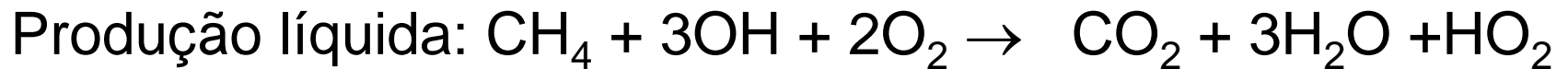
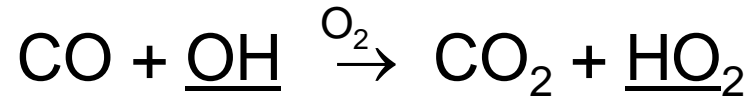
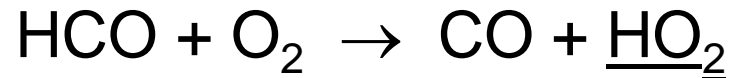
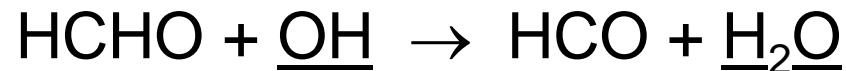
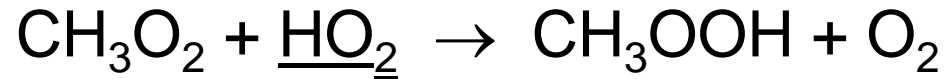
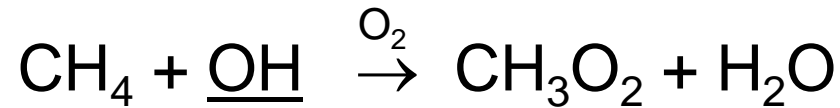
Na troposfera livre a reação entre CO e OH· controla o tempo de vida do CO entre 28 e 110 dias.

Ciclo de oxidação do metano (alto NO_x)

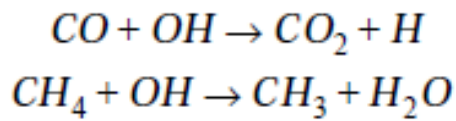


Produção de O₃ e HO_x

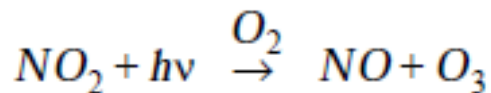
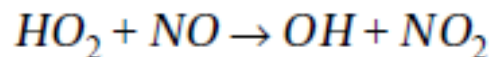
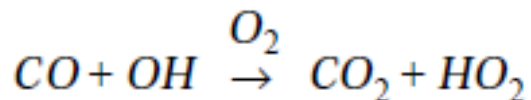
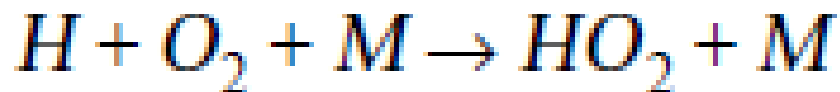
Ciclo de oxidação do metano (ausência de NO_x)



Nenhuma produção de O₃!!!!!!!!!!!!



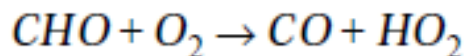
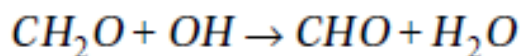
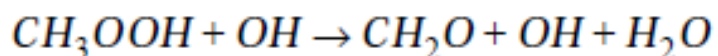
Reações importantes na troposfera livre, pois CO e CH₄ são espécies presentes na atmosfera para reagir com radical OH



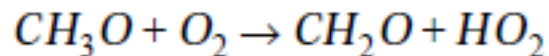
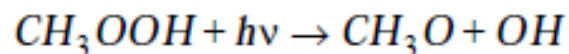
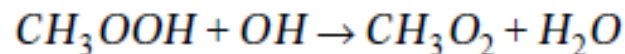
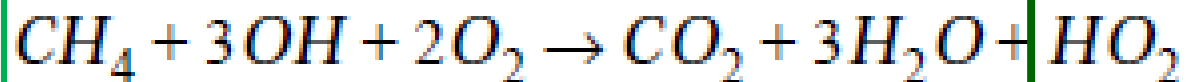
Mecanismo de oxidação do **CO (monóxido de carbono)**, produzindo ozônio e catalisada por HO_x

(HO_x ≡ H + OH + HO₂)

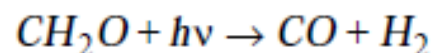
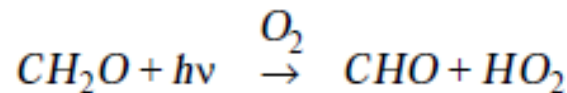
Mecanismo de oxidação do CH_4 (metano)



Em condições de
“pouco” NO_x



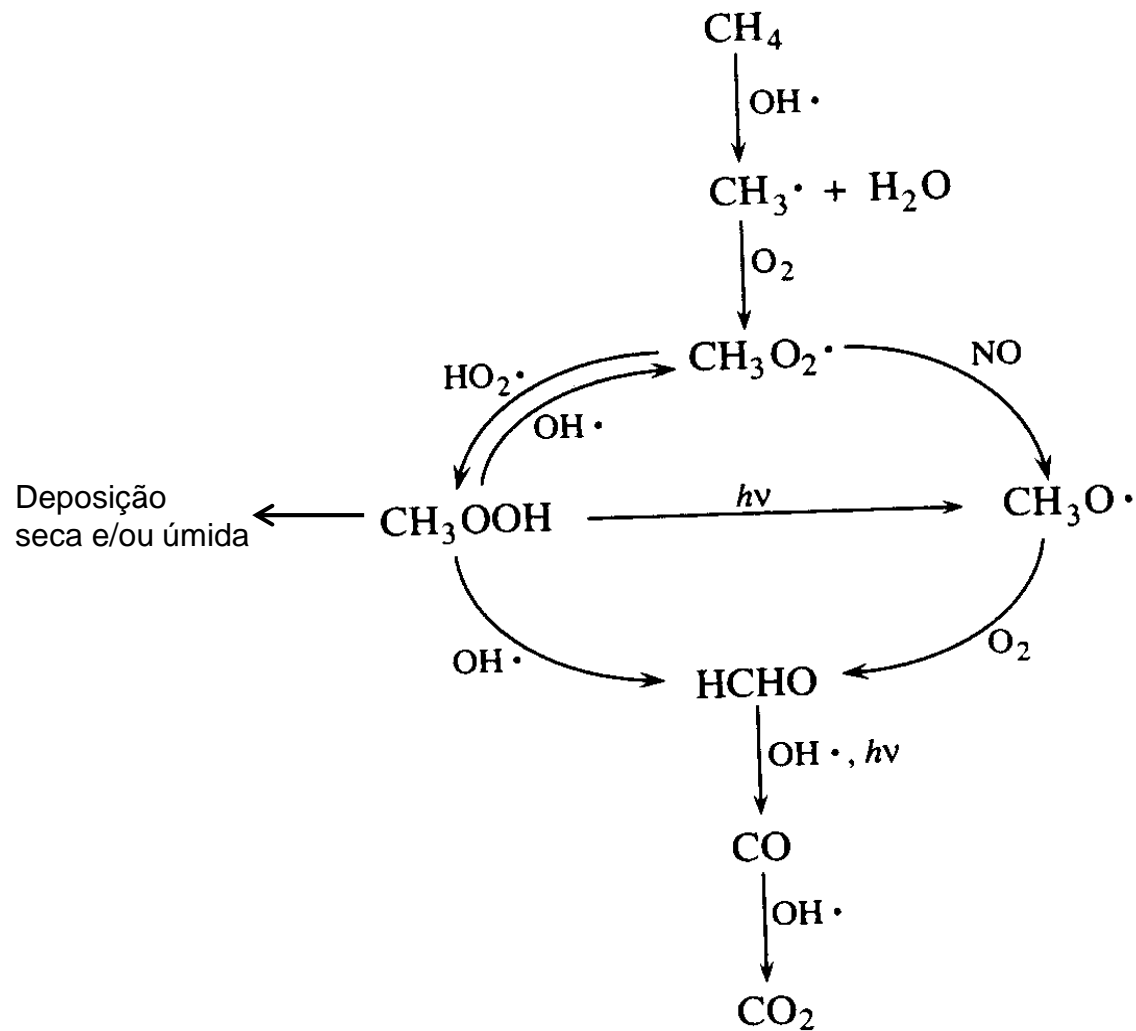
formaldeído

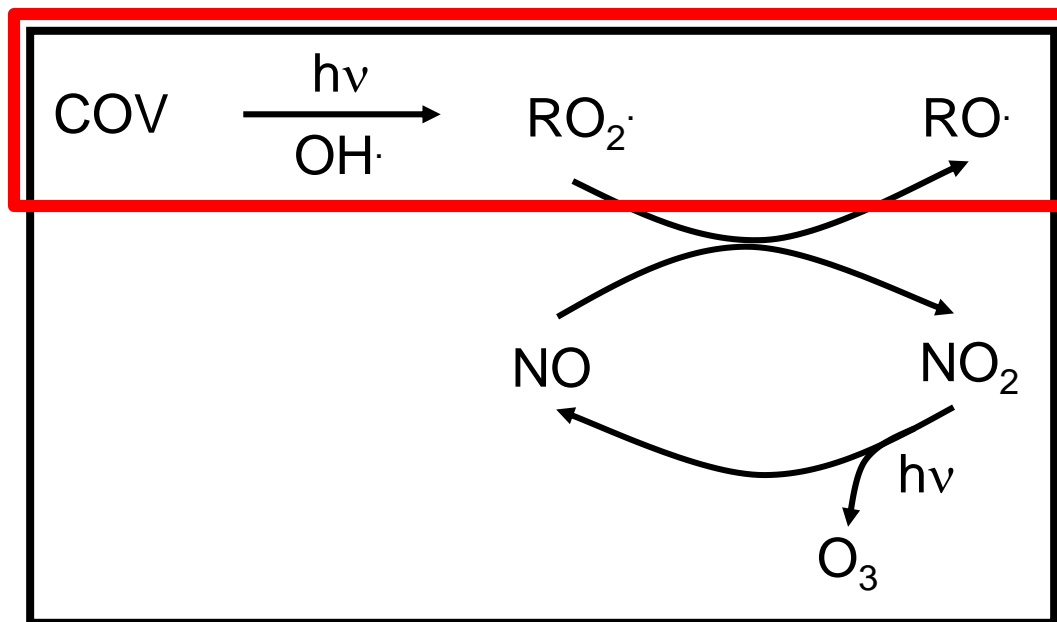
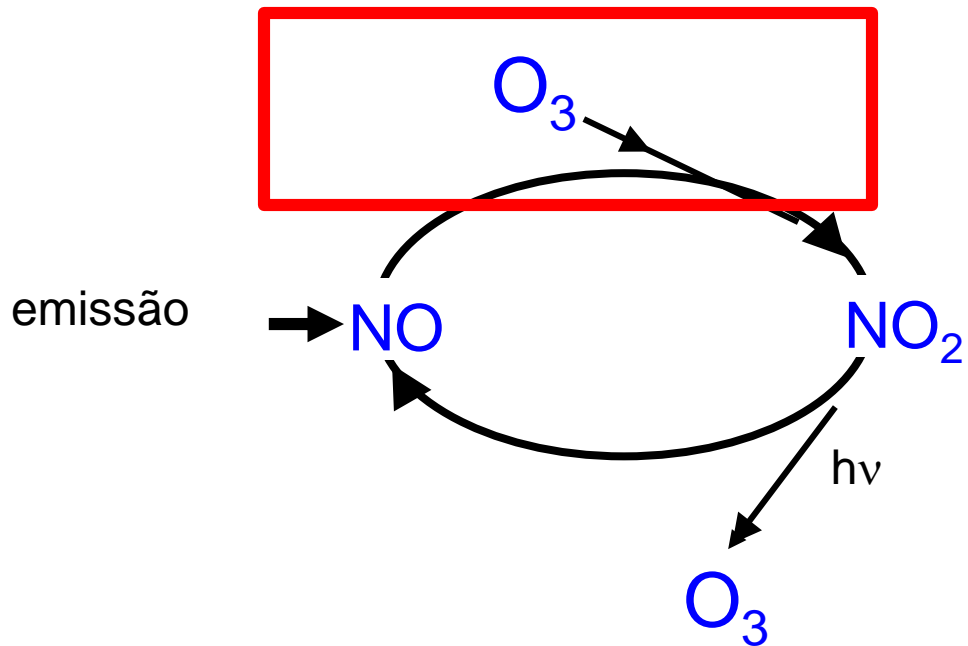


Em condições de
“muito” NO_x

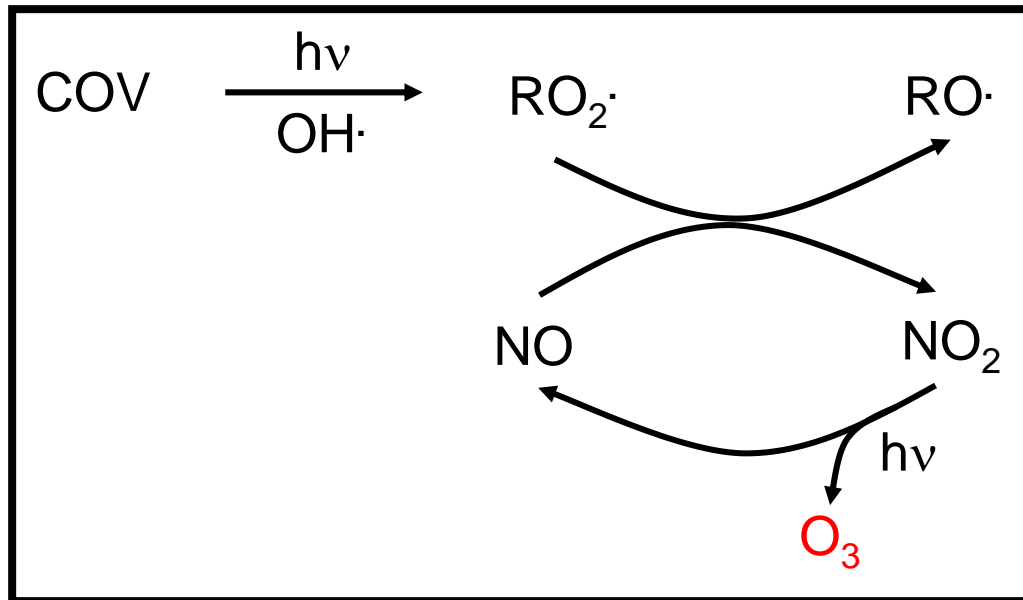


Ciclo de oxidação do metano





Etapas principais na produção de ozônio troposférico
(R = H ou radical alquila ou acila).

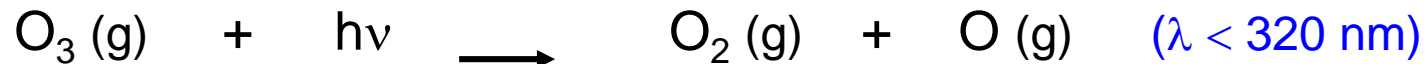
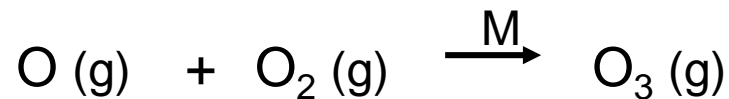
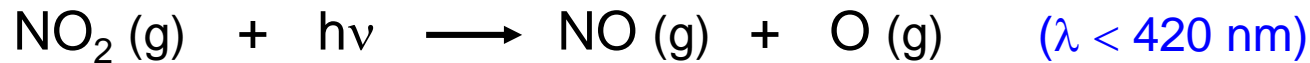
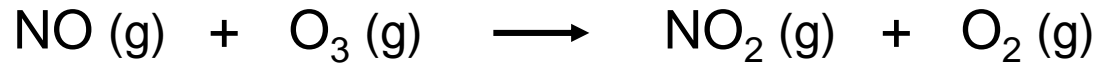


HO₂· = radical hidroperoxila

CH₃O₂· = radical metilperoxila

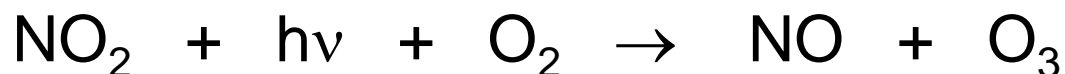
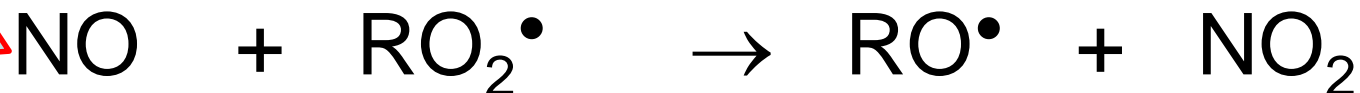
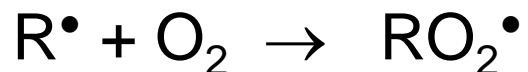
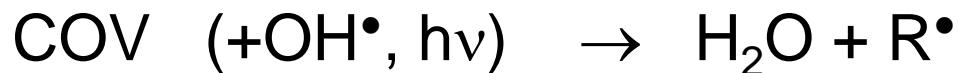
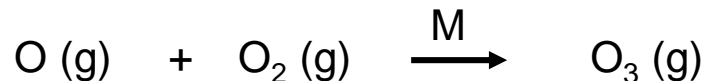
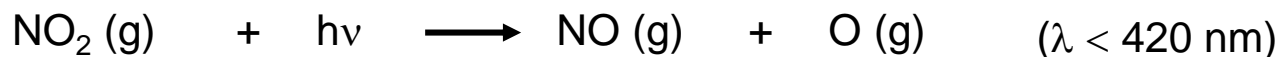
HO· = radical hidroxila

CH₃O· = radical metoxi



Para quebra do estado foto-estacionário ou seja máxima produção de ozônio:

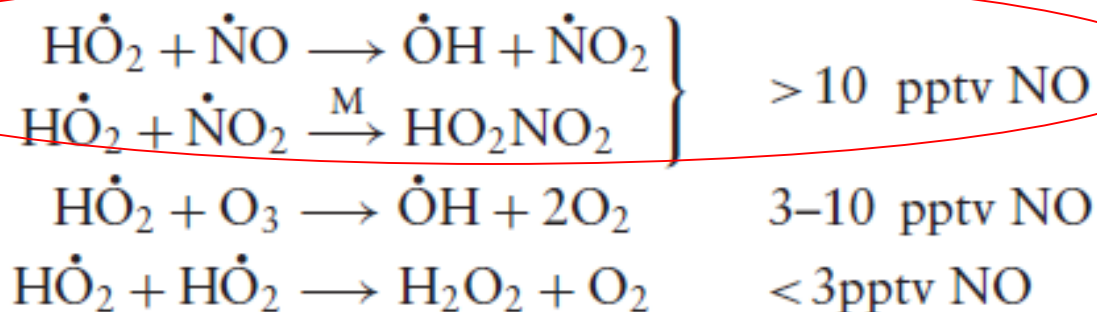
Reação do NO com outras espécies e não com ozônio!!!!



Uma representação para o ciclo completo destas reações, considerando oxidação total dos COV's em [condições de atmosfera rica em NOx](#) seria:

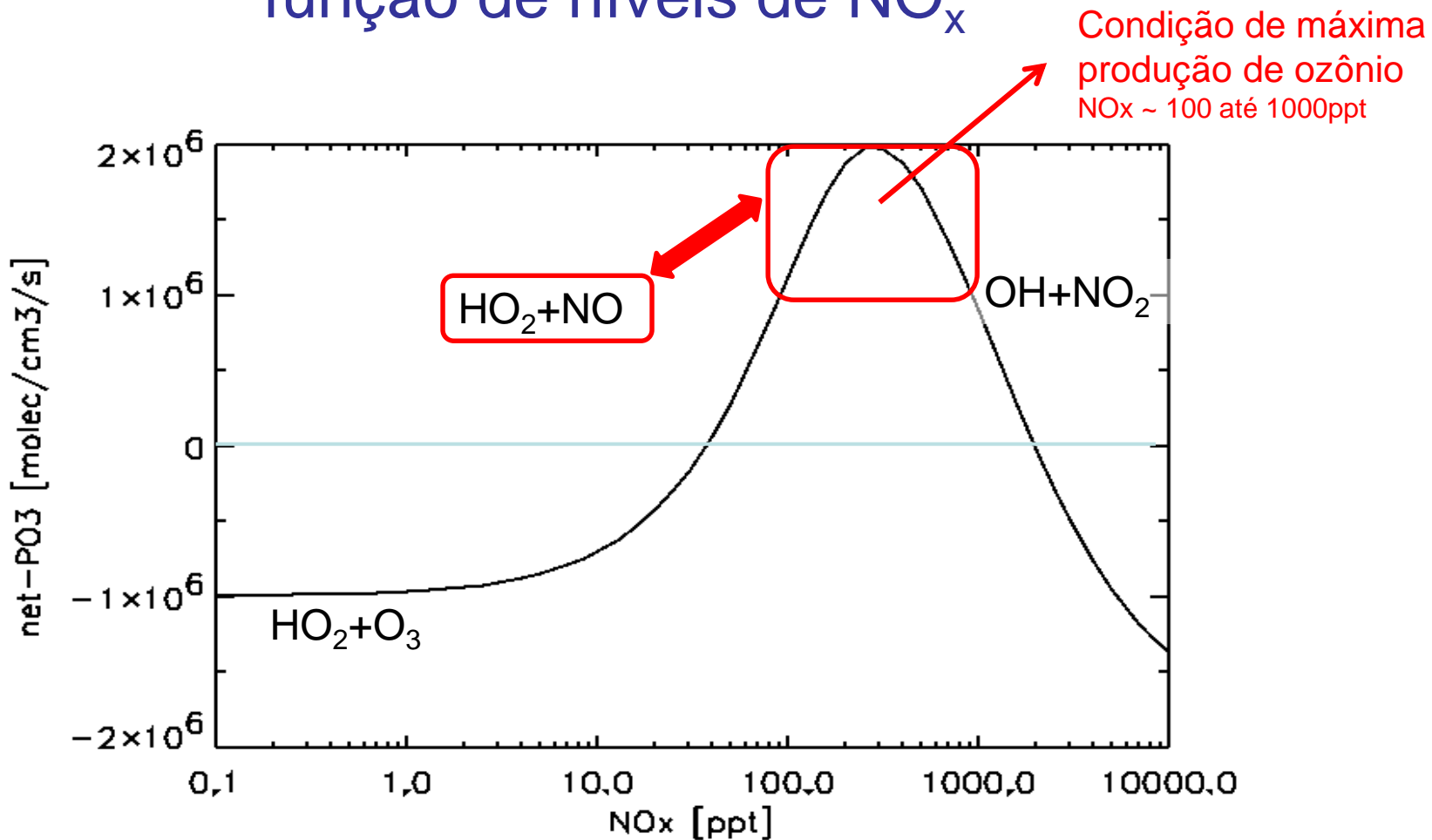


Efeito da concentração de NO nas reações de radical hidroperoxila



Favorece formação de ozônio!!

Velocidade de produção de ozônio como função de níveis de NO_x



Condições de verão

Guy P. Brasseur

(Max Planck Institute for Meteorology and National Center for Atmospheric Research)

Smog fotoquímico → ozônio troposférico

Precursores: compostos orgânicos voláteis (COVs) e NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$).

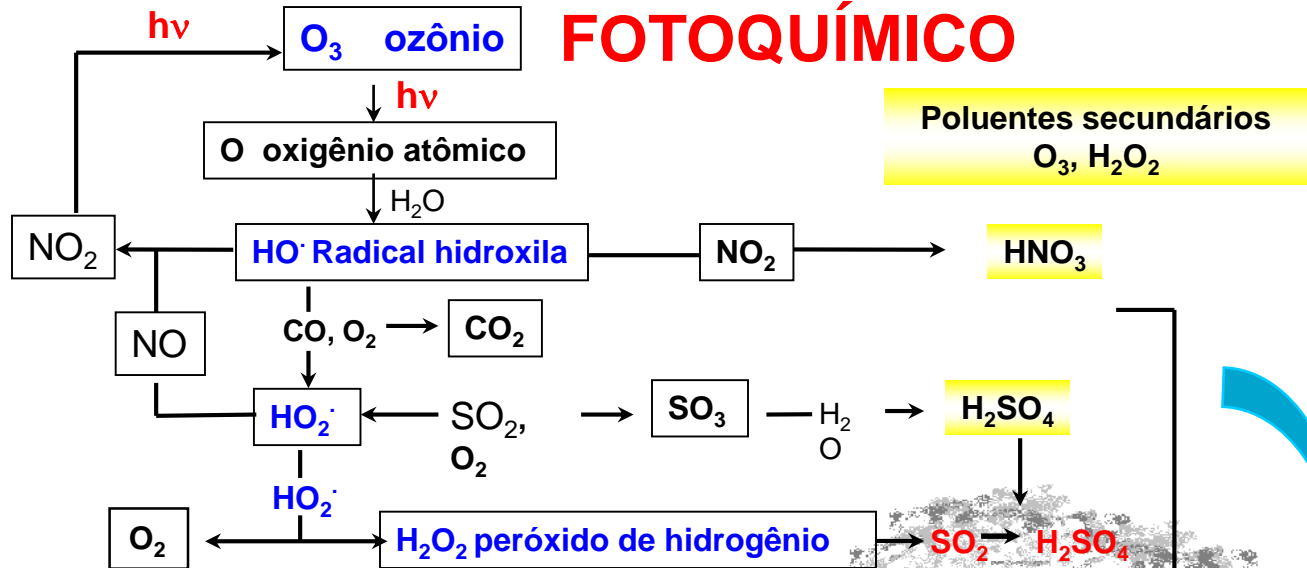
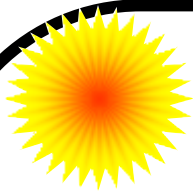
Função não linear de fatores :

- temperatura do ar,
- espectro e intensidade da radiação solar,
- mistura atmosférica e outros parâmetros meteorológicos,
- as concentrações dos precursores, razão COVs/NO_x e
- reatividade dos precursores orgânicos.

Reações entre poluentes e constituintes gasosos naturais do ar catalisadas por luz solar.

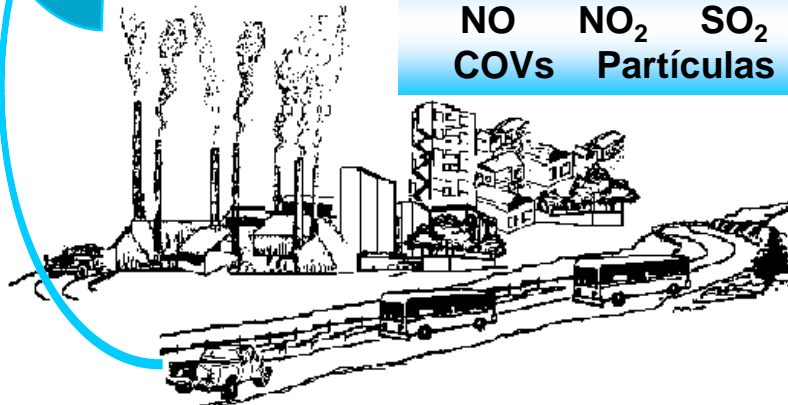
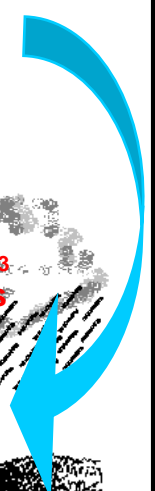
Aparece como bruma castanha ou cinza nas áreas urbanas; reações fotoquímicas são comuns em áreas urbanas onde a radiação solar é muito intensa.

SMOG FOTOQUÍMICO



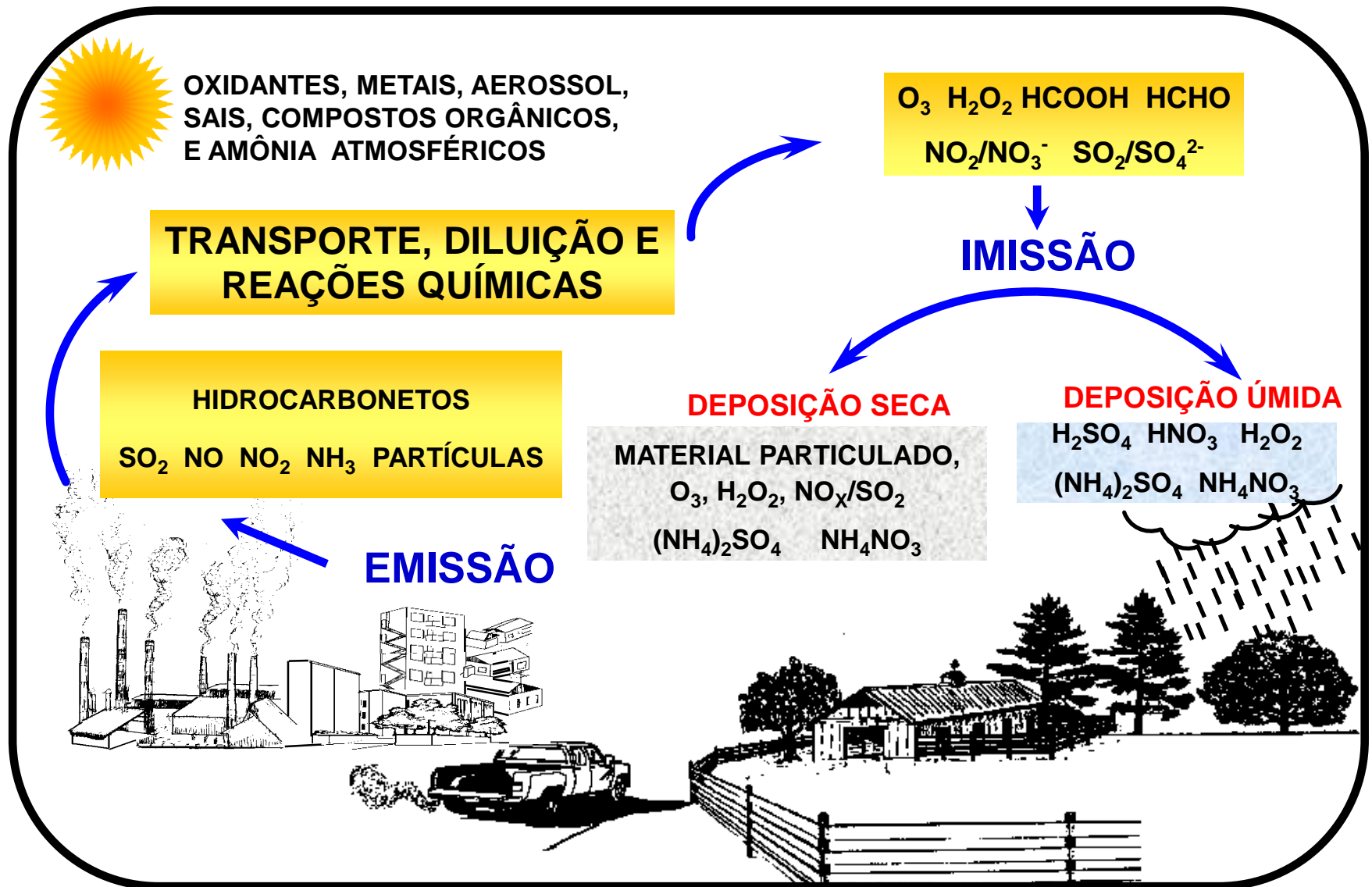
Poluentes primários
NO NO₂ SO₂
COVs Partículas

Poluentes secundários
O₃, H₂O₂



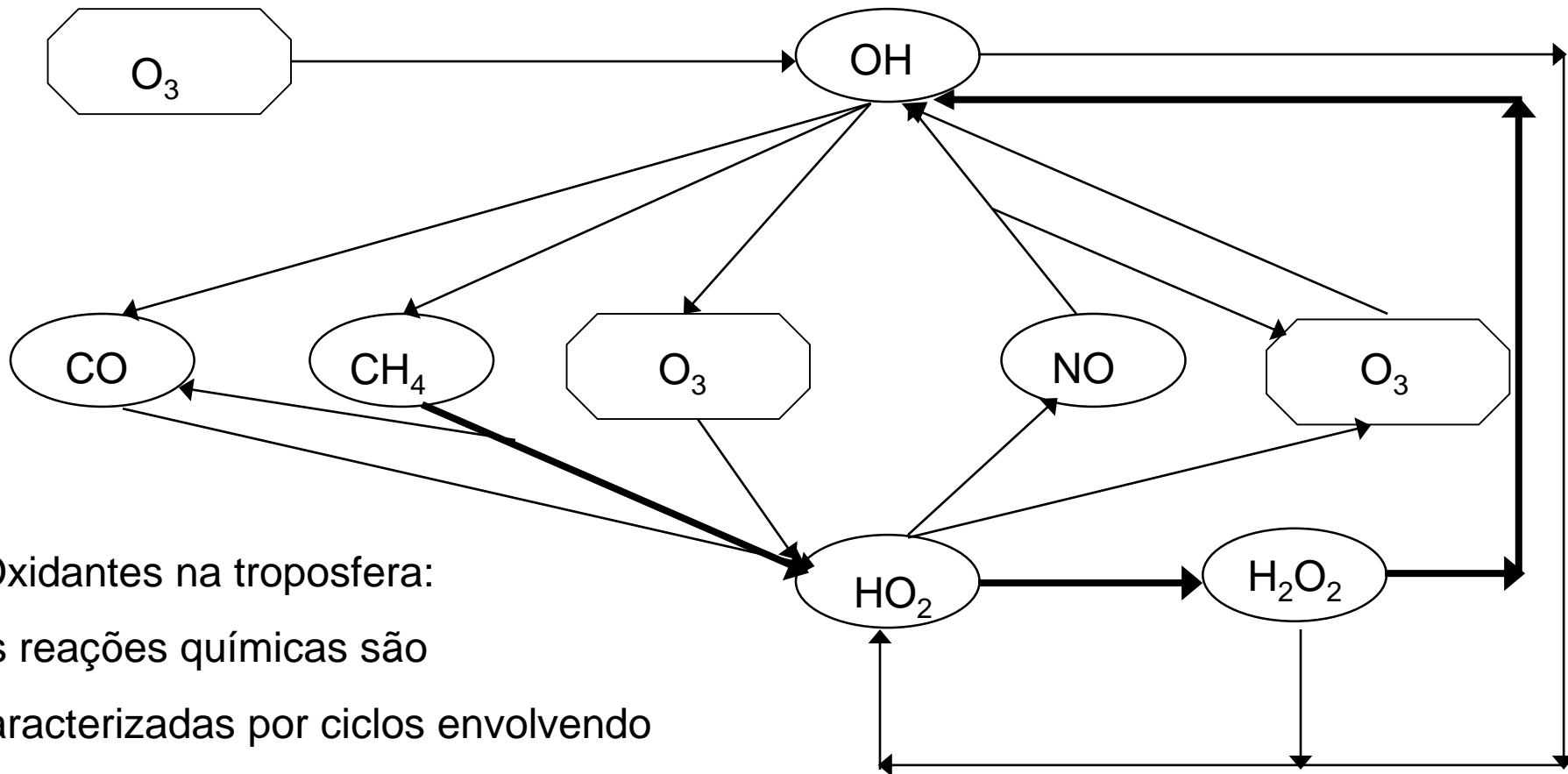
Processos e reações em atmosfera urbana poluída.

Processos e compostos envolvidos na poluição do ar.



Reações fotoquímicas ambiente poluído ⇒ *smog* fotoquímico ⇒ acidez atmosférica e aerossol secundário.

Descrição geral da química oxidante na troposfera



Oxidantes na troposfera:
as reações químicas são
caracterizadas por ciclos envolvendo
radicais

Produção e consumo fotoquímico

- **Produção:** $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$

seguido por $\text{NO}_2 + \text{luz} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$



→ HO_2 é produzido por oxidação de CO , CH_4 , NMHC

- **Consumo:**

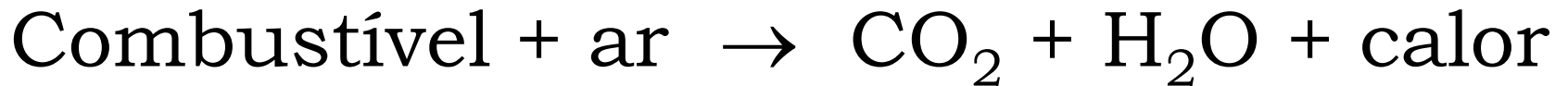


seguido por

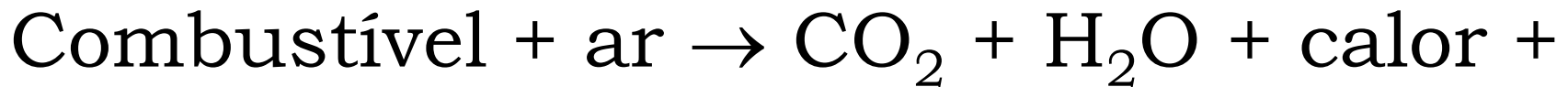


Combustão

- Idealmente



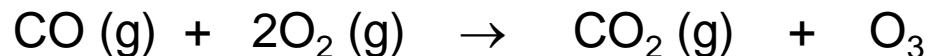
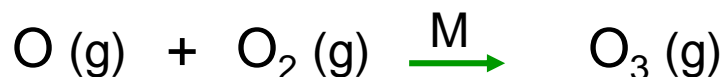
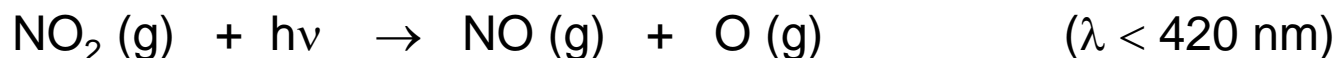
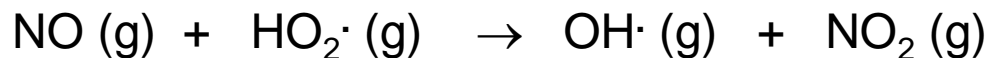
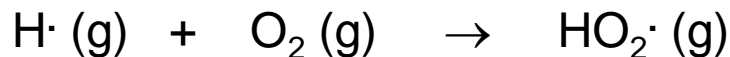
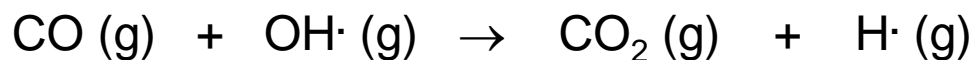
- Realidade



+ combustível não queimado (hidrocarbonetos)

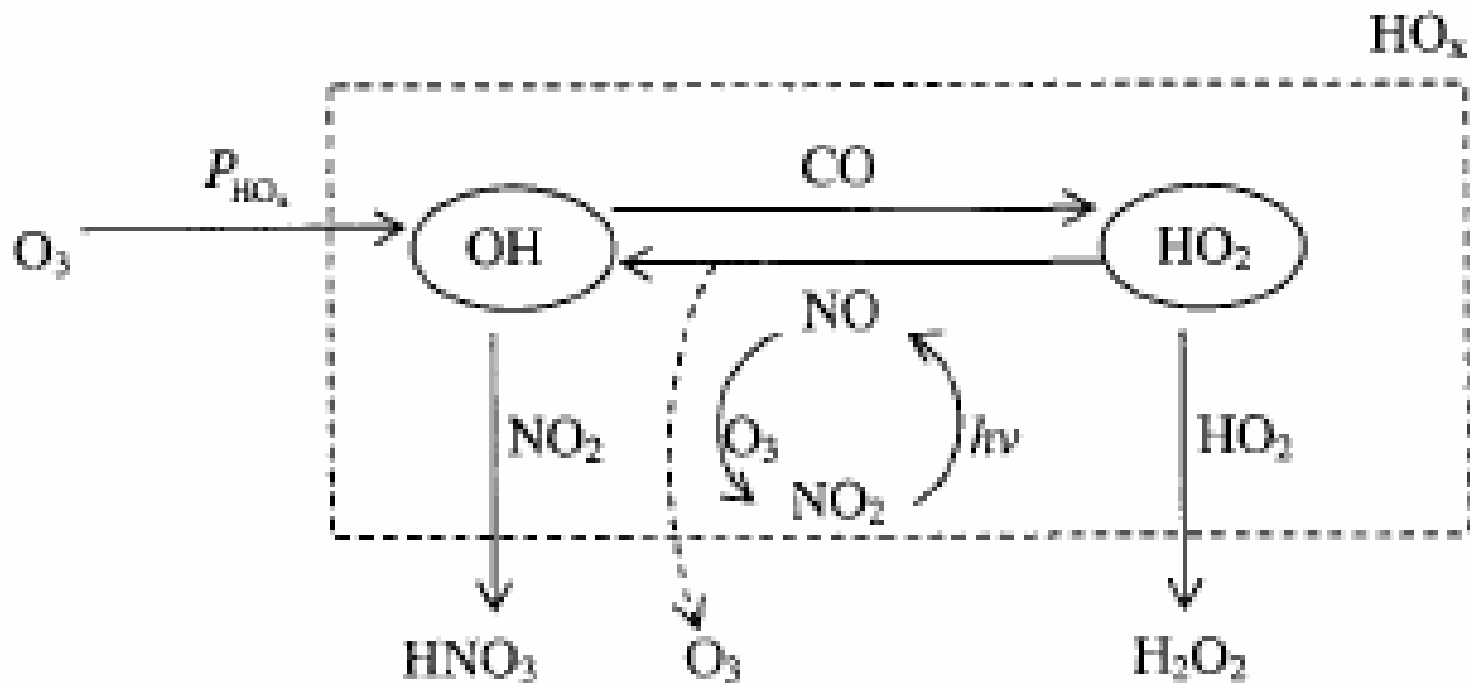
+ COVs (compostos orgânicos voláteis)

Reação do monóxido de carbono com radical hidroxila
(importante para produzir ozônio na troposfera remota ou livre).



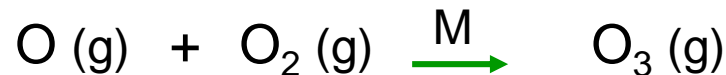
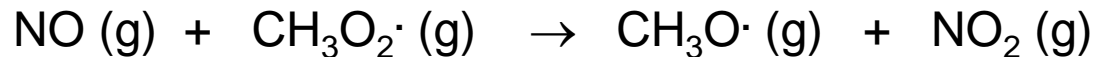
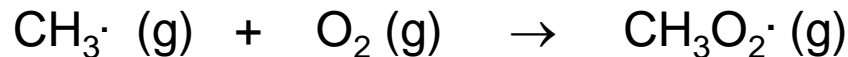
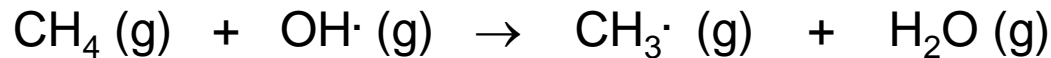
As reações acima não interferem na relação de estado foto-estacionário, e além da contribuição para produção de ozônio, também produzem dióxido de carbono.

Na troposfera livre a reação entre CO e OH \cdot controla o tempo de vida do CO entre 28 e 110 dias.



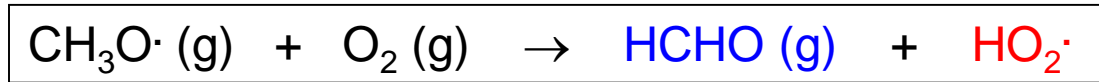
Reações envolvendo a família dos radicais HO_x (OH, HO₂) na oxidação do CO.

Reação do metano com radical hidroxila (importante para produzir ozônio na troposfera remota ou livre).

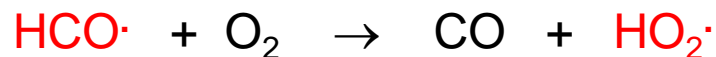
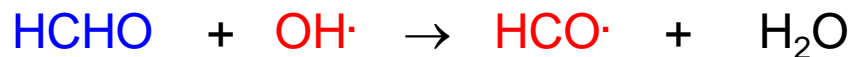
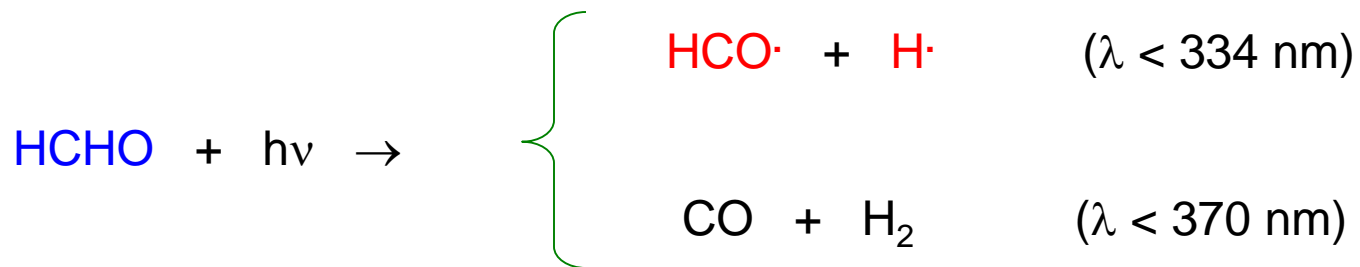


O gás metano com razão de mistura ~1,8 ppm é o composto orgânico volátil mais abundante da atmosfera terrestre. Na troposfera livre seu tempo de vida devido reação com OH· é de 8 a 12 anos.

Contribuição do formaldeído para produção de ozônio troposférico.



Além de reações químicas em fase gasosa, entre as principais fontes de formaldeído estão a queima de combustíveis, resinas, carpetes, isolantes, fumaça de cigarros, etc.





k_1 = fotólise de ozônio



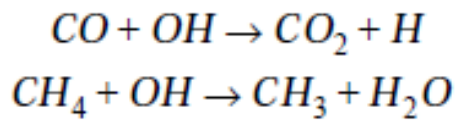
k_2 = desativação do $O(^1D)$



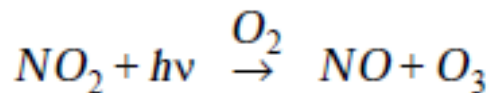
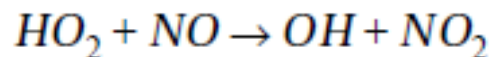
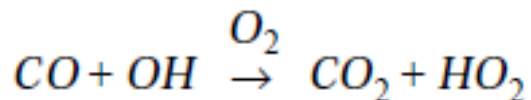
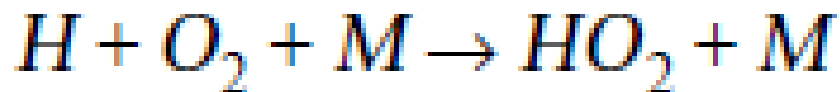
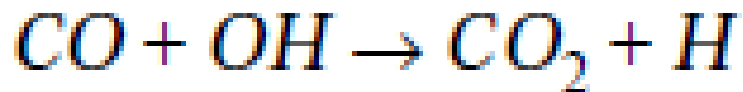
k_3 = formação do radical hidroxila

$$P_{OH} = 2k_3[O(^1D)][H_2O] = \frac{2k_1k_3}{k_2[M] + k_3[H_2O]}[O_3][H_2O]$$

$$\approx \frac{2k_1k_3}{k_2[M]}[O_3][H_2O]$$



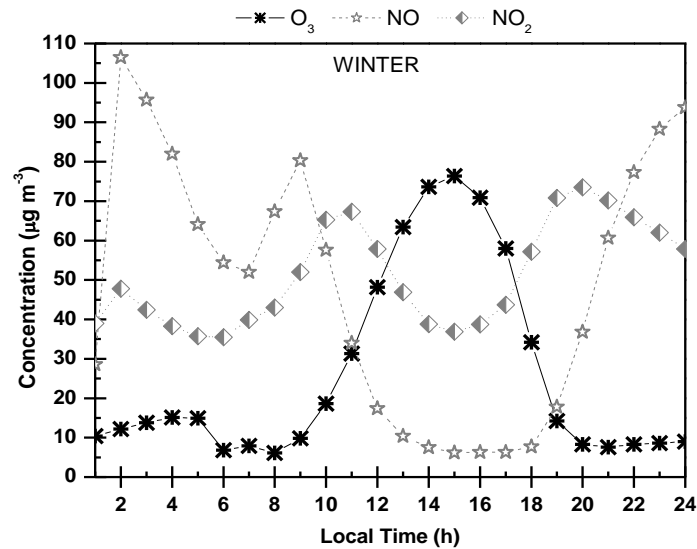
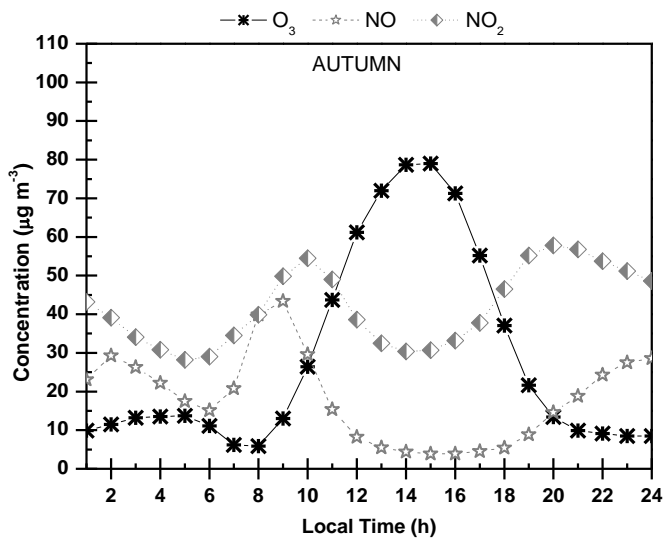
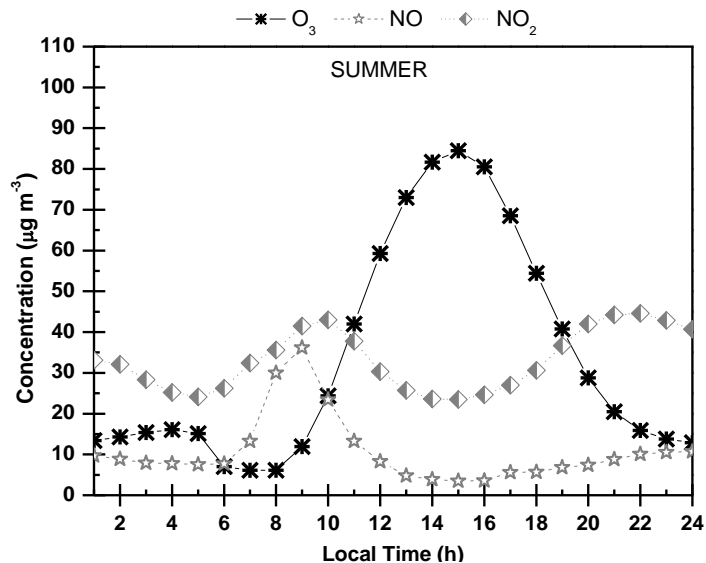
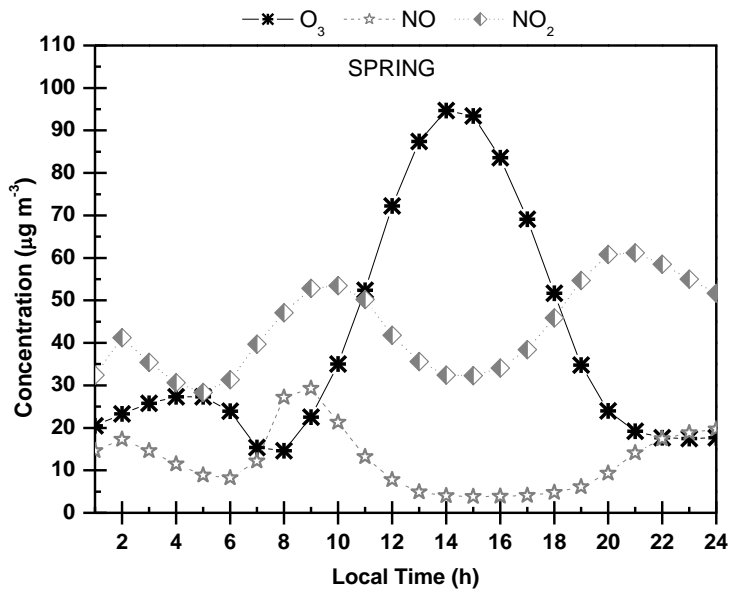
Reações importantes na troposfera livre, pois CO e CH₄ são espécies presentes na atmosfera para reagir com radical OH



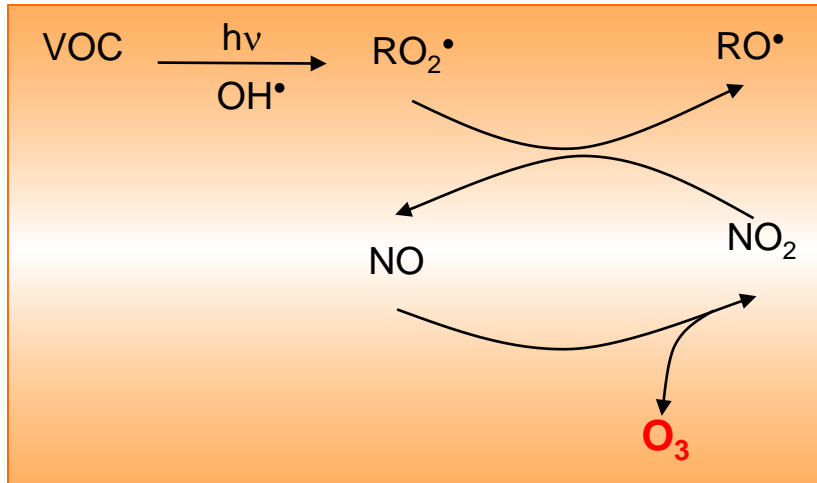
Mecanismo de oxidação do **CO (monóxido de carbono)**, produzindo ozônio e catalisada por HO_x

(HO_x ≡ H + OH + HO₂)

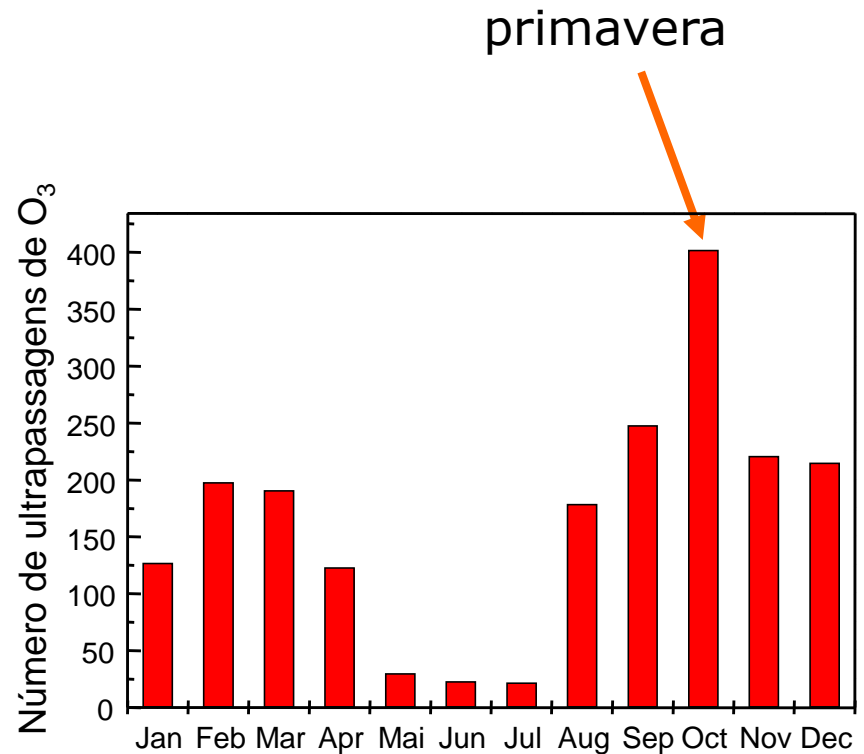
Perfil horário da concentração horária sazonal para NO, NO₂ e O₃ medidos pela CETESB (Ibirapuera: janeiro de 2002 a dezembro de 2007).



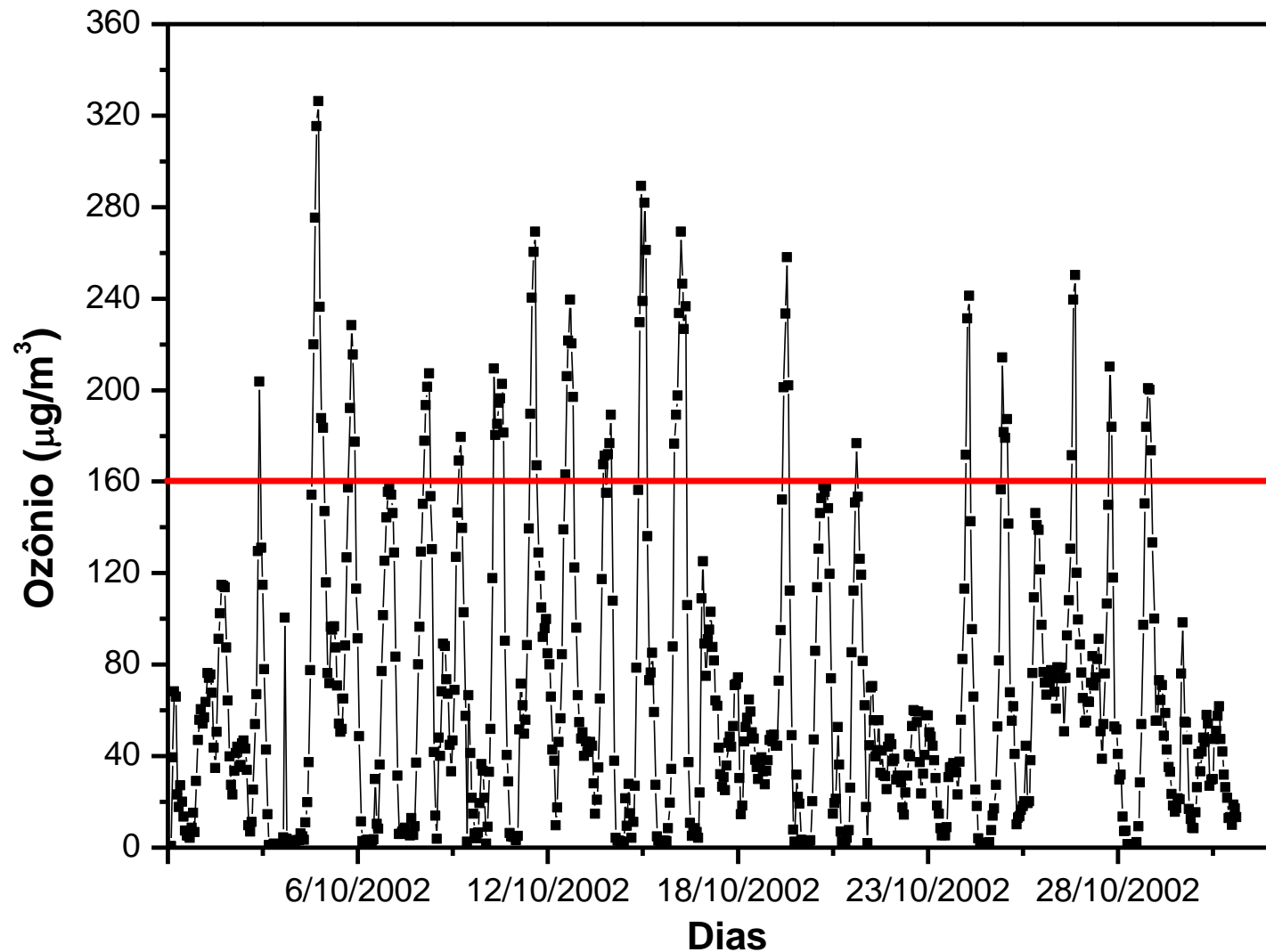
Ozônio Troposférico em São Paulo



Reações entre compostos orgânicos voláteis (COVs) e NO_x na presença de radiação solar, produzindo ozônio.



Número mensal de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar de ozônio ($160 \mu\text{g m}^{-3}$) na RMSP, considerando todas as estações de monitoramento, no período entre 1997 e 2004 (CETESB, 2005).



Concentração média horária de ozônio no mês de outubro de 2002, na estação Ibirapuera da CETESB. A linha vermelha corresponde ao PQAR ($160 \mu\text{g m}^{-3}$).

Cid.Universitária-USP-Ipen - 12/10/2014

| Hora | NO ₂ µg/m ³ | | CO ppm | | | O ₃ µg/m ³ | | | MP2.5 µg/m ³ | | |
|-------|--------------------------------------|--------------------|---------------|-----------|--------------------|-------------------------------------|-----------|--------------------|----------------------------|------------|--------------------|
| | Média Horária | Índice / Qualidade | Média horária | Média 8 h | Índice / Qualidade | Média horária | Média 8 h | Índice / Qualidade | Média horária | Média 24 h | Índice / Qualidade |
| 1:00 | 88 | 18 | 1.6 | 1 | 4 | 2 | 51 | 20 | 58 | 46 | 73 |
| 2:00 | 87 | 17 | 1.5 | 1.1 | 5 | 1 | 35 | 14 | 52 | 46 | 73 |
| 3:00 | 83 | 17 | 1.3 | 1.2 | 5 | 2 | 23 | 9 | 50 | 45 | 71 |
| 4:00 | 78 | 15 | 1.2 | 1.3 | 6 | 6 | 15 | 6 | 47 | 44 | 70 |
| 5:00 | 47 | 9 | -- | 1.3 | 6 | 18 | 10 | 4 | 48 | 43 | 68 |
| 6:00 | 26 | 5 | 0.6 | 1.3 | 6 | 23 | 9 | 4 | 38 | 42 | 67 |
| 7:00 | 30 | 6 | 0.6 | 1.2 | 5 | 21 | 9 | 4 | 23 | 40 | 64 |
| 8:00 | 40 | 8 | 0.8 | 1.1 | 5 | 50 | 15 | 6 | 32 | 37 | 59 |
| 9:00 | 44 | 9 | 0.7 | 0.9 | 4 | 105 | 28 | 11 | 53 | 36 | 57 |
| 10:00 | 42 | 8 | 0.7 | 0.8 | 4 | 142 | 46 | 18 | 56 | 36 | 57 |
| 11:00 | 31 | 6 | 0.5 | 0.7 | 3 | 167 | 67 | 27 | 44 | 36 | 57 |
| 12:00 | 12 | 2 | 0.4 | 0.6 | 3 | 175 | 88 | 35 | 27 | 36 | 57 |
| 13:00 | 10 | 2 | 0.4 | 0.6 | 3 | 188 | 109 | 52 | 31 | 36 | 57 |
| 14:00 | 8 | 2 | 0.4 | 0.6 | 3 | 174 | 128 | 77 | 28 | 36 | 57 |
| 15:00 | 9 | 2 | 0.4 | 0.5 | 2 | 189 | 149 | 105 | 26 | 36 | 57 |
| 16:00 | 11 | 2 | 0.4 | 0.5 | 2 | 195 | 167 | 134 | 33 | 37 | 59 |
| 17:00 | 15 | 3 | 0.6 | 0.5 | 2 | 193 | 178 | 156 | 44 | 39 | 62 |
| 18:00 | 20 | 4 | 0.6 | 0.5 | 2 | 184 | 183 | 165 | 46 | 40 | 64 |
| 19:00 | 32 | 6 | 0.7 | 0.5 | 2 | 194 | 186 | 171 | 54 | 41 | 65 |
| 20:00 | 51 | 10 | 0.9 | 0.5 | 2 | 136 | 182 | 163 | 49 | 42 | 67 |
| 21:00 | 55 | 11 | 0.9 | 0.6 | 3 | 83 | 168 | 136 | 36 | 43 | 68 |
| 22:00 | 68 | 14 | 1 | 0.7 | 3 | 44 | 152 | 109 | 30 | 42 | 67 |
| 23:00 | 77 | 15 | 1.1 | 0.8 | 3 | 27 | 132 | 83 | 44 | 42 | 67 |
| 24:00 | 96 | 19 | | | | 4 | | 51 | 43 | | 65 |
| | | | 1.3 | 0.9 | 4 | | 108 | | | 41 | |

Cid.Universitária-USP-Ipen - 13/10/2014

| Hora | NO2 µg/m ³ | | CO ppm | | | O3 µg/m ³ | | | MP2.5 µg/m ³ | | |
|----------|--------------------------|--------------------|---------------|-----------|--------------------|-------------------------|-----------|--------------------|----------------------------|------------|--------------------|
| | Média Horária | Índice / Qualidade | Média horária | Média 8 h | Índice / Qualidade | Média horária | Média 8 h | Índice / Qualidade | Média horária | Média 24 h | Índice / Qualidade |
| 1:00 | 105 | 21 | 1.5 | 1 | 4 | 2 | 84 | 33 | 51 | 41 | 65 |
| 2:00 | 99 | 20 | 1.8 | 1.1 | 5 | 2 | 61 | 24 | 54 | 41 | 65 |
| 3:00 | 103 | 21 | 3.1 | 1.5 | 7 | 1 | 37 | 15 | 56 | 41 | 65 |
| 4:00 | 96 | 19 | 2.1 | 1.6 | 7 | 2 | 20 | 8 | 63 | 42 | 67 |
| 5:00 | 99 | 20 | -- | 1.7 | 8 | 2 | 10 | 4 | 68 | 43 | 68 |
| 6:00 | 99 | 20 | 2 | 1.8 | 8 | 1 | 5 | 2 | 67 | 44 | 70 |
| 7:00 | 97 | 20 | 1.4 | 1.9 | 8 | 5 | 2 | 1 | 65 | 46 | 73 |
| 8:00 | 97 | 20 | 1.1 | 1.9 | 8 | 20 | 4 | 2 | 69 | 47 | 75 |
| 9:00 | 102 | 20 | 1 | 1.8 | 8 | 59 | 12 | 5 | 63 | 48 | 76 |
| 10:00 | 83 | 17 | 1 | 1.7 | 8 | 125 | 27 | 11 | 64 | 48 | 76 |
| 11:00 | 27 | 6 | 0.6 | 1.3 | 6 | 173 | 48 | 19 | 58 | 49 | 78 |
| 12:00 | 22 | 4 | 0.5 | 1.1 | 5 | 192 | 72 | 29 | 44 | 49 | 78 |
| 13:00 | 15 | 3 | 0.4 | 1 | 4 | 206 | 98 | 39 | 34 | 50 | 79 |
| 14:00 | 17 | 3 | 0.5 | 0.8 | 4 | 234 | 127 | 75 | 32 | 50 | 79 |
| 15:00 | 20 | 4 | 0.6 | 0.7 | 3 | 246 | 157 | 115 | 50 | 51 | 82 |
| 16:00 | 23 | 5 | 0.7 | 0.7 | 3 | 258 | 187 | 173 | 69 | 52 | 83 |
| 17:00 | 27 | 5 | 0.7 | 0.6 | 3 | 261 | 212 | 205 | 81 | 54 | 86 |
| 18:00 | 60 | 12 | 0.9 | 0.6 | 3 | 196 | 221 | 208 | 93 | 56 | 90 |
| 19:00 | 69 | 14 | 0.8 | 0.6 | 3 | 101 | 212 | 205 | 63 | 56 | 90 |
| 20:00 | 78 | 15 | 0.9 | 0.7 | 3 | 76 | 197 | 193 | 36 | 56 | 90 |
| 21:00 | 44 | 9 | 0.7 | 0.7 | 3 | 117 | 186 | 171 | 15 | 55 | 88 |
| 22:00 | 42 | 8 | 0.7 | 0.7 | 3 | 103 | 170 | 140 | 26 | 55 | 86 |
| 23:00 | 49 | 10 | 0.7 | 0.8 | 3 | 96 | 151 | 108 | 38 | 54 | 86 |
| 24:00:00 | 47 | 9 | -- | 0.8 | 3 | 96 | 131 | 82 | 35 | 54 | 86 |

Ibirapuera - 13/10/2014

| Hora | NO2 µg/m ³ | | CO ppm | | | O3 µg/m ³ | | | MP2.5 µg/m ³ | | |
|-------|--------------------------|-----------------------|------------------|--------------|-----------------------|-------------------------|--------------|-----------------------|----------------------------|---------------|-----------------------|
| | Média Horária | Índice / Qualidade | Média horária | Média 8 h | Índice / Qualidade | Média horária | Média 8 h | Índice / Qualidade | Média horária | Média 24 h | Índice / Qualidade |
| 1:00 | -- | -- | 1.5 | 1.4 | 6 | 18 | 54 | 21 | 80 | 53 | 85 |
| 2:00 | 59 | 12 | 1.2 | 1.5 | 7 | 40 | 41 | 16 | 80 | 55 | 88 |
| 3:00 | 66 | 13 | 1.3 | 1.5 | 7 | 26 | 26 | 10 | 64 | 55 | 88 |
| 4:00 | 68 | 14 | 1.3 | 1.5 | 7 | 21 | 19 | 8 | 44 | 54 | 86 |
| 5:00 | 56 | 11 | -- | 1.5 | 7 | 34 | 20 | 8 | 46 | 53 | 85 |
| 6:00 | 51 | 10 | 1.1 | 1.4 | 6 | -- | 21 | 8 | 69 | 55 | 88 |
| 7:00 | 64 | 13 | 1.2 | 1.3 | 6 | 26 | 24 | 10 | 22 | 54 | 86 |
| 8:00 | 90 | 18 | 1.5 | 1.3 | 6 | 20 | 27 | 11 | 60 | 55 | 88 |
| 9:00 | 116 | 23 | 1.6 | 1.3 | 6 | 37 | 29 | 12 | 91 | 55 | 88 |
| 10:00 | 97 | 19 | 1.4 | 1.3 | 6 | 90 | 36 | 14 | 92 | 55 | 88 |
| 11:00 | 38 | 8 | 0.9 | 1.3 | 6 | 157 | 55 | 22 | 86 | 55 | 88 |
| 12:00 | 23 | 5 | 0.7 | 1.2 | 5 | 182 | 78 | 31 | 79 | 54 | 86 |
| 13:00 | 19 | 4 | 0.7 | 1.1 | 5 | 199 | 102 | 43 | 59 | 53 | 85 |
| 14:00 | 20 | 4 | 0.7 | 1.1 | 5 | 204 | 114 | 59 | 34 | 53 | 85 |
| 15:00 | 21 | 4 | 0.8 | 1 | 4 | 231 | 140 | 93 | 46 | 52 | 83 |
| 16:00 | 25 | 5 | 0.8 | 0.9 | 4 | 241 | 168 | 136 | 67 | 53 | 85 |
| 17:00 | 25 | 5 | 0.9 | 0.9 | 4 | 235 | 192 | 183 | 51 | 53 | 85 |
| 18:00 | 39 | 8 | 1 | 0.8 | 4 | 189 | 205 | 202 | 56 | 52 | 83 |
| 19:00 | 66 | 13 | 1.2 | 0.8 | 4 | 108 | 199 | 197 | 24 | 52 | 83 |
| 20:00 | 78 | 16 | 1.3 | 0.9 | 4 | 69 | 185 | 169 | 26 | 53 | 85 |
| 21:00 | 53 | 11 | 1 | 0.9 | 4 | 93 | 171 | 142 | 4 | 53 | 85 |
| 22:00 | 44 | 9 | 0.9 | 1 | 4 | 112 | 160 | 119 | 25 | 53 | 85 |
| 23:00 | 50 | 10 | 0.9 | 1 | 4 | 97 | 143 | 97 | 35 | 54 | 86 |
| 24:00 | 62 | 12 | 1 | 1 | 4 | 68 | 121 | 68 | 16 | 52 | 83 |

Cid.Universitária-USP-Ipen - 14/10/2014

| Hora | NO2 µg/m³ | | CO ppm | | | O3 µg/m³ | | | MP2.5 µg/m³ | | |
|-------|---------------|--------------------|---------------|-----------|--------------------|----------------|-----------|--------------------|----------------|------------|--------------------|
| | Média Horária | Índice / Qualidade | Média horária | Média 8 h | Índice / Qualidade | Média horári a | Média 8 h | Índice / Qualidade | Média horári a | Média 24 h | Índice / Qualidade |
| 1:00 | 39 | 8 | 0.6 | 0.8 | 3 | 89 | 109 | 52 | 31 | 53 | 85 |
| 2:00 | 29 | 6 | 0.6 | 0.7 | 3 | 56 | 92 | 37 | 28 | 52 | 83 |
| 3:00 | 16 | 3 | 0.4 | 0.6 | 3 | 67 | 88 | 35 | 13 | 50 | 79 |
| 4:00 | 13 | 3 | 0.4 | 0.6 | 3 | 71 | 87 | 35 | 2 | 48 | 76 |
| 5:00 | 14 | 3 | -- | 0.6 | 2 | 70 | 81 | 32 | 10 | 45 | 71 |
| 6:00 | 27 | 5 | 0.4 | 0.5 | 2 | 45 | 74 | 29 | 10 | 43 | 68 |
| 7:00 | 43 | 9 | 0.5 | 0.5 | 2 | 37 | 66 | 26 | 12 | 41 | 65 |
| 8:00 | 51 | 10 | 0.7 | 0.5 | 2 | 36 | 59 | 23 | 21 | 39 | 62 |
| 9:00 | 48 | 10 | 0.9 | 0.5 | 2 | 53 | 54 | 21 | 19 | 37 | 59 |
| 10:00 | 57 | 11 | 0.8 | 0.6 | 3 | 61 | 55 | 22 | 24 | 35 | 56 |
| 11:00 | 22 | 5 | 0.6 | 0.6 | 3 | 90 | 58 | 23 | 31 | 34 | 54 |
| 12:00 | 20 | 4 | 0.5 | 0.6 | 3 | 106 | 62 | 25 | 22 | 33 | 53 |
| 13:00 | 32 | 6 | 0.6 | 0.6 | 3 | 146 | 72 | 29 | 17 | 32 | 51 |
| 14:00 | 40 | 8 | 0.7 | 0.6 | 3 | 190 | 90 | 36 | 27 | 32 | 51 |
| 15:00 | 57 | 11 | 0.9 | 0.7 | 3 | 267 | 119 | 65 | 38 | 32 | 51 |
| 16:00 | 66 | 13 | 0.9 | 0.7 | 3 | 289 | 150 | 106 | 60 | 31 | 50 |
| 17:00 | 63 | 12 | 1 | 0.8 | 3 | 316 | 183 | 165 | 66 | 31 | 50 |
| 18:00 | 66 | 13 | 1.1 | 0.8 | 3 | 299 | 213 | 205 | 65 | 30 | 48 |
| 19:00 | 122 | 24 | 1.4 | 0.9 | 4 | 185 | 225 | 209 | 59 | 29 | 46 |
| 20:00 | 140 | 28 | 1.7 | 1 | 4 | 151 | 230 | 211 | 57 | 30 | 48 |
| 21:00 | 127 | 26 | 1.5 | 1.1 | 5 | 102 | 225 | 209 | 77 | 33 | 53 |
| 22:00 | 52 | 11 | 0.8 | 1.1 | 5 | 90 | 212 | 205 | 53 | 34 | 54 |
| 23:00 | 39 | 8 | 0.6 | 1.1 | 5 | 84 | 190 | 179 | 43 | 34 | 54 |
| 24:00 | 25 | 5 | 0.5 | 1 | 5 | 75 | 163 | 126 | 32 | 34 | 54 |

Cid.Universitária-USP-Ipen - 15/10/2014

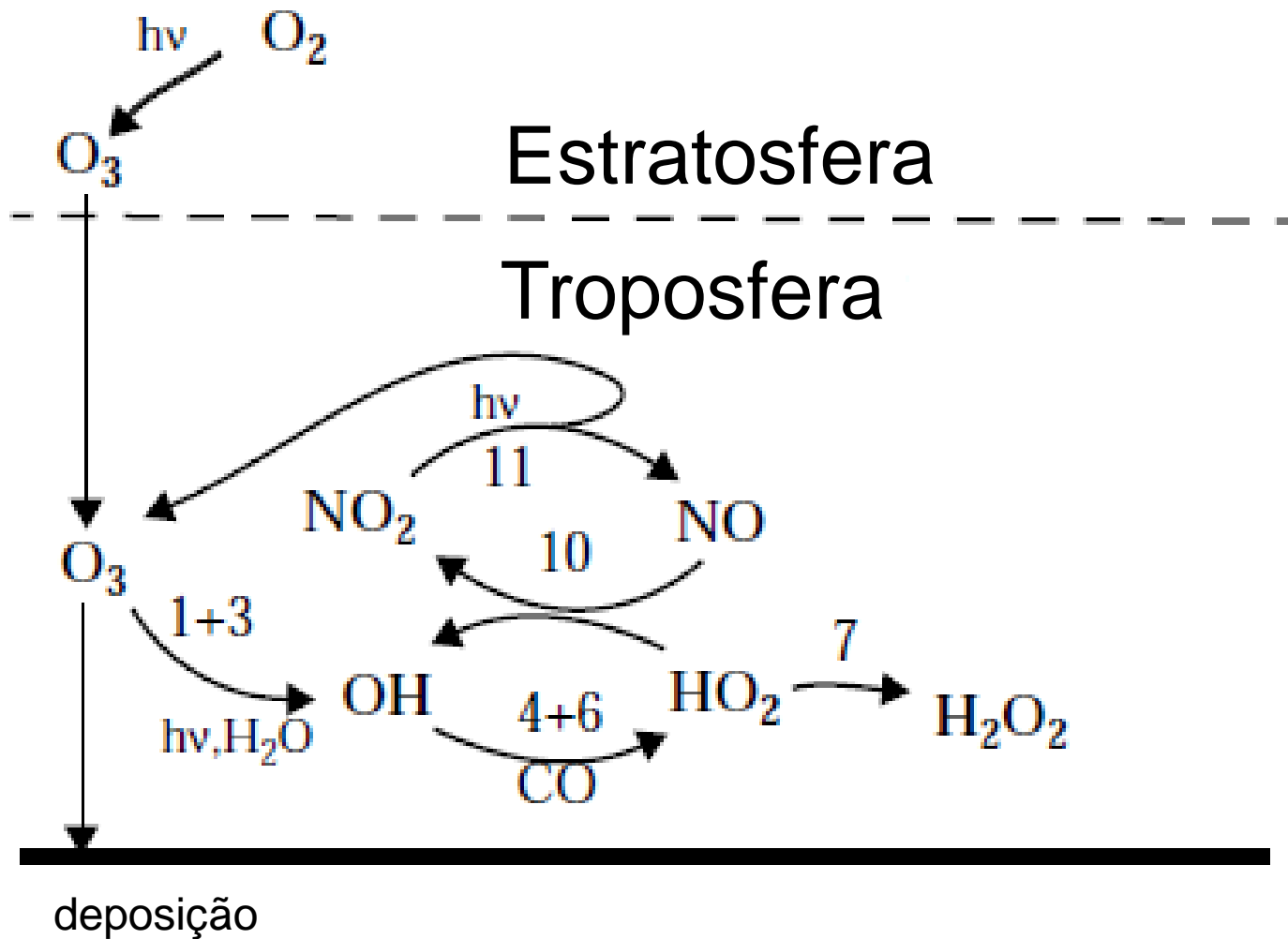
| Hora | NO2 µg/m ³ | | CO ppm | | | O3 µg/m ³ | | | MP2.5 µg/m ³ | | |
|-------|--------------------------|--------------------|---------------|-----------|--------------------|-------------------------|-----------|--------------------|----------------------------|------------|--------------------|
| | Média Horária | Índice / Qualidade | Média horária | Média 8 h | Índice / Qualidade | Média horária | Média 8 h | Índice / Qualidade | Média horária | Média 24 h | Índice / Qualidade |
| 1:00 | 15 | 3 | 0.4 | 1 | 4 | 86 | 134 | 86 | 25 | 34 | 54 |
| 2:00 | 8 | 2 | 0.3 | 0.9 | 4 | 102 | 109 | 52 | 24 | 34 | 54 |
| 3:00 | 10 | 2 | 0.3 | 0.8 | 3 | 96 | 98 | 39 | 21 | 34 | 54 |
| 4:00 | 13 | 3 | 0.4 | 0.6 | 3 | 95 | 91 | 36 | 30 | 35 | 56 |
| 5:00 | 16 | 3 | -- | 0.5 | 2 | 97 | 91 | 36 | 37 | 36 | 57 |
| 6:00 | 17 | 3 | 0.6 | 0.4 | 2 | 87 | 90 | 36 | 34 | 37 | 59 |
| 7:00 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 8:00 | 41 | 8 | 1.2 | 0.5 | 2 | 72 | 91 | 36 | 8 | 38 | 61 |
| 9:00 | 38 | 8 | 1.3 | 0.7 | 3 | 103 | 93 | 37 | 13 | 37 | 59 |
| 10:00 | 35 | 7 | 1.1 | 0.8 | 4 | 123 | 96 | 38 | 24 | 37 | 59 |
| 11:00 | 32 | 6 | 1.1 | 0.9 | 4 | 114 | 99 | 39 | 38 | 38 | 61 |
| 12:00 | 31 | 6 | 1.1 | 1.1 | 5 | 147 | 106 | 48 | 42 | 39 | 62 |
| 13:00 | 28 | 6 | 1 | 1 | 4 | 122 | 110 | 53 | 43 | 40 | 64 |
| 14:00 | 21 | 4 | 1 | 1.1 | 5 | 96 | 111 | 55 | 37 | 40 | 64 |
| 15:00 | 21 | 4 | 1 | 1.1 | 5 | 89 | 108 | 51 | 38 | 40 | 64 |
| 16:00 | 28 | 6 | 1.1 | 1.1 | 5 | 73 | 108 | 51 | 38 | 39 | 62 |
| 17:00 | 35 | 7 | 1.4 | 1.1 | 5 | 59 | 103 | 44 | 34 | 38 | 61 |
| 18:00 | 32 | 6 | 1.4 | 1.1 | 5 | 59 | 95 | 38 | 35 | 37 | 59 |
| 19:00 | 36 | 7 | 1.5 | 1.2 | 5 | 52 | 87 | 35 | 32 | 35 | 56 |
| 20:00 | 23 | 5 | 1.4 | 1.2 | 5 | 69 | 77 | 31 | 35 | 34 | 54 |
| 21:00 | 21 | 4 | 1.3 | 1.3 | 6 | 68 | 71 | 28 | 22 | 32 | 51 |
| 22:00 | 25 | 5 | 1.4 | 1.3 | 6 | 67 | 67 | 27 | 16 | 31 | 48 |
| 23:00 | 22 | 5 | 1.3 | 1.4 | 6 | 74 | 65 | 26 | 21 | 30 | 48 |
| 24 | 18 | 3 | 1.3 | 1.4 | 6 | 75 | 65 | 26 | 19 | 29 | 46 |

Cid.Universitária-USP-Ipen - 02/10/2019

Cid.Universitária-USP-Ipen - 03/10/2019

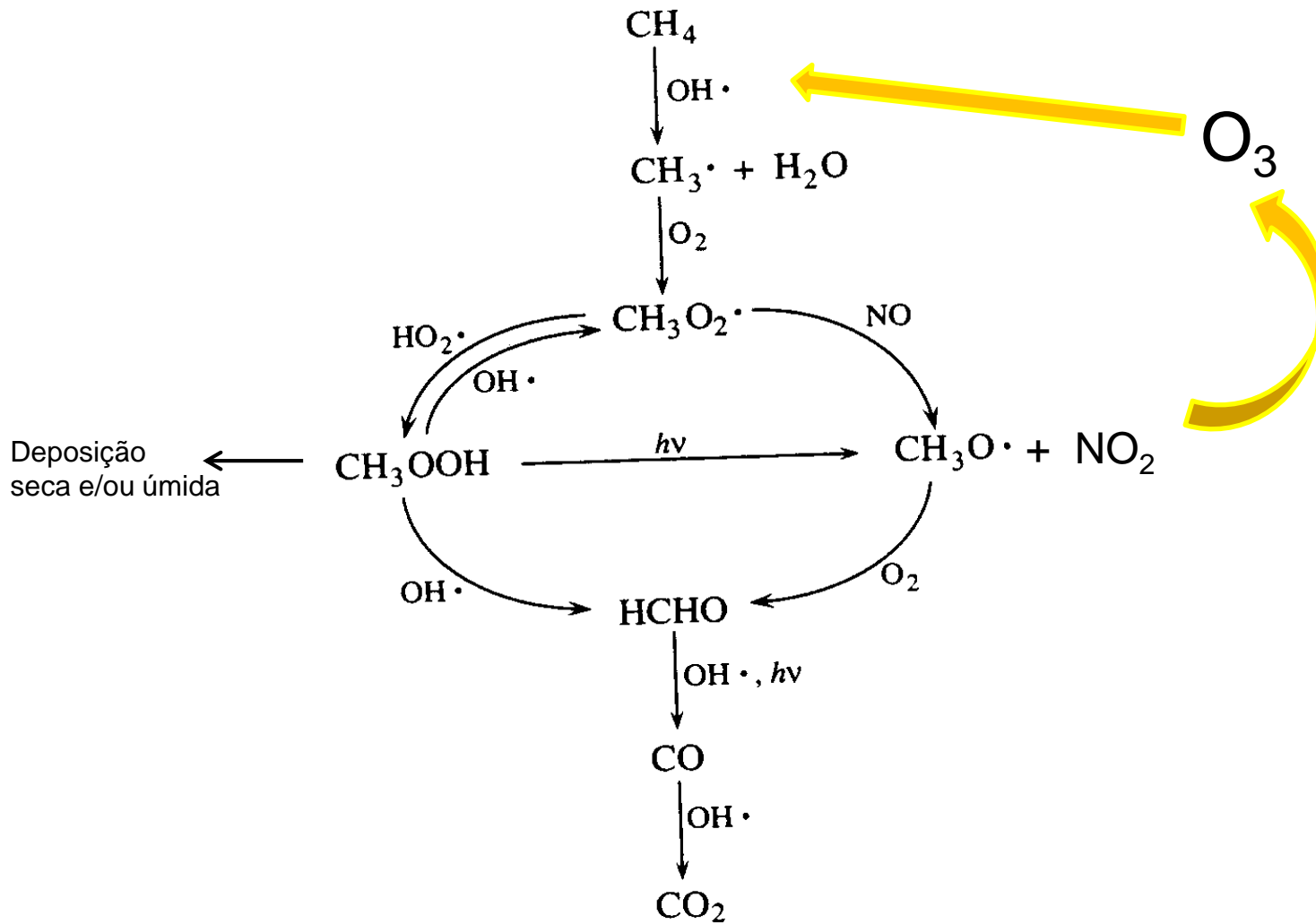
| Hora | O3 µg/m³ | | | MP2.5 µg/m³ | | |
|-------|---------------|-----------|--------------------|----------------|------------|--------------------|
| | Média horária | Média 8 h | Índice / Qualidade | Média horária | Média 24 h | Índice / Qualidade |
| 01:00 | 35 | 37 | 15 | 20 | 18 | 28 |
| 02:00 | 42 | 25 | 10 | 19 | 18 | 28 |
| 03:00 | 40 | 23 | 9 | 18 | 18 | 28 |
| 04:00 | 40 | 25 | 10 | 13 | 18 | 28 |
| 05:00 | 34 | 29 | 12 | 16 | 17 | 27 |
| 06:00 | 25 | 32 | 13 | 19 | 18 | 28 |
| 07:00 | 21 | 32 | 13 | 16 | 18 | 28 |
| 08:00 | 27 | 33 | 13 | 15 | 18 | 28 |
| 09:00 | 39 | 33 | 13 | 20 | 19 | 30 |
| 10:00 | 59 | 36 | 14 | 22 | 19 | 30 |
| 11:00 | 94 | 42 | 17 | 27 | 19 | 30 |
| 12:00 | 138 | 55 | 22 | 22 | 19 | 30 |
| 13:00 | 182 | 73 | 29 | 18 | 20 | 31 |
| 14:00 | 215 | 97 | 39 | 24 | 20 | 31 |
| 15:00 | 169 | 115 | 60 | 27 | 21 | 33 |
| 16:00 | 220 | 139 | 92 | 23 | 21 | 33 |
| 17:00 | 173 | 156 | 114 | 25 | 21 | 33 |
| 18:00 | 135 | 166 | 132 | 23 | 21 | 33 |
| 19:00 | 77 | 164 | 128 | 28 | 21 | 33 |
| 20:00 | 28 | 150 | 106 | 19 | 21 | 33 |
| 21:00 | 3 | 128 | 77 | 32 | 22 | 35 |
| 22:00 | 3 | 101 | 42 | 40 | 22 | 35 |
| 23:00 | 3 | 80 | 32 | 43 | 23 | 36 |
| 24:00 | 4 | 53 | 21 | 48 | 24 | 38 |

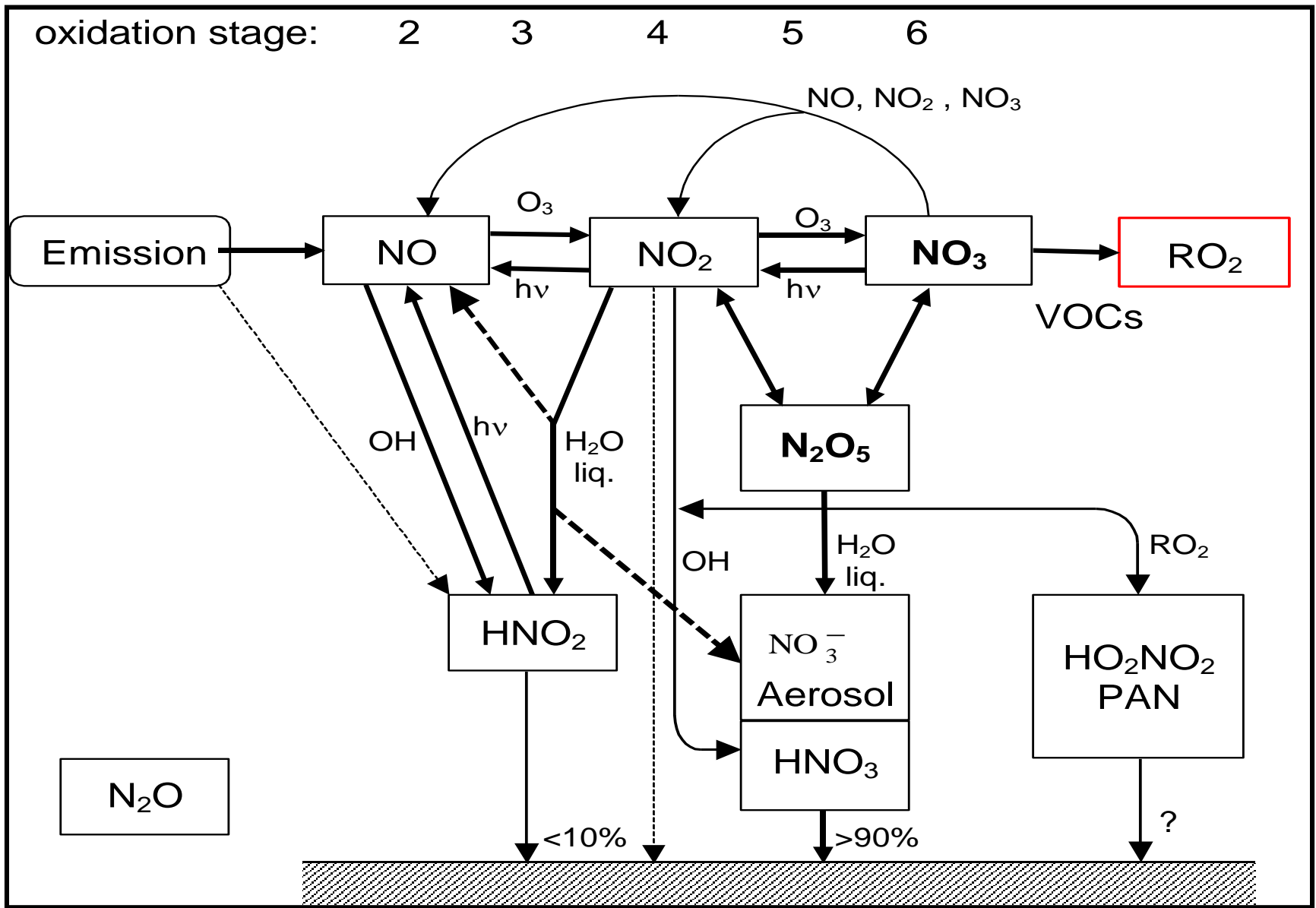
| Hora | O3 µg/m³ | | | MP2.5 µg/m³ | | |
|-------|---------------|-----------|--------------------|----------------|------------|--------------------|
| | Média horária | Média 8 h | Índice / Qualidade | Média horária | Média 24 h | Índice / Qualidade |
| 01:00 | 4 | 32 | 13 | 61 | 26 | 42 |
| 02:00 | 3 | 16 | 6 | 61 | 28 | 45 |
| 03:00 | 2 | 6 | 2 | 52 | 29 | 46 |
| 04:00 | 2 | 3 | 1 | 50 | 31 | 50 |
| 05:00 | 5 | 3 | 1 | 50 | 32 | 51 |
| 06:00 | 40 | 8 | 3 | 38 | 33 | 53 |
| 07:00 | 49 | 14 | 6 | 21 | 33 | 53 |
| 08:00 | 50 | 19 | 8 | 9 | 33 | 53 |
| 09:00 | 67 | 27 | 11 | 6 | 32 | 51 |
| 10:00 | 83 | 37 | 15 | 6 | 31 | 50 |
| 11:00 | 99 | 49 | 20 | 9 | 31 | 50 |
| 12:00 | 109 | 63 | 25 | 7 | 30 | 48 |
| 13:00 | 114 | 76 | 30 | 11 | 30 | 48 |
| 14:00 | 117 | 86 | 34 | 13 | 29 | 46 |
| 15:00 | 114 | 94 | 37 | 17 | 29 | 46 |
| 16:00 | 110 | 102 | 43 | 13 | 29 | 46 |
| 17:00 | 79 | 103 | 44 | 11 | 28 | 45 |
| 18:00 | 66 | 101 | 42 | 14 | 28 | 45 |
| 19:00 | 62 | 96 | 38 | 14 | 27 | 43 |
| 20:00 | 64 | 91 | 36 | 18 | 27 | 43 |
| 21:00 | 71 | 85 | 34 | 11 | 26 | 42 |
| 22:00 | 62 | 78 | 31 | 5 | 25 | 39 |
| 23:00 | 74 | 73 | 29 | 8 | 23 | 36 |
| 24:00 | 77 | 69 | 27 | 9 | 22 | 35 |



Mecanismo para reações químicas dos compostos $O_3 - HO_x - NO_x - CO$ na troposfera

Ciclo de oxidação do metano





Esquema simplificado dos ciclos do NO_x (NO + NO₂) e NO_y

Guy P. Brasseur

(Max Planck Institute for Meteorology and National Center for Atmospheric Research)

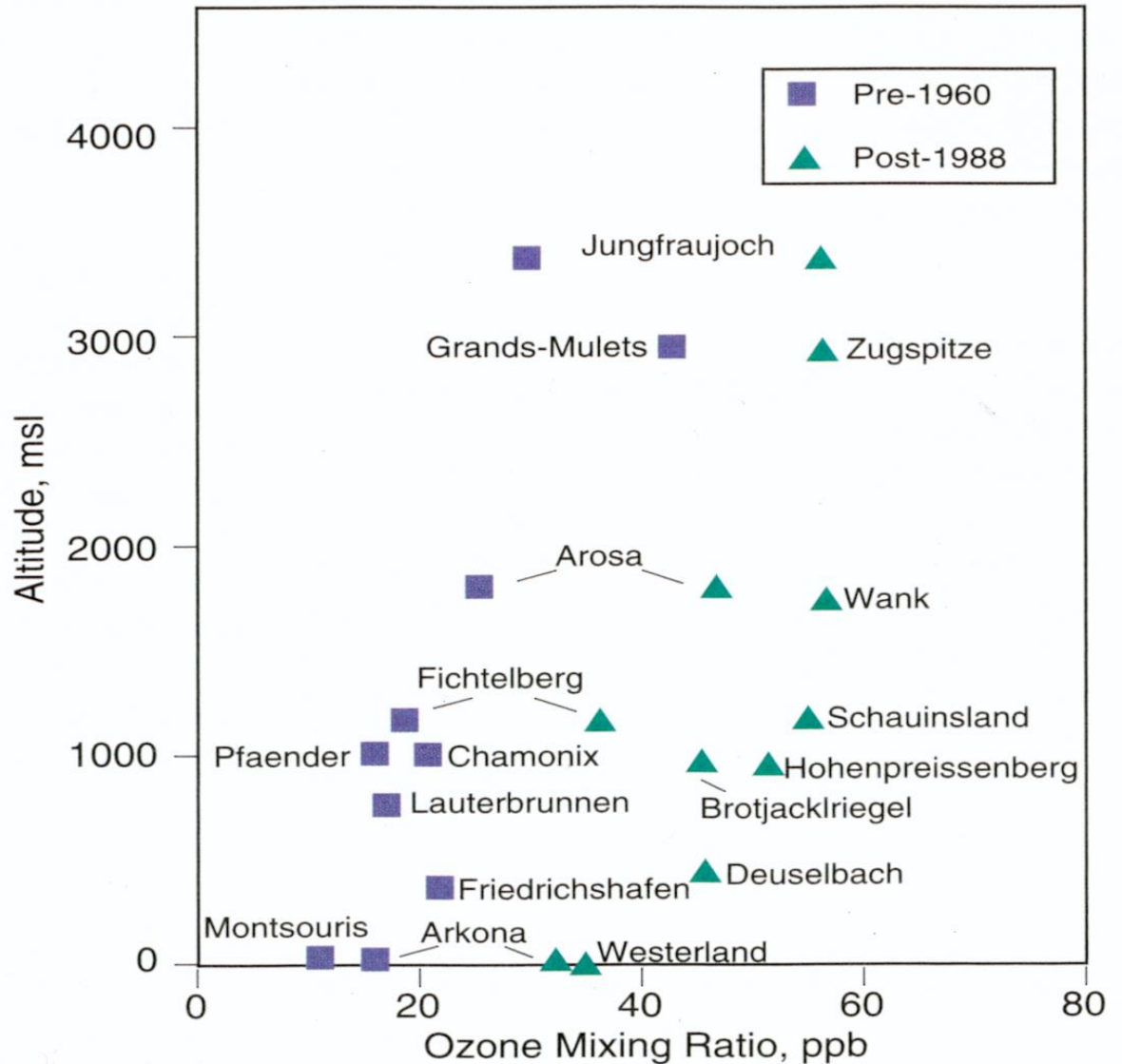
Tempo de vida de gases traço em função da reação com radical hidroxila ($1/k[\text{OH}]$)

| | |
|------------------------------------------------|-----------|
| Metano (CH_4) | 10 anos |
| Metilclorofórmio (CH_3CCl_3) | 5 anos |
| Hidrogênio (H_2) | 2 anos |
| Monóxido de carbono (CO) | 2 meses |
| Propano (C_3H_8) | 2 semanas |
| Dióxido de nitrogênio (NO_2) | 2 dias |
| Dimetil sulfeto (CH_3SCH_3) | 0,5 dia |
| Isopreno (C_5H_8) | 1 hora |

Histórico de medidas de ozônio

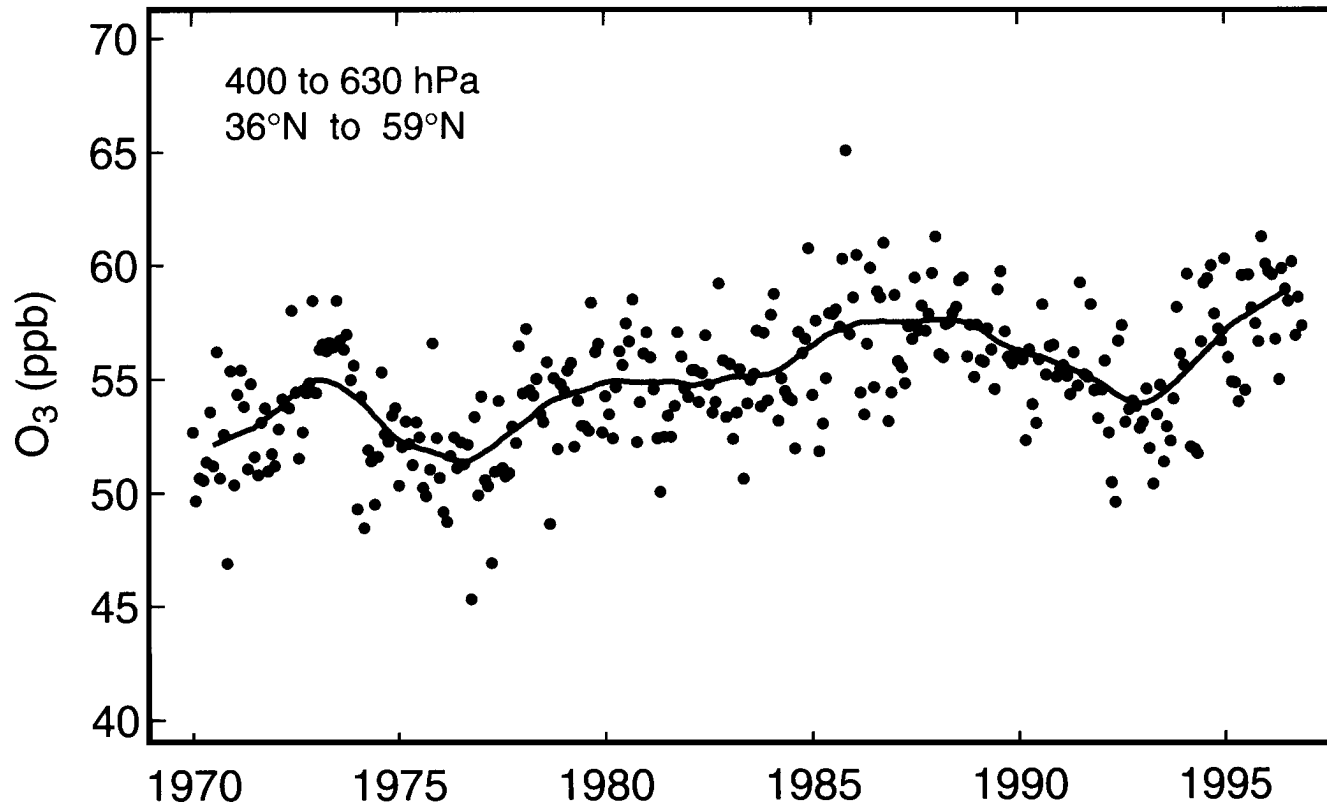
Poucas medidas disponíveis até os anos 1960. Registro mais antigo: Montsouris, 1760. Poucas medidas ópticas a partir do início do século 20.

A figura mostra que o ozônio tem aumentado através da troposfera (baixa).



from Staehelin et al., 1994

Médias-latitudes, variação do ozônio na troposfera livre



Data from 9 ozone sonde stations, following Logan, 1999, Figure from IPCC, 2001

Razão COV/NO_x

Importância para produção de ozônio troposférico

Os **compostos orgânicos voláteis (COVs)** podem ser definidos a partir de suas propriedades físico-químicas, ou seja, compostos que a 20°C apresentam pressão de vapor igual ou maior do 0,01 kPa (European Union, EC Directive 1999/13/EC).

Porém, os COVs também são caracterizados como os compostos orgânicos que contribuem (reatividade) para a formação fotoquímica do ozônio.

Também podem ter impacto negativo à saúde humana, seja diretamente pela toxicidade individual de alguns compostos ou indiretamente a partir da formação de oxidantes atmosféricos e mesmo material particulado orgânico secundário (SOA, *secondary organic aerosol*).

Os COVs podem ser encontrados desde regiões remotas até áreas rurais e ambientes altamente urbanizados.

A principal fonte são as emissões biogênicas (BCOVs), sendo a estimativa da emissão global de isopreno (C_5H_{10}) na ordem de 500 TgC/ano seguido dos terpenos ($C_{10}H_{16}$) com emissões acima de 120 TgC/ano (IPCC, 2013).

Além de isopreno e terpenos as emissões biogênicas incluem alcanos, alcenos, alcoóis, ésteres, carbonilas e ácidos (Kesselmeier e Staudt, 1999).

Dentre todos os COVs, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) são os mais monitorados por estarem presentes em praticamente todo ambiente urbano moderno, muitas vezes em concentrações relativamente altas, assim como por serem classificados como carcinogênicos ou potencialmente carcinogênicos para humanos (Do et al., 2013 e Makar et al., 2003).

Hidrocarbonetos

1 a 4 carbonos \Rightarrow gases

> número de carbonos \Rightarrow líquidos ou sólidos no estado puro

< 8 carbonos \Rightarrow são os mais abundantes

> 12 carbonos \Rightarrow pequenas quantidades na atmosfera

Alcanos (ou parafinas ou alifáticos) $\Rightarrow C_nH_{2n+2}$

Alcenos (olefinas) $\Rightarrow C_nH_{2n}$

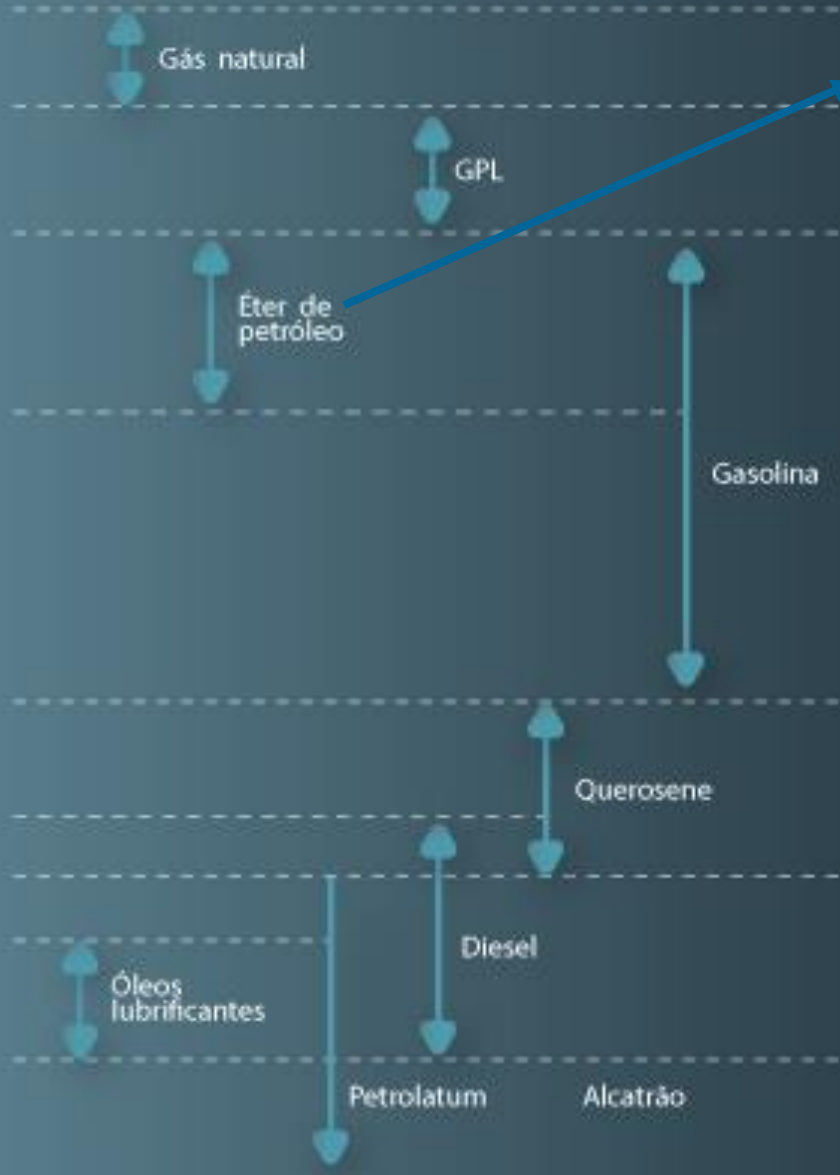
Alcinos $\Rightarrow C_nH_{2n-2}$ (acetileno, $HC \equiv CH$, emitido predominantemente por veículos)

Terpenos $\Rightarrow C_{10}H_{16}$ (emitidos pela vegetação. Ex: isopreno, C_5H_8)

Hidrocarbonetos

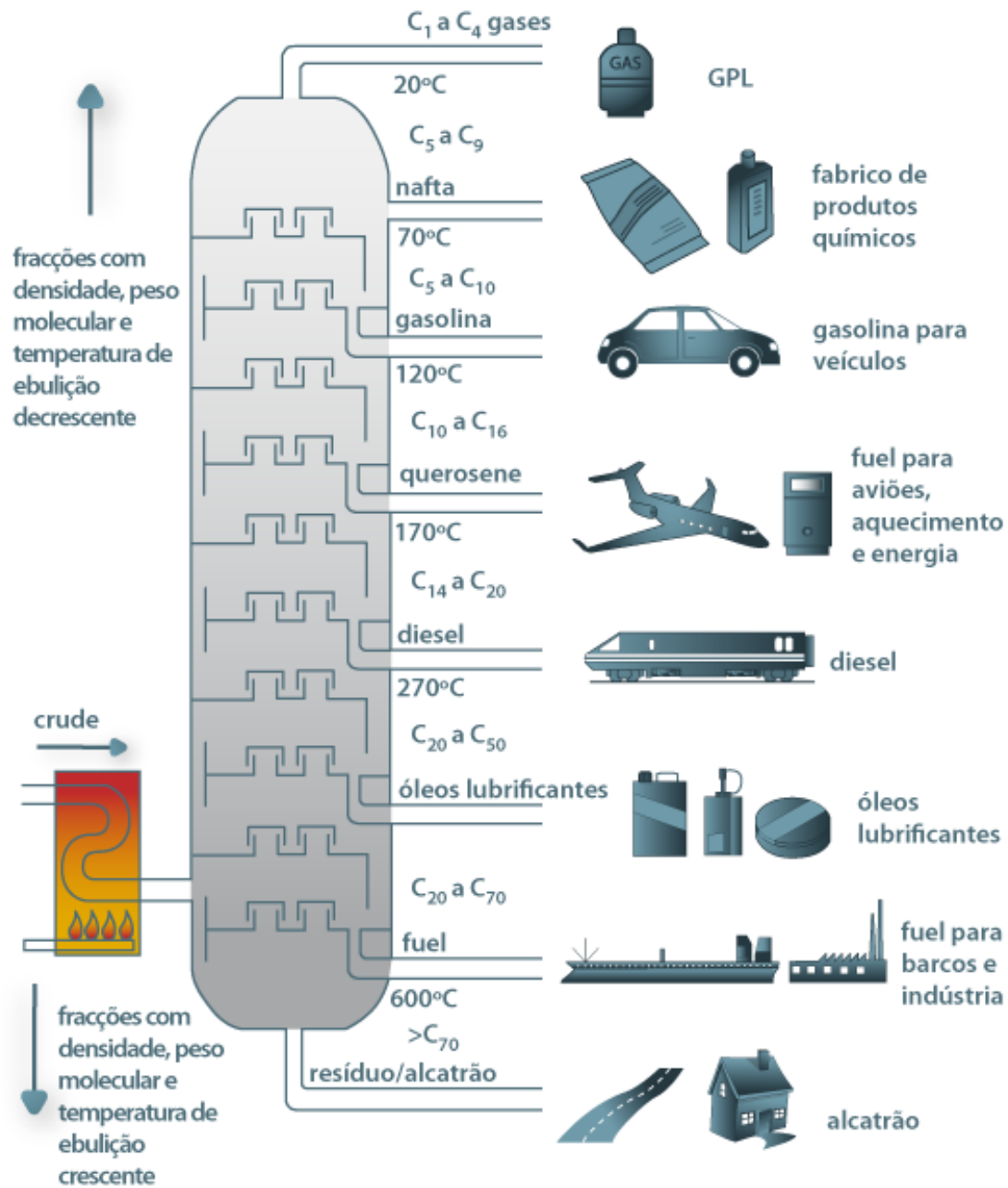
Produtos do Petróleo

| | |
|-------------|------------------------------|
| Metano | CH_4 |
| Etano | C_2H_6 |
| Propano | C_3H_8 |
| Butano | C_4H_{10} |
| Pentano | C_5H_{12} |
| Hexano | C_6H_{14} |
| Heptano | C_7H_{16} |
| Octano | C_8H_{18} |
| Nonano | C_9H_{20} |
| Decano | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ |
| Undecano | $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ |
| Dodecano | $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ |
| Tridecano | $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ |
| Tetradecano | $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ |
| Pentadecano | $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ |
| Hexadecano | $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ |
| Heptadecano | $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ |
| Octadecano | $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ |
| Nonadecano | $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ |
| Ecosano | $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ |



O Éter de Petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos pentano (C_5H_{12}) e hexano (C_6H_{14}), utilizado como solvente em laboratórios, indústrias, tinturarias, em lavagens a seco, como desengraxante e na remoção de adesivos.

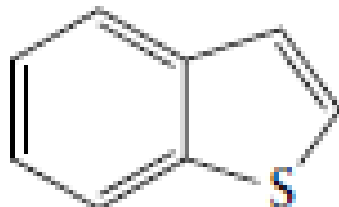
Não é Éter Etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$). A coincidência de nomes é devida à alta volatilidade desses hidrocarbonetos (semelhante a do Éter Etílico).



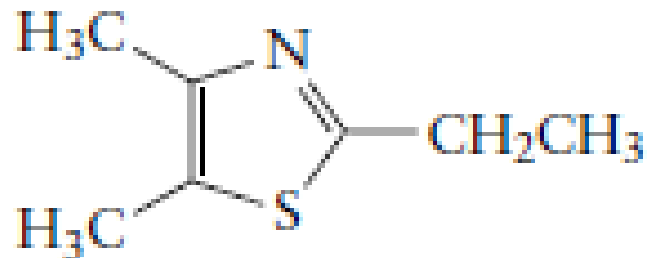
Petróleo contém enxofre (0,1 até 3,7% em peso) em compostos chamados tiofenos. Quando os derivados de petróleo são queimados o enxofre é emitido na forma de dióxido de enxofre (SO₂).



Thiophene



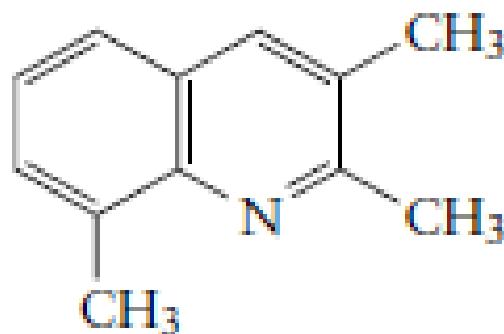
2,3-Benzothiophene



2-Ethyl-4,5-dimethylthiazole

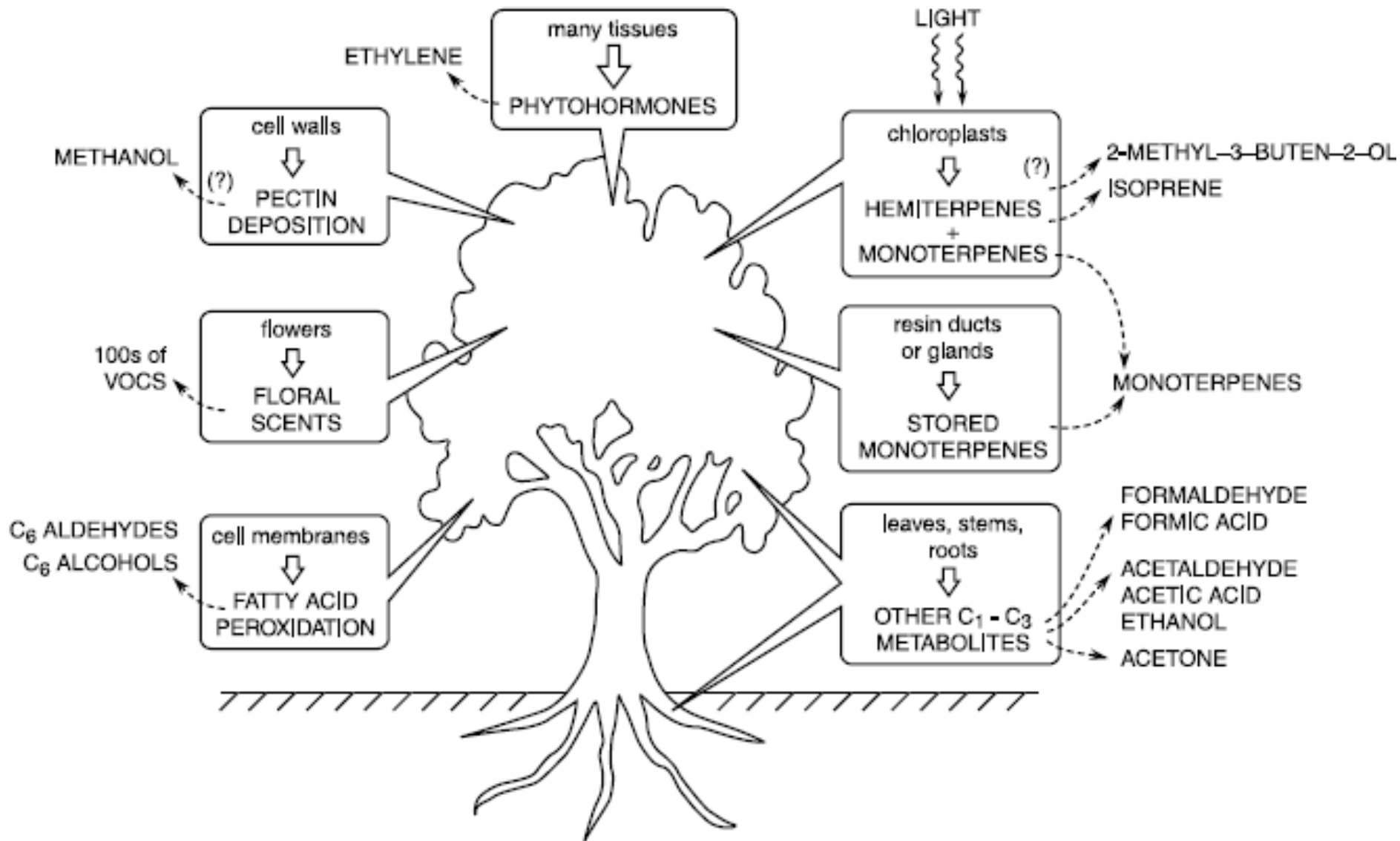


Thiazole



2,3,8-Trimethylquinoline

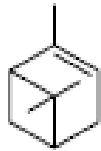
COV – emissões biogênicas



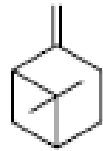


Isoprene

Hemiterpeno C₅H₁₀

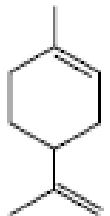


α -Pinene



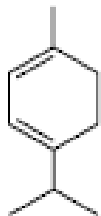
β -Pinene

Estrutura química de alguns hidrocarbonetos originados da emissão biogênica

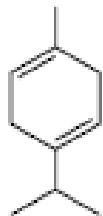


Limonene

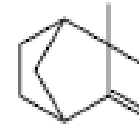
Monoterpenos C₁₀H₁₆



α -Terpinene



γ -Terpinene



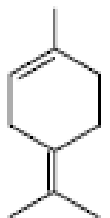
Camphene

TABLE 6.24 Estimated Global Annual Biogenic VOC Emissions (Tg yr⁻¹)^a

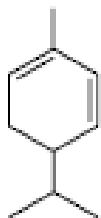
| Source | Isoprene | Monoterpenes | Other VOCs ^b |
|-------------------------------------------|-------------|--------------|-------------------------|
| Canopy foliage | 460 | 115 | 500 |
| Terrestrial ground cover and soils | 40 | 13 | 50 |
| Flowers | 0 | 2 | 2 |
| Ocean and freshwater | 1 | <0.001 | 10 |
| Animals, humans, and insects | 0.003 | <0.001 | 0.003 |
| Anthropogenic (including biomass burning) | 0.01 | 1 | 93 |
| Total | ~500 | ~130 | ~650 |

^a From Guenther (1999) and references therein.

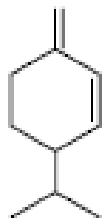
^b Other VOCs include all volatile organic compounds other than methane, isoprene, and monoterpenes.



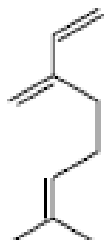
Terpinolene



α -Phellandrene



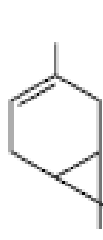
β -Phellandrene



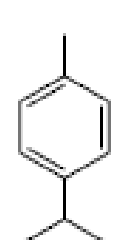
Myrcene



Ocimene



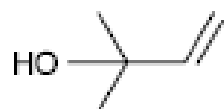
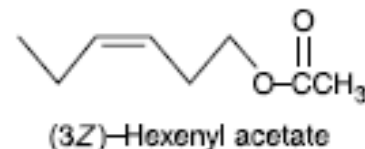
Δ^3 -Carene



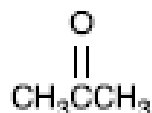
p-Cymene

Cimeno é um alquilbenzeno relacionado aos Monoterpenos C₁₀H₁₄

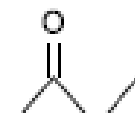
Estrutura química de alguns compostos oxigenados orgânicos originados da emissão biogênica



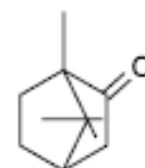
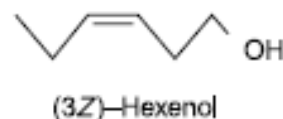
2-Methyl-3-buten-2-ol



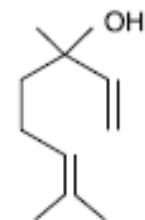
Acetone



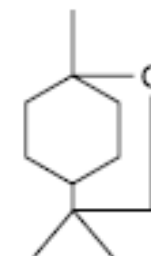
Butanone



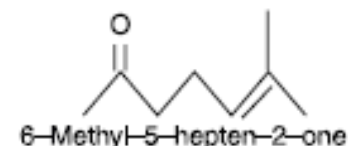
Camphor



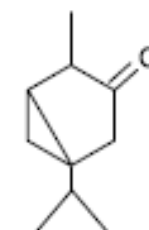
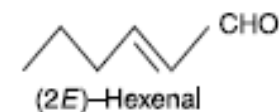
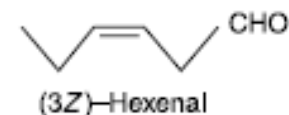
Linalool



1,8-Cineol



6-Methyl-5-hepten-2-one

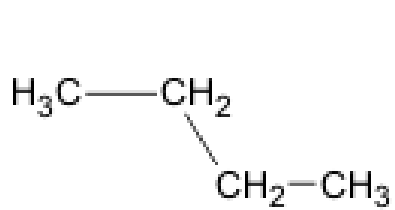


Thujone

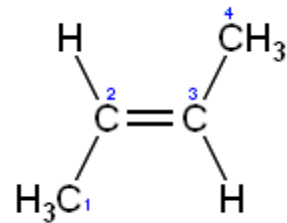
Estimativas de tempo de vida de alguns COVs representativos na troposfera.

| Organic | OH ($1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$) | O ₃ (100 ppb) | NO ₃ (50 ppt) | Cl ($1 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$) |
|------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------|
| <i>n</i> -Butane | 5 days | ≥ 1300 yr | 205 days | 5 days |
| <i>trans</i> -2-Butene | 4.3 h | 36 min | 35 min | ~4 days |
| Acetylene | 14 days | ≥ 400 days | ≥ 188 days | ~22 days ^c |
| Toluene | 2 days | ≥ 400 days | 138 days ^d | 20 days |
| HCHO | 1.2 days | ≥ 463 days | 16 days | 16 days |

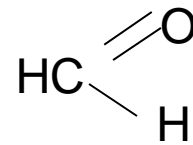
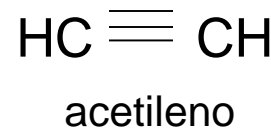
Pg. 181, Finlayson – Pitts & Pitts, 2000



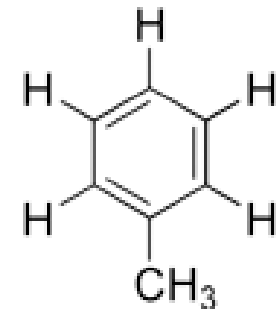
n-butano



trans 2-buteno



formaldeído

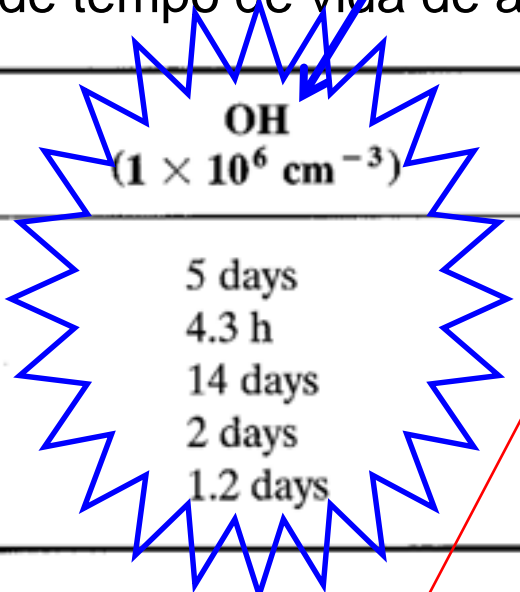


tolueno

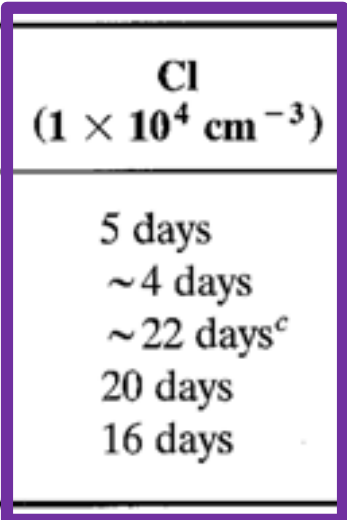
Estimativas de tempo de vida de alguns COVs representativos na troposfera.

| Organic | OH ($1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$) | O ₃ (100 ppb) | NO ₃ (50 ppt) | Cl ($1 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$) |
|------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------|
| <i>n</i> -Butane | 5 days | ≥ 1300 yr | 205 days | 5 days |
| <i>trans</i> -2-Butene | 4.3 h | 36 min | 35 min | ~4 days |
| Acetylene | 14 days | ≥ 400 days | ≥ 188 days | ~22 days ^c |
| Toluene | 2 days | ≥ 400 days | 138 days ^d | 20 days |
| HCHO | 1.2 days | ≥ 463 days | 16 days | 16 days |

Principal oxidante de COVs

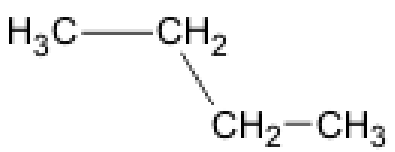


36 min

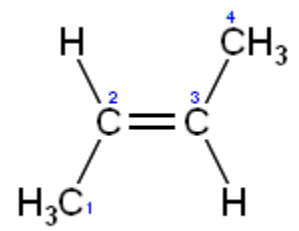


Importante na MBL (marine boundary layer)

Pg. 181, Finlayson – Pitts & Pitts, 2000

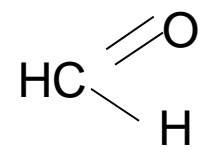
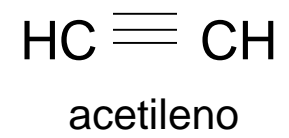


n-butano

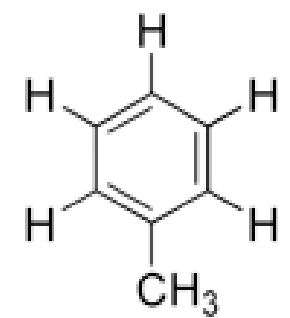


trans 2-buteno

Importante: reações de ozônio com alcenos!!!



formaldeído



tolueno

Tempo de vida de alguns compostos na troposfera livre (nível do mar)

Lifetime in free-tropospheric air at sea level

| ROG Species | Photolysis | [OH] | [HO ₂] | [O] | [NO ₃] | [O ₃] |
|------------------------|------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| | | 5×10^5 molec. cm ⁻³ | 3×10^8 molec. cm ⁻³ | 3×10^3 molec. cm ⁻³ | 5×10^8 molec. cm ⁻³ | 1×10^{12} molec. cm ⁻³ |
| <i>n</i> -Butane | – | 9.2 d | 6700 y | 480 y | 1.6 y | 3250 y |
| <i>trans</i> -2-Butene | – | 8.7 h | 27 y | 168 d | 1.3 h | 1.4 h |
| Acetylene | – | 30 d | – | 67 y | – | 2.7 y |
| Toluene | – | 3.8 d | – | 160 y | 1.8 y | 2.7 y |
| Isoprene | – | 5.7 h | – | 106 d | 1.7 h | 23 d |
| Formaldehyde | 7 h | 2.5 d | 11.7 h | 67 y | 40 d | 16,000 y |
| Acetone | 23 d | 96 d | – | – | – | – |

Comparação entre os tempos de vida de **alcanos** em função de reações com diferentes oxidantes atmosféricos: OH, NO₃, Cl, Br e O₃

| Hydrocarbon | $k, \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | | | | | | | | | |
|------------------------|--------------------------------------------------------|--------|------------------------|------------------|--------------------|--------|----------------------|---------------------------------|--------------------|-------------------|
| | OH | | NO ₃ | | Cl | | Br | | O ₃ | |
| | $k \times 10^{12}$ | τ | $k \times 10^{12}$ | τ | $k \times 10^{10}$ | τ | $k \times 10^{12}$ | τ | $k \times 10^{18}$ | τ |
| <i>Alkanes</i> | | | | | | | | | | |
| Ethane | 0.24 | 48 d | $< 1.0 \times 10^{-5}$ | $> 13 \text{ y}$ | 0.57 | 6.7 mo | 3.1×10^{-7} | $1.0 \times 10^6 \text{ y}^2$ | < 0.01 | $> 3.2 \text{ y}$ |
| Propane | 1.1 | 11 d | 0.00021 | > 0.60 | 1.3 | 90 d | 0 | $6.5 \times 10^3 \text{ y}^2$ | < 0.01 | $> 3.2 \text{ y}$ |
| 2-Methylpropane | 2.1 | 5.6 d | < 0.00007 | $> 18 \text{ y}$ | 1.3 | 90 d | $< 1.0 \times$ | $> 3.2 \times 10^7 \text{ y}^2$ | < 0.01 | $> 3.2 \text{ y}$ |
| <i>n</i> -Butane | 2.3 | 5.2 d | 0.000046 | 2.8 y | 2.3 | 50 d | $< 1.0 \times$ | $> 3.2 \times 10^7 \text{ y}^2$ | < 0.01 | $> 3.2 \text{ y}$ |
| 2-Methylbutane | 4 | 2.9 d | 0.00016 | 0.79 y | 2 | 60 d | NA | NA | NA | NA |
| <i>n</i> -Pentane | 3.8 | 3.0 d | 0.000081 | 1.6 y | 2.5 | 46 d | NA | NA | NA | NA |
| 2,2-Dimethylbutane | 2.7 | 4.3 d | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| 2,3-Dimethylbutane | 6.4 | 1.8d | 0.00041 | 110 d | 2 | 60 d | 0.0064 | 50 y | NA | NA |
| 2-Methylpentane | 5.6 | 2.1 d | 0.000017 | 7.5 y | 2.5 | 47 d | NA | NA | NA | NA |
| 3-Methylpentane | 5.8 | 2.0 d | 0.00002 | 6.3 y | 2.5 | 46d | NA | NA | NA | NA |
| <i>n</i> -Hexane | 5.2 | 2.2 d | 0.00011 | 1.2 y | 3.1 | 38 d | NA | NA | NA | NA |
| 2,2,4-Trimethylpentane | 3.8 | 3.0 d | 0.000075 | 1.7 y | 2.3 | 50 d | 0.0068 | 47 y | NA | NA |

Comparação entre os tempos de vida de **alcenos** em função de reações com diferentes oxidantes atmosféricos: OH, NO₃, Cl, Br e O₃

| Hydrocarbon | $k, \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----------------------------------------------------|--------|--------------------|--------|--------------------|--------|--------------------|--------|--------------------|--------|
| | OH | | NO ₃ | | Cl | | Br | | O ₃ | |
| | $k \times 10^{12}$ | τ | $k \times 10^{12}$ | τ | $k \times 10^{10}$ | τ | $k \times 10^{12}$ | τ | $k \times 10^{18}$ | τ |
| <i>Alkenes</i> | | | | | | | | | | |
| Ethene | 8.5 | 33 h | 0 | 230 d | 0.99 | 3.8 m | 0.18 | 1.8 y | 1.6 | 7.2 d |
| Propene | 26 | 11 h | 0.01 | 4.9 d | 2.3 | 50 d | 5.3 | 22 d | 10 | 1.2 d |
| 2-Methylpropene | 51 | 5.4 h | 0.34 | 3.3 h | 0.42 | 9.0 m | NA | NA | 11 | 1.1 d |
| 1-Butene | 31 | 9.0 h | 0.013 | 3.6 d | 1.4 | 65 d | 3.4 | 34 d | 9.6 | 1.2 d |
| <i>trans</i> -2-Butene | 64 | 4.3 h | 0.39 | 2.8 h | NA | NA | 0.23 | 1.4 y | 190 | 1.5 h |
| <i>cis</i> -2-Butene | 56 | 5.0 h | 0.35 | 3.2 h | NA | NA | 6.3 | 18 d | 125 | 2.3 h |
| 1,3-Butadiene | 67 | 4.1 h | 0.1 | 11 h | 4.2 | 28 d | 57 | 2.0 d | 6.3 | 1.8 d |
| Isoprene | 100 | 2.8 h | 0.68 | 1.6 h | 5.1 | 23 d | 74 | 1.6 d | 13 | 21 h |
| 2-Methyl-2-butene | 87 | 3.2 h | 9.4 | 0.12 h | NA | NA | 19 | 6.1 d | 400 | 0.69 h |
| 1-Pentene | 31 | 9.0 h | 0.7 | 1.6 h | NA | NA | NA | NA | 11 | 1.1 d |
| <i>trans</i> -2-Pentene | 67 | 4.1 h | 1.6 | 0.69 h | NA | NA | NA | NA | 320 | 0.86 h |
| <i>cis</i> -2-Pentene | 65 | 4.3 h | 1.4 | 0.79 h | NA | NA | NA | NA | 210 | 1.3 h |
| 2,4,4-Trimethyl-1-pentene | 65 | 4.3 h | 0.51 | 2.2 h | NA | NA | NA | NA | NA | NA |

Notes: NA = Reaction rate coefficient not available. Rate coefficients were calculated at 298K and 1 atmosphere. y = year. d = day.
 OH = $1 \times 10^6/\text{cm}^3$; NO₃ = $2.5 \times 10^9/\text{cm}^3$; Cl = $1 \times 10^3/\text{cm}^3$; Br = $1 \times 10^3/\text{cm}^3$; O₃ = $1 \times 10^{12}/\text{cm}^3$. Value for BR calculated based on equilibrium with BrO = 1 ppt.

¹ Rate Coefficients were Obtained from the NIST Online Kinetics Database for Reactions of Alkanes and for all Cl and Br Reactions.

All Other Rate Coefficients were Obtained from the Evaluation of Calvert et al. (2000).

² Lifetimes should be regarded as lower limits.

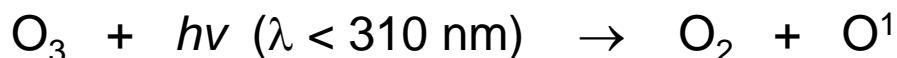
Sources: NIST online kinetics database (<http://kinetics.nist.gov/index.php>).

EPA, 2005

Reações de hidrocarbonetos na atmosfera

Emissões de hidrocarbonetos incluem fontes naturais (vegetação), e antropogênicas (queima de combustíveis fósseis, processos industriais).

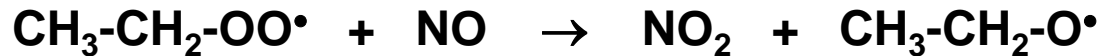
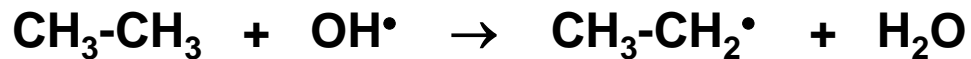
Material orgânico na atmosfera é decomposto principalmente via radical hidroxila, que em atmosfera não poluída é formado através da reação de decomposição do ozônio pela radiação UV, formando oxigênio atômico e oxigênio singlete, que é extremamente reativo:



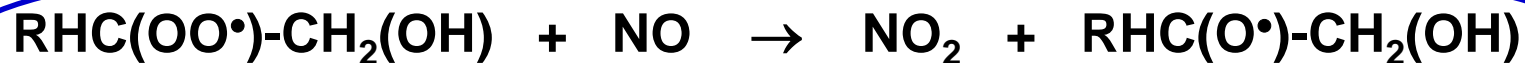
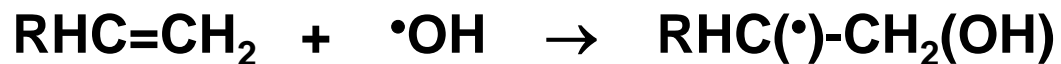
A alta reatividade do radical hidroxila justifica sua baixa concentração na atmosfera.

Áreas urbanas com muita vegetação apresentam altos níveis de aldeídos atmosféricos.

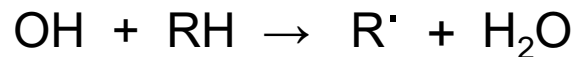
Hidrocarbonetos alifáticos reagem com radical hidroxila com perda de hidrogênio:



Hidrocarbonetos olefínicos (duplas ou triplas ligações) têm reações de adição com radical hidroxila:



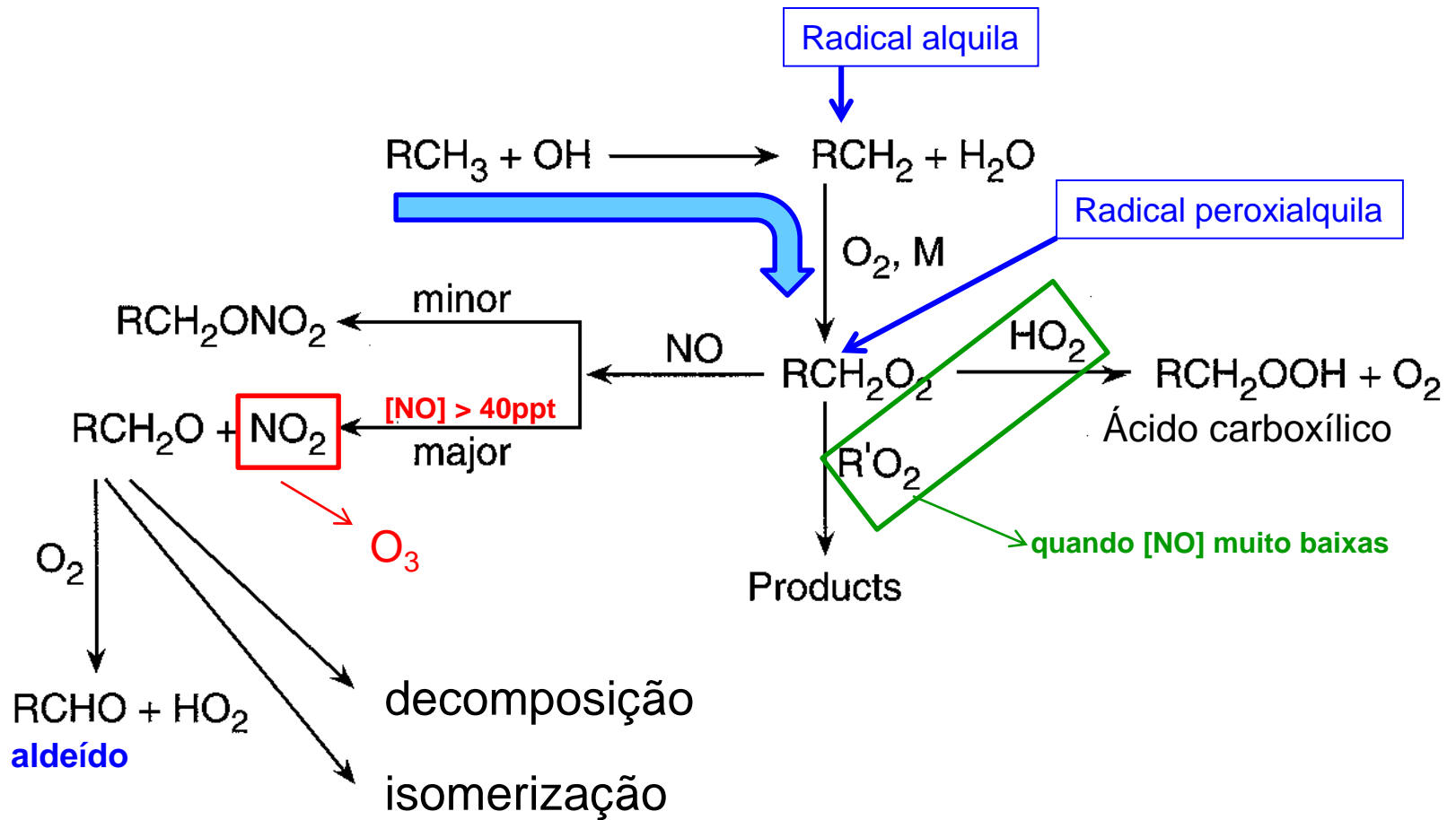
Constantes de velocidade (k) para reações de alcanos com radical OH



cadeia carbônica ↑ valor de k ↑

ramificação da cadeia ↑ valor de k ↑

| Alkane | k ($10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) at 298 K |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Methane | 0.00618 |
| Ethane | 0.254 |
| Propane | 1.12 |
| <i>n</i> -Butane | 2.44 |
| 2-Methylpropane | 2.19 |
| <i>n</i> -Pentane | 4.0 |
| 2-Methylbutane | 3.7 |
| 2,2-Dimethylpropane | 0.85 |
| <i>n</i> -Hexane | 5.45 |
| 2-Methylpentane | 5.3 |
| 3-Methylpentane | 5.4 |
| 2,3-Dimethylbutane | 5.8 |
| <i>n</i> -Heptane | 7.0 |
| 2,2-Dimethylpentane | 3.4 |
| 2,2,3-Trimethylbutane | 4.2 |
| <i>n</i> -Octane | 8.7 |
| 2,2,4-Trimethylpentane | 3.6 |
| 2,2,3,3-Tetramethylbutane | 1.05 |
| <i>n</i> -Nonane | 10.0 |
| <i>n</i> -Decane | 11.2 |
| <i>n</i> -Undecane | 12.9 |
| <i>n</i> -Dodecane | 13.9 |
| <i>n</i> -Tridecane | 16 |
| <i>n</i> -Tetradecane | 18 |
| <i>n</i> -Pentadecane | 21 |
| <i>n</i> -Hexadecane | 23 |
| Cyclopropane | 0.084 |
| Cyclobutane | 1.5 |
| Cyclopentane | 5.02 (4.8) ^F |
| Cyclohexane | 7.21 (7.2) ^F |
| Cycloheptane | 13 |



Resumo da oxidação dos alcanos pelo radical OH no ar.

Resumo das reações de oxidação dos **alcanos** em presença de NOx, produzindo ozônio



Escalas de reatividade – conceito baseado na classificação dos COVs em termos do potencial para produção de ozônio.

Pode ser baseado em diferentes parâmetros: velocidades de reação, rendimento dos produtos e efeitos observados a partir da mistura VOC/NOx em presença de radiação.

Reações do radical OH

⇒ fato: responsável por processos que “consomem” a maioria dos hidrocarbonetos, produzindo mais radicais livres (HO_2 , RO_2) que oxidam NO para NO_2 , causando mais formação de O_3 .

Escalas de reatividade dos hidrocarbonetos com OH

| Class | k_{OH}^a (298 K) | $\tau_{1/2}^{OH}^b$ | Typical hydrocarbons |
|-------|--------------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| I | $\leq 8 \times 10^{-14}$ | ≥ 100 days | CH ₄ |
| II | $(8-80) \times 10^{-14}$ | 10-100 days | Acetylene, ethane, benzene |
| III | $(8-80) \times 10^{-13}$ | 1-10 days | Ethene, propane, toluene |
| IV | $(8-80) \times 10^{-12}$ | 2-24 h | Propene, <i>o</i> -, <i>m</i> -, and <i>p</i> -xylene, 1,2,4- and 1,2,5-trimethylbenzene |
| V | $\geq 8 \times 10^{-11}$ | <2 h | 2-Methyl-2-butene, <i>d</i> -limonene |

Source: Adapted from Darnall *et al.* (1976).

^a Units of cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; note that k (OH + CH₄) has been revised downward (Chapter 6).

^b Half-lives in atmosphere with respect to reaction with OH assuming [OH] = 1.5 × 10⁶ radicals cm⁻³.

TABLE 16.8 Typical Calculated Incremental Reactivities and Maximum Ozone as a Function of the VOC/NO₂ Ratio^a

| VOC/NO ₂ ratio | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 16 | 20 | 40 |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Base case max O ₃ (ppb) ^b | 72 | 160 | 214 | 215 | 209 | 194 | 180 | 139 |
| Molecule (k ^{cm}) ^c | Incremental reactivity (Molecules of O ₃ /C atoms of VOC added) | | | | | | | |
| CO (2.4 × 10 ⁻¹²) ^c | 0.011 | 0.025 | 0.022 | 0.018 | 0.016 | 0.012 | 0.010 | 0.005 |
| Ethane (2.5 × 10 ⁻¹²) | 0.024 | 0.054 | 0.041 | 0.031 | 0.026 | 0.018 | 0.015 | 0.007 |
| <i>n</i> -Butane (2.4 × 10 ⁻¹²) | 0.10 | 0.22 | 0.16 | 0.12 | 0.098 | 0.069 | 0.052 | 0.019 |
| Ethene (8.5 × 10 ⁻¹²) | 0.85 | 1.65 | 0.90 | 0.64 | 0.50 | 0.33 | 0.30 | 0.14 |
| Propene (2.6 × 10 ⁻¹¹) | 1.28 | 2.04 | 1.03 | 0.61 | 0.51 | 0.39 | 0.25 | 0.14 |
| <i>trans</i> -2-Butene (6.4 × 10 ⁻¹¹) | 1.42 | 2.02 | 0.97 | 0.62 | 0.48 | 0.31 | 0.23 | 0.054 |
| Benzene (1.2 × 10 ⁻¹²) | 0.038 | 0.082 | 0.033 | 0.011 | 0.003 | -0.002 | -0.004 | -0.002 |
| Toluene (6.0 × 10 ⁻¹²) | 0.26 | 0.52 | 0.16 | 0.04 | -0.021 | -0.036 | -0.058 | -0.051 |
| Formaldehyde (9.2 × 10 ⁻¹²) | 2.42 | 3.28 | 1.20 | 0.77 | 0.48 | 0.32 | 0.24 | 0.051 |
| Acetaldehyde (1.6 × 10 ⁻¹¹) | 1.34 | 1.83 | 0.83 | 0.55 | 0.42 | 0.29 | 0.24 | 0.098 |
| Benzaldehyde (1.3 × 10 ⁻¹¹) | -0.11 | -0.15 | -0.27 | -0.34 | -0.37 | -0.41 | -0.41 | -0.40 |
| Methanol (9.3 × 10 ⁻¹²) | 0.12 | 0.27 | 0.17 | 0.12 | 0.091 | 0.066 | 0.055 | 0.029 |
| Ethanol (3.2 × 10 ⁻¹²) | 0.18 | 0.37 | 0.22 | 0.14 | 0.10 | 0.065 | 0.038 | 0.006 |

^a From Carter and Atkinson (1989) calculated using the EKMA model with low dilution and an eight-component surrogate mixture of organics chosen to be representative of emissions into California's South Coast air basin. Note that the absolute values used may have changed for some components since the original publication due to further refinement of the model.

^b Peak ozone predicted from photolysis of initial base case mixture with the specified VOC/NO₂ ratio.

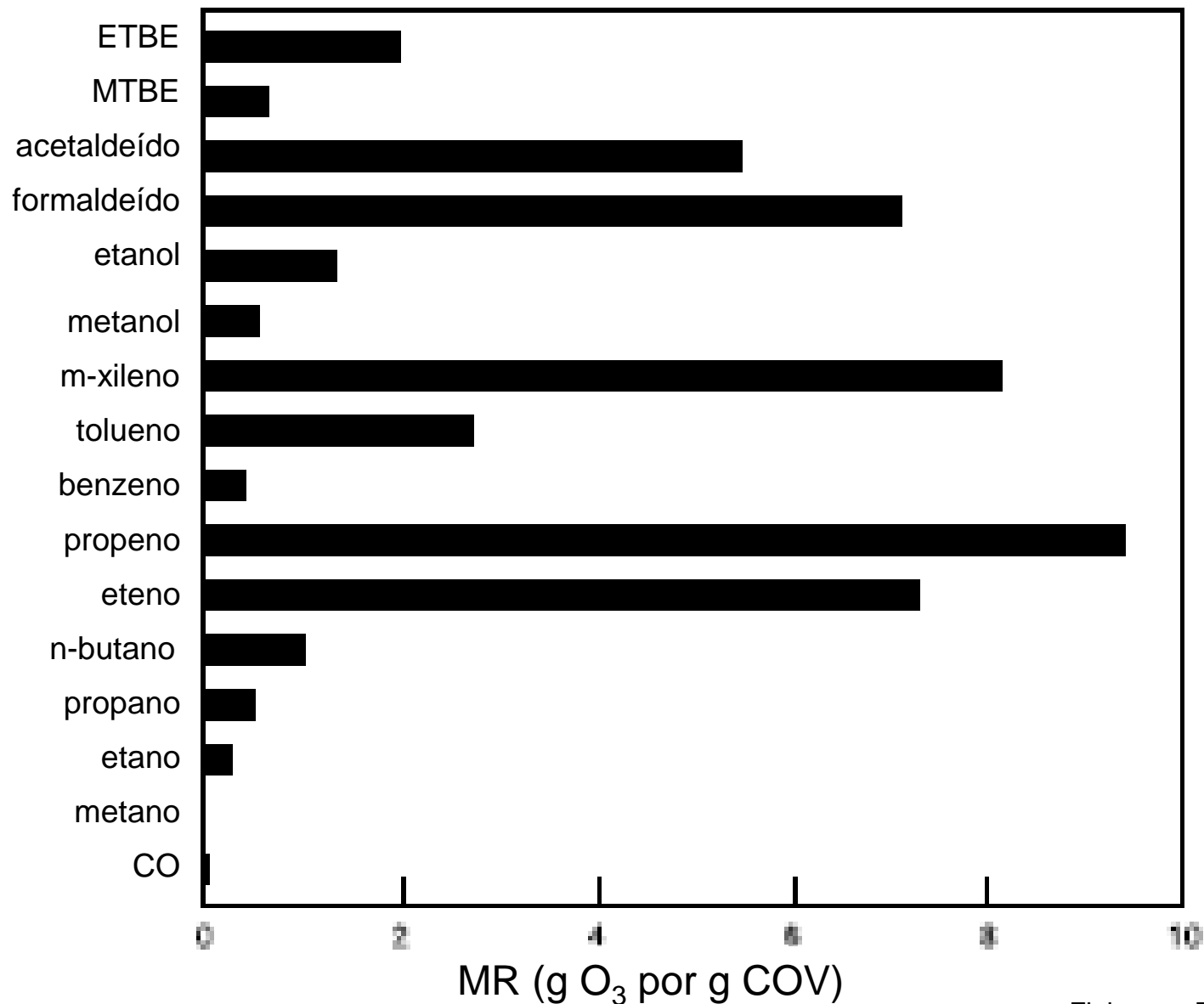
^c Rate constants for reaction with OH at 298 K in units of cm² molecule⁻¹ s⁻¹ taken from Atkinson (1989, 1994) and Atkinson *et al.* (1997a, 1997b).

TABLE 16.9 Maximum Incremental Reactivities (MIR)
for Some VOCs

| VOC | MIR ^a (grams of O ₃ formed per gram of VOC added) |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Carbon monoxide | 0.054 |
| Methane | 0.015 |
| Ethane | 0.25 |
| Propane | 0.48 |
| n-Butane | 1.02 |
| Ethene | 7.4 |
| Propene | 9.4 |
| 1-Butene | 8.9 |
| 2-Methylpropene (isobutene) | 5.3 |
| 1,3-Butadiene | 10.9 |
| 2-Methyl-1,3-butadiene (isoprene) | 9.1 |
| α-Pinene | 3.3 |
| β-Pinene | 4.4 |
| Ethyne (acetylene) | 0.50 |
| Benzene | 0.42 |
| Toluene | 2.7 |
| m-Xylene | 8.2 |
| 1,3,5-Trimethylbenzene | 10.1 |
| Methanol | 0.56 |
| Ethanol | 1.34 |
| Formaldehyde | 7.2 |
| Acetaldehyde | 5.5 |
| Benzaldehyde | -0.57 |
| Methyl <i>tert</i> -butyl ether | 0.62 |
| Ethyl <i>tert</i> -butyl ether | 2.0 |
| Acetone | 0.56 |
| C ₄ ketones | 1.18 |
| Methyl nitrite | 9.5 |

^a From Carter (1994).

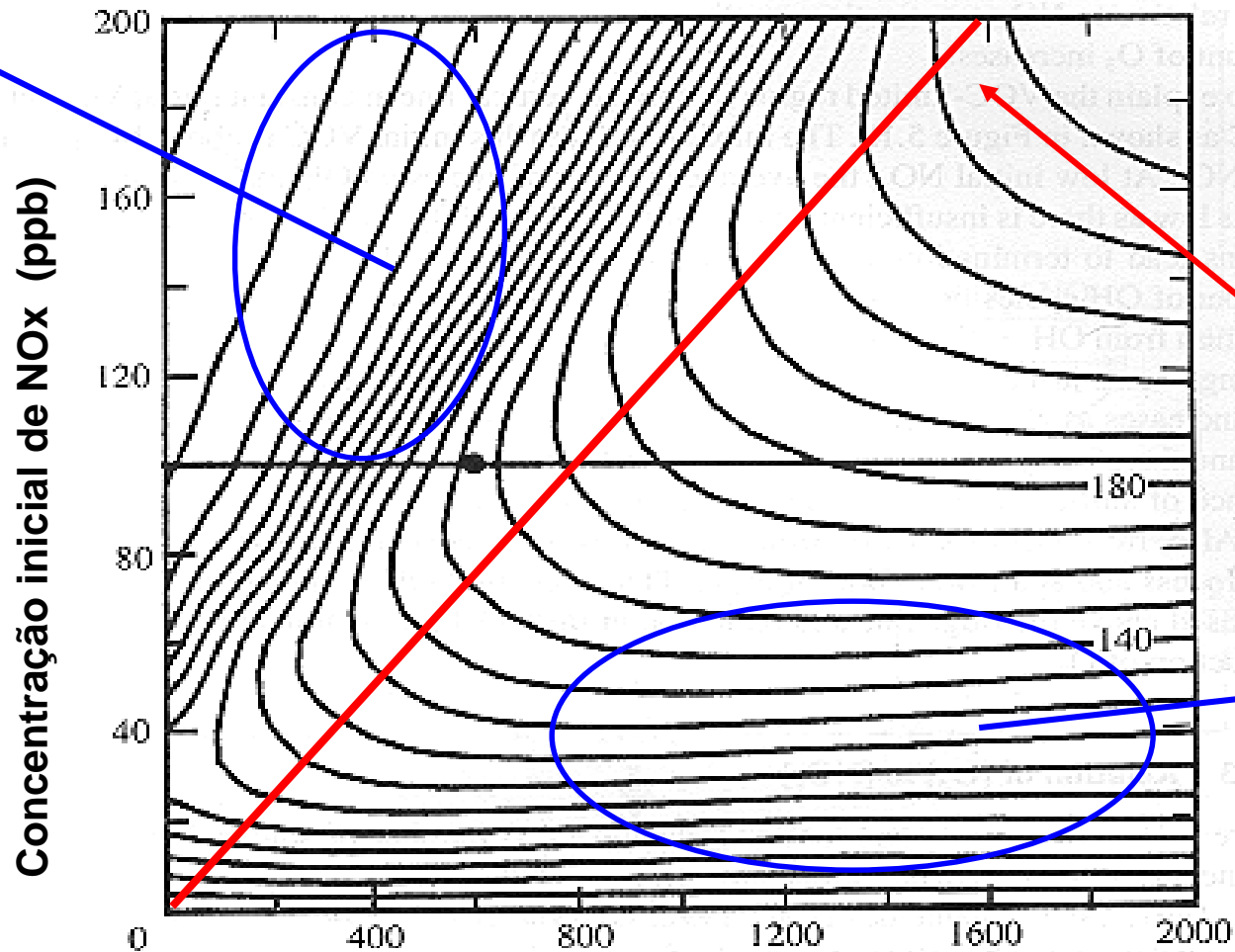
Incremento máximo de reatividade (MR) de alguns COVs (massa de O₃ produzido por massa de COV)



Isopletas de concentração de ozônio (ppb) baseadas em simulações químicas.

NO_x = (NO + NO₂) e COVs = compostos orgânicos voláteis (pg. 237, Seinfeld & Pandis, 2006)

Região
NO_x
saturada



razão
COV:NO_x ~ 8:1

Região
sensível
ao NO_x

Concentração inicial de COVs (ppbC)

TABLE 6.3 Generalized VOC/NO_x Mechanism

| Reaction | Rate Constant (298 K) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1. $\text{RH} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{RO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | $26.3 \times 10^{-12}{}^a$ |
| 2. $\text{RO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_2 + \text{R}'\text{CHO} + \text{HO}_2$ | $7.7 \times 10^{-12}{}^b$ |
| 3. $\text{HO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$ | 8.1×10^{-12} |
| 4. $\text{OH} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HNO}_3$ | 1.1×10^{-11} (at 1 atm) |
| 5. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ | 2.9×10^{-12} |
| 6. $\text{RO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{ROOH} + \text{O}_2$ | $5.2 \times 10^{-12}{}^c$ |
| 7. $\text{NO}_2 + h\nu \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO} + \text{O}_3$ | Depends on light intensity ^d |
| 8. $\text{O}_3 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ | 1.9×10^{-14} |

^aRate coefficient for propene (Table B.4). Other reactions consider R equal to CH₃. Propene is selected because it is a relatively important constituent of the urban atmosphere. Even though OH-propene reaction proceeds by OH addition to the double bond of propene (Section 6.10.2), the net result after O₂ attack on the initial radical formed is a peroxy radical.

^bRate coefficient for CH₃O₂ + NO.

^cRate coefficient for CH₃O₂ + HO₂.

^dTypical photolysis rate coefficient for NO₂ is $j_{\text{NO}_2} = 0.015 \text{ s}^{-1}$.

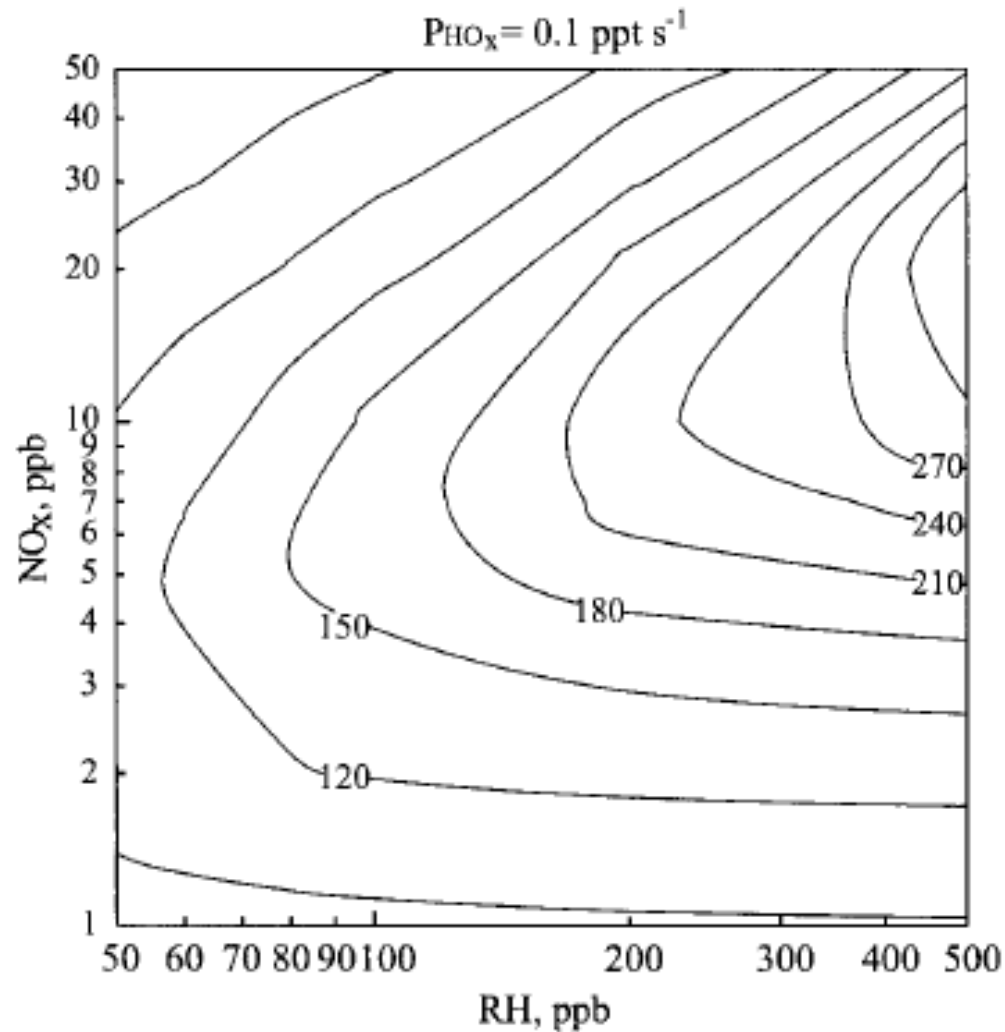
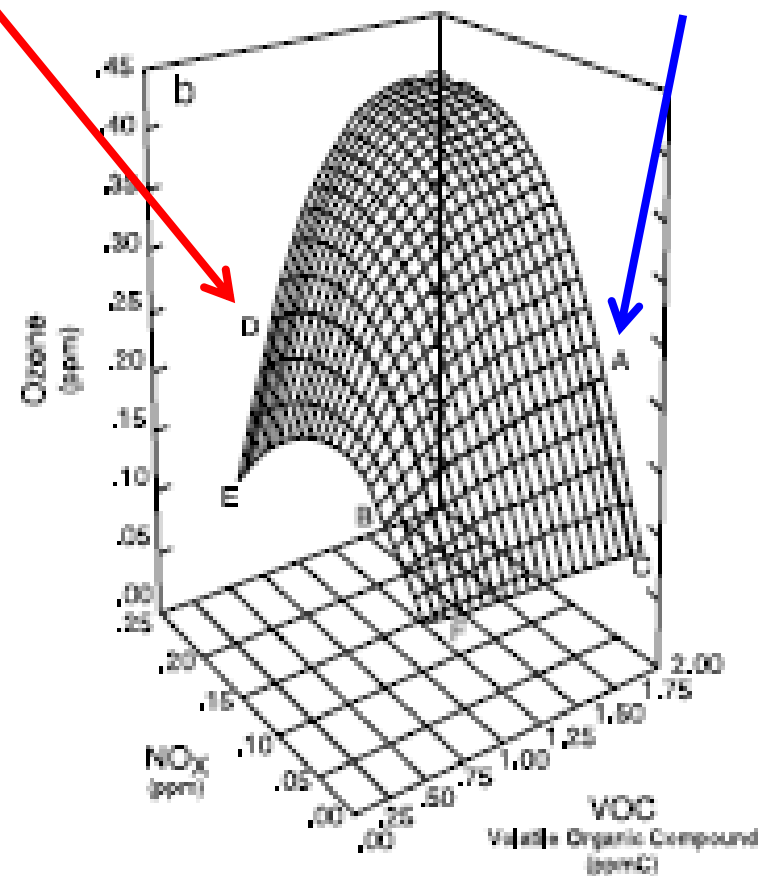
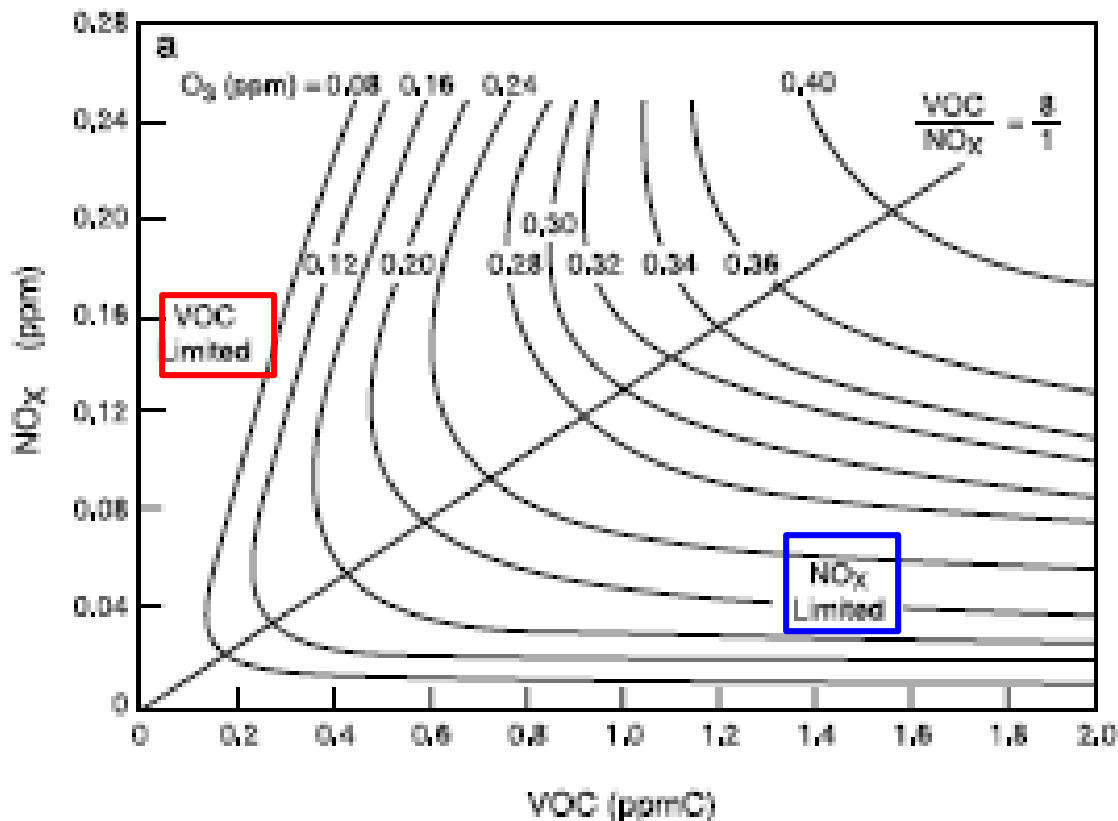


FIGURE 6.12 Isopleths of maximum O_3 mixing ratio achieved over a 10-h period by integrating the rate equations arising from the mechanism in Table 6.3.

COV-limitada, região urbana altamente poluída

NOx-limitada, região suburbana ou rural

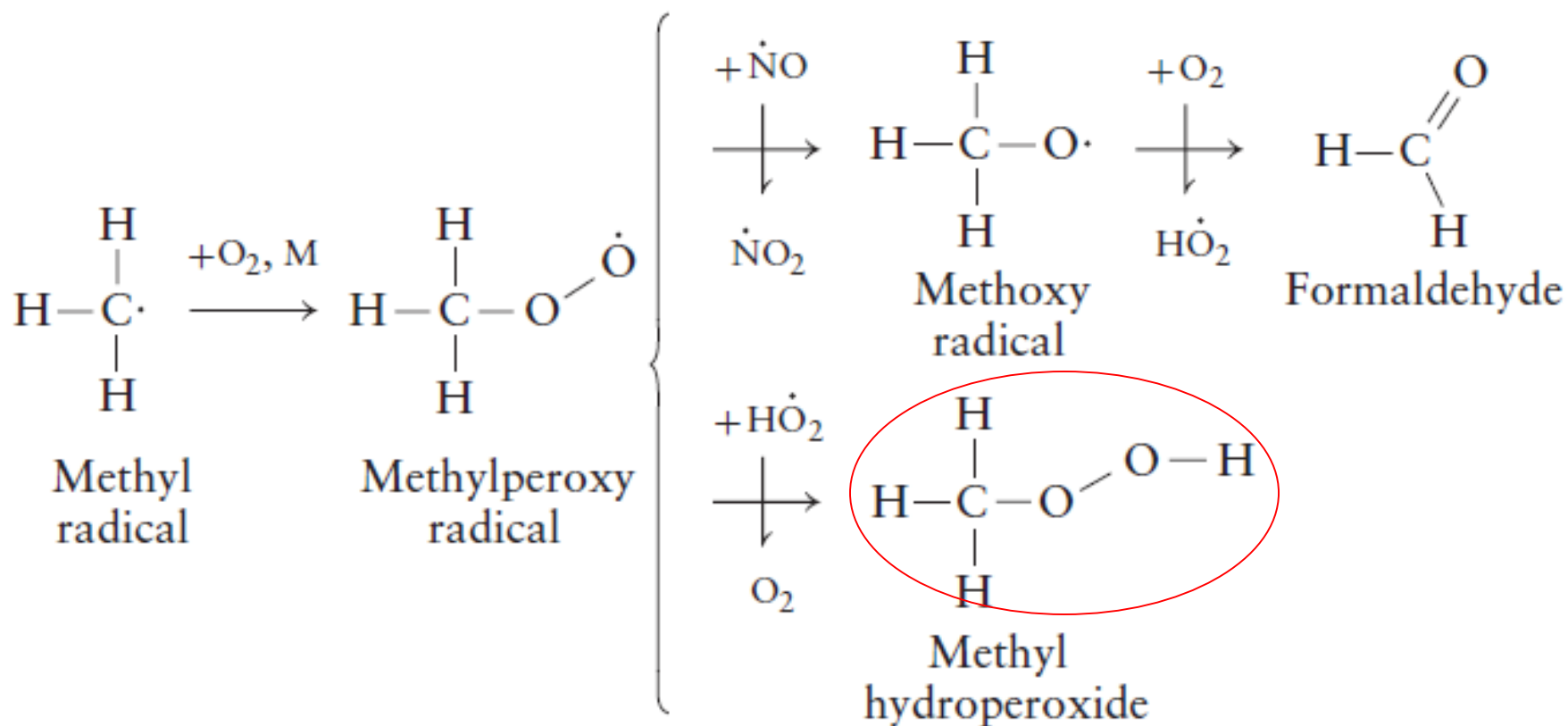


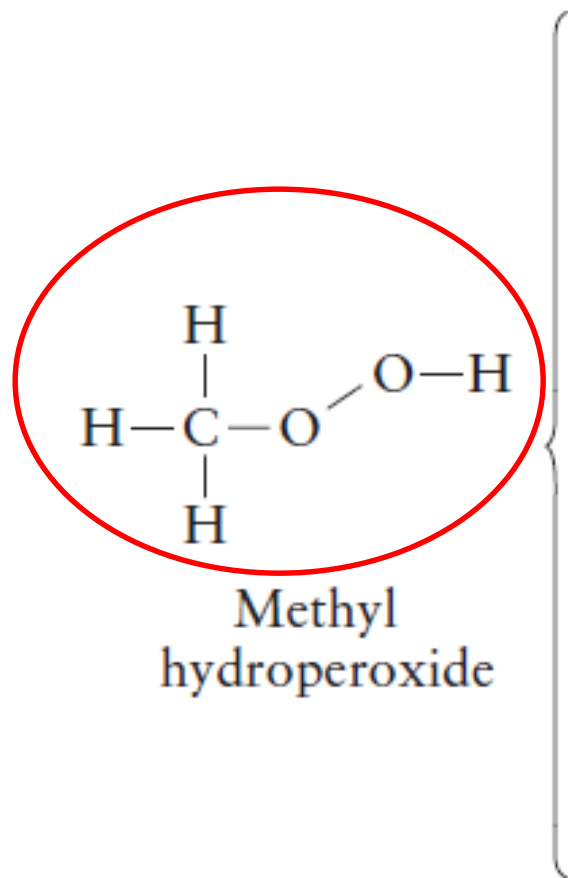
Isopletas típicas de picos de ozônio geradas a partir de misturas iniciais de COV e NOx no ar:

- Representação bi-dimensional gerada a partir do modelo EKMA
- Representação tri-dimensional. A região **COV-limitante (D)** é encontrada em algumas regiões urbanas altamente poluídas, enquanto que a condição **NOx-limitante (A)** é típica de regiões suburbanas e áreas rurais.

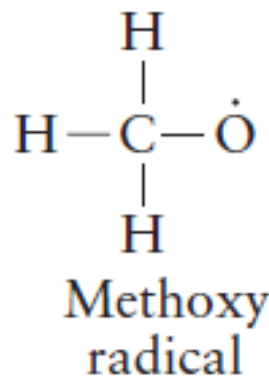
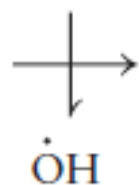
Alguns mecanismos de reação de oxidação de COVs

Oxidação do metano

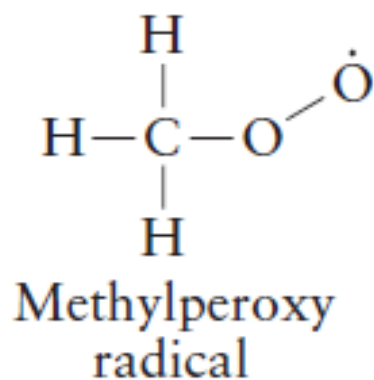
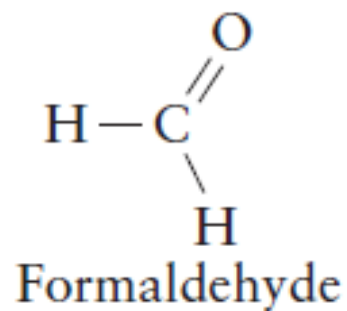
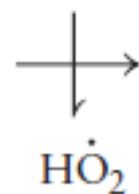




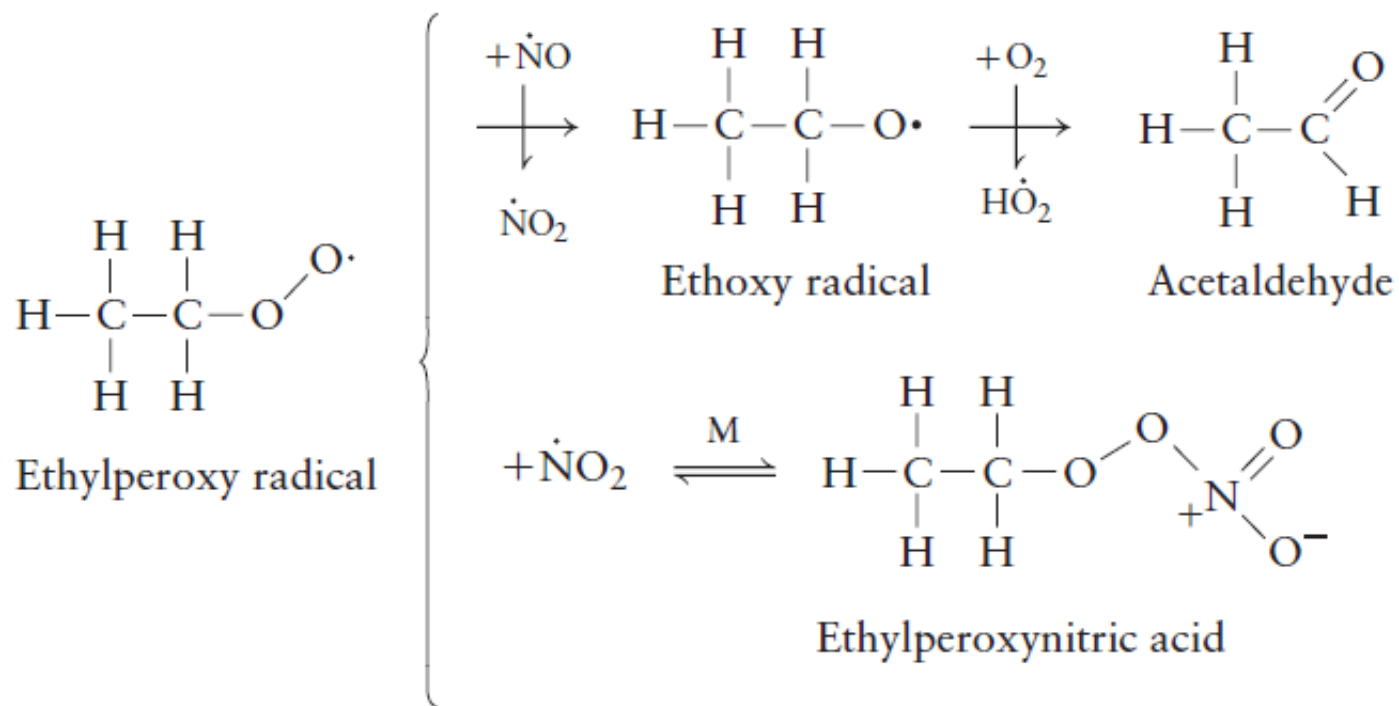
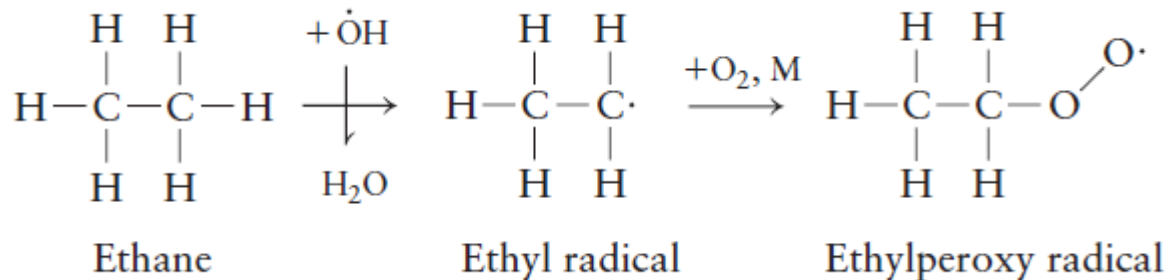
$+h\nu$
 $\lambda < 360 \text{ nm}$

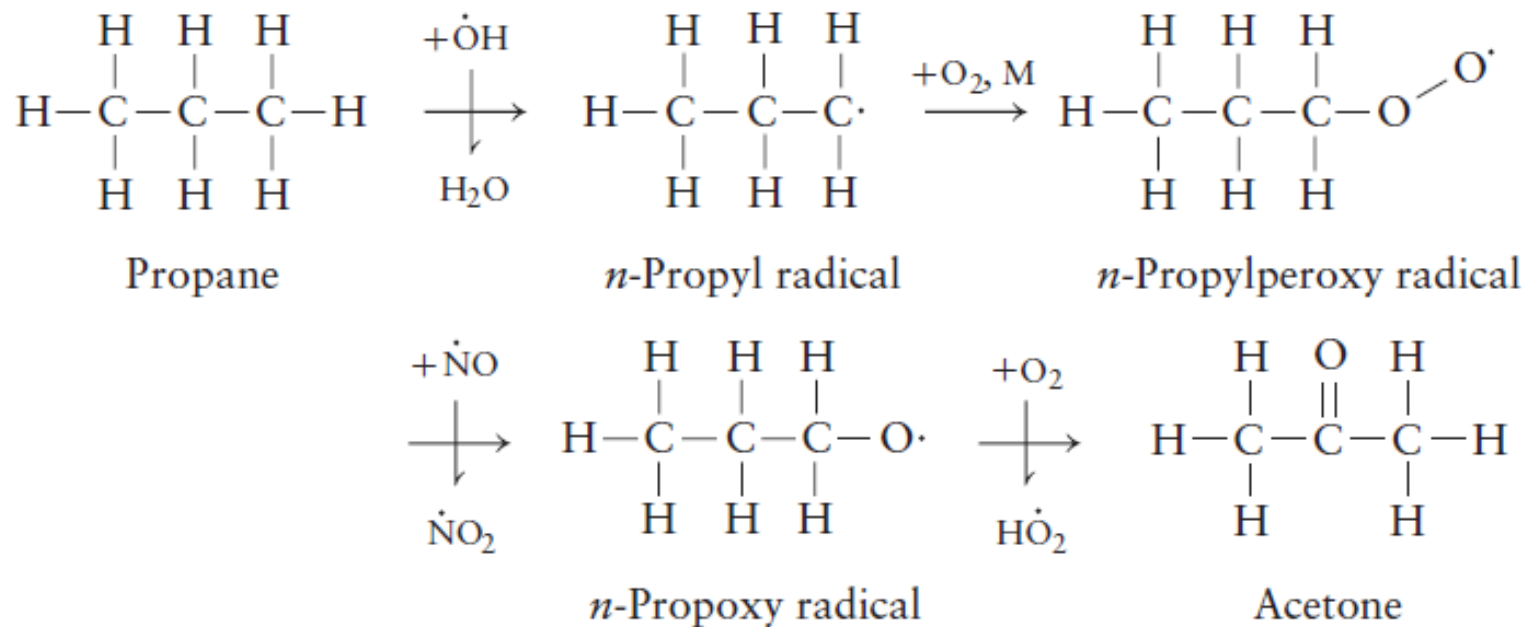


$+ \text{O}_2$

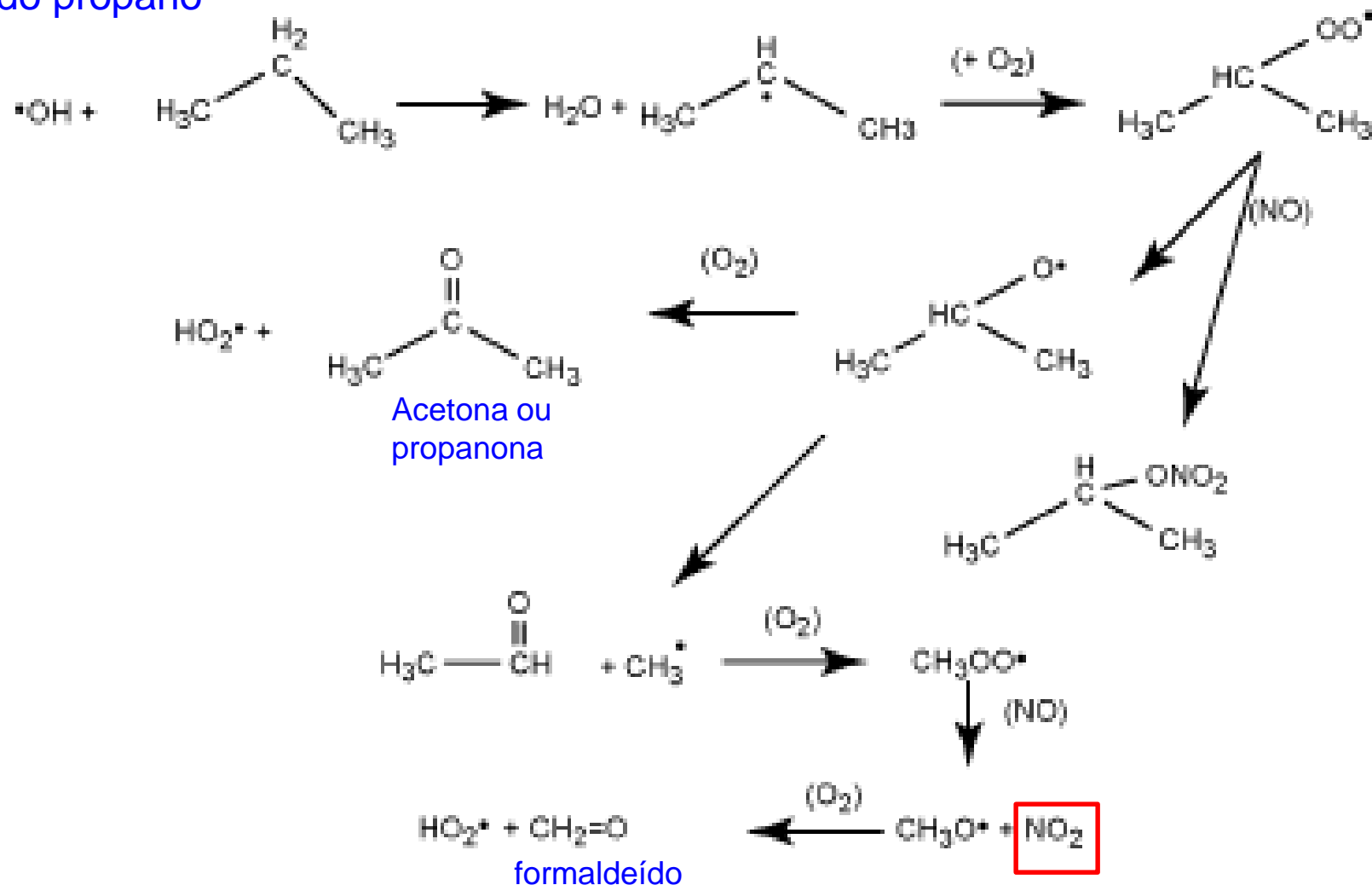


RO_2





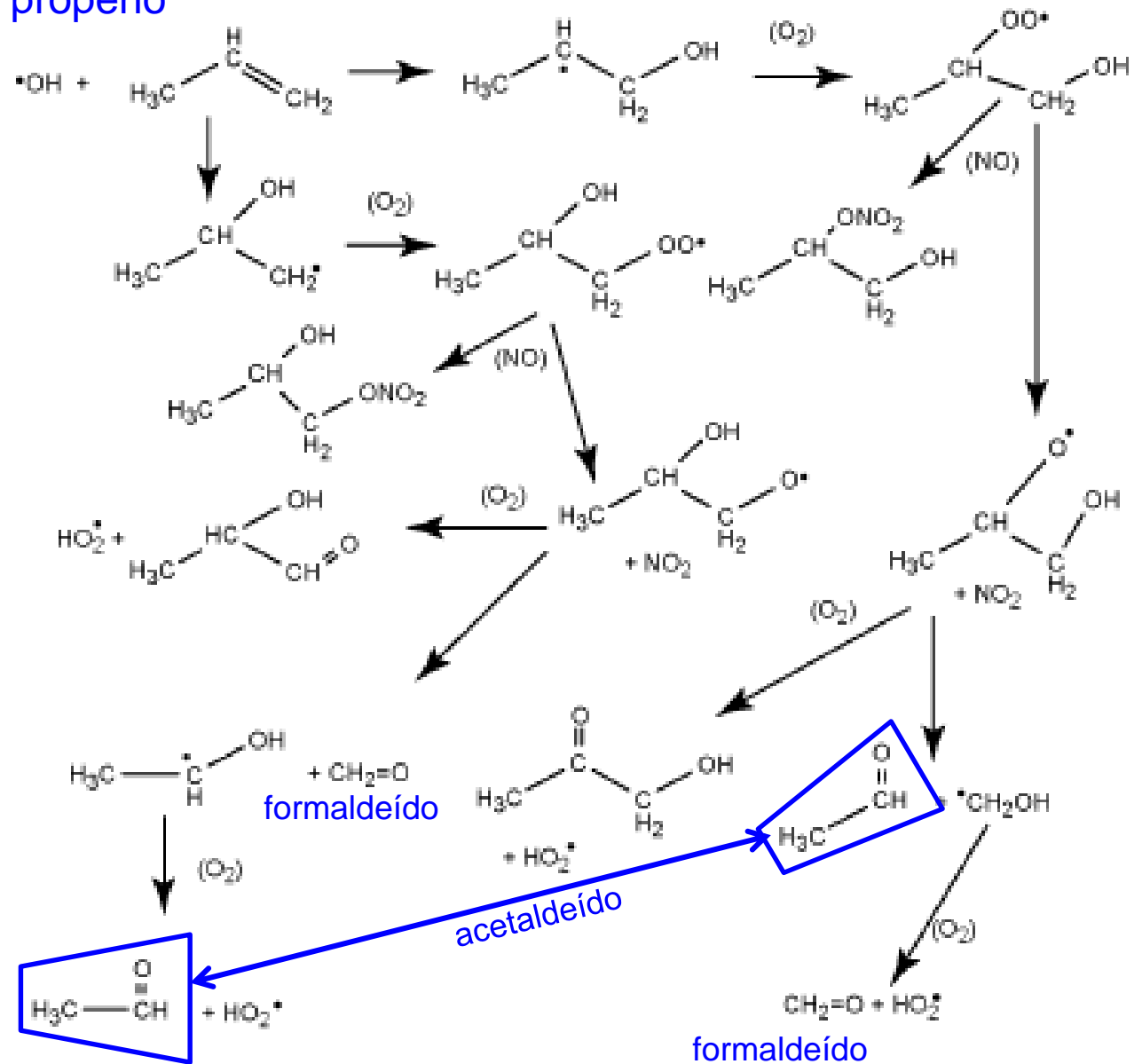
Mecanismo de reação do propano



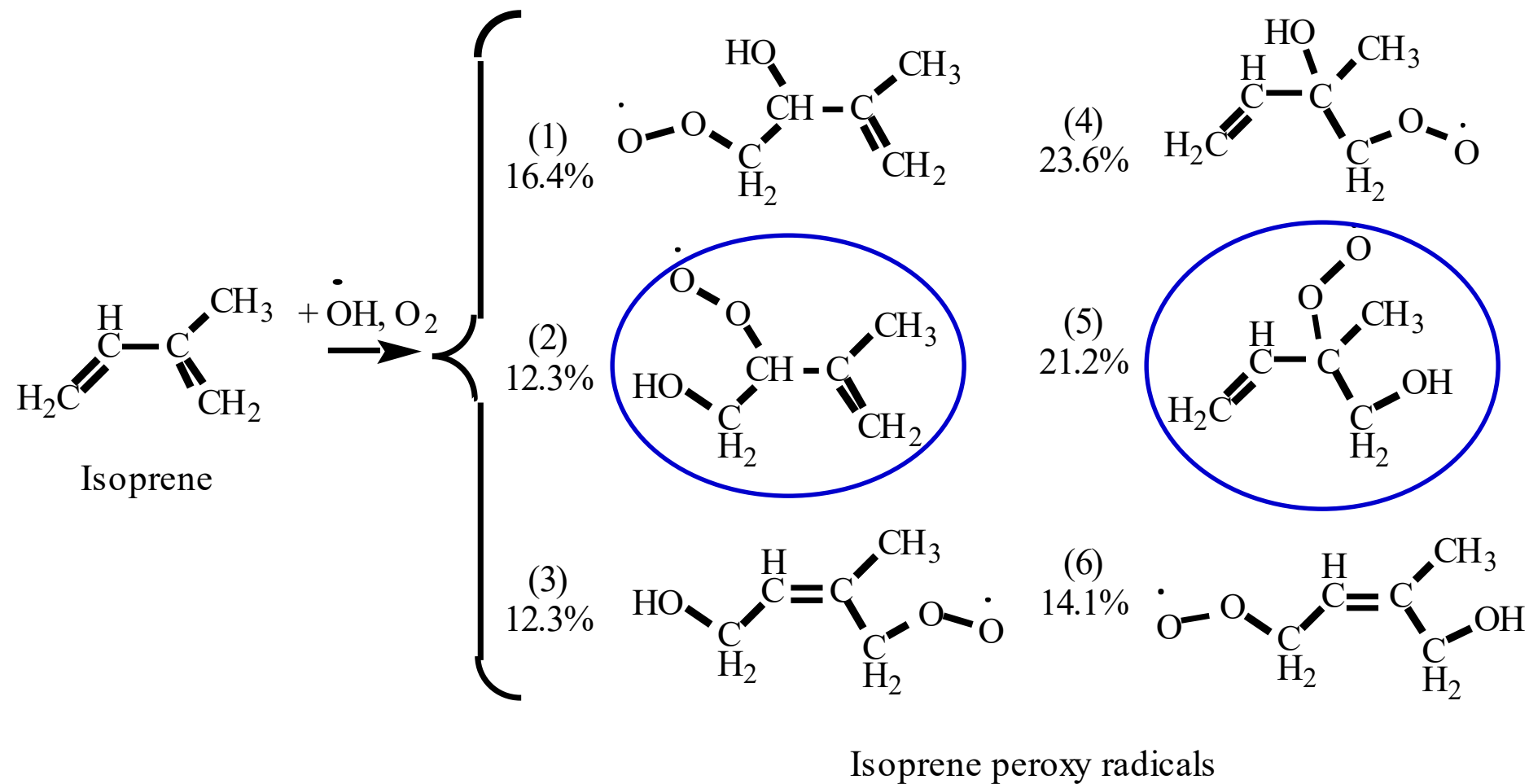
Obs: Carbonilas = cetonas + aldeídos

EPA, 2005

Mecanismo de reação do propeno



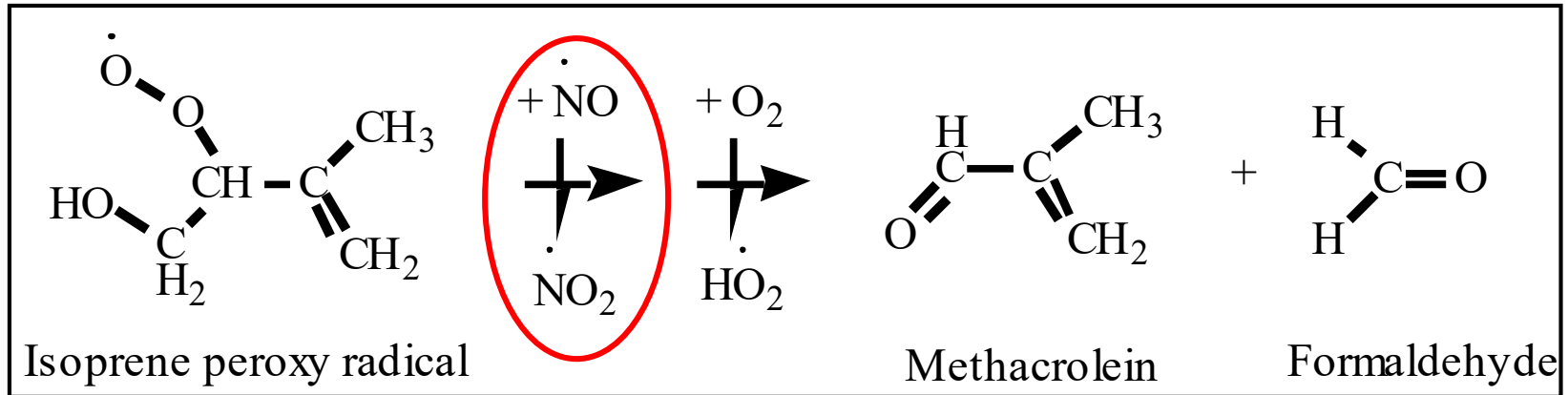
Reação do isopreno com OH



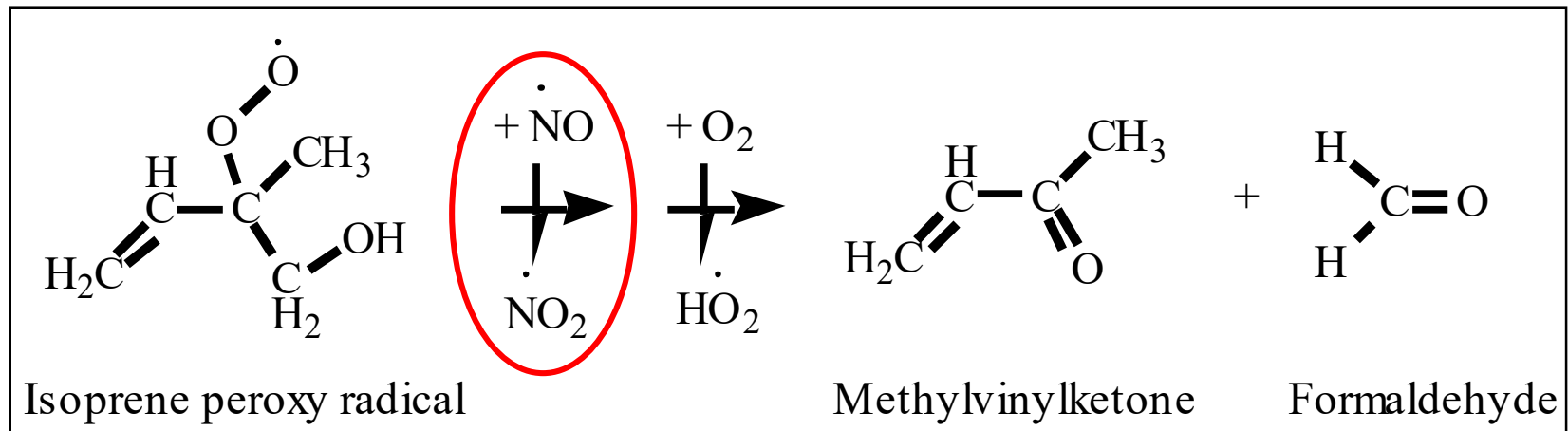
Todos estes seis produtos convertem NO para NO₂

Destino dos produtos de oxidação do isopreno

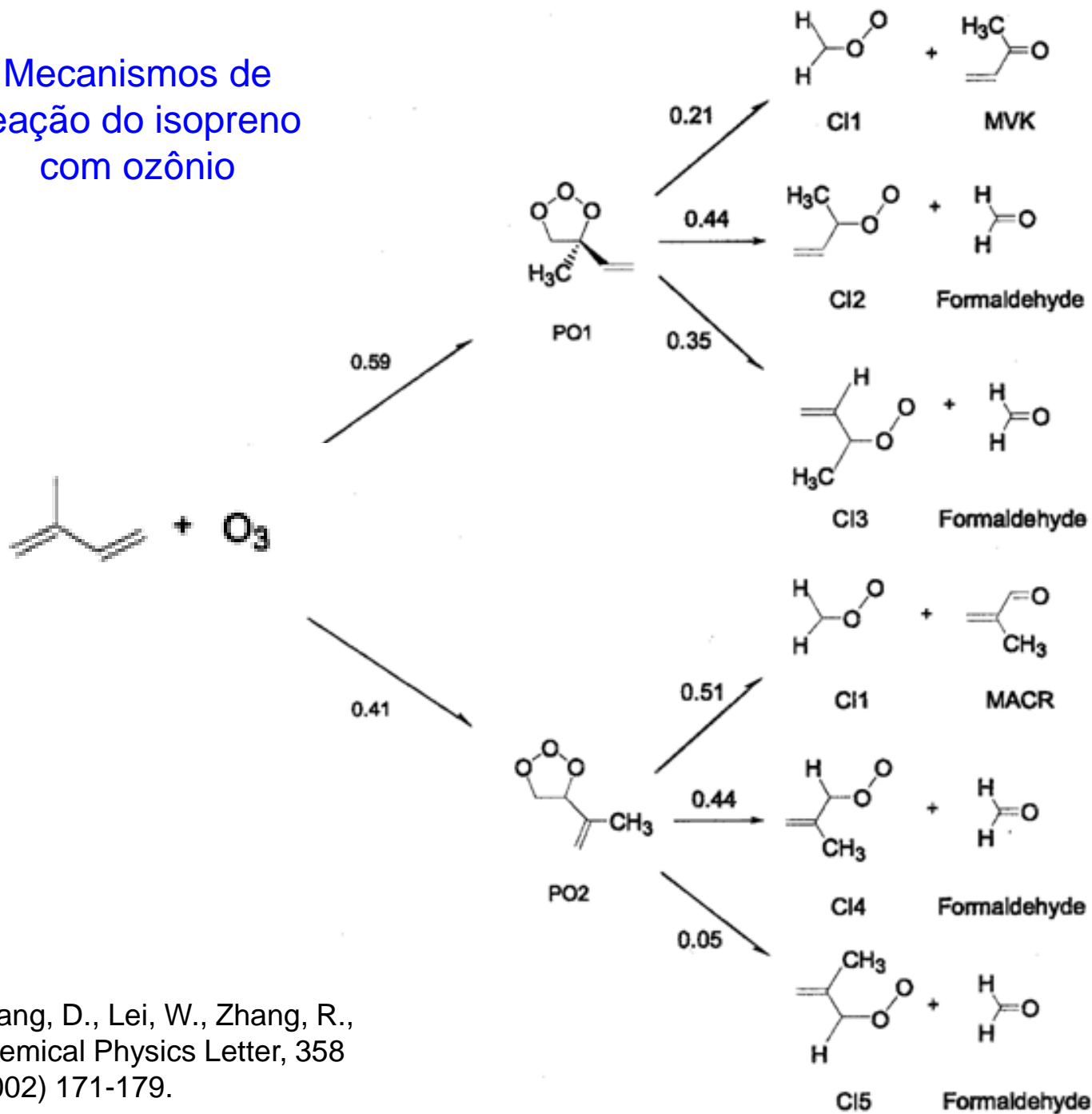
Produção de metacroleína via o segundo produto



Produção do metilvinilcetona via o quinto produto

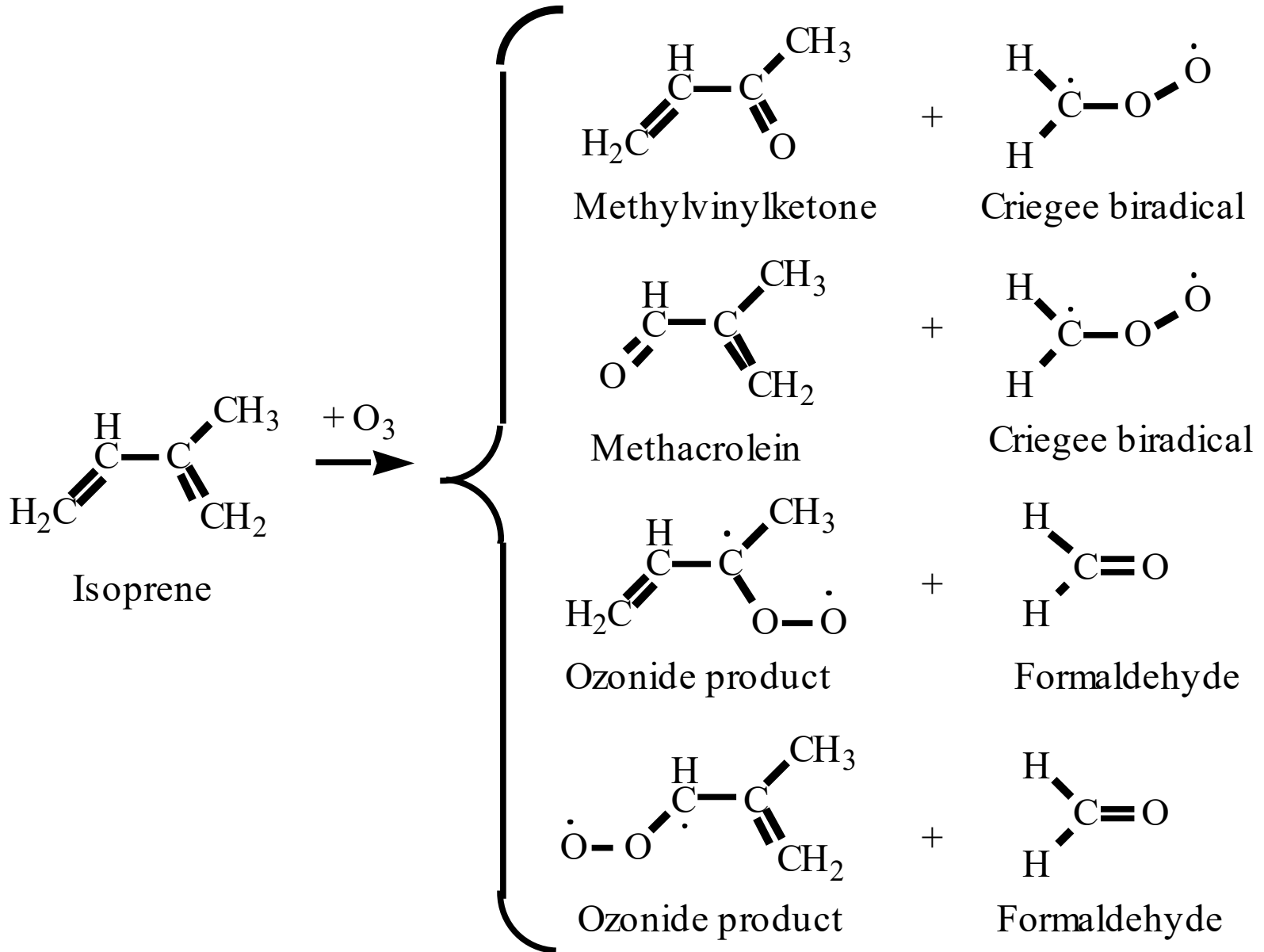


Mecanismos de reação do isopreno com ozônio



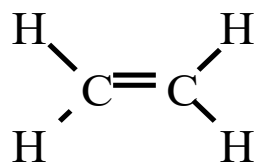
Zhang, D., Lei, W., Zhang, R.,
 Chemical Physics Letter, 358
 (2002) 171-179.

Reação do isopreno com ozônio

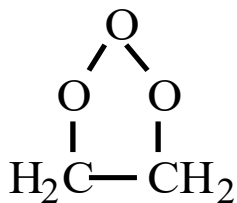


Reações de alceno com ozônio

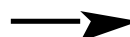
Eteno



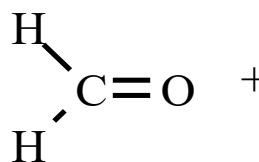
Ethene



Ethene molozonide

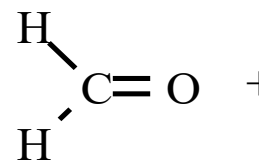


37%

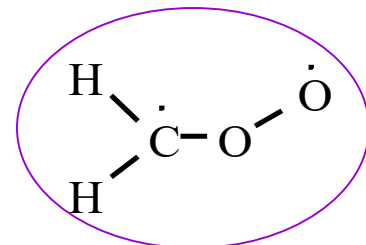


Formaldehyde

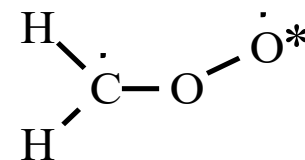
63%



Formaldehyde



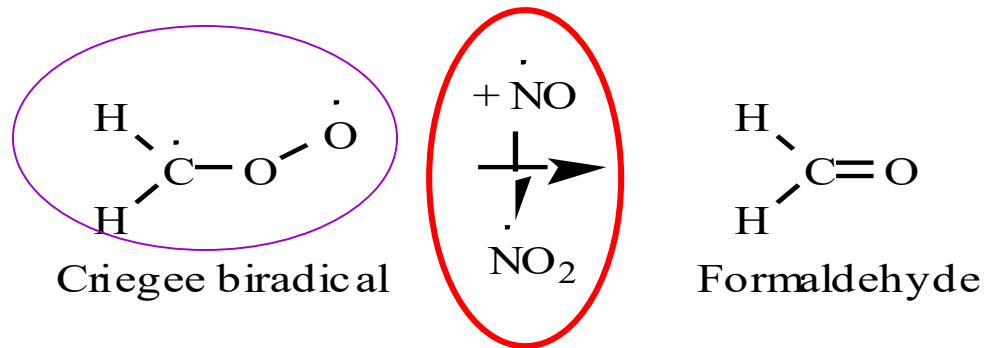
Criegee biradical



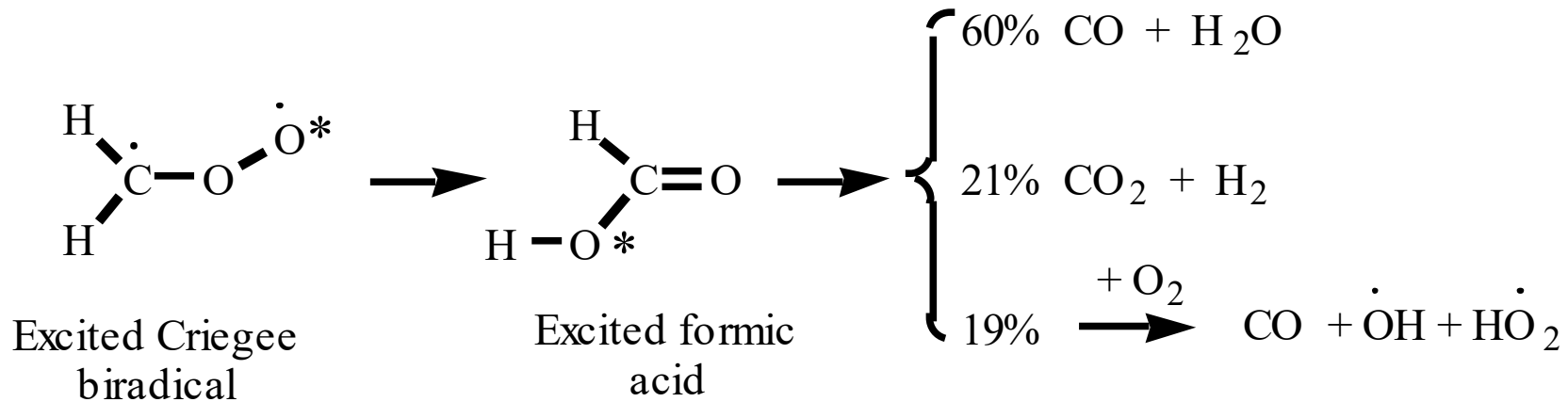
Excited Criegee biradical

Reações de alceno com ozônio

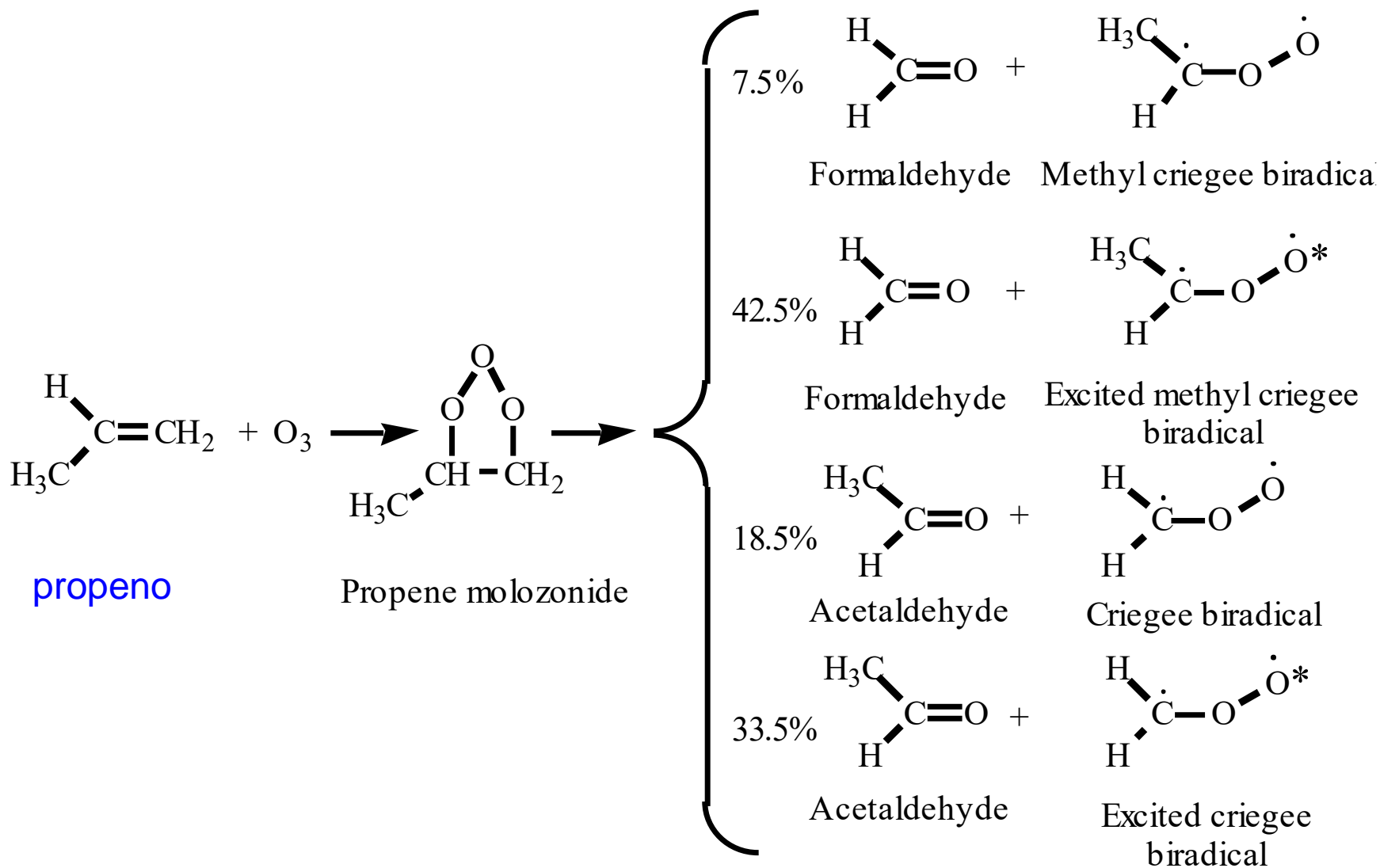
Reação do biradical Criegee com NO



Decomposição do biradical criegee excitado

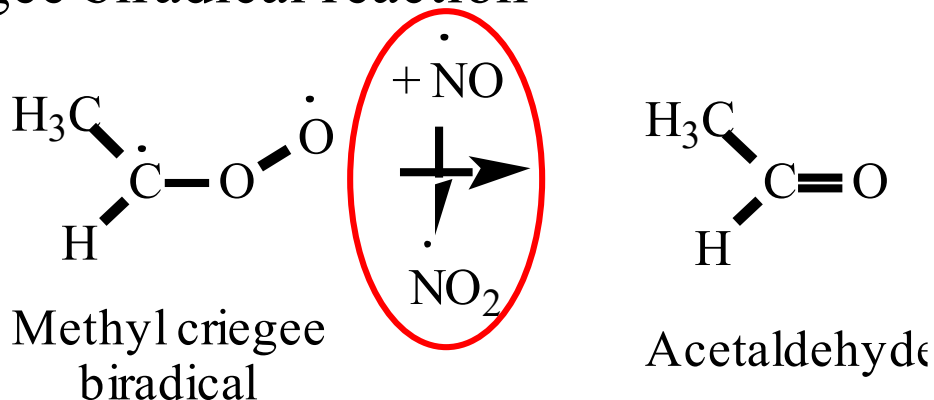


Reações de alceno com ozônio

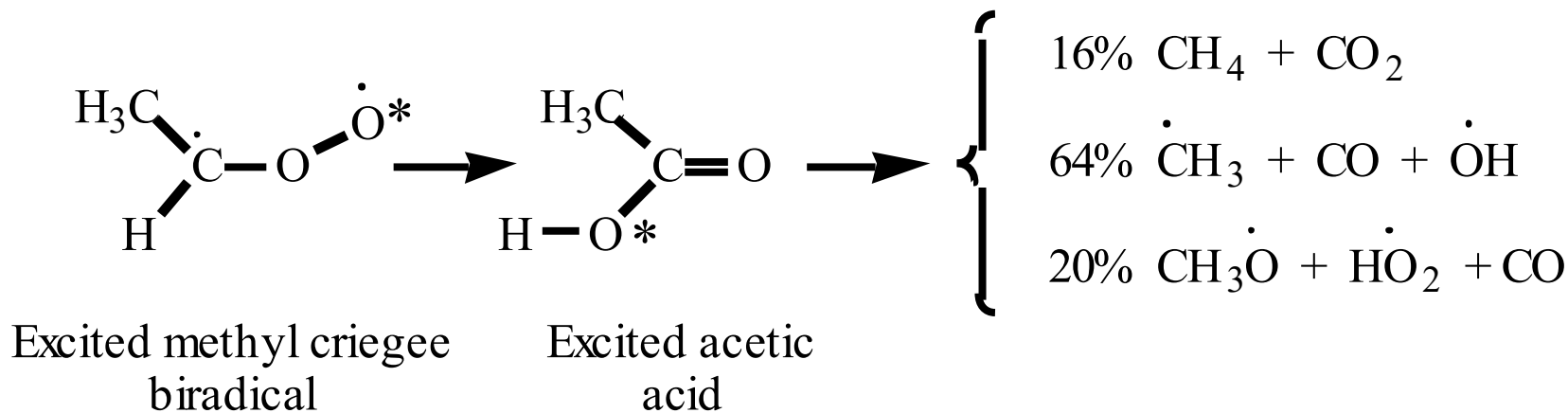


Reação de alceno com ozônio

Methylcriegee biradical reaction

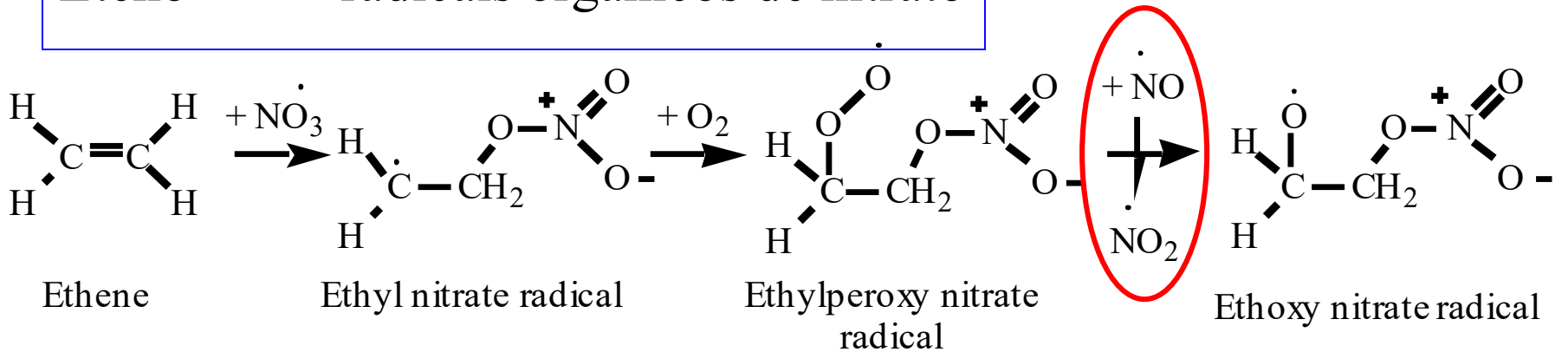


Excited methylcriegee biradical decomposition

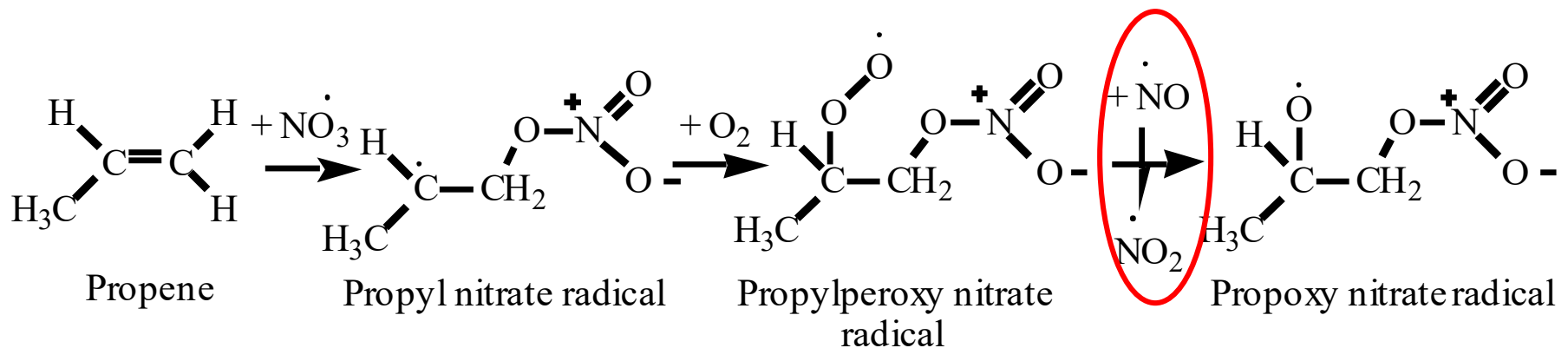


Reações de alceno com radical nitrato (NO_3)

Eteno \rightarrow radicais orgânicos de nitrato

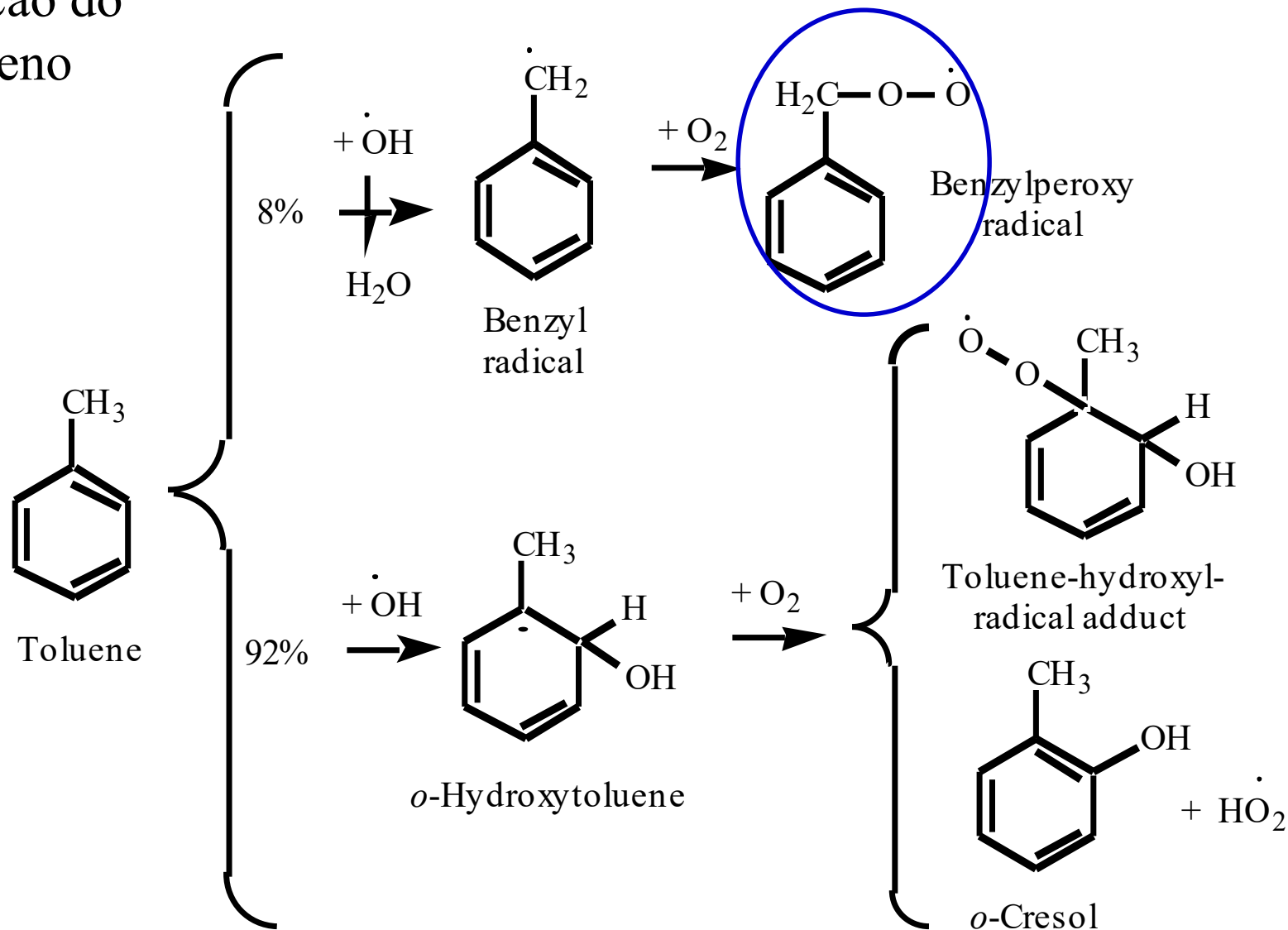


Propeno \rightarrow radicais orgânicos de nitrato



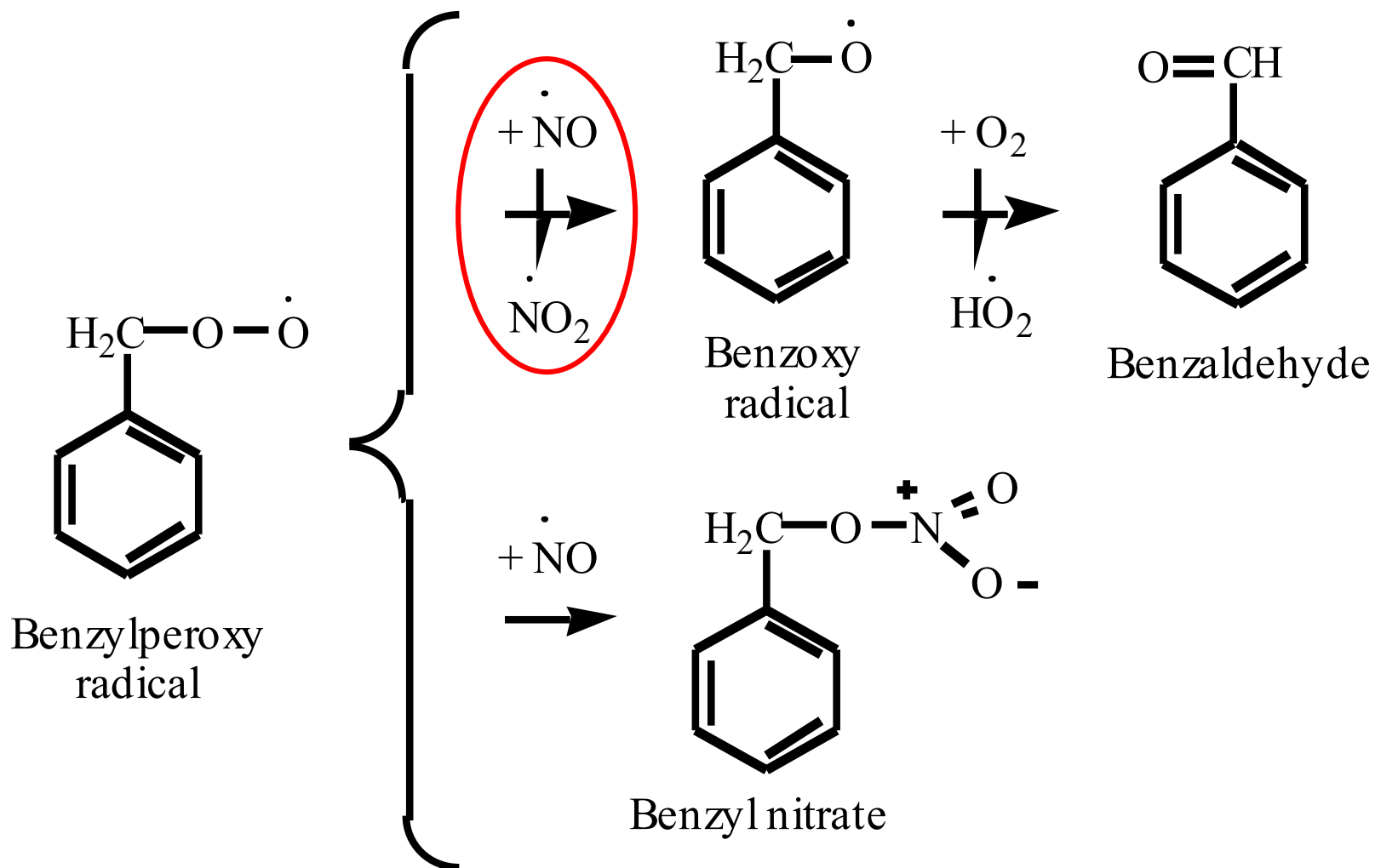
Reação dos compostos aromáticos com radical OH

Oxidação do tolueno



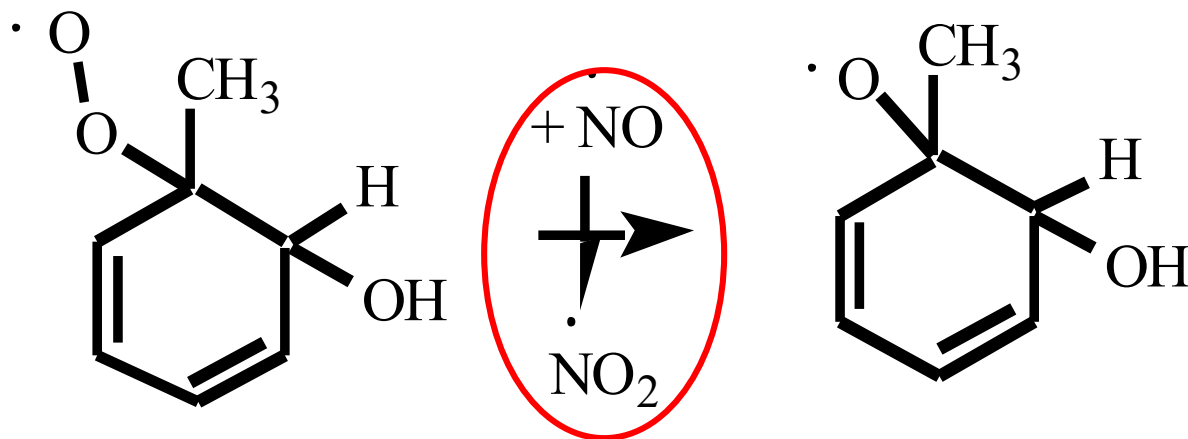
Reação dos compostos aromáticos com radical OH

Reação do benzilperoxi radical com NO



Reação dos compostos aromáticos com radical OH

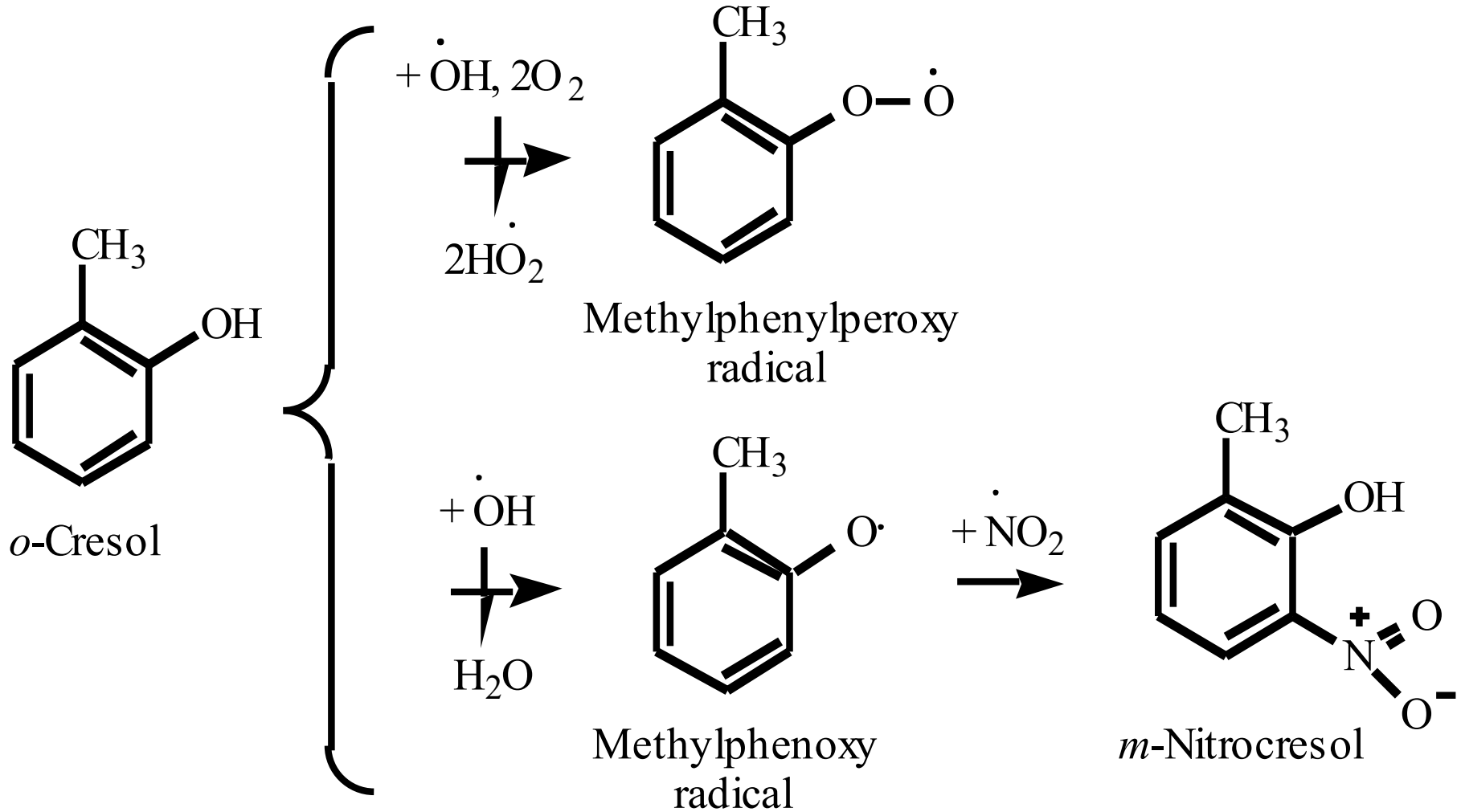
Reação do aducto tolueno-hidroxil radical



Toluene-hydroxyl
radical adduct

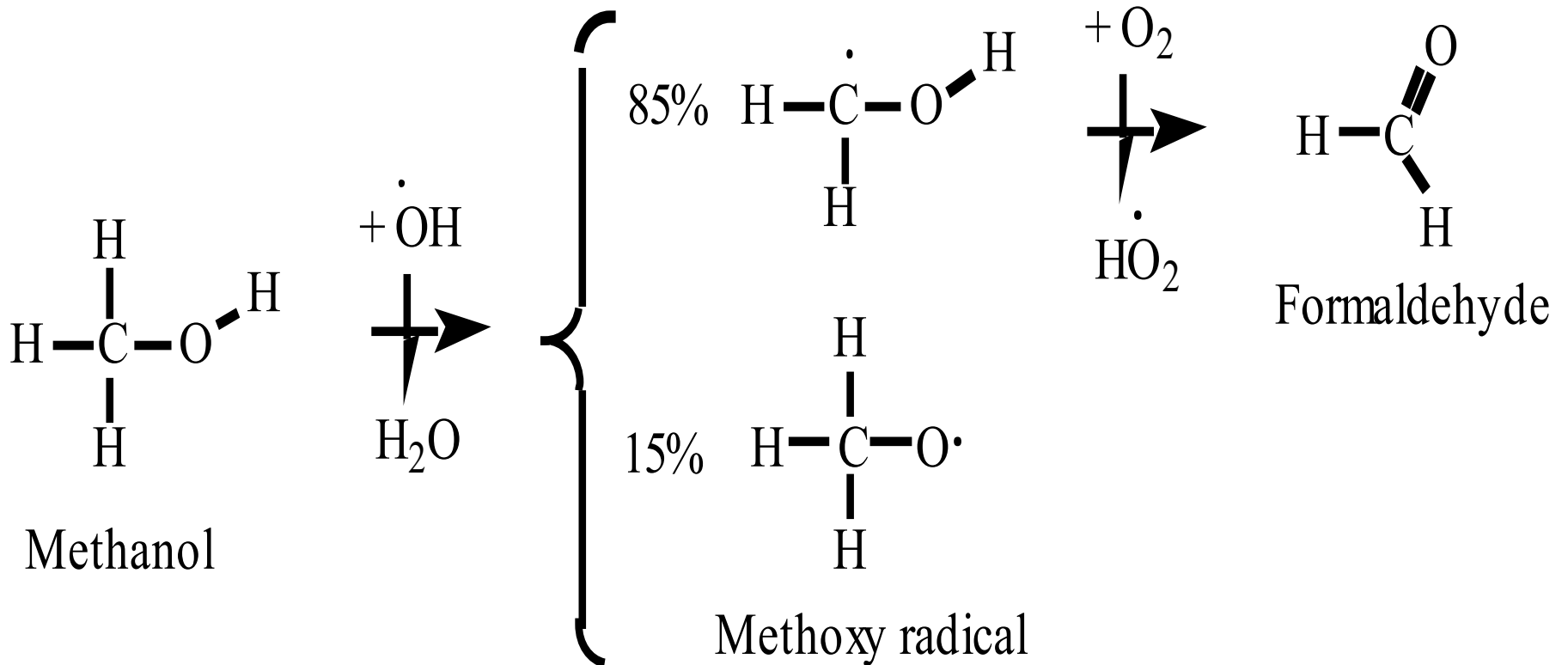
Destino do cresol

Cresol \rightarrow metilfenilperoxi radical e nitrocresol



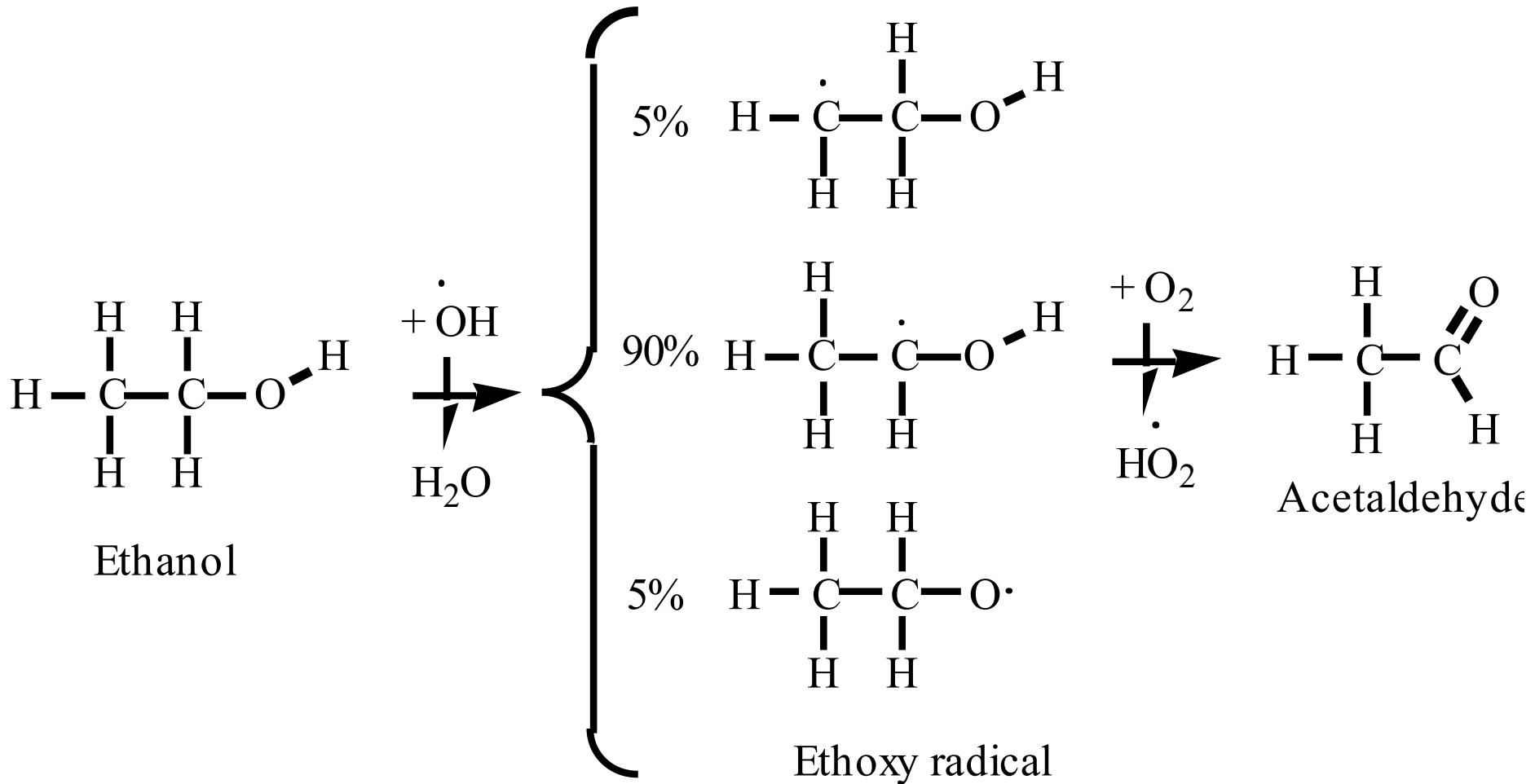
Reações dos alcóois

Oxidação do metanol por OH (36-h de tempo de vida)



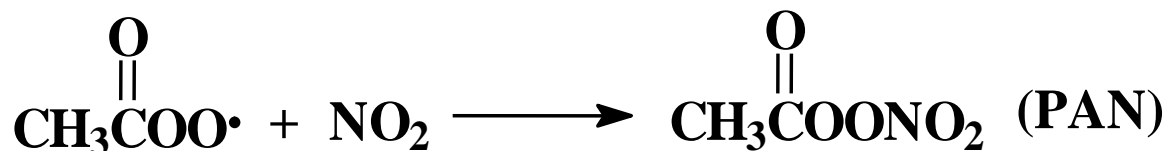
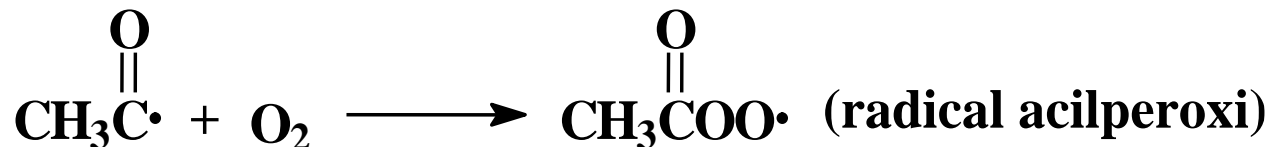
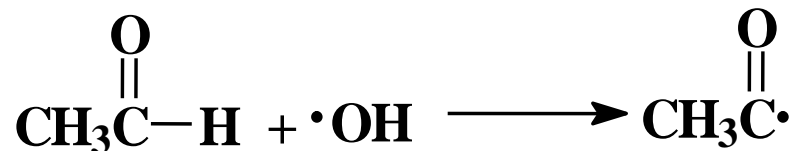
Reações dos alcóois

Oxidação do etanol por OH (10-h de tempo de vida)



Aldeídos podem sofrer mais reações formando PAN

Outro importante poluente atmosférico é o peroxiacilnitrato (PAN), formado a partir de compostos orgânicos no ar:



Entre os principais produtos do *smog* estão ozônio e PAN (peroxiacetilnitrato). O **PAN**, como o ozônio, é um composto tóxico potente e é formado a partir dos hidrocarbonetos na atmosfera.

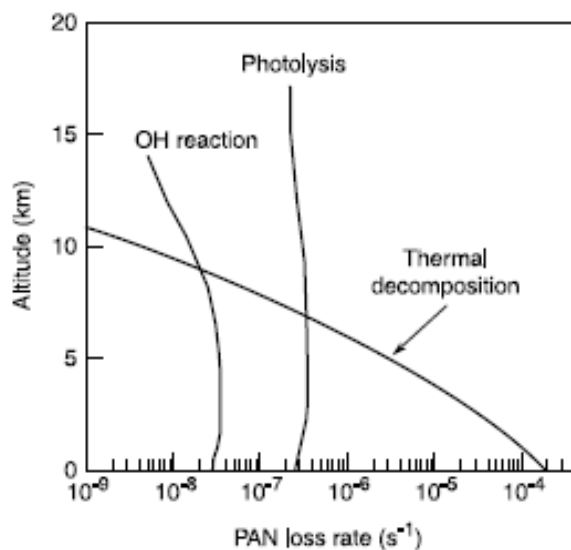
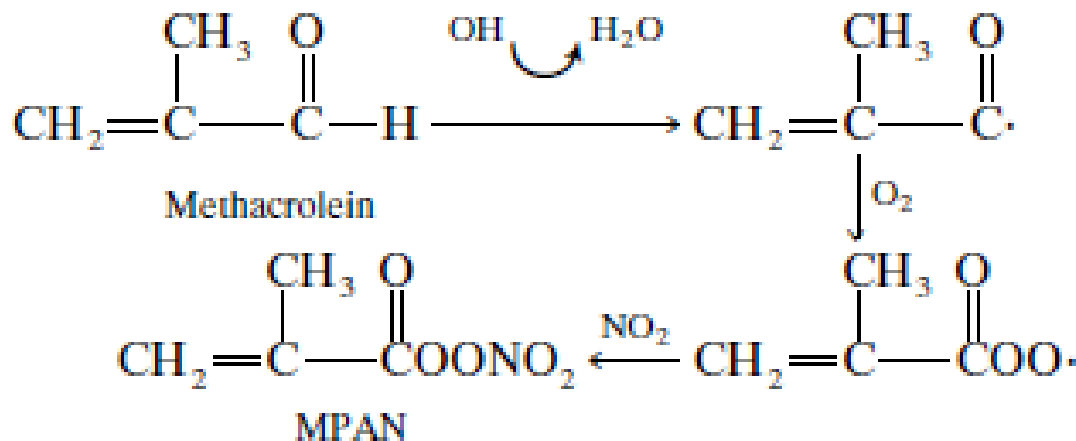
A mistura dos gases O_3 , PAN e NO_2 produzem a aparência castanha e/ou enfumaçada no ar.

Estruturas e nomes de alguns peroxiacil nitratos encontrados na atmosfera ou estudos de laboratório

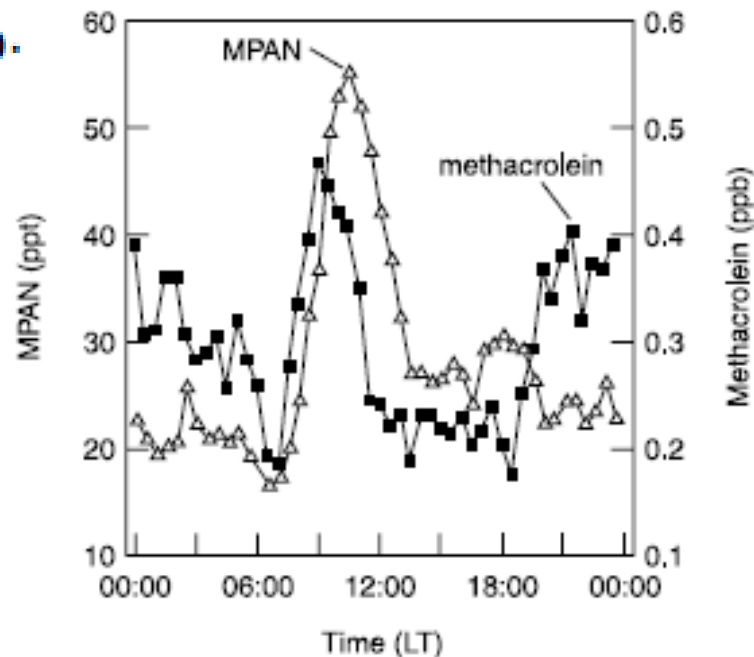
| Name | Acronym | Structure |
|------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Peroxyacetyl nitrate (peroxyacetic nitric anhydride) | PAN | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COONO}_2 \end{array}$ |
| Peroxypropionyl nitrate | PPN | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONO}_2 \end{array}$ |
| Peroxy- <i>n</i> -butyryl nitrate | PnBN | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONO}_2 \end{array}$ |
| Peroxybenzoyl nitrate | PBzN | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COONO}_2 \end{array}$ |
| Peroxymethacryloyl nitrate | MPAN | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COONO}_2 \end{array}$ |

- em geral, PAN >> PPN e outros
- Regiões altamente poluídas PAN ~70 ppb
- tempo de vida destes compostos entre 30 e 100 minutos, devido decomposição térmica \Rightarrow reservatório de NO₂ durante a noite

Metacroleína (aldeído produto da oxidação do isopreno)



Velocidades de primeira ordem calculadas para perda de PAN

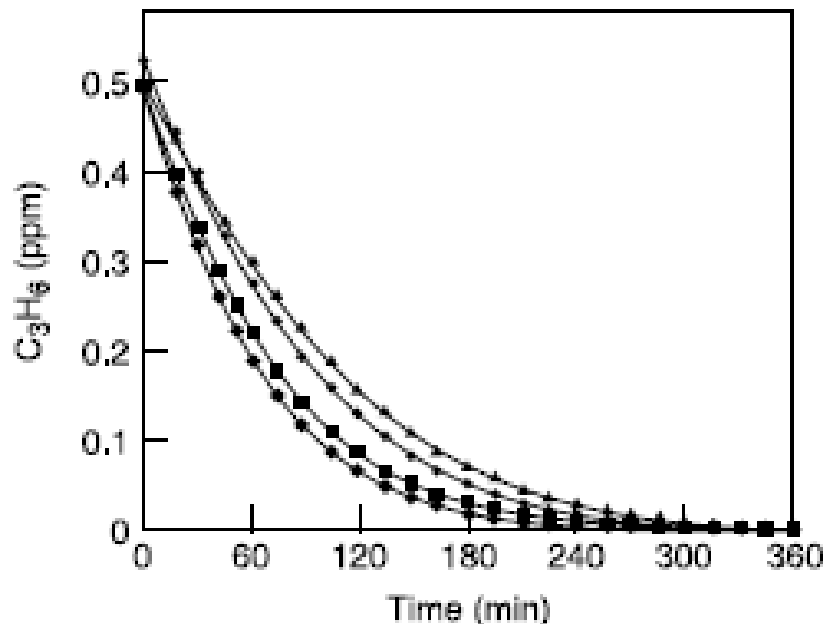


Variações diurnas das razões de mistura de MPAN e seu precursor metacroleína (região rural de Nashville)

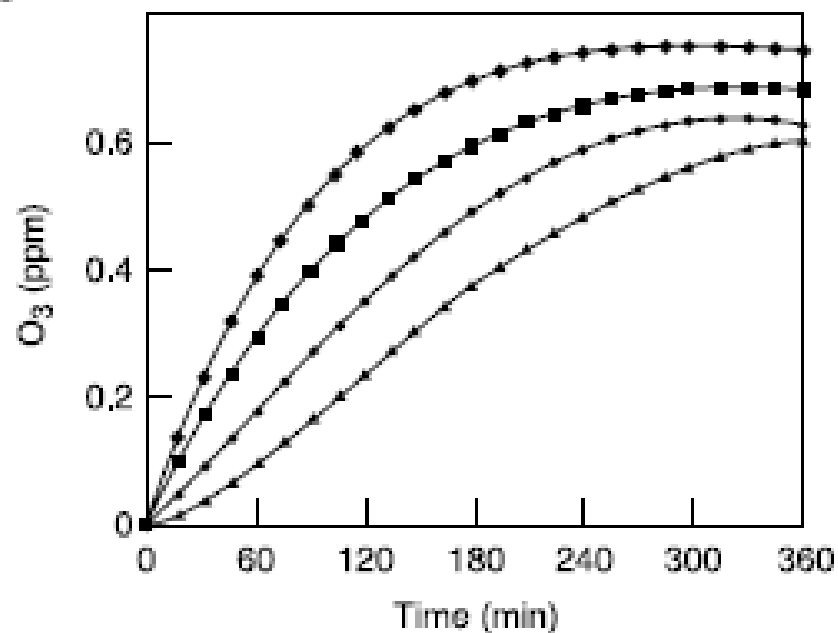
Efeito de presença inicial de PAN na produção de ozônio:

a) Variação de propeno consumido; b) variação de ozônio produzido

a)



b)



Temperature $\sim 30^\circ C$, relative humidity $\sim 60\%$, $[NO] = [NO_2] = 0.26$ ppm, $[C_3H_6] = 0.5$ ppm. (▲) No added PAN; (●) 0.06 ppm PAN added; (■) 0.13 ppm PAN added; (◆) 0.26 ppm added PAN (adapted from Carter *et al.*, 1981a).

Questões:

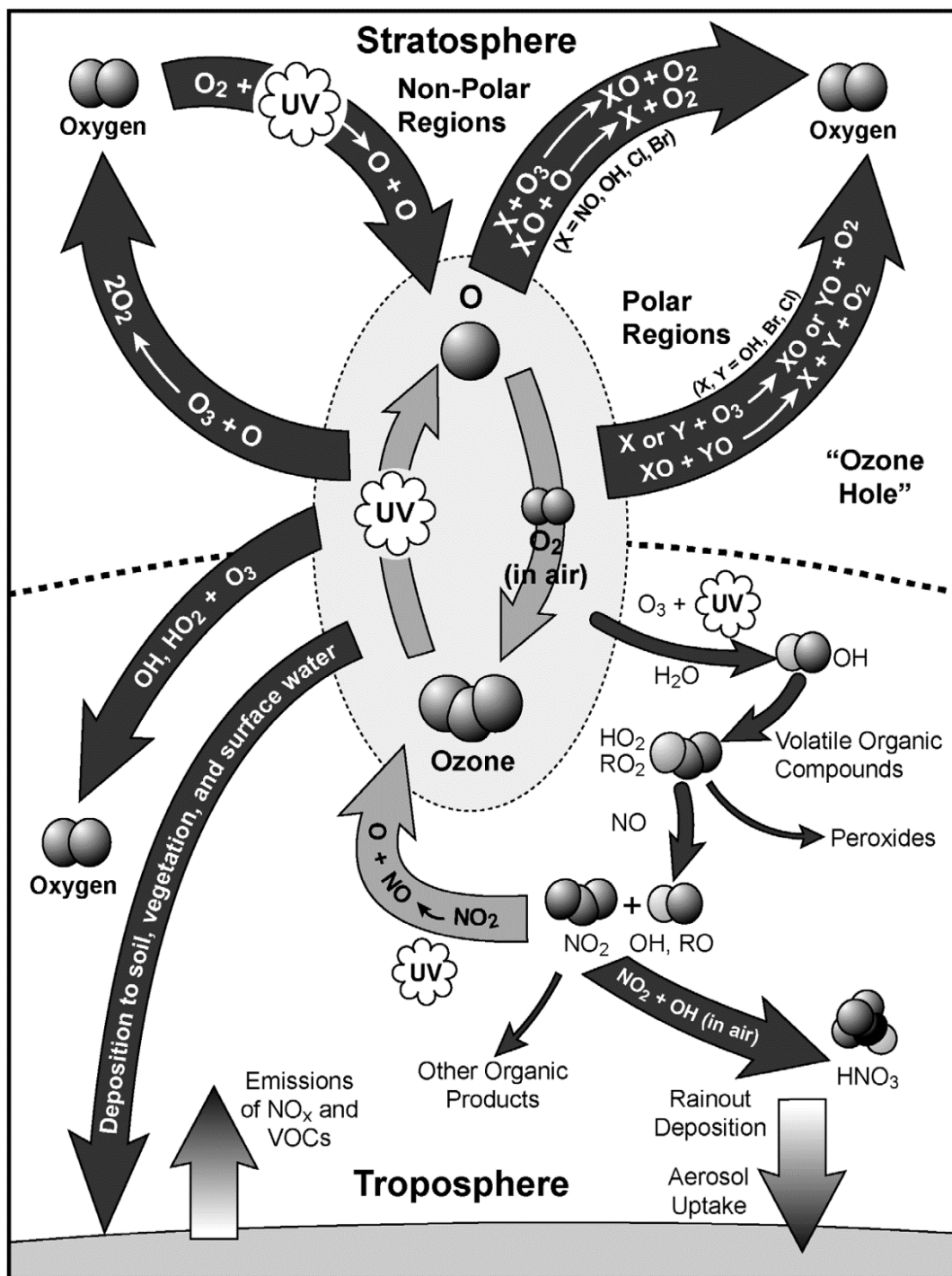
No Brasil altas concentrações de acetaldeído e PAN tem sido medidas na atmosfera urbana, o que tem sido atribuído ao uso de etanol como combustível. Mostrar as reações que poderiam explicar esta condição.

Construir um mecanismo que mostra que o **éter metil terc-butílico** ou **éter metil terciário butílico** (MTBE), aditivo adicionado na gasolina, sofre oxidação na atmosfera produzindo formaldeído bem como acetona, formiato terc-butílico ($\text{HC(O)OC(CH}_3)_3$) e acetato de metila ($\text{CH}_3\text{C(O)OCH}_3$).

Resumo: os ingredientes

Para formar ozônio na troposfera, é preciso:

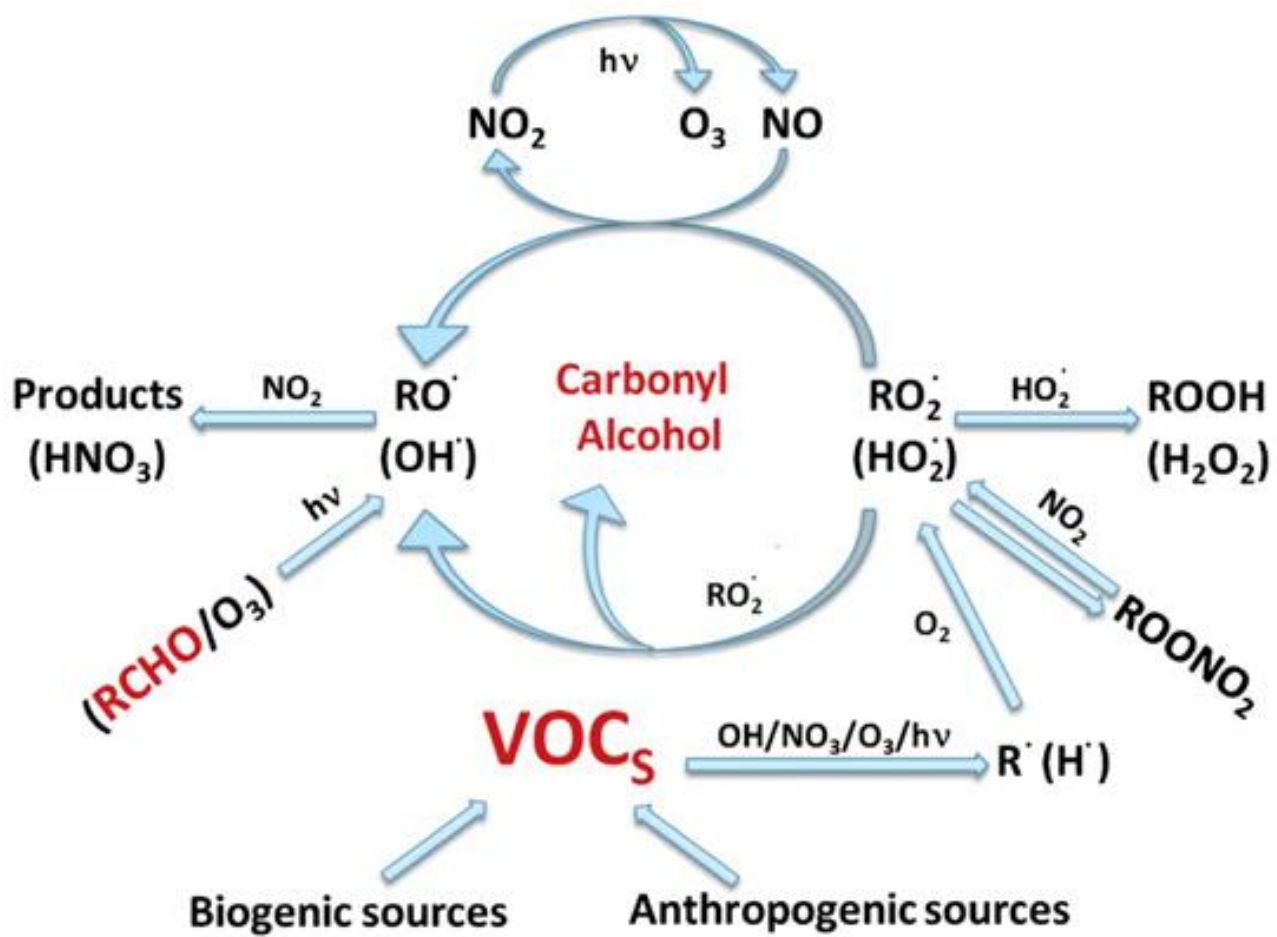
- **O próprio ozônio**
(sem ozônio → sem radical OH)
fonte: estratosfera
- **CO** e COV (compostos orgânicos voláteis)
fonte: emissões antropicas (queima de combustíveis fósseis) e naturais (queimadas de florestas)
- **NO_x**
fonte: emissões antropicas (queima de combustíveis fósseis) e naturais (relâmpagos)



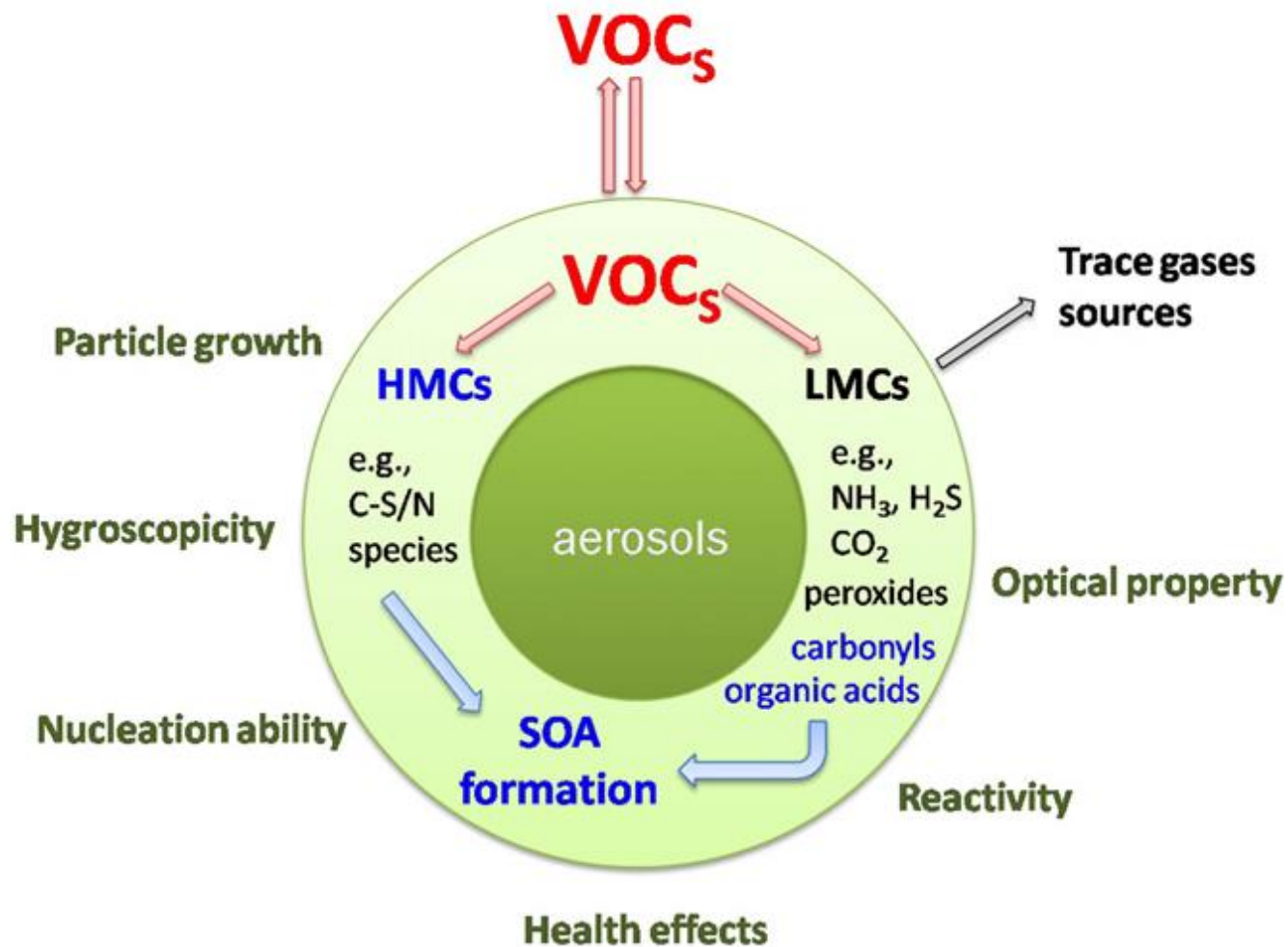
Visão geral dos processos fotoquímicos relacionados ao ozônio troposférico e estratosférico

(EPA, 2005 - EPA/600/R-05/0054aA)

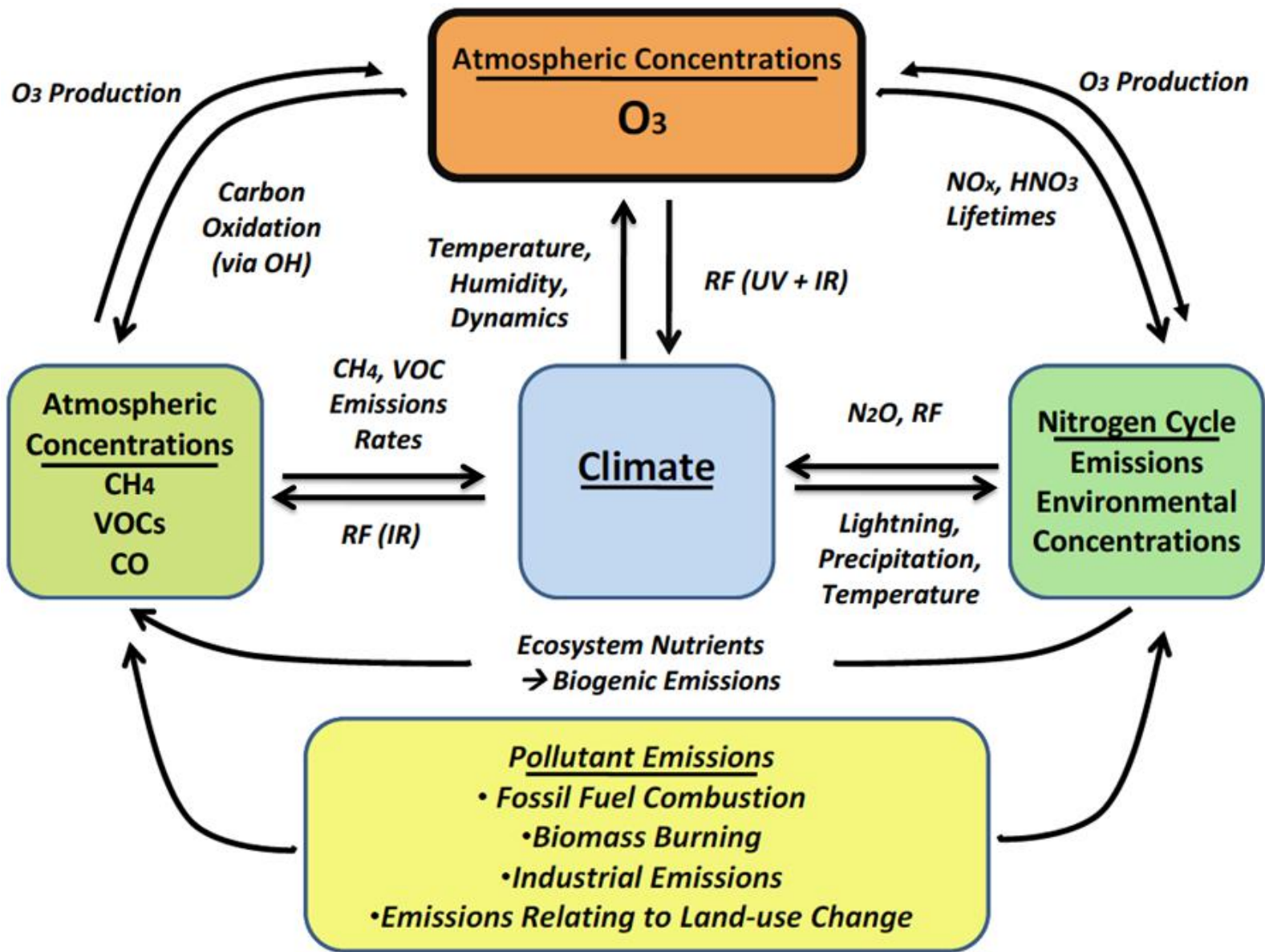
COVs: processos em fase gasosa



COVs: reações heterogêneas



HMCs: high molecular weight compounds; LMCs: low molecular weight compounds



Schematic representation of the interactions of tropospheric ozone in the Earth system (Monks et al., 2015)

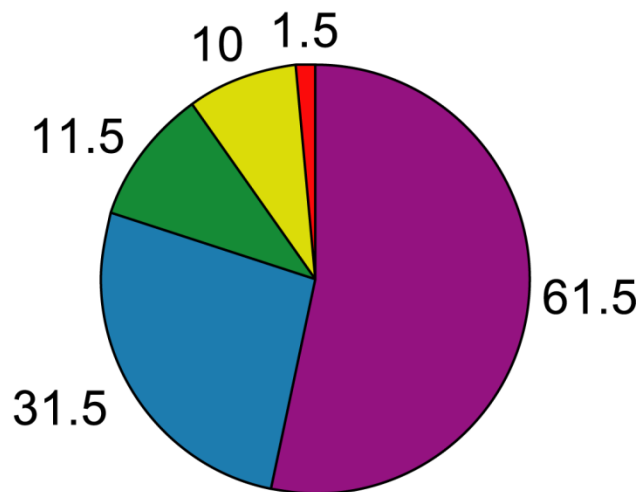
Fatores que favorecem o *smog* fotoquímico:

- altas concentrações de poluentes primários (e.x., NO, COVs),
- poucas nuvens, permitindo alta intensidade de raios UV,
- inversões atmosféricas (e.x., São Paulo e Los Angeles),
- ventos fracos incapazes de dispersar poluentes.

Os processos que levam a formação de níveis elevados de O₃, produzem também acidez atmosférica e material particulado.

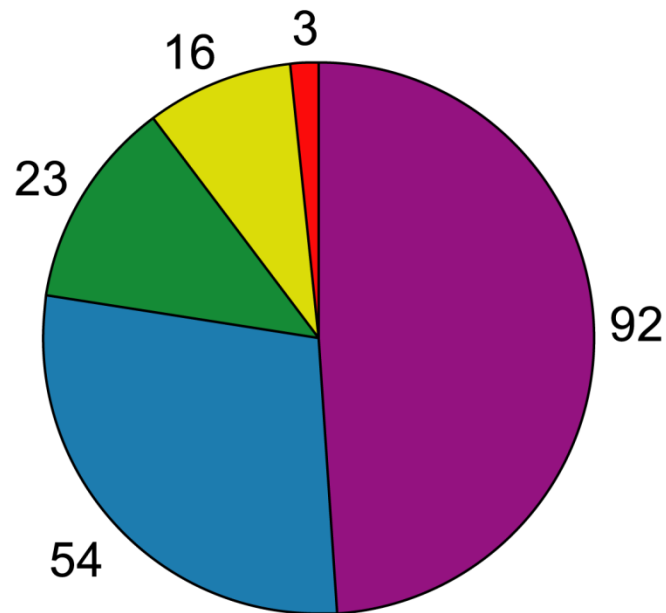
Mudança da capacidade oxidante da atmosfera

Pre-industrial

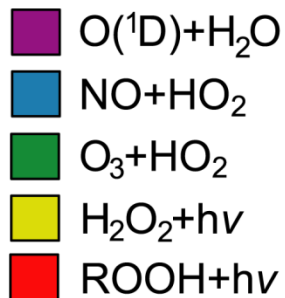


Total 116 Tmol/year

Present



Total 188 Tmol/year



Bibliografia:

C. Baird. "Química Ambiental", 2a.ed., Bookman, Porto Alegre, 2002.

D.J. Jacob, "Introduction to Atmospheric Chemistry", Princeton University Press, Princeton, 1999.

B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr., "Chemistry of the upper and lower atmosphere – theory, experiments and applications, Academic Press, San Diego, 1998.

Brasseur, G.P., Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Atmospheric Chemistry and Global Change, Oxford University Press, New York, 1999.

J.H. Seinfeld e S. N. Pandis, "Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change", John Wiley & Sons, New York, 1998.

<http://www.abema.org.br/> (Associação Brasileira de Entidades Estaduais de Meio Ambiente)

<http://www.cetesb.sp.gov.br/>

<http://www.epa.gov/air/>

Hidy, G.M., Atmospheric Chemistry in a Box or a Bag, *Atmosphere*, 2019, 10, 401; doi:10.3390/atmos10070401

Monks et al., Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8889–8973, 2015

Do, D.H.; Langenhove, H.V.; Walgraeve, C.; Hayleeyesus, S.F.; Wispelaere, P.D.; Dewulf, J.; Demeestere, K., 2013: Volatile organic compounds in an urban environment: a comparison among Belgium, Vietnam and Ethiopia, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93(3), 298-314.

Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33, 23–88.

Maka, P. A.; Moran, M. D.; Scholtz, M. T.; Taylor, A., 2003. Speciation of volatile organic compound emissions for regional air quality modeling of particulate matter and ozone, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108 (D2), ACH 2-1–ACH 2-51.

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., 2006. Emission factors for gas-powered vehicles traveling through road tunnels in São Paulo, Brazil, *Environ. Sci. Technol*, 40, 6722-6729.

Penuelas, J.; Staudt, M., 2010. BVOCs and global change, *Trends in Plants Science*, 15(3), 133-144.