



CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC

**Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Modelagem
Computacional e Tecnologia Industrial**

KEIZE KATIANE DOS SANTOS AMPARO

**MODELAGEM FOTOQUÍMICA DA FORMAÇÃO DE OZÔNIO
TROPOSFÉRICO ORIUNDO DO USO DE DIESEL COM ALTOS
TEORES DE BIODIESEL EM FROTAS DE VEÍCULOS PESADOS**

Salvador

2017

Keize Katiane dos Santos Amparo

**MODELAGEM FOTOQUÍMICA DA FORMAÇÃO DE OZÔNIO
TROPOSFÉRICO ORIUNDO DO USO DE DIESEL COM ALTOS
TEORES DE BIODIESEL EM FROTAS DE VEÍCULOS PESADOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial, Curso de Mestrado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial do SENAI CIMATEC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial.

Área de conhecimento: Interdisciplinar

Orientadora: Dr.^a Lílian Lefol Nani Guarieiro

Salvador

Dezembro 2017

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Centro Universitário SENAI CIMATEC

A526m Amparo, Keize Katiane dos Santos

Modelagem fotoquímica da formação de ozônio troposférico oriundo do uso de diesel com altos teores de biodiesel em frotas de veículos pesados / Keize Katiane dos Santos Amparo. – Salvador, 2017.

161 f.: il. color.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lílian Lefol Nani Guarieiro.

Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação, Centro Universitário SENAI CIMATEC, Salvador, 2017. Inclui referências.

1. Modelagem atmosférica . 2. Formação de Ozônio. 3. OZIPR. 4. SAPRC. 5. Biodiesel. I. Centro Universitário SENAI CIMATEC. II. Guarieiro, Lílian Lefol Nani. III. Título.

CDD: 660.2815

Centro Universitário SENAI CIMATEC

Mestrado Acadêmico em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial

A Banca Examinadora, constituída pelos professores abaixo listados, aprova a Defesa de Mestrado, intitulada "**MODELAGEM FOTOQUÍMICA DA FORMAÇÃO DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO ORIUNDO DO USO DE DIESEL COM ALTOS TEORES DE BIODIESEL EM FROTAS DE VEÍCULOS PESADOS**", apresentada no dia 21 de dezembro de 2017, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial.

Orientadora:


Prof.ª Dr.ª Lílian Lefol Nani Guarieiro
SENAI CIMATEC

Membro Interno:


Prof. Dr. Davidson Martins Moreira
SENAI CIMATEC

Membro Externo:


Prof. Dr. Sérgio Machado Correa
UERJ

AGRADECIMENTOS

A Deus por toda a persistência que Ele me deu. Por todos os caminhos que me fizeram chegar até aqui, por me dar forças para sempre seguir em frente!

A todos os meus familiares, em particular aos meus pais, Jorge e Jandaraci Amparo, a minha irmã Kercia e a minha avó Maria José Lima, pelo apoio, paciência e por aceitarem (nem sempre) as minhas ausências em momentos especiais de família e por aguentarem os meus inúmeros pedidos de silêncio. Porém, meu maior agradecimento é por promoverem as condições necessárias para que eu pudesse chegar até aqui, por muitas vezes renunciarem as suas próprias vontades para que eu realizasse a minha.

A minha Orientadora Doutora Lílían Lefol Nani Guarieiro a oportunidade de tê-la como orientadora desde a Iniciação Científica em 2011 até agora no Mestrado, pelo estímulo a pesquisa, pela disponibilidade em me orientar, por acreditar em mim, incentivar-me e apoiar-me sempre que precisei.

Agradeço ao Professor Doutor Sérgio Machado Corrêa por fornecer o mecanismo químico SAPRC bem como por estar sempre disponível a sanar todas as dúvidas.

Agradeço ao Professor Doutor Alex Álisson Bandeira Santos por todo incentivo a continuar na área da Pesquisa Científica.

Aos amigos Bruno Caetano, Egídio Guerreiro, Geovane Mimoso, Ilan Figueiredo, Julie Miranda, Mariana Barbosa, Paulo Xavier, Tiago Trocoli que sempre me ouviram, me auxiliaram, me aconselharam e me cederam a mão amiga SEMPRE que precisei.

Agradeço aos colegas do Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento em Mobilidade Veicular do SENAI CIMATEC por todas as contribuições ao trabalho e a todos que fazem parte da família Centro Universitário SENAI CIMATEC por todo incentivo e experiências trocadas: Professores, amigos de turma, amigos da área de Graduação e Pós-Graduação.

À FAPESB, que me concedeu o auxílio financeiro durante a realização deste mestrado.

Agradeço a todos que, seja nos corredores do SENAI CIMATEC, na rua, na academia, em qualquer lugar, me incentivaram sempre a continuar e torceram por mim, pela minha realização.

Obrigada por dividirem comigo mais uma etapa na minha vida!

“Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil – e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos”. (Albert Einstein)

RESUMO

O ozônio (O_3) troposférico em alta concentração é um composto tóxico para os seres vivos e pode levar vários tipos de materiais a processos oxidativos significativos. A formação do O_3 troposférico tem como principais precursores as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) e Compostos Orgânicos Voláteis (COV). Muitos estudos têm apontado uma redução das emissões de COV e aumento das emissões de NO_x quando se adiciona biodiesel ao óleo diesel. Tais modificações precisam ser avaliadas quanto ao impacto na formação de O_3 troposférico para que a implementação de novos biocombustíveis não acarrete no aumento de impactos ambientais. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi realizar uma modelagem fotoquímica da formação de ozônio troposférico oriundo do uso de diesel com altos teores de biodiesel em frota de veículos pesados. Para tanto foi realizada uma prospecção de modelos fotoquímicos capazes de simular a formação do O_3 troposférico. Na avaliação da formação de O_3 foi utilizado um cenário base já disponível na literatura, sendo proposto cenários de avaliação, a partir deste, com modificações. Após validação dos modelos utilizados em outras pesquisas científicas, foi realizada a modelagem de cenários alterando teor de combustíveis, tipos de biodiesel, tipos de condição de ciclo de condução e percentual da frota de veículos pesados do cenário. Os ajustes realizados foram baseados no NO_x e na concentração dos COV emitido na queima de cada tipo de combustível. O modelo OZIPR (*Ozone Isopleth Package for Research*) em conjunto com o mecanismo químico SAPRC (*Statewide Air Pollution Research Center*) foi o que se mostrou mais eficiente quanto ao objetivo do presente trabalho. Foram identificados cinco trabalhos na literatura que utilizam OZIPR com SAPRC, e um desses trabalhos foi utilizado como cenário base neste estudo. Para os cenários propostos neste trabalho, com uma frota de veículos pesados de 5 %, verificou-se que com o aumento do teor de biodiesel no diesel (de B5 para B20 e B40), independente da matéria prima (biodiesel de palma ou de colza), houve aumento da formação de ozônio. Para a simulação com outros percentuais de frota de veículos pesados (10 %, 20 % e 30 %), diferentes teores de biodiesel no diesel (B20, B40) e diferentes matérias primas dos combustíveis (Palma e de Colza), foi apresentado variações nos resultados, ora com aumento da formação de ozônio, ora diminuição.

Palavras Chaves: Modelagem Atmosférica, Formação de Ozônio, OZIPR, SAPRC, Cenários, biodiesel, diesel.

ABSTRACT

Highly concentrated tropospheric ozone (O_3) is a compound toxic to living things and can carry various types of materials to significant oxidative processes. The formation of tropospheric O_3 has as main precursors the emissions of nitrogen oxides (NOX) and Volatile Organic Compounds (VOCs). Many studies have pointed to a reduction in VOC emissions and an increase in NOx emissions when biodiesel is added to diesel oil. Such modifications need to be assessed for impact on the formation of tropospheric O_3 so that the implementation of new biofuels does not lead to increased environmental impacts. In this context, the objective of this work was to perform a photochemical modeling of the formation of tropospheric ozone from the use of diesel with high levels of biodiesel in the heavy vehicle fleet. For this, a prospection of photochemical models capable of simulating the formation of tropospheric O_3 was carried out. In the evaluation of O_3 formation, a baseline scenario was already available in the literature, and evaluation scenarios were proposed, with modifications. After validation of the models used in other scientific researches, scenario modeling was performed, altering fuel content, types of biodiesel, types of driving cycle condition and percentage of the heavy vehicle fleet of the scenario. The adjustments made were based on the NOX and on the concentration of VOCs emitted at the burning of each type of fuel. The OZIPR (Ozone Isopleth Package for Research) model, in conjunction with the SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center) chemical mechanism, proved to be more efficient in the objective of this work. Five papers were identified in the literature that use OZIPR with SAPRC, and one of these works was used as base scenarios in this study. For the scenarios proposed in this work, with a fleet of heavy vehicles of 5%, it was verified that with the increase of biodiesel content in diesel (from B5 to B20 and B40), independent of the raw material (palm or colza biodiesel), there was an increase in ozone formation. For the simulation with other percentages of heavy vehicle fleet (10%, 20% and 30%), different levels of biodiesel in diesel (B20, B40) and different fuel raw materials (Palma and Colza) results, sometimes with increased ozone formation, or decrease.

Keywords: Atmospheric Modeling, Ozone Formation, OZIPR, SAPRC, Scenarios, biodiesel, diesel.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 1 - Camadas da Atmosfera Terrestre..... | 23 |
| Figura 2 - Esquemático Poluição Atmosférica: Fontes e Poluentes Primários/Secundários | 25 |
| Figura 3 - Percentual de emissão de NOx e COV por fonte | 28 |
| Figura 4 - 10 países com as maiores frotas do mundo - De 2010 a 2015..... | 30 |
| Figura 5 - Crescimento da Frota Veicular no Brasil - 2001 a 2016 | 31 |
| Figura 6 - Esquemático do modelo OZIPR | 38 |
| Figura 7 - Representação visual de OZIPR | 39 |
| Figura 8 – Metodologia realizada neste estudo | 45 |
| Figura 9 – Dados de Entrada do Modelo Fotoquímico Identificado | 47 |
| Figura 10 - Esquemático do Cenário Proposto 1 modelado - Cenário Identificado Base | 54 |
| Figura 11 - Esquemático do Cenário Proposto 2 modelado - Cenário Identificado Base | 55 |
| Figura 12 - Quantidade de artigos encontrados por base científica com as palavras chaves | 56 |
| Figura 13 – Validação da modelagem 1 para formação de ozônio na Estação do Ano Primavera..... | 64 |
| Figura 14 - Formação de Ozônio para Condição 1: (a) Combustível 1: B20; (b) Combustível 2: B40; (c) Formação às 16 horas (pico)..... | 85 |
| Figura 15 - Formação de Ozônio para Condição 2: (a) Combustível 1: B20; (b) Combustível 2: B40; (c) Formação às 16 horas (pico)..... | 90 |
| Figura 16 - Formação de Ozônio para Condição 1: (a) Combustível 3: B10; (b) Combustível 4: B20; (c) Formação às 16 horas (pico)..... | 95 |
| Figura 17 - Formação de Ozônio para Condição 1: (a) Combustível 5: B10; (b) Combustível 6: B20; (c) Formação às 16 horas (pico)..... | 100 |
| Figura 18 – Formação de Ozônio para Condição 2: (a) Combustível 3: B10; (b) Combustível 4: B20; (c) Formação às 16 horas (pico)..... | 105 |
| Figura 19 – Formação de Ozônio para Condição 2 com o Combustível 5: B10 (a) e Formação às 16 horas (pico) (b)..... | 109 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Padrão da qualidade do ar para Ozônio e efeitos a saúde | 29 |
| Tabela 2 - Classificação dos diferentes tipos de modelos da qualidade do ar..... | 36 |
| Tabela 3 - Concentrações iniciais por estações do ano para a RMSP do Cenário Identificado..... | 48 |
| Tabela 4 - Agrupamento dos COV do Arquivo “Boundary” do Cenário Identificado para a estação da Primavera | 48 |
| Tabela 5 - Condições de Contorno do Cenário Identificado | 49 |
| Tabela 6 - Exemplo de verificação do percentual de contribuição para cada COV em relação ao combustível base | 51 |
| Tabela 7 - Exemplo de Tabela para somatório dos COV por grupos..... | 51 |
| Tabela 8 - Exemplo Estimativa de Percentual de Frota..... | 52 |
| Tabela 9 - Condições experimentais para modelagem da formação de ozônio troposférico | 54 |
| Tabela 10 - Modelos Fotoquímicos frequentes para a modelagem da qualidade do ar.. | 57 |
| Tabela 11 - Mecanismos Químicos frequentes..... | 58 |
| Tabela 12 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 1 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) | 70 |
| Tabela 13 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 1 – Condição 1 Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) (Continuação...)..... | 70 |
| Tabela 14 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 1 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) | 71 |
| Tabela 15 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 1 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) (Continuação...)..... | 71 |
| Tabela 16 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) | 72 |
| Tabela 17 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) (Continuação...)..... | 72 |
| Tabela 18 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) (Continuação...)..... | 73 |
| Tabela 19 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) | 73 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 20 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) (Continuação...) | 74 |
| Tabela 21 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim Alvim (2013) (Continuação...) | 74 |
| Tabela 22 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 2 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) | 75 |
| Tabela 23 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 2 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) (Continuação...)..... | 75 |
| Tabela 24 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 2 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) (Continuação...) | 76 |
| Tabela 25 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 2 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) | 76 |
| Tabela 26 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 2 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) (Continuação...)..... | 77 |
| Tabela 27 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 2 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) (Continuação...) | 77 |
| Tabela 28 - Valores do arquivo " <i>Calculate</i> " estimados na alteração do combustível na emissão de NO _x para a Condição 1 | 81 |
| Tabela 29 - Valores do arquivo " <i>Boundary</i> " estimados pelo percentual de frota e por emissão de COV para a Condição 1 e para os Combustíveis 1 e 2 | 81 |
| Tabela 30 - Valores do arquivo " <i>Calculate</i> " estimados na alteração do combustível na emissão de NOX para a Condição 2 | 86 |
| Tabela 31 - Valores do arquivo " <i>Boundary</i> " estimados pelo percentual de frota e por emissão de COV para a Condição 2 e para os Combustíveis 1 e 2 | 86 |
| Tabela 32 - Valores do arquivo " <i>Calculate</i> " estimados na alteração do combustível na emissão de NO _x para a Condição 1 | 91 |
| Tabela 33 - Valores do arquivo " <i>Boundary</i> " estimados pelo percentual de frota e por emissão de COV para a Condição 1 e combustíveis 3 e 4 | 91 |
| Tabela 34 - Valores do arquivo " <i>Calculate</i> " estimados na alteração do combustível na emissão de NOX para a Condição 1 | 96 |
| Tabela 35 - Valores do arquivo " <i>Boundary</i> " estimados pelo percentual de frota e por emissão de COV para a Condição 1 e combustíveis 5 e 6 | 96 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 36 - Valores do arquivo " <i>Calculate</i> " estimados na alteração do combustível na emissão de NOX para a Condição 2..... | 101 |
| Tabela 37 - Valores do arquivo " <i>Boundary</i> " estimados pelo percentual de frota e por emissão de COV para a Condição 2 e combustíveis 3 e 4 | 101 |
| Tabela 38 – Valores do arquivo “ <i>Calculate</i> ” estimados na alteração do combustível na emissão de NO _x para a Condição 2..... | 106 |
| Tabela 39 – Valores do arquivo “ <i>Boundary</i> ” estimados pelo percentual de frota e por emissão de COV para a Condição 2 e combustível 5..... | 106 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Quadro 1 - Principais Poluentes: Descrição e fontes..... | 26 |
| Quadro 2 - Compostos Orgânicos Voláteis encontrados na Especificação dos 8 trabalhos | 65 |
| Quadro 3 - Espécies encontradas nesta especificação distribuídos pelos grupos do SAPRC | 67 |
| Quadro 4 - Comparação dos parâmetros típicos dos Ciclos de Condução ADC e NEDC | 79 |

SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|---------|-------------------------------------------------------------------|
| ADC | Athens Driving Cycle |
| B5 | Mistura Diesel com 5 % de Biodiesel |
| B10 | Mistura Diesel com 10 % de Biodiesel |
| B20 | Mistura Diesel com 20 % de Biodiesel |
| B40 | Mistura Diesel com 40 % de Biodiesel |
| CC | Compostos Carbonílicos |
| CETESB | Companhia Ambiental do Estado de São Paulo |
| CFC | Clorofluorcarbonos |
| CLP | Camada Limite Planetária |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| COV | Compostos Orgânicos Voláteis |
| EBD | Misturas Etanol, Biodiesel e Diesel |
| EKMA | Empirical Kinetics Modeling Approach |
| GEE | Gases do Efeito Estufa |
| HC | Hidrocarbonetos |
| HPA | Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos |
| INEMA | Instituto do Meio Ambiente e Recurso Hídricos do Governo da Bahia |
| IUPAC | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> |
| MIR | Incremento Máximo de Reatividade |
| MMA | Ministério do Meio Ambiente |
| MP | Material Particulado |
| NEDC | New European Driving Cycle |
| NMHCs | Hidrocarbonetos não Metânicos |
| OZIPP | Ozone Isopleth Plotting Package |
| OZIPR | Ozone Isopleth Plotting Package for Research |
| RMSP | Região Metropolitana de São Paulo |
| SAPRC | Statewide Air Pollution Research Center |
| U.S.EPA | United States Environmental Protection Agency |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| ALK 1 | 1º Grupo de Alcanos |
| ALK 2 | 2º Grupo de Alcanos |
| ALK 3 | 3º Grupo de Alcanos |
| ALK 4 | 4º Grupo de Alcanos |
| ALK 5 | 5º Grupo de Alcanos |
| ARO 1 | 1º Grupo de Aromáticos |
| ARO 2 | 2º Grupo de Aromáticos |
| BTEX | Acrônimo de benzeno, tolueno, etil-benzeno os xilenos |
| C ₂ H ₅ OH | Álcool etílico absoluto |
| CCHO | Acetaldeído |
| CH ₃ CN | Acetonitrila |
| CH ₃ COONO ₂ | Nitrato de Peroxiacetila |
| CH ₄ | Metano |
| CO | Monóxido de carbono |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| H ₂ O ₂ | Peróxido de Hidrogênio |
| H ₂ SO ₄ | Ácido Sulfúrico |
| HNO ₂ | Ácido Nitroso |
| HNO ₃ | Ácido Nítrico |
| MP ₁₀ | Material Particulado de até dez micrômetros de diâmetro |
| N ₂ O | Óxido nitroso |
| NO | Óxido nítrico |
| NO ₂ | Dióxido de nitrogênio |
| NO ₃ | Nitrato |
| NO _x | Óxidos de nitrogênio, entende-se como soma de NO + NO ₂ |
| O ₂ | Oxigênio |
| O ₃ | Ozônio |
| •OH | Hidroxila |
| OLE 1 | 1º grupo de alcenos |
| OLE 2 | 2º grupo de alcenos |
| PAN | Nitrato de peroxiacetila |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-----------------|-----------------------------|
| RCHO | Fórmula química de aldeídos |
| SO ₂ | Dióxido de enxofre |
| SO ₃ | Óxido sulfúrico |
| SO ₄ | Sulfatos |
| SO _x | Óxidos de enxofre |
| THC | Hidrocarbonetos |

SUMÁRIO

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 18 |
| 1.1 Definição do Problema | 18 |
| 1.2 Objetivo | 20 |
| 1.3 Limites e Limitações..... | 20 |
| 1.4 Organização da Dissertação..... | 20 |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 22 |
| 2.1 Caracterização da Atmosfera | 22 |
| 2.2 Camada Limite Planetária (CLP)..... | 23 |
| 2.3 Poluição Atmosférica..... | 24 |
| 2.3.1 Contribuição da Frota de Veículos para Poluição do Ar | 30 |
| 2.3.2 Poluentes Primários Emitidos na Queima de Combustíveis em Uso Veicular | 31 |
| 2.4 Modelos de Qualidade do Ar | 35 |
| 2.4.1 Modelo de Trajetória – Modelos de Caixa | 37 |
| 2.4.2 Mecanismo Químico | 41 |
| 3 METODOLOGIA..... | 44 |
| 3.1 Prospecção de Modelos Fotoquímicos | 46 |
| 3.2 Prospecção de Cenários Brasileiros com Modelagem Fotoquímica..... | 46 |
| 3.3 Validação da Modelagem | 47 |
| 3.3.1 Elaboração de Inventário de dados de Emissões de COV para combustão de Misturas Diesel e Biodiesel | 50 |
| 3.4 Avaliação da Formação Ozônio Troposférico – Cenários Propostos | 52 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 56 |
| 4.1 Prospecção de Modelos Fotoquímicos e Mecanismos Químicos | 56 |
| 4.2 Prospecção de Cenários Brasileiros com OZIPR SAPRC..... | 63 |
| 4.3 Validação da Modelagem – Cenário Alvim (2013)..... | 63 |

| | | |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4 | Prospecção de Artigos de emissões de COVS | 65 |
| 4.5 | Avaliação da Formação Ozônio Troposférico – Cenários Propostos | 78 |
| 4.5.1 | Cenário Proposto 1 - Simulação com diferentes condições e misturas diesel / biodiesel..... | 80 |
| 4.5.1.1 | Avaliação do aumento do teor de biodiesel mantendo condições experimentais 1 | 80 |
| 4.5.1.2 | Avaliação do aumento do teor de biodiesel mantendo condições experimentais 2..... | 86 |
| 4.5.2 | Cenário Proposto 2 - Simulação com diferentes condições e misturas diesel / biodiesel..... | 91 |
| 4.5.2.1 | Avaliação do tipo de biodiesel (Palma) na formação de O ₃ – Condição 1 | 91 |
| 4.5.2.2 | Avaliação do tipo de biodiesel (Colza) na formação de O ₃ – Condição 1 | 96 |
| 4.5.2.3 | Avaliação do tipo de biodiesel (Palma) na formação de O ₃ – Condição 2 | 101 |
| 4.5.2.4 | Avaliação do tipo de biodiesel (Colza) na formação de O ₃ – Condição 2 | 106 |
| 5 | CONCLUSÃO..... | 111 |
| 5.1 | Sugestão de Trabalhos Futuros | 112 |
| 5.2 | Divulgação da Pesquisa | 113 |
| | REFERÊNCIAS | 114 |
| | APÊNDICE A – Especificação dos Compostos Orgânicos Voláteis | 129 |
| | APÊNDICE B – Resultados Obtidos na Modelagem dos Cenários..... | 140 |
| | ANEXO 1 – Diagrama de Variação da emissão de Compostos de acordo com combustível base B5 | 143 |
| | ANEXO 2 – Mecanismo Químico SAPRC – 99 – Cedido Por Sérgio Machado Corrêa | 147 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Definição do Problema

A atmosfera, camada de gases que envolvem a Terra é mantida em função da força da gravidade, essencial para a continuidade da vida, é constituída principalmente por nitrogênio - oxigênio e contém outros gases em menor quantidade (argônio, hélio, dióxido de carbono, ozônio, vapor de água etc.). Ela é constituída por camadas (troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera) que são classificadas de acordo com a temperatura e altitude. No caso específico da troposfera ou baixa atmosfera, esta é constituída de uma camada mais próxima da superfície terrestre, cerca de 10 a 12 km de altitude e é onde ocorrem os fenômenos meteorológicos como chuva, vento, geada, neve, entre outros (BARRY, 2009).

Sabe-se que a atmosfera não é a mesma se comparada a bilhões de anos atrás por sofrerem diversas mudanças por fontes antropogênicas (atividades humanas) e fontes naturais (erupções vulcânicas, queimadas florestais etc.). Essas fontes podem liberar na atmosfera substâncias químicas que alteram a constituição natural da atmosfera. Qualquer substância liberada no ar capaz de torná-lo impróprio ou prejudicial à saúde é chamada de poluente atmosférico (MMA, 2016). A poluição do ar é uma das principais formas de mudanças na atmosfera e atinge principalmente a troposfera.

Com o aumento populacional mais recursos naturais são consumidos, aumentando consequentemente a degradação ambiental. A queima de combustíveis fósseis por fontes fixas (ex. indústrias) e por fontes móveis (ex. veículos automotores) são indicados como os principais causadores da poluição do ar, trazendo problemas à saúde humana. Esses poluentes podem entrar no organismo por via respiratória, afetando o trato respiratório.

Os poluentes atmosféricos são classificados como poluentes primários ou secundários sendo que os poluentes primários são emitidos diretamente para a atmosfera, como no caso dos gases oriundos dos motores veiculares (monóxido de carbono, fuligem, óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre, hidrocarbonetos, aldeídos e outros), e os poluentes secundários resultantes de reações químicas entre os poluentes primários com substâncias presentes na camada baixa da atmosfera e frações da radiação solar, como por exemplo, na decomposição de NO_x pela radiação ultravioleta oriunda do sol na formação de ozônio e nitratos de peroxiacetila (PAN) (ARBEX et al., 2012; MMA, 2016).

Apesar de a natureza conseguir remover uma parte dos contaminantes presentes na atmosfera através da deposição seca (absorção pela superfície do solo, água ou vegetação sem que haja precipitação) e pela deposição úmida (quando há precipitação da chuva) ainda não é o suficiente para neutralizar a quantidade de poluição gerada. Várias medidas podem ser adotadas para que as emissões dessas substâncias nocivas sejam controladas. O uso dos biocombustíveis (ex. etanol e biodiesel) surgiu como uma alternativa para a substituição dos combustíveis de origem fóssil por ser uma fonte de energia renovável, produzida a partir de matéria orgânica.

Existe uma grande discussão na literatura sobre a contribuição dos biocombustíveis para a formação de poluentes secundários (ex. ozônio). Os oxidantes fotoquímicos são formados a partir da reação dos poluentes primários com NO_x e compostos orgânicos voláteis (COV) na presença de luz solar, sendo estes últimos liberados na queima incompleta e evaporação de combustíveis e solventes. O principal produto desta reação é o ozônio, por isso mesmo utilizado como parâmetro indicador da presença de oxidantes fotoquímicos na atmosfera (CETESB, 2016). Outros compostos que merecem destaque é o formaldeído por ser um composto carcinogênico e o acetaldeído que é considerado como um “provável” composto carcinogênico (SILVA et al., 2014; CETESB, 2014).

Segundo Drumm (2014), a formação de poluentes secundários, tais como o ozônio, necessita de certo tempo e ocorre à medida que as massas de ar se deslocam e é normal que concentrações elevadas deste poluente atinjam áreas mais afastadas das fontes de emissão que os poluentes primários. O ozônio é formado na troposfera sendo um composto tóxico que pode provocar irritação nos olhos e problemas respiratórios.

Neste contexto, é de suma importância que estes poluentes sejam monitorados, divulgados e previstos para que haja o conhecimento e conscientização da população e que novas estratégias de controle possam ser aplicadas, devido aos efeitos da poluição atmosférica nos seres humanos de curto prazo (irritações no nariz, olhos e garganta etc.) e longo prazo (problemas pulmonares e cardiovasculares, aumento de chance de desenvolvimento de câncer etc.) além dos efeitos da poluição na agricultura.

A previsão da formação dos poluentes secundários pode ser realizada através de ensaios experimentais e/ou utilizando modelos computacionais. A previsão experimental utilizando câmaras reacionais, muitas das vezes não é capaz de estabelecer parâmetros reais das condições meteorológicas, e perfil de poluentes primários iniciais que irão contribuir para a formação dos poluentes secundários. Assim, os estudos referentes à

formação de poluentes secundários utilizam modelagem fotoquímica por permitir a simulação do seu processo de formação utilizando diferentes parâmetros, devido à complexidade cinética das reações químicas na atmosfera acontecer em grande velocidade e depender de diversos fatores meteorológicos, das funções das concentrações dos demais poluentes, do transporte, da taxa de fotólise, da altura e da estabilidade na Camada Limite Planetária (CLP) (BALBINO, 2008).

1.2 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho foi realizar uma modelagem fotoquímica da formação de ozônio troposférico oriundo do uso de diesel com altos teores de biodiesel em frotas de veículos pesados.

Os objetivos específicos estão descritos a seguir:

1. Prospectar modelos fotoquímicos e validar a modelagem aplicada nas pesquisas publicadas na literatura;
2. Elaborar banco de dados de emissões de cada COV oriundos da queima de misturas combustíveis (diesel/biodiesel);
3. Modelar a formação de ozônio troposférico oriundo do uso de misturas combustíveis de diesel e biodiesel.

1.3 Limites e Limitações

A pesquisa se restringe a cenários já existentes e validados de outros pesquisadores no Brasil e com estimativas de emissões de COV baseados em trabalhos experimentais de outros autores. Além disso, o tamanho da amostra de especiação de COV e a quantidade de cenários ainda são reduzidos. Em relação à aquisição de dados de artigos, deve-se considerar a confiabilidade dos dados obtidos.

1.4 Organização da Dissertação

Esta dissertação encontra-se organizada da seguinte forma: o Capítulo 2 discute as partes centrais do desenvolvimento dos conceitos, abordando o estado da arte para o desenvolvimento do trabalho. O Capítulo 3 descreve os procedimentos metodológicos para o desenvolvimento deste trabalho. Já no Capítulo 4 encontram-se descritos os resultados e discussões obtidos com o desenvolvimento que foi descrito na metodologia. O Capítulo 5 apresenta o conjunto de considerações finais mais importantes deste documento. Finalmente, são incluídos dois apêndices na seguinte ordem: Divulgação da Pesquisa e Identificação dos Compostos Orgânicos Voláteis com o uso de combustíveis Diesel/Biodiesel.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Caracterização da Atmosfera

A atmosfera terrestre é composta de cinco camadas sendo elas a Troposfera, Estratosfera, Mesosfera, Termosfera e Exosfera, responsáveis por manter o equilíbrio térmico do planeta, filtrar os raios ultravioleta e oferecer resistência contra possíveis impactos de meteoros. A atmosfera é composta principalmente por nitrogênio (78 %) e oxigênio (21 %) sendo o 1 % restante composto principalmente por argônio (0,93 %) e dióxido de carbono (0,033 %). O restante é de 0,04 % e é dentro desta pequena fração da atmosfera que todos os vestígios restantes de gases e alterações químicas são encontrados (ALD, 2012).

A troposfera é a camada mais baixa da atmosfera e é a mais densa dentre as camadas. A pressão do ar e a temperatura diminuem à medida que sobe na troposfera. Em algumas condições, a temperatura pode não diminuir com a altitude, e essa situação é chamada de inversão de temperatura. É delimitada pela tropopausa, região onde a temperatura para de diminuir com a altitude. A maioria dos fenômenos climáticos ocorrem nesta camada. Os aviões de transporte de cargas e passageiros voam nesta camada (Figura 1).

Após a troposfera encontra-se a estratosfera, segunda maior camada da atmosfera e que se estende até 50 km acima do nível do solo. Ao contrário da troposfera, quanto maior a altura, mais a temperatura se eleva devido a absorção solar por ozônio. Nesta camada é onde a Camada de Ozônio fica localizada e a interação entre a luz ultravioleta, o ozônio e a atmosfera desse nível liberam calor, aquecendo a atmosfera e ajudando a criar a inversão de temperatura nesta camada. Aviões supersônicos e balões de medição climática podem atingir esta camada (ALMEIDA, 2016; LANNES, 2005).

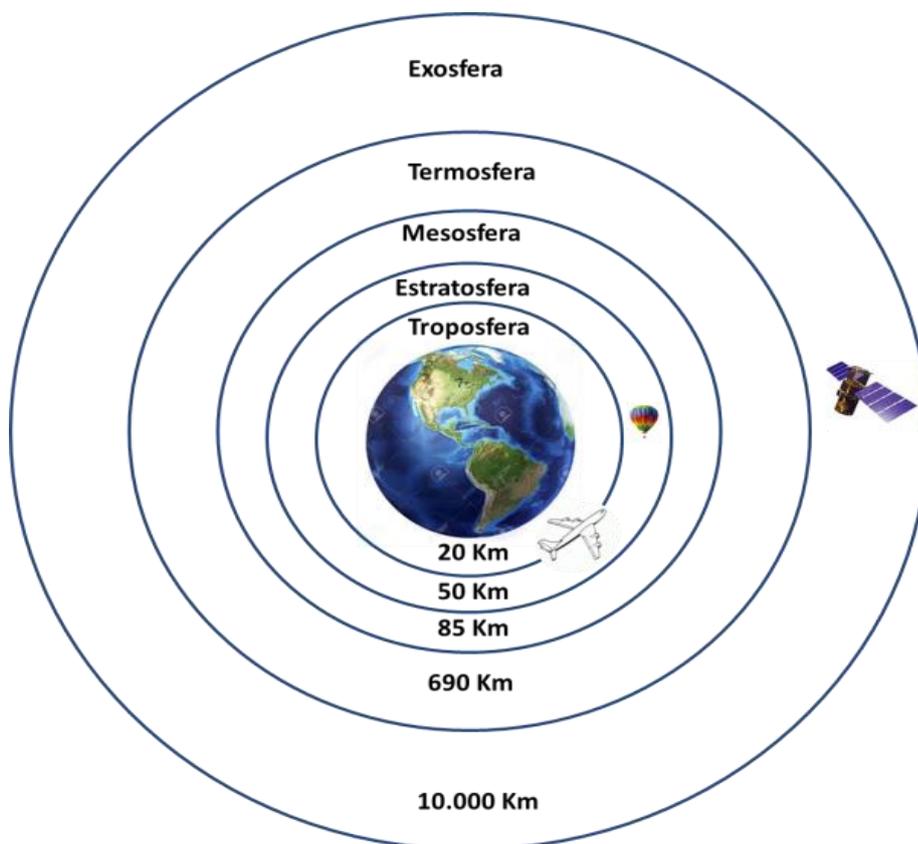
A mesosfera concentra as temperaturas mais baixas (perto do topo dessa camada) da atmosfera da Terra. Nessa camada, ao contrário da estratosfera, a temperatura volta a diminuir quanto mais aumenta a altitude. Também chamada de escudo de meteoritos, os meteoros se destroem como resultado das colisões com as partículas de gases (BARRY, 2009).

A quarta camada, a termosfera, situa-se entre 500 e 1.000 km acima do solo. As radiações ultravioleta da luz solar são muito intensas, decompondo as moléculas. Sua

temperatura aumenta com a altitude, devido às baixas frações de oxigênio presentes absorverem a radiação solar. É a camada onde ocorrem as auroras (LANNES, 2005).

Na exosfera não existe um limite superior bem definido, sendo a camada mais alta da atmosfera, antecedendo o espaço sideral. A pressão do ar é muito baixa nessa região. Os satélites de transmissão de informações e também telescópios espaciais ficam nessa camada. Na Figura 1 é apresentado as Camadas da Atmosfera Terrestre ilustrando as características descritas anteriormente no texto.

Figura 1 - Camadas da Atmosfera Terrestre



Fonte: Guarieiro et al. (2017)

2.2 Camada Limite Planetária (CLP)

A CLP, também conhecida como Camada Limite Atmosférica (CLA), pode ser definida como uma região atmosférica que se situa mais próximo a superfície terrestre sendo altamente influenciada pelas diversas interações que podem ocorrer nesta. É integrante da parte mais baixa da Troposfera, que se estende de 100 a 1000 metros, sendo o restante da Troposfera chamada de Atmosfera Livre. Apesar de toda a troposfera poder

mudar em resposta as características da superfície, o processo é mais lento fora da CLP (MELLO, 2010; MOREIRA, 2013; SEINFELD e PANDIS, 2016).

A altura da CLP sobre a superfície da Terra varia em consideração ao tempo e ao espaço, mudando de alguns metros a até alguns quilômetros. É altamente influenciadora do clima e, além disso, tem sido dada uma atenção considerável a CLP nos estudos da formação de poluentes químicos e fotoquímicos na camada limite planetária, sendo esta altamente influenciadora da formação química desses compostos.

A CLP desempenha um papel importante em muitos campos, incluindo poluição do ar, meteorologia, previsão do tempo e clima e conhecer como é o comportamento da CLP (altura máxima e seu ciclo diário) em uma determinada região permite diversas informações para diferentes aplicações como no controle da qualidade do ar, estudos para a dispersão de poluentes e dados de entrada em modelos computacionais atmosféricos. Diversos modelos numéricos computacionais necessitam do parâmetro de entrada a altura da CLP, e por esta não ser constante ao longo do dia, medições contínuas devem ser realizadas.

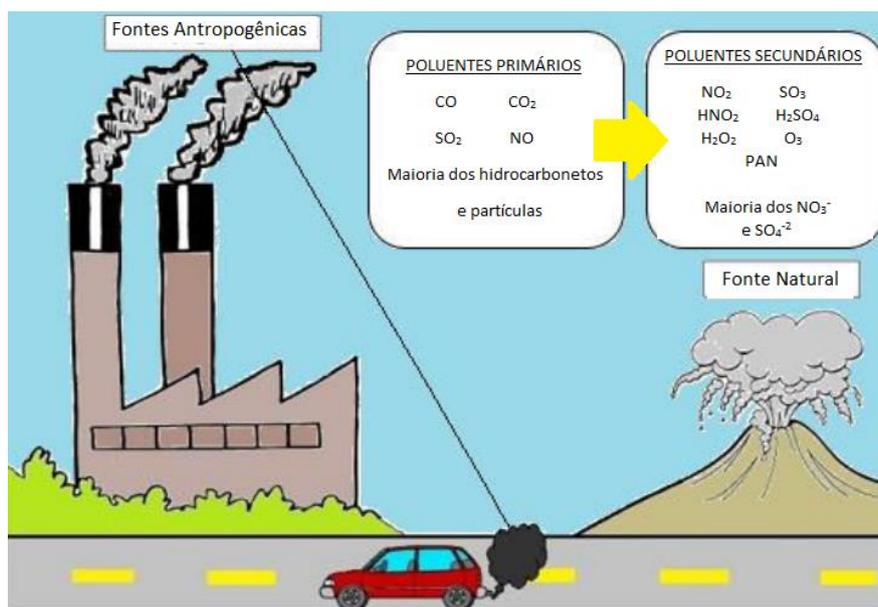
2.3 Poluição Atmosférica

Os processos referentes à poluição do ar ocorrem na camada da troposfera. Realizar a previsão da qualidade do ar é cada vez mais importante para a sociedade. A atmosfera está sendo alterada quimicamente dia após dias devido as diversas atividades que podem ocorrer por ações antropogênicas (indústrias, na geração de energia, no transporte e nas fontes domésticas) e por ações naturais em conjunto com as condições meteorológicas, alterando a qualidade do ar e o clima, podendo trazer diversas implicações para a qualidade do ar em escala urbana, regional e global. Mais de 3000 diferentes compostos, principalmente orgânicos, são emitidos para a atmosfera resultantes da atividade humana (GUARIEIRO e GUARIEIRO, 2013).

As fontes antropogênicas podem ser fixas e móveis (Figura 2). As fontes fixas compreendem em sua maioria as indústrias, no qual ocupam uma área relativamente limitada, o que permite uma avaliação direta da fonte. Também se destacam como fontes fixas as usinas termoelétricas, que utilizam carvão, óleo combustível ou gás. Já as fontes móveis são os veículos automotores, trens, aviões e embarcações marítimas, que tornam o monitoramento dos poluentes mais complexo.

A utilização de combustíveis fósseis tais como a gasolina, óleo diesel, gás natural e carvão mineral, utilizados principalmente na geração de energia, pode gerar altos índices de poluição atmosférica. O nível dessa poluição atmosférica é medido pela quantidade de substâncias poluentes presentes no ar e essa medição é restrita a um número de poluentes. Os poluentes primários de ambientes urbanos são emitidos principalmente como consequência das atividades humanas associadas à produção e utilização de energia (ARBILLA e OLIVEIRA, 1999). Por outro lado, os poluentes secundários são formados na atmosfera como resultado de hidrólise e oxidação fotoquímica (ARMENTA e DE LA GUARDIA, 2016). Os poluentes frequentemente encontrados na atmosfera são: monóxido de carbono (CO), NO_x, SO_x, Material Particulado (MP), COV, O₃ e alguns Gases do Efeito Estufa (GEE), como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), clorofluorcarbonos (CFC) e ácido nítrico (HNO₃) (GUARIEIRO e GUARIEIRO, 2013).

Figura 2 - Esquemático Poluição Atmosférica: Fontes e Poluentes Primários/Secundários



Fonte: Adaptada de Guarieiro et al. (2017)

A poluição do ar resulta da combinação de altas emissões e condições climáticas desfavoráveis. Os gestores da qualidade do ar procuram proteger a saúde pública através de controle de emissões. Os poluentes mais comuns no ar, conhecidos também como poluentes “Critério”, que são adotados como indicadores de qualidade mundialmente são: MP, O₃, CO, SO_x, NO_x e COV. No Quadro 1 é descrito cada poluente, bem como suas principais fontes.

Quadro 1 - Principais Poluentes: Descrição e fontes

| Poluente | Descrição | Fonte |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MP | Partículas de material sólido ou líquido suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem etc., que podem permanecer no ar e percorrer longas distâncias. | Queima de combustíveis fósseis e biomassa vegetal, emissões de amônia na agricultura, emissões decorrentes de obras e pavimentação de vias, aerossol secundário (formado na atmosfera) como sulfato e nitrato. |
| O ₃ | Não é emitido diretamente para a atmosfera. Formado através de reações químicas complexas que acontecem entre NO ₂ e COV, na presença de radiação solar. | Queima de combustíveis fósseis, volatilização de combustíveis, criação de animais e na agricultura. |
| CO | Gás inodoro e incolor, formado no processo de queima de combustíveis | Em áreas urbanas são decorrentes da combustão incompleta em veículos automotores. |
| SO _x | Gás tóxico e incolor, liberado principalmente da queima de combustíveis fósseis. É um importante precursor dos sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis. | Processos que utilizam queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos a diesel, produção de polpa e papel, fertilizantes. |
| NO _x | Poluente com ação altamente oxidante, sua presença na atmosfera é fator chave na formação do ozônio troposférico. | Naturais: vulcanismos, ações bacterianas, descargas elétricas; Antropogênicas: processos de combustão em fontes móveis e fixas. |
| COV | São gases e vapores resultantes da queima incompleta e evaporação de combustíveis e de outros produtos orgânicos. Muitos destes compostos, participam ativamente das reações de formação do ozônio. | Emitidos pelos veículos, pelas indústrias, pelos processos de estocagem e transferência de combustível etc. |

Fonte: Adaptado de [CETESB \(2014\)](#); [MMA \(2016\)](#); [MCINTOSH e PONTIUS \(2016\)](#).

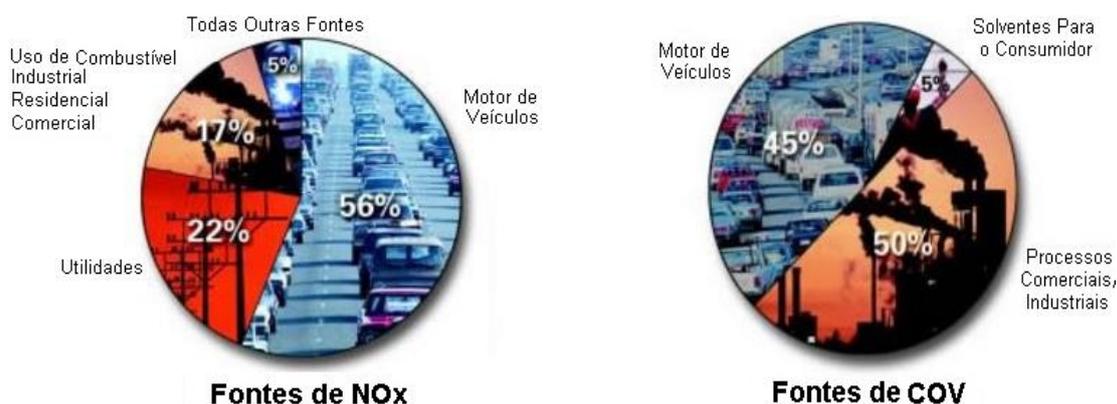
A poluição do ar piorou gradativamente com o advento da industrialização, a partir do século XVIII na Revolução Industrial, com as grandes produções das indústrias. Se por um lado, o advento da industrialização contribuiu para o avanço da população, por outro, apresentou problemas quanto ao impacto sobre o meio ambiente. Até então a poluição atmosférica urbana tinha como responsável as emissões industriais. Esse quadro, porém, foi alterado com o aumento da frota veicular proveniente do incentivo à produção e consumo de veículos para a mobilidade (GIANNETTI et al., 2007).

A principal fonte antropogênica responsável pelas emissões urbanas são os veículos automotores que utilizam combustíveis derivados do petróleo e emite para a atmosfera substâncias tóxicas, principalmente CO, CO₂ e NO_x, devido ao processo de combustão e queima incompleta dos combustíveis (Figura 3). Uma das consequências do uso de automóveis em grande quantidade são os congestionamentos de trânsito, que aumentam o consumo de combustível, conseqüentemente aumentando as emissões de poluentes em geral. Em 2014, o setor de transportes exigiu equivalente 2.627,02 milhões de toneladas de petróleo, representando 27,9 % da energia total produzida no mundo. Além disso, estima-se que o consumo de energia neste setor aumentará entre 80 % e 130 % nas próximas décadas (2010-2050), portanto as emissões de CO₂ decorrentes do transporte crescerão de 16 % para 79 % (GUTIÉRREZ-ANTONIO, 2017; IEA, 2016).

As emissões de um veículo automotor podem ocorrer pelo escapamento, de natureza evaporativa do combustível (evaporação do combustível no motor e nas operações de transferência – armazenamento e fornecimento), e vão variar dependendo de alguns parâmetros como idade, tecnologia, porte e uso do veículo, tipo e qualidade do combustível, manutenção e condução, entre outros. Além disso podem ocorrer emissões particuladas do desgaste do freio, embreagem e pneus.

Os parâmetros regulamentados pela legislação ambiental brasileira são os seguintes: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. Apesar do monitoramento desses poluentes, existem outros compostos provenientes da emissão dos motores de combustão interna. Os COV (como o benzeno, o tolueno, e o m,p,o-xileno) são exemplos de substâncias que em conjunto com o NO_x na presença de luz solar participam da formação do Ozônio Troposférico, poluente secundário, bem como alguns outros poluentes conhecidos como tóxicos e carcinogênicos.

Figura 3 - Percentual de emissão de NOx e COV por fonte



Fonte: Adaptado de U.S Environmental Protection Agency

Para preparar uma estratégia de controle para O₃, é crucial investigar o comportamento do mesmo em relação aos seus precursores (NO_x e COV), que são principalmente poluentes primários e que provêm de fontes específicas identificáveis, como o tráfego de veículos (KUMAR et al., 2008). Porém isso não é uma tarefa muito fácil em função das condições meteorológicas, geográficas e de emissões em um determinado local (ARBILLA e OLIVEIRA, 1999). Condições meteorológicas desfavoráveis podem causar acúmulo de poluentes. Além disso, diferentes combustíveis liberam na atmosfera diferentes concentrações de poluentes (regulamentados e não regulamentados).

A química básica para a formação de ozônio é descrita nas equações 1 a 3. O único processo significativo para a formação de ozônio troposférico é a fotodissociação do NO₂, que muda rapidamente com a reação de O₃ com NO. O óxido nítrico pode remover ozônio reagindo com ele para formar o dióxido de nitrogênio (NO₂) e oxigênio (O₂).



Onde M é um terceiro elemento (Equação 2), tal como o N₂ ou O₂, que remove a energia da reação e estabiliza o O₃. Quando os COV estão presentes na atmosfera, eles reagem para formar radicais que consomem o NO ou convertem NO para NO₂, evitando a reação natural com O₃, fazendo com que este aumente. O ciclo do nitrogênio vem a completar-se em poucos minutos, enquanto que o acúmulo de ozônio acontece em

algumas horas. O ciclo do nitrogênio é bastante veloz para manter uma concentração de equilíbrio de O₃, que é função da relação NO₂/NO (MOREIRA e TIRABASSI, 2004).

O ozônio troposférico está diretamente ligado a eventos de poluição atmosférica onde há um tráfego pesado de automóveis, principalmente em áreas urbanas. Sabe-se que o ozônio troposférico faz mal à saúde humana, bem como para plantas e materiais.

O Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013, estabeleceu novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas para reduzir a poluição atmosférica a níveis desejáveis ao longo do tempo no território do Estado de São Paulo. No caso específico do padrão de qualidade do ar para o O₃, segundo a CETESB (2017) é estabelecido para cada poluente medido um índice, que é um valor adimensional. Dependendo do índice obtido, o ar recebe uma qualificação, que é uma nota para a qualidade do ar, além de uma cor. A Tabela 1 apresenta o índice de qualidade do ar para o ozônio, sendo esse índice uma ferramenta matemática desenvolvida para simplificar o processo de divulgação da qualidade do ar.

Tabela 1 - Padrão da qualidade do ar para Ozônio e efeitos a saúde

| Qualidade Índice | O ₃ (µg/m ³) | Significado |
|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| N1 Boa 0 – 40 | 0 – 100 | - |
| N2 Moderada 41 – 80 | >100 – 130 | Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas) podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço. A população, em geral, não é afetada. |
| N3 Ruim 81 – 120 | >130 – 160 | Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas) podem apresentar efeitos mais sérios na saúde. |
| N4 Muito Ruim 121 – 200 | >160 – 200 | Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda falta de ar e respiração ofegante. Efeitos ainda mais graves à saúde de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas). |

| Qualidade Índice | O ₃ (µg/m ³) | Significado |
|-----------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| N5 Péssima >200 | >200 | Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis. |

Fonte: Adaptado de CETESB (2017), Padrões de Qualidade do Ar.

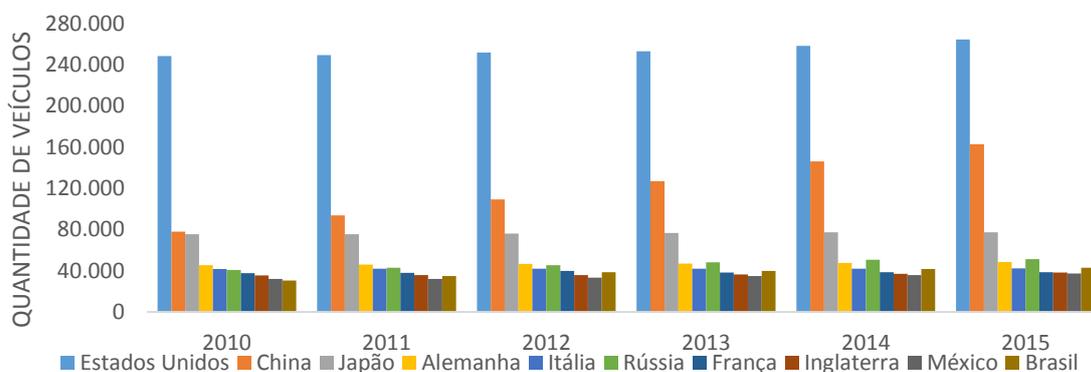
2.3.1 Contribuição da Frota de Veículos para Poluição do Ar

Nas grandes cidades do Brasil e do mundo o uso de veículos automotores tornou-se importante e cada vez mais atuantes como meio de transporte. As vantagens da utilização desses veículos automotores para o deslocamento, o aumento da renda da população (de alguns países), a falta de infraestrutura para implantação de outros meios de transportes públicos e a falta de manutenção e qualidade dos serviços de transportes coletivos já oferecidos, promovem um crescimento da frota veicular em todo o mundo.

Com o aumento dessa frota, diversos problemas na saúde humana e ao meio ambiente tem sido agravado devido aos veículos automotores serem grandes responsáveis pelo crescimento da taxa de poluição atmosférica. Estima-se que em 2050 a frota de veículos pequenos deve ultrapassar a marca de 2 bilhões de unidades em todo o mundo, e se contabilizados as emissões de CO₂ a partir de 2014 para esta estimativa, representa que 3 bilhões de toneladas de CO₂ serão lançados anualmente na atmosfera (IEA, 2012).

O Brasil se mantém no *ranking* entre os 10 países com maior frota de veículos do mundo e através da Figura 4 pode-se observar a quantidade de veículos pelos 10 países com as maiores frotas ao longo de 2010 a 2015.

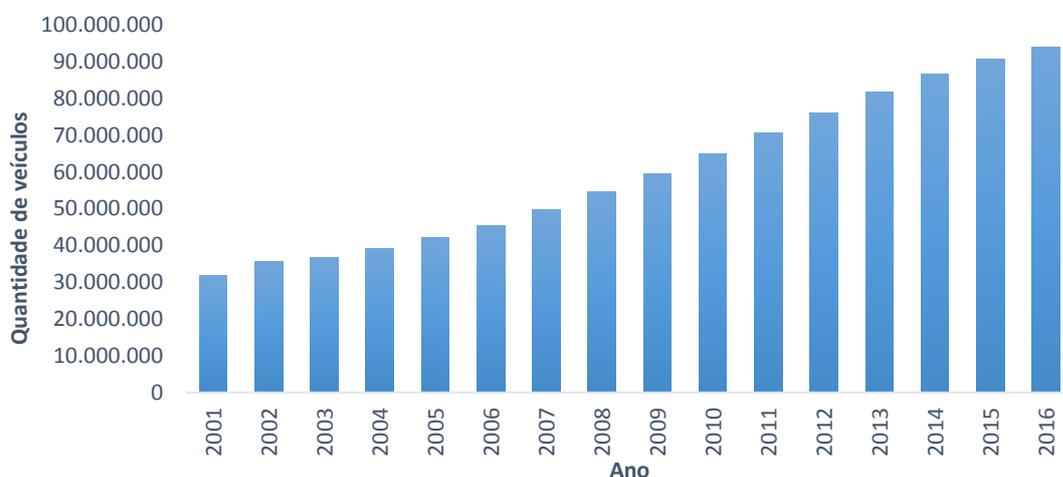
Figura 4 - 10 países com as maiores frotas do mundo - De 2010 a 2015



Elaborado pela Autora. Dados: OICA (2017)

No Brasil, desde 2001, foram acrescentados à frota um total de 61,9 milhões de veículos até o ano de 2016. A Figura 5 apresenta a evolução da frota de veículos, expressando a dimensão desse crescimento ao longo dos anos.

Figura 5 - Crescimento da Frota Veicular no Brasil - 2001 a 2016



Elaborado pela Autora. Dados: Denatran (2017)

Apesar do Brasil ter um uso grande de biocombustíveis, os indicadores de qualidade do ar continuam piorando com o passar dos anos. O setor de transporte vem aumentando a demanda de energia no Brasil devido ao crescimento da frota veicular e isso impacta diretamente nas emissões de poluentes atmosféricos nas grandes cidades brasileiras. O estado de São Paulo, por exemplo, retém aproximadamente um terço de todos os automóveis do país, embora tenha ocorrido uma desconcentração entre 2001 e 2013 quando essa participação diminuiu em 3,8 % (RODRIGUES, 2015).

São Paulo se mantém como um dos estados do Brasil que contém o índice de poluição fora dos recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS), na maior parte do ano, fora também dos limites estipulados dos padrões nacionais para diversos poluentes (Material Particulado, Dióxido de Enxofre, Monóxido de Carbono, COV, Ozônio). Um dos poluentes que frequentemente mais ultrapassam os valores recomendados é o ozônio troposférico.

2.3.2 Poluentes Primários Emitidos na Queima de Combustíveis em Uso Veicular

Os produtos de combustão prejudiciais ao meio ambiente são liberados em diferentes taxas dependendo do tipo e misturas do combustível e do índice de mistura de

combustível / ar. Estudos relacionando à poluição atmosférica e a qualidade do ar com o uso de diferentes combustíveis e suas emissões, crescem a cada ano. Além disso, correlações com efeitos a saúde humana também estão sendo realizados. Até então os trabalhos publicados demonstravam que a utilização de biocombustíveis resultaria em menores emissões, comparativamente aos combustíveis fósseis.

O Diesel é um dos principais combustíveis obtidos a partir do petróleo. As emissões de NO_x e MP são as principais preocupações sobre os motores a diesel. No Brasil, o Diesel comercializado possui atualmente 8 % de biodiesel e projeções para que este percentual aumente nos próximos anos ([BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016](#)). Foi aprovada recentemente a adição de 10 % de biodiesel no diesel para início em janeiro de 2018.

Os biocombustíveis (etanol, biodiesel, biogás e óleo vegetal), combustíveis de origem natural ou biológica, vieram como uma alternativa de substituição parcial ou integral dos combustíveis fósseis. O principal objetivo para o uso de biocombustíveis é diminuir as emissões de poluentes gasosos para a atmosfera, principalmente emissões de CO₂ ([CORONADO et al., 2009](#)). O etanol que é uma fonte de energia renovável e pode ser obtido através de produtos como a cana-de-açúcar e o milho com baixo custo, pode ser usado em motores de ignição por centelha ou misturados com gasolina em diferentes proporções devido a sua capacidade de se misturar homogeneamente. O uso de etanol combustível reduz a emissão de gases de efeito estufa e reduz a dependência energética de combustíveis fósseis. A produção de CO₂, por quilograma de álcool, é menor do que dos outros combustíveis ([VIANNA et al., 2009](#)). Por outro lado, há o aumento na emissão de aldeídos. Sob certas condições (partida fria), os álcoois são oxidados a aldeídos, principalmente o formaldeído (no caso do metanol) e acetaldeído (no caso do etanol) ([GUARIEIRO et al., 2011](#)).

Recentemente, tem havido um crescente interesse e aplicação no uso de biodiesel como substituto do combustível diesel baseado em petróleo devido ao alto preço e quantidades limitadas de petróleo ([PENG et al., 2012](#)). O biodiesel é um combustível que pode ser produzido utilizando plantas oleaginosas, gordura animal, até óleos residuais de fritura sendo, portanto, considerado um combustível renovável. É um combustível biodegradável, com níveis de emissões mais baixos que o diesel além de não ser um combustível tóxico. O interesse sobre esse combustível aumenta devido à preocupação com a emissão dos gases do efeito estufa e mudanças climáticas globais, desejo de fontes renováveis/ sustentáveis e interesse em desenvolver suprimentos de combustível

domésticos e mais seguros (HOEKMAN et al., 2012). O uso de biodiesel pode ser realizado com pouca ou nenhuma modificação no motor a diesel, é menos tóxico e é biodegradável, possui alta miscibilidade com o diesel sem a necessidade de um agente de mistura além de poder reduzir as emissões de MP, CO, HC e outros poluentes atmosféricos. Comparando as emissões de motores de ciclo diesel utilizando diesel e biodiesel, em geral, o uso do biodiesel emite menos CO (60 %) que o óleo diesel, mais NO_x (80 %) e aumenta o potencial de formação de ozônio (GUARIEIRO et al., 2011).

Coronado et al. (2009) publicaram um trabalho que consistiu em um estudo sobre os benefícios do uso de biodiesel em relação às emissões de CO₂ comparado com uso de outros combustíveis brasileiros. O combustível que menos emitiu CO₂ para a atmosfera foi o álcool etílico e em comparação aos combustíveis utilizados em motores diesel. Além disso, os níveis de emissão de CO₂ usando o biodiesel são 78,45 % menores em comparação com os do combustível diesel.

Guariero et al. (2009) analisaram o perfil de emissão de 18 compostos carbonílicos (CC), CO, CO₂ e NO_x emitidos por um motor diesel alimentado com misturas diesel/biodiesel e misturas ternárias contendo diesel, etanol e biodiesel ou óleos vegetais e identificou que todas as misturas de combustível do estudo emitiram mais CC do que o diesel puro. Foi identificado também que a maior concentração de acroleína foi observada quando o combustível contém diesel, etanol e biodiesel dentre as outras misturas do estudo.

Sun et al. (2010) analisaram em seu trabalho 120 artigos publicados relacionados com a emissão de NO_x. Dentre os trabalhos pesquisados existe uma divergência de dados sobre as emissões de NO_x, mas identificaram quedas emissões de NO_x são realmente maiores na queima de biodiesel em relação ao diesel. As inconsistências, segundo os autores, aparecem entre os estudos, uma vez que o tipo de motor, a tecnologia do motor e a matéria-prima de combustível diferem. As inconsistências aparecem mesmo em estudos em diferentes pontos de operação (por exemplo, baixa carga versus alta carga). Embora um número não trivial de estudos revele inconsistências nas diferenças relativas nas emissões de NO_x entre biodiesel e diesel, grande parte da literatura informa maiores emissões de NO_x com Biodiesel.

Xue et al. (2011) avaliaram em seu estudo de revisão de 69 trabalhos as emissões de NO_x com o uso de biodiesel e constatam que 65,2 % destes trabalhos relataram que o uso de biodiesel provocou o aumento da emissão de NO_x.

De acordo com os resultados do estudo de [Peng et al. \(2012\)](#) existem mais produtos químicos e emissões maiores nas emissões de gases de escape quando se utiliza diesel como combustível do que biodiesel. Vinte e dois compostos são encontrados na queima de B20, e 47 na queima de diesel. Em comparação com o diesel, B20 tem menores emissões de COV totais, diminuindo em média 61 % das emissões. Com exceção do tolueno, os COV dominantes em ambos os combustíveis são diferentes.

[Ghadikolaei \(2016\)](#) em um trabalho de revisão de literatura avaliou diversos estudos com diferentes motores e diferentes condições de operações utilizando diferentes porcentagens de misturas com álcool (etanol e metanol) para verificar emissões regulamentadas e não regulamentadas. A partir disso, para emissões regulamentadas foi concluído que a emissão de CO aumentou e de CO₂ diminuiu com o uso de combustíveis alcoólicos em modo de fumigação em comparação com os combustíveis fósseis. Quanto aos não regulamentados, as emissões de CC totais, formaldeído, acetaldeído, etanol e metanol não queimados em todos os testes aumentaram em comparação com os combustíveis fósseis. Já a emissão de 1,3-butadieno, etino, eteno e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na maioria dos casos diminuíram em comparação aos combustíveis fósseis.

[Hu et al. \(2015\)](#) compararam em seus estudos as emissões de COV na queima de Diesel e misturas Etanol, Biodiesel e Diesel (EBD) em um motor de um único cilindro. Quanto aos nove COV (benzeno, tolueno, acetato de n-butilo, etil benzeno, p-xileno, m-xileno, estireno, o-xileno e n-undecano) chegaram à conclusão de que a partir da análise dos resultados dos testes de emissões de COV, o uso de EBD aumentou as emissões totais em 84,2 % em potência nominal em comparação com o diesel. Mas em outras condições de teste, as emissões de COV com EBD foram menores que o diesel.

Existe atualmente uma grande discussão na literatura sobre os quais as reais contribuições para a formação de poluentes secundários por veículos automotores que utilizam biocombustíveis. Entre estes trabalhos, as diferenças entre os motores testados e suas tecnologias, condições de operação dos motores nos testes, tipos de biodiesel utilizados, o diesel de base com diferentes teores de enxofre e as técnicas de medição trazem ainda resultados bastante contraditórios a respeito da total contribuição dos biocombustíveis na quantificação e formação de poluentes tanto primários quanto secundários.

Quando se fala em avaliar a formação de poluentes secundários na atmosfera é necessário recorrer a outros recursos não só experimentais. Os poluentes secundários não

são emitidos diretamente sendo que sua formação vai ocorrer a depender dos compostos precursores emitidos pelas fontes naturais e antropogênicas (discutidos anteriormente) reagindo na atmosfera, dos fatores meteorológicos e das características topográficas da região. Os poluentes secundários mais encontrados são o O₃, o NO₂, o Ácido Sulfúrico (H₂SO₄), o MP e nitrato de peroxiacetila (CH₃COONO₂) (EL-HARBAWI, 2013).

O ozônio troposférico é o resultado de reações fotoquímicas não lineares complexas que os seus precursores (COV e NO_x com luz solar) sofrem (SILMAN, 2005). As várias espécies de COV têm diferentes potenciais de formação de O₃, no entanto, a concentração de cada espécie contribuirá no papel final na formação do ozônio para cada espécie de COV (ALVIM et al., 2014) e podem ser estimadas por ensaios experimentais em câmaras reacionais. Porém, por serem complexas, usualmente são estimados com modelagem computacional nos quais tentam reproduzir o sistema atmosférico real. Os modelos computacionais oferecem o quadro essencial para incorporar a nossa compreensão dos processos atmosféricos individuais e o estudo das suas interações (EL-HARBAWI, 2013).

2.4 Modelos de Qualidade do Ar

Os modelos de qualidade do ar usam técnicas matemáticas e numéricas para simular os processos físicos e químicos que afetam os poluentes do ar à medida que se dispersam e reagem na atmosfera. Com base em dados meteorológicos e informações sobre as fontes de emissões, tais como as taxas de emissão e a altura da fonte, esses modelos são projetados para caracterizar os poluentes primários que são emitidos diretamente para a atmosfera e, em alguns casos, poluentes secundários que são formados como resultado de reações químicas complexas dentro da atmosfera (U.S.EPA, 2017).

Os modelos de qualidade do ar são representações informatizadas dos processos responsáveis pela poluição atmosférica, incluindo a formação de ozônio e é fortemente dependente do clima, sensível as alterações climáticas. Simulam a atmosfera em diferentes graus de detalhes representando matematicamente as emissões: das espécies químicas iniciais e concentrações limites, as reações químicas das espécies emitidas e dos seus produtos e a meteorologia local como luz solar, vento e temperatura (TONNESEN, 1998).

Os modelos fotoquímicos baseiam-se na resolução da mesma equação de conservação de espécies que descreve a formação, transporte e destino dos poluentes atmosféricos, incluindo componentes para processamento de emissões, meteorologia, topografia, observações de qualidade do ar e química (RUSSELL e DENNIS, 2000). Em sua maioria utilizam como base duas abordagens determinísticas, a Lagrangeana e a Euleriana. Sharma et al. (2017) descreveram em sua revisão com grande detalhe a diferença dessas abordagens nos modelos de qualidade do ar. Em resumo, os modelos fotoquímicos na abordagem Lagrangeana são em sua maioria destinados a simulações de curto alcance em comparativo com os modelos Eulerianos, que obtém uma resolução mais fina e necessidade de maior poder de processamento de dados. Na Tabela 2 estão apresentadas as classificações dos diferentes tipos de modelos da qualidade do ar.

Tabela 2 - Classificação dos diferentes tipos de modelos da qualidade do ar

| | Determinísticos | Estatísticos | Físicos |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Tipos | 1. Modelos numéricos: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Modelo de Trajetória ▪ Modelo Lagrangeano ▪ Modelo Euleriano 2. Modelos analíticos: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Modelos de Pluma Gaussiana ▪ Modelo <i>Puff</i> Gaussiano | Séries Temporais Regressão Receptor Redes Neurais | Modelos de Túnel de vento |
| Escalas Espaciais | Urbano Regional Global | Local | Local |
| Escalas Temporais | Horas para anos | Dias até anos | Horas a dias |
| Principais Aplicações | Gestão de qualidade do ar e tomada de decisão | Previsões e alarmes | Pesquisa: compreensão e desenvolvimento de processos |

Fonte: Adaptado de SHARMA et al. (2017).

Os modelos Eulerianos ou de grade precisam de descrições detalhadas dos processos meteorológicos e de transportes, as concentrações previstas são definidas de acordo com a geografia e domínio temporal e podem simular cenários multi-dia. As emissões necessitam ser detalhadas na grade escolhida. As desvantagens são que são caros para manter e executar, necessitam de grandes conjuntos de dados de entrada consequentemente tornando difícil de determinar a causa efeito por conta da interação dos múltiplos dados. Também se limita a mecanismos químicos condensados por causa do número de processos computacionais que teriam que ser realizados (TONNESEN, 1998).

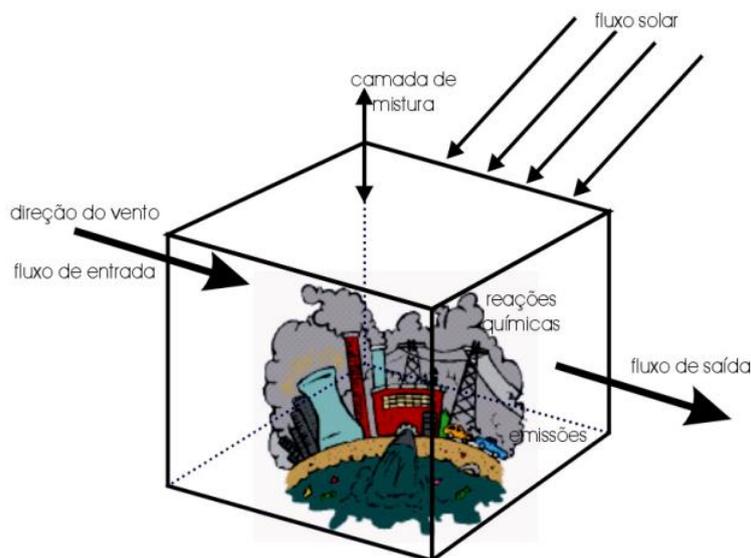
Os modelos Lagrangianos são semelhantes aos modelos de caixa, na medida em que definem uma região de ar como uma caixa contendo uma concentração inicial de poluentes (HOLMES e MORAWSKA, 2006). Segundo Moreira e Tirabassi (2004), inicialmente, o termo Lagrangeano indicava-se somente o modelo box com box "móvel", que segue a trajetória do vento médio, porém atualmente, são imersos nesta classe de Lagrangeanos todos os modelos que acompanham a nuvem de poluentes em "elementos" discretos, como segmento "puff" ou partículas fictícias. Os modelos de trajetória são assim chamados por simular uma coluna de ar bem misturada que varia verticalmente desde o solo até a altura da camada limite, não havendo expansão horizontal. Essa coluna de ar move-se ao longo de uma trajetória de vento especificada (STEIN e LAMB, 2000). Em modelos de caixa os termos advecção e dispersão são considerados desprezíveis (TONNESEN, 1998).

2.4.1 Modelo de Trajetória – Modelos de Caixa

Um bom funcionamento de um modelo fotoquímico é avaliado pela sua capacidade de estimar em magnitude, tempo e localização da ocorrência dos poluentes secundários (BOUBEL, 2013). Um jeito simples de prever a concentração de poluentes é através de modelos em caixa onde a massa de ar em uma região é tratada como uma caixa onde os contaminantes são emitidos e são submetidos a reações químicas. Esses modelos se baseiam na equação da conservação da massa e inclui submodelos químicos. Tem como vantagem não exigir dados detalhados de emissão, meteorologia da topografia e da qualidade do ar necessários em outros tipos de modelos (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 1999).

O OZIPP, do inglês: *Ozone Isopleth Plotting Package*, é um modelo de trajetória unidimensional que permite a simulação da química complexa com os processos físicos que ocorrem na baixa atmosfera (SHODOR, 2016). O OZIPR (Figura 6), do inglês: *Isopleth Plotting Package Research* é a versão de pesquisa orientada do OZIPP e mantém o mesmo mecanismo de atuação, porém o OZIPR atua como uma ferramenta de pesquisa mais abrangente de uso para as agências regulatórias e desenvolvedoras de modelos. Embora a estrutura básica do programa seja semelhante a versões anteriores do OZIPP, OZIPR foi reforçado neste estudo para fornecer capacidade expandida com entrada de dados ainda mais simples, mais opções de cálculo, maior velocidade de cálculo e opções de saída melhorada. O OZIPR é um *software* computacional, feito com linguagem FORTRAN que funciona no PC DOS versão 2.0 ou superior. Além das simulações de trajetória individual, o programa pode usar o procedimento EKMA, do inglês: *Empirical Kinetic Modeling Approach*, para estimar automaticamente a quantidade e o tipo de redução de emissões precursoras necessárias para atingir um nível de ozônio especificado (GERY e COUSE, 1991).

Figura 6 - Esquemático do modelo OZIPR

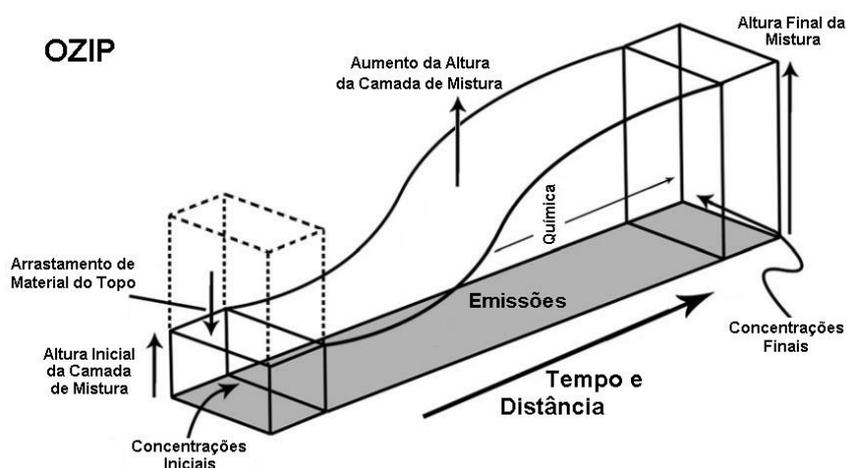


Fonte: CORRÊA (2003)

O modelo da U.S.EPA (*United States Environmental Protection Agency*) OZIPR permite que seja realizada a simulação da formação do ozônio e outros poluentes secundários na atmosfera, calculando também os valores máximos para um conjunto de dados iniciais, concentração de precursores, com parâmetros meteorológicos e de

transporte e emissões (Figura 7). Através desses resultados é possível obter as isopletras de ozônio, que é dado em função das curvas de igual concentração de ozônio em relação das concentrações de NO_x e de COV em um determinado ambiente (ARBILLA e OLIVEIRA, 1999).

Figura 7 - Representação visual de OZIPR



Fonte: Adaptado de Milt et al. (2009).

O modelo OZIPR pode ser descrito como uma coluna de ar que cobre a área estudada até a camada de mistura da atmosfera, como uma caixa com uma tampa móvel, que é uma função da altura da camada de mistura durante o dia. Toda a caixa é considerada perfeitamente homogênea e se move ao longo da trajetória do vento, mas sem expansão horizontal (ORLANDO et al., 2010). O modelo pressupõe que o dia simulado possui o sol incidente, ou seja, sem nuvens e sem precipitação de chuva.

O programa OZIPR e o guia de execução é disponibilizado pelo U.S. EPA e pode ser encontrado na internet através da página do U.S.EPA. Possui uma variedade de arquivos que permitem que sejam incluídos os dados do local do estudo bem como todos os dados químicos para simulação. Mecanismos químicos muito complexos podem ser utilizados juntamente com o OZIPR podendo descrever o processo químico que ocorre em conjunto com a modelagem de massa de ar. O OZIPR permite agrupar em um único conjunto de produtos orgânicos, o grupo chamado de COV (compostos orgânicos voláteis, que é geralmente usado para descrever as categorias de produtos orgânicos antropogênicos emitidos que estão sujeitas a controle) (GERY e COUSE, 1991).

O programa OZIPR original obtém o arquivo de entrada INP. O modelo usado neste trabalho foi obtido pelo Professor Sérgio Machado Correa que modificou e

recompilou o código fonte em FORTRAN em arquivos de entrada e saída do modelo, para facilitar o uso. Os arquivos de entrada têm extensões e comandos específicos para que o programa possa executar, neste caso:

1. Arquivo de entrada (extensão: .inp): Que pode conter os comandos TIME (que controla os tempos de início e término das simulações), TITLE (*string* de texto que define as simulações), PLACE (necessário para determinar o ângulo de zênite do sol ao longo do dia), CALCULATE (concentrações iniciais de NO_x, VOC e CO entre outras funcionalidades de armazenamento de informações), ISOP (para cálculo da isopleta);
2. Arquivo de Limite (extensão: .rea): Que pode conter o comando BOUNDARY (controla as várias concentrações, reatividades e taxas de deposição que ocorrem nos limites da reação da coluna);
3. Arquivo de Deposição (extensão: .dat): Que pode conter o comando DEPOSITION (permite a entrada de perfis de velocidade de deposição horária em cm / s para até 10 espécies);
4. Arquivo de Emissões (extensão: .dat): Que pode conter o comando MASS (permite ao usuário inserir massa de emissão horária para até 10 espécies ou grupos em unidades de kg / km² por hora);
5. Arquivo com dados meteorológicos (extensão: .dat): Que pode conter o comando METEOROLOGY (permite ao usuário inserir alturas de camada de mistura, temperatura, pressão e concentrações de vapor de água);
6. Arquivo de saída (extensão .out): Contém os resultados da modelagem a partir dos *inputs* dos dados anteriores.

Jia et al. (2016) utilizaram o OZIPR para avaliar quantitativamente a importância relativa de Hidrocarbonetos não Metânicos (NMHCs) e NO_x para a formação de O₃ em uma cidade industrializada petroquímica, no noroeste da China. Embora em alguns casos o modelo superestima ou subestima as concentrações de O₃, em geral, as concentrações modeladas concordam razoavelmente bem com os dados monitorados.

Milt et al. (2009) estudaram o efeito da substituição de 10 % de biocombustíveis (biodiesel e gasool) na formação de ozônio no nível do solo em Bangucoque, na Tailândia com o OZIPR. Os dados do modelo simulado são comparados com os dados de

concentração de O₃, NO e NO₂ de estações de monitoramento de ar operadas pelo Departamento de Controle de Poluição da Tailândia. Foi verificado que 10 % de substituição de biocombustíveis levará a um aumento máximo de 16 pontos percentuais em O₃ nos quatro dias simulados em comparação com um aumento de 48 ppb devido ao aumento previsto do tamanho da frota de veículos entre 2006 e 2012.

[Orlando et al. \(2010\)](#) estudaram os precursores de ozônio para a área metropolitana de São Paulo com o modelo OZIPR, onde foram propostos cinco casos base para determinar a escala de reatividade incremental para o ozônio. Os compostos mais frequentes encontrados, precursores de O₃ na RMSP, para as quatro estações do ano estudadas foram os seguintes: formaldeído, acetaldeído, propeno, isopreno, e cis- e trans-2-buteno.

[Nath e Patil \(2006\)](#) utilizaram o OZIPR com um modelo de camada de altura de mistura em tempo real para previsão da concentração de Ozônio. As concentrações de ozônio previstas pelo modelo de camada de altura de mistura em tempo real em conjunto com o OZIPR apresentaram uma melhoria de 13 % em comparação com as estimadas a partir dos valores extrapolados de radiossonda usuais.

[Oliveira \(2013\)](#) avaliou o impacto do uso de biocombustíveis (em especial biodiesel e etanol) na qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro, com o auxílio de um modelo OZIPR validando o caso base contra os dados experimentais. Foram gerados cenários com mistura diesel biodiesel com 10 % para veículos leves (caminhonetes), mistura diesel biodiesel com 20 % para veículos pesados e mistura diesel biodiesel e etanol para veículos leves e obteve-se diminuição da formação de ozônio com esses cenários propostos.

2.4.2 Mecanismo Químico

Um dos componentes mais críticos quanto à modelagem da qualidade do ar é o mecanismo químico. Uma boa simulação, previsão e análise da atmosfera a ser estudada dependem do quanto esses mecanismos, através de suas reações, podem descrever os processos da química no meio ambiente. Os principais mecanismos químicos utilizados atualmente na modelagem da qualidade do ar foram desenvolvidos principalmente para abordar episódios de níveis elevados de ozônio e foram rigorosamente avaliados para esse fim ([KADUWELA et al., 2015](#)).

Um mecanismo totalmente explícito para representar a química atmosférica em fase gasosa conteria mais de 20.000 reações e vários milhares de espécies. Consequentemente, mesmo os desenvolvedores de mecanismos de reação altamente detalhados adotam algum tipo de procedimento para limitar o tamanho (DODGE, 2000).

Atualmente existem diversos mecanismos químicos e dependem do nível de detalhamento químico que necessita em determinada aplicação. Dentre os principais modelos existentes pode-se citar o CBM (*Carbon Bond Model*), o RADM2 (*Acid Deposition Model*, versão 2), EMEP (*Co-operative Programme for monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe*), o RACM (*Regional Atmospheric Chemistry Mechanism*) e o SAPRC (*Statewide Air Pollution Research Center*).

Para a escolha de um modelo fotoquímico que descreva a formação de oxidantes fotoquímicos, como o ozônio, em uma determinada região, é necessário um diagnóstico da mesma para identificar as fontes precursoras a serem usados como dados de entrada. Além disso, dados de monitoramento da qualidade do ar além de ajustes a serem feitos quanto a química da atmosfera daquela região (através de ensaios experimentais ou inventários de emissões) são usados como dados de entrada. Por isso a importância de conhecer dados de entrada necessários para rodar o modelo, para ver se coincidem com os dados obtidos da região em que se quer modelar.

O SAPRC é um mecanismo de espécies agrupadas frequentemente atualizada, desenvolvido para escala urbana. É utilizado para desenvolver uma escala de reatividade de COV para a derivação de padrões de exaustão para veículos de combustíveis alternativos (DODGE, 2000 *apud* CARB, 1990; CARB, 1991). Tem atualizações constantes de taxas e reações do estado atual da ciência. As emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) de fontes muitas vezes precisam ser comprimidas ou "agrupadas" em classes de espécies para uso em inventários de emissões destinados à modelagem de qualidade do ar. Isso precisa ser feito para garantir a eficiência computacional (ROY e CHOI, 2017).

O SAPRC vem sendo atualizado ao longo dos anos. Sua primeira versão em 1990 foi chamada de SAPRC-90 (CARTER, 1990), sendo posteriormente atualizado para sua segunda versão em 2000 chamada de SAPRC-99 (CARTER, 2000). Sua terceira versão, o SAPRC07 continuou sendo desenvolvido por Carter (2010) em 2010. Atualmente existe uma versão em finalização, chamado SAPRC-11 para fase gasosa, apenas. Cada versão foram atualizações constantes da representação da química atmosférica. Algumas versões

do SAPRC possuem um número ajustável de espécies para representar espécies orgânicas, e estas podem se tornar muito explicitas (CALVERT, 2015). Alguns pesquisadores podem utilizar algumas dessas versões e fazer as suas próprias modificações no mecanismo (Ex. ARBILLA e OLIVEIRA, 1999).

Hutzell et al. (2012) em seu estudo implementaram e avaliaram o SAPRC07T com o modelo de qualidade de ar CMAQ para simulações em dois períodos nos Estados Unidos. Foi adicionado no SAPRC07 espécies para Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), precursores específicos de ozônio e produção de aerossol secundário sendo posteriormente comparado com o mecanismo SAPRC-99. As previsões para ozônio do modelo implementado SAPRC07T geralmente teve concentrações mais baixas que o SAPRC-99.

Chen et al. (2010) fizeram uma comparação entre 5 mecanismos químicos (RACM, CB05, LaRC, SAPRC-99, SAPRC-07 e MCM v3.1) utilizando a mesma base de dados. As concentrações de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e hidroperoxi (HO_2) neste trabalho foram calculadas com um modelo de caixa de dimensão zero com cada mecanismo e depois comparadas com o $\bullet\text{OH}$ e HO_2 medidos. O resultado que o $\bullet\text{OH}$ modelado e HO_2 são geralmente inferiores aos $\bullet\text{OH}$ e HO_2 . Não é possível afirmar que qualquer mecanismo é melhor do que outro, mas apenas aquele que concorda melhor com o HO_x medido do que outro durante as condições do estudo.

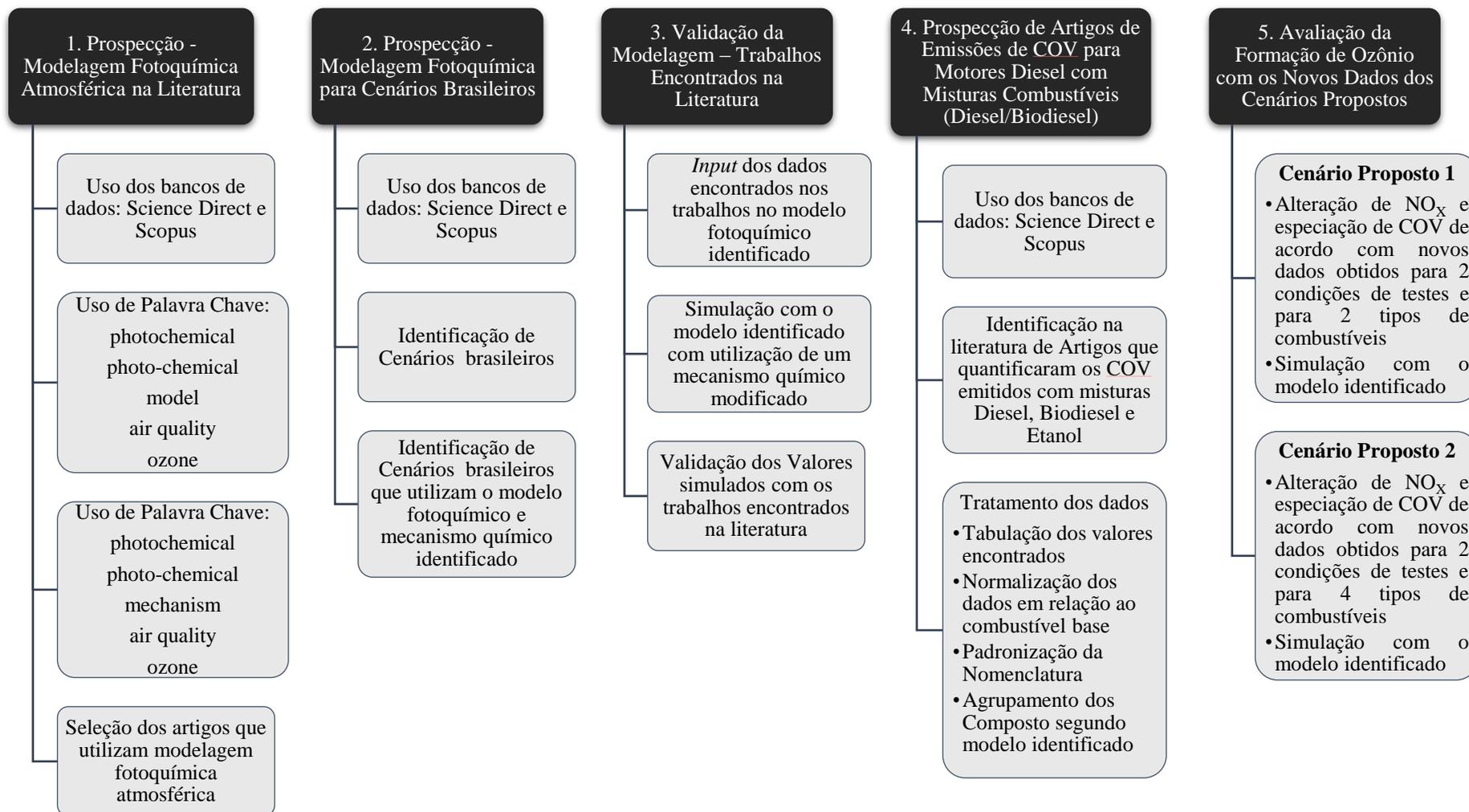
Faraji et al. (2008) compararam os mecanismos fotoquímicos Carbon Bond CB-IV e SAPRC99 sob condições relevantes para o sudeste do Texas usando o modelo CAMx. Uma avaliação preliminar das concentrações de ozônio previstas pelos mecanismos mostrou uma diferença significativa nas previsões de ozônio: o SAPRC previu concentrações de ozônio que são até 45 ppb maiores do que CB-IV. As diferenças entre SAPRC99 e CB-IV puderam ser atribuídas, pelo menos parcialmente, aos efeitos combinados da diferença nas substâncias químicas dos compostos aromáticos e dos radicais livres.

Neste contexto, é possível observar que ainda são poucas as pesquisas que vem sendo desenvolvidas com objetivo de prever a formação de O_3 e outros poluentes secundários, principalmente quando o foco de estudo é a avaliação da inserção de novos combustíveis em uma matriz energética. Neste sentido, a presente pesquisa visa a preencher tal lacuna, contribuindo para a elaboração de dados e indicadores para a escolha de melhores combustíveis para serem implementado o uso em veículos automotores.

3 METODOLOGIA

Para entendimento do trabalho, foi elaborado um fluxo metodológico (Figura 8) constituído de 5 etapas denominadas: Prospecção sobre Modelagem Fotoquímica na Literatura; Prospecção de Modelagem Fotoquímica para Cenários Brasileiros, Validação da Modelagem - Cenários Brasileiros com Modelo Identificado, Prospecção de Artigos de Emissões de COV para Motores Diesel com Misturas Combustíveis (Diesel / Biodiesel) e Avaliação da Formação Ozônio Troposférico com Cenários Propostos.

Figura 8 – Metodologia realizada neste estudo



3.1 Prospecção de Modelos Fotoquímicos

Visando a identificação dos modelos fotoquímicos e os mecanismos químicos que podem ser aplicados para a avaliação da formação de poluentes secundários na atmosfera, foi realizada uma pesquisa intensa na literatura, determinando primeiramente os bancos de dados: *Science Direct*, disponível em: www.sciencedirect.com; e *Scopus*, disponível em: www.scopus.com. Foram adotados os seguintes descritores de busca avançada para levantamento de dados:

- ((photochemical OR photo-chemical) AND (model) AND (“air quality”) AND (ozone));
- ((photochemical OR photo-chemical) AND (mechanism) AND ("air quality") AND (ozone));

Os descritores foram assim codificados para que os resultados de busca fossem o mais direcionado possível para o objeto de estudo. O operador lógico *AND* nos retorna resultados que obrigatoriamente contenham esses descritores no mesmo documento, independentemente da quantidade de palavras que possam existir entre elas. O operador lógico *OR* foi utilizado para evitar que se perdessem informações por causa da forma como são escritas palavras que contém o mesmo significado. Foi utilizado as aspas (“ ”) para a busca de palavras da forma que está escrita, sem que possam existir outras palavras entre elas em qualquer campo.

Após a remoção dos arquivos encontrados duplicados, leitura dos títulos e resumos, os arquivos que tinham um maior direcionamento com o este trabalho foram identificados, sendo realizado o *download*. A importação das informações e toda a parte de análise de duplicidade de arquivos e análise dos títulos e resumos foram feitos com o *software* EndNote.

3.2 Prospecção de Cenários Brasileiros com Modelagem Fotoquímica

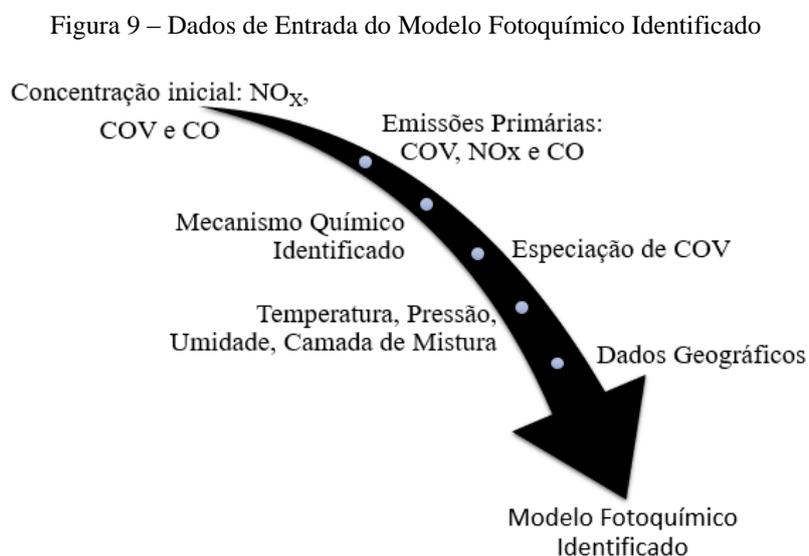
Visando a identificação de cenários brasileiros que tivessem sido modelados fotoquimicamente com o modelo selecionado que obtivessem todos os dados disponíveis para a reprodução da modelagem descrita no trabalho, foi realizada uma prospecção na

literatura por cenários brasileiros modelados. Os trabalhos que continham as informações suficientes para sua validação puderam ser usados como cenário de estudo neste trabalho.

3.3 Validação da Modelagem

Para validação da modelagem foi necessário verificar se todas as informações necessárias para a simulação do cenário estavam disponíveis no trabalho identificando no processo de prospecção, podendo ser possível a sua reprodução. Dessa forma, foi selecionado o trabalho de Alvim em 2013 que estudou os principais precursores de ozônio na Região Metropolitana de São Paulo (ALVIM, 2013). Como estudo complementar a este trabalho foi utilizado o artigo de Alvim et al. (2014). Também foi realizado o contato com a autora e solicitados os dados após os ajustes mencionados no trabalho para maior assertividade da modelagem.

O modelo químico utilizado nesse estudo foi o SAPRC-99 atualizado e obtido com um maior número de reações (204 reações e 83 espécies) pelo Prof. Dr. Sérgio Machado Correa da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Os dados de entrada no modelo estão apresentados na Figura 9:



O cenário identificado para uso neste trabalho foi obtido de um estudo sobre os COV precursores de ozônio na Região Metropolitana de São Paulo para as estações da primavera, verão, outono e inverno de 2011/2012 (ALVIM, 2013). Através dos dados da CETESB (2010) a autora desse estudo caracterizou a frota de veículos por tipo de

combustível: o álcool etílico, considerando o anidro e o hidratado, corresponde a 65,6 % do total de combustível consumido (veículos a etanol – 9,9 %; gasool – 53,6 % e veículos flex – 17,8 %), as motocicletas representam 13,4 % e os veículos a diesel representam 5,3 %.

Os dados para a simulação também foram obtidos do mesmo trabalho e são apresentadas nas Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5.

Tabela 3 - Concentrações iniciais por estações do ano para a RMSP do Cenário Identificado

| | Primavera | Verão | Outono | Inverno |
|-----------------------------|------------------|--------------|---------------|----------------|
| COV (ppmC) | 0,74 | 0,74 | 0,67 | 0,79 |
| NO_x (ppm) | 0,04 | 0,06 | 0,04 | 0,07 |
| CO (ppm) | 0,47 | 0,36 | 0,30 | 0,45 |

Fonte: [Alvim \(2013\)](#)

Tabela 4 - Agrupamento dos COV do Arquivo “Boundary” do Cenário Identificado para a estação da Primavera

| Espécie ou Grupo | Fração |
|-------------------------|---------------|
| ALK1 | 0,0121 |
| ALK2 | 0,0197 |
| ALK3 | 0,0205 |
| ALK4 | 0,0216 |
| ALK5 | 0,0595 |
| OLE1 | 0,0144 |
| OLE2 | 0,0085 |
| ARO1 | 0,0689 |
| ARO2 | 0,2320 |
| RCHO | 0,2383 |
| BALD | 0,0053 |
| MEK | 0,0000 |
| TERP | 0,0000 |
| CH4 | 0,0000 |
| HCHO | 0,0435 |
| MEOH | 0,0144 |
| CCHO | 0,1105 |
| ETHENE | 0,0133 |
| ACET | 0,0316 |
| PROD2 | 0,0000 |
| ISOP | 0,0004 |
| ETOH | 0,0835 |

Fonte: [Alvim \(2013\)](#)

Tabela 5 - Condições de Contorno do Cenário Identificado

| Hora | Temperatura (°C) | | | | Umidade (%) | | | | Altura da CLP (m) | | | | Emissões (kg km ⁻² h ⁻¹) | | |
|-------|---------------------|------|------|------|----------------|------|------|------|----------------------|--------|--------|--------|----------------------------------------------------|------|-----|
| | Pri | Ver | Out | Inv | Pri | Ver | Out | Inv | Pri | Ver | Out | Inv | NO _x | CO | COV |
| 06:00 | 17,2 | 19,6 | 16,9 | 14,4 | 90,0 | 92,0 | 96,0 | 92,0 | 300,0 | 425,0 | 350,0 | 350,0 | 4,0 | 3,0 | 1,0 |
| 07:00 | 18,1 | 20,3 | 17,1 | 14,3 | 87,0 | 90,0 | 92,0 | 92,0 | 400,0 | 550,0 | 400,0 | 400,0 | 7,0 | 5,0 | 1,5 |
| 08:00 | 19,3 | 21,5 | 18,0 | 15,5 | 82,0 | 85,0 | 95,0 | 87,0 | 400,0 | 600,0 | 400,0 | 400,0 | 11,0 | 14,0 | 2,8 |
| 09:00 | 20,7 | 22,7 | 19,1 | 16,8 | 76,0 | 78,0 | 87,0 | 81,0 | 550,0 | 700,0 | 450,0 | 450,0 | 15,0 | 25,0 | 4,0 |
| 10:00 | 22,1 | 24,1 | 20,4 | 18,4 | 70,0 | 72,0 | 81,0 | 75,0 | 1000,0 | 850,0 | 900,0 | 750,0 | 16,0 | 23,0 | 4,5 |
| 11:00 | 23,2 | 25,3 | 21,6 | 19,9 | 66,0 | 67,0 | 76,0 | 68,0 | 1350,0 | 1450,0 | 1500,0 | 1350,0 | 14,0 | 15,0 | 3,7 |
| 12:00 | 24,1 | 26,1 | 22,5 | 21,3 | 62,0 | 64,0 | 72,0 | 62,0 | 1600,0 | 1700,0 | 1750,0 | 1500,0 | 13,0 | 12,0 | 2,8 |
| 13:00 | 24,6 | 26,7 | 23,2 | 22,1 | 76,0 | 62,0 | 68,0 | 58,0 | 1700,0 | 1900,0 | 1800,0 | 1600,0 | 12,0 | 12,0 | 1,8 |
| 14:00 | 24,6 | 26,6 | 23,5 | 22,6 | 62,0 | 63,0 | 67,0 | 55,0 | 1750,0 | 1950,0 | 1850,0 | 1650,0 | 12,0 | 12,0 | 1,6 |
| 15:00 | 23,7 | 26,0 | 23,5 | 22,6 | 66,0 | 66,0 | 68,0 | 56,0 | 1650,0 | 1950,0 | 1850,0 | 1700,0 | 13,0 | 13,0 | 1,6 |
| 16:00 | 22,7 | 24,8 | 22,6 | 22,2 | 70,0 | 72,0 | 72,0 | 59,0 | 1550,0 | 1800,0 | 1650,0 | 1450,0 | 14,0 | 15,0 | 1,9 |
| 17:00 | 21,7 | 23,8 | 21,1 | 21,1 | 74,0 | 78,0 | 79,0 | 64,0 | 1150,0 | 1600,0 | 1350,0 | 1150,0 | 15,0 | 18,0 | 2,4 |
| 18:00 | 20,6 | 22,8 | 19,7 | 19,5 | 78,0 | 81,0 | 85,0 | 71,0 | 750,0 | 1400,0 | 950,0 | 800,0 | 17,0 | 23,0 | 3,2 |

*Nota: Estações do Ano (Pri: Primavera; Ver: Verão; Out: Outono; Inv: Inverno); CLP: Camada Limite Planetária.

Fonte: [Alvim \(2013\)](#)

Após inserção dos dados totais encontrados do cenário identificado, no modelo determinado com o mecanismo químico obtido, foi realizada a simulação computacional e validado os resultados obtidos visando coerência com os resultados do cenário de origem.

3.3 Elaboração de Inventário de dados de Emissões de COV para combustão de Misturas Diesel e Biodiesel

Apesar de haver vários estudos sobre inventários de emissões de COV (MO et al., 2016; OU et al., 2015; YIN et al., 2015) tais inventários são específicos para concentração dos COV na atmosfera, em um determinado local. Porém, para a modelagem atmosférica, é importante também que se tenha informações detalhadas para cada tipo de fonte.

A elaboração de um inventário de emissões é necessária para que se possa mudar o perfil de emissões por veículos de combustão interna. Dessa forma, pode-se modelar os cenários propostos neste trabalho para avaliação da formação de ozônio. São necessárias a identificação e a quantificação das emissões de cada COV na queima das misturas combustíveis a serem estudadas (misturas diesel e biodiesel). Assim, foram obtidos da literatura trabalhos que quantificaram a emissão de cada COV utilizando tais misturas.

Os COV encontrados na especificação foram listados para que fossem padronizados de acordo com a nomenclatura IUPAC (do Inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*) pois um mesmo composto pode ter diversos nomes. Como é inviável representar o mecanismo químico com todas as espécies explícitas, foi estabelecida uma metodologia de agrupamento em classes dos COV. No entanto, algumas espécies com taxas de reação bem estabelecidas e / ou grande importância à química atmosférica foram tratadas individualmente, como no caso do benzeno, eteno e acetileno.

Para a normalização dos dados cada combustível foi comparado com cada composto do combustível base. Por exemplo, se a especificação levava em consideração 2 combustíveis, cada COV emitido foi comparado com o valor de COV para o combustível base, verificando em percentual se havia aumento ou diminuição da emissão em relação ao combustível base. A Tabela 6 e a Equação 4 demonstram esquematicamente como foi realizado.

Tabela 6 - Exemplo de verificação do percentual de contribuição para cada COV em relação ao combustível base

| Especiação | COV 1 | COV 2 | COV 3 | COV 4 | COV 5 |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Combustível Base - CB | C1.1 | C2.1 | C3.1 | C4.1 | C5.1 |
| Combustível 1 - C1 | C1.2 | C2.2 | C3.2 | C4.2 | C5.2 |
| Combustível 2 - C2 | C1.3 | C2.3 | C3.3 | C4.3 | C5.3 |
| C1 em relação ao CB |  | | | | |
| C2 em relação ao CB | | | | | |

$$C1 \text{ em relação ao CB} = \frac{(C1.2 * 100)}{C1.1} - 100; \quad (Eq. 4)$$

Onde, C1 é Combustível 1; CB é Combustível Base; C1.2 é o COV nº 1 emitido pelo Combustível 1 e C1.1 é COV nº 1 emitido pelo Combustível Base.

Cada composto obtido na especificação foi atribuído a um grupo referente ao modelo escolhido realizando uma soma de todos os compostos do grupo, para cada combustível. Para os grupos que não tiveram mais de um composto, os valores foram mantidos, sem somatório. A Tabela 7 demonstra um exemplo de como foi realizado esse somatório.

Tabela 7 - Exemplo de Tabela para somatório dos COV por grupos

| | Grupo 1 | Grupo 2 | Grupo 1 | Grupo 3 | Grupo 4 |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Especiação | COV 1 | COV 2 | COV 3 | COV 4 | COV 5 |
| Combustível Base - CB | C1.1 | C2.1 | C3.1 | C4.1 | C5.1 |
| Combustível 1 - C1 | C1.2 | C2.2 | C3.2 | C4.2 | C5.2 |
| Combustível 2 - C2 | C1.3 | C2.3 | C3.3 | C4.3 | C5.3 |
| C1 em relação ao CB | C1.2/CB | | C3.2/CB | | |
| C2 em relação ao CB | C1.3/CB | | C3.3/CB | | |

$$\text{Grupo 1 para C1} \quad \sum C1.2/CB + C3.3/CB$$

$$\text{Grupo 1 para C2} \quad \sum C1.3/CB + C3.3/CB$$

A depender do cenário modelado (percentual de frota), os valores do somatório de cada grupo de COV (Tabela 7) foram multiplicados pelo valor correspondente ao grupo do cenário (do arquivo “Boundary”) (Tabela 8).

Tabela 8 - Exemplo Estimativa de Percentual de Frota

| Grupo | Grupo Base (Cenário) | 5 % da Frota | 10 % da Frota | ... |
|---------|----------------------|---------------|----------------|-----|
| Grupo 1 | Valor GB1 | Valor GB1*5 % | Valor GB1*10 % | |
| . | | | | |
| . | Valor GB | Valor GB*5 % | Valor GB*10 % | |
| . | | | | |

Nesse sentido, foram calculadas as estimativas de valores para cada grupo em relação ao arquivo “*Boundary*” do cenário base e realizada a modelagem.

As emissões de NO_x iniciais também foram alteradas no arquivo “*Calculate*” segundo a mesma metodologia demonstrada para os COV da Tabela 6 para os cenários propostos, pois o NO_x influencia diretamente no resultado da formação de ozônio conforme apresentado nas equações 1, 2 e 3 deste trabalho.

3.4 Avaliação da Formação Ozônio Troposférico – Cenários Propostos

Após a identificação do modelo fotoquímico a ser utilizado, do cenário brasileiro que utilizasse esse modelo fotoquímico, da validação desse cenário garantindo a reprodução dos resultados, da prospecção e identificação dos artigos com emissões de COV que pudessem ser utilizados com esse cenário e do tratamento dos dados para a adequação no modelo e inserção dos novos dados obtidos no modelo identificado, a simulação foi realizada a modelagem da formação de ozônio troposférico a partir da alteração de condições de uso veicular e da frota de veículos aliada com alterações em misturas combustíveis diesel e biodiesel.

A abordagem mais simples e mais comum para estudos de sensibilidade é um método de “força bruta” nos quais uma simulação do caso base é realizada e, em seguida, a simulação é repetida usando uma mudança em alguma entrada do modelo. Um estudo de sensibilidade comum é investigar a sensibilidade do O₃ ao precursor de emissões, por exemplo, reduzindo as emissões COV ou NO_x em 50 % ou algum outro nível representativo em um cenário de controle (TONNESEN, 1998).

Algumas premissas foram estabelecidas para o desenvolvimento do trabalho com os dados obtidos dos artigos, foram elas:

1. Os dados de emissões dos artigos só poderiam ser utilizados se o combustível do artigo fosse com o mesmo teor de mistura diesel / biodiesel do combustível

do cenário identificado. A normalização dos dados foi realizada para cada simulação tendo como base o combustível do cenário identificado. Ou seja, se o cenário identificado utilizava B5, a normalização dos outros combustíveis foi feita com o B5 como combustível padrão.

2. Foram considerados na modelagem 4 (quatro) diferentes percentuais de contribuição para as emissões de COV oriundos da frota de veículos pesados que utilizavam combustível diesel: 5 %, 10 %, 20 % e 30 %.
3. Os veículos leves e motocicletas não foram alterados neste trabalho.

Mediante as informações presentes no estudo para o cenário identificado (ALVIM, 2013), onde a parte da frota veicular que utiliza diesel como combustível na RMSP, ou seja 5,3 % dos veículos totais, foram projetados cenários que incluíssem a utilização de misturas combustíveis (B10, B20 e B40) em substituição ao combustível regulamentado naquela época (B5) para motores diesel.

Para avaliar a formação de poluentes secundários com o modelo identificado e o mecanismo químico obtido foram utilizados os seguintes dados para cada cenário estipulado (Figura 9): a concentração detalhada para os COV (ppmV), as concentrações iniciais para NO_x (ppm), CO (ppm) e COV (ppmC), dados meteorológicos horários (temperatura, pressão, umidade, altura da camada limite inicial e final), emissões primárias horários para o local de estudo (kg km² h⁻¹), data e localização geográfica, coeficientes de deposição seca e úmida para diferentes espécies químicas e mecanismo de reação com suas respectivas constantes de velocidade para as reações fotoquímicas. Os valores meteorológicos e de cenário foram mantidos do cenário base, sendo, portanto, alterados os dados da concentração inicial de NO_x e os dados da especiação de COV para cada cenário no arquivo “*Boundary*”.

Foram modelados dois cenários descritos nas Figura 10 e Figura 11 a partir do modelo e do mecanismo químicos identificado, do cenário identificado e validado e identificação dos artigos para a simulação com diferentes condições e misturas diesel / biodiesel, visando avaliar o impacto do aumento do teor de biodiesel no diesel na formação de O₃ troposférico para a RMSP com diferentes condições de uso.

A partir da alteração dos dados no modelo identificado, a modelagem foi realizada utilizando as informações contidas na Tabela 9:

Tabela 9 - Condições experimentais para modelagem da formação de ozônio troposférico

| Cenário | 1 | 2 |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tipo de combustível | B5, B20 e B40 | B5, B10 e B20 |
| (%) contribuição veículos pesados | 5 %, 10 %, 20 % e 30 % | 5 %, 10 %, 20 % e 30 % |
| Condições experimentais | Condição 1 (<i>Athens driving cycle</i>) e Condição 2 (<i>New European driving cycle</i>) | Condição 1 (<i>Athens driving cycle</i>) e Condição 2 (<i>New European driving cycle</i>) |

Figura 10 - Esquemático do Cenário Proposto 1 modelado - Cenário Identificado Base

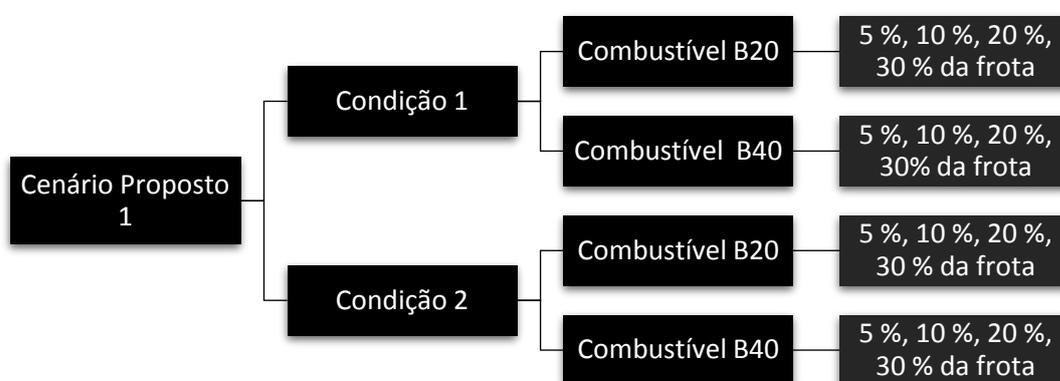
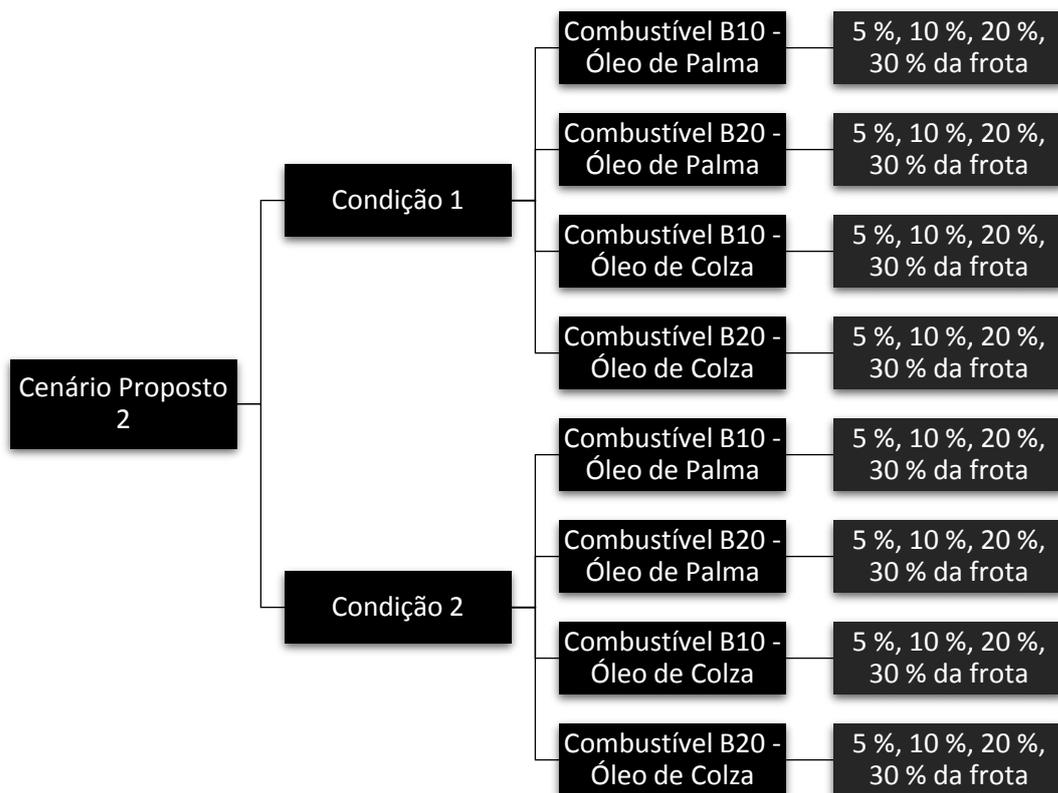


Figura 11 - Esquemático do Cenário Proposto 2 modelado - Cenário Identificado Base



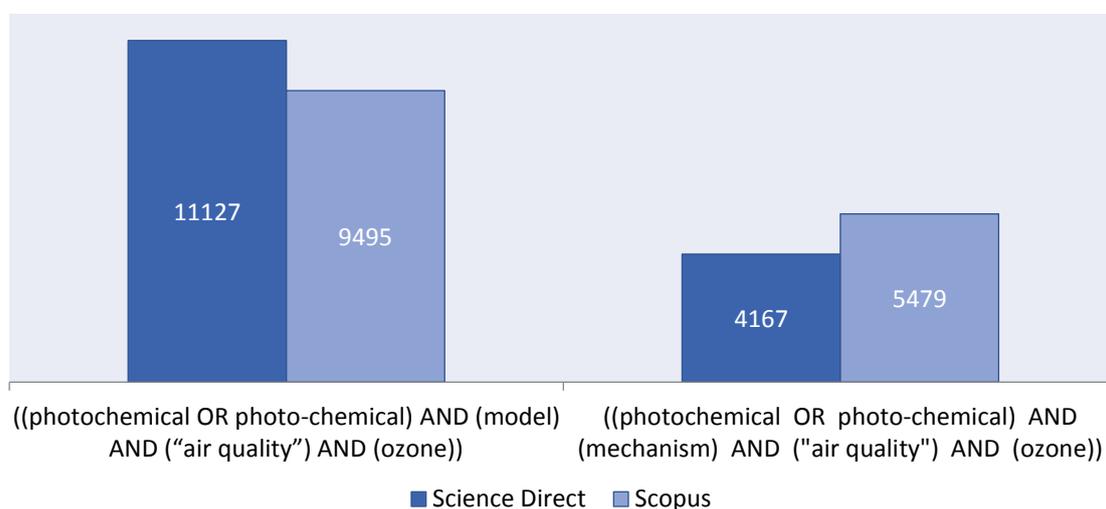
Após a modelagem dos cenários utilizando o inventário de dados elaborado foi possível avaliar a contribuição do uso de biodiesel na matriz energética local na formação de ozônio troposférico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Prospecção de Modelos Fotoquímicos e Mecanismos Químicos

Com a realização da etapa de prospecção de modelos fotoquímicos e mecanismos químicos descritos na metodologia, a quantidade de trabalhos encontrados com os descritores utilizados para cada banco de busca de artigos indexados está apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Quantidade de artigos encontrados por base científica com as palavras chaves



A poluição atmosférica em toda a sua complexidade, devido às inúmeras fontes móveis e estacionárias em diferentes proporções de emissões, necessita de modelos computacionais para fazer a estimativa da poluição que inclua os processos químicos atmosféricos atuantes. Os modelos fotoquímicos podem ser escolhidos de acordo com o objetivo da simulação e a depender dos dados que teria como entrada do modelo. A escolha de um modelo está fortemente ligada ao problema a resolver e às características meteorológicas e geográficas do sítio em análise (MOREIRA e TIRABASSI, 2004). A partir da prospecção realizada, os modelos fotoquímicos mais frequentes encontrados nos artigos científicos são apresentados na Tabela 10. A maioria dos modelos fotoquímicos encontrados são modelos eulerianos (utilizam soluções da equação difusão- advecção, com um sistema de referência fixo em relação à Terra) e de escala regional.

Tabela 10 - Modelos Fotoquímicos frequentes para a modelagem da qualidade do ar

| Modelo | Sigla | Tipo | Escala | Ref. |
|------------------------------------------------------|------------------|-----------------|---------------|-------------|
| Community Multiscale Air Quality | CMAQ | Euleriano | Regional | 1 |
| Comprehensive Air Quality Model with extensions | CAMx | Euleriano | Multiescala | 2 |
| Urban Airshed Model | UAM - IV | Euleriano | Urbana | 3 |
| | UAM - V | | | |
| California/Carnegie Institute of Technology model | CIT | Euleriano | Urbana | 4 |
| California Air Resources Board Grid model | CALGRID | Euleriano | Urbana | 5 |
| Gas and aerosol transport and reaction | GATOR | Euleriano | Urbana | 6 |
| Empirical kinetics modeling approach | EKMA | Modelo em Caixa | Urbana | 7 |
| Isopleth Plotting Package Research | OZIPR | Modelo em Caixa | Urbana | 8 |
| Sulfur Transport and Emissions Model | STEM | Euleriano | Regional | 9 |
| | STEM II | | | |
| Regional Acid Deposition Model | RADM | Euleriano | Regional | 10 |
| Regional Oxidant Model | ROM | Euleriano | Regional | 11 |
| European Monitoring and Evaluation Programme Oxidant | EMEP Ozone Model | Euleriano | Regional | 12 |

| Modelo | Sigla | Tipo | Escala | Ref. |
|----------------------------------|--------------|-------------|---------------|-------------|
| European Air Dispersion Model | EURAD | Euleriano | Regional | 13 |
| Long Term Ozone Simulation Model | LOTOS | Euleriano | Regional | 14 |

Fonte: Do autor com adaptações de RUSSEL e DENNIS, 2000; TONNESEN, 1998. ¹Byun and Ching, 1999; ²Reynolds e Roth, 1997; ³Reynolds et al., 1973; ⁴Mcrae et al., 1983; ⁵Yamartino et al., 1992; ⁶Lu et al., 1997; ⁷NRC, 1991; ⁸Gery e Crouse, 1991; ⁹Carmichael et al., 1991; ¹⁰Chang et al., 1987; ¹¹Lamb, 1983; ¹²Simpson, 1992; ¹³Hass, 1991; ¹⁴Builtjes et al., 1988.

A Tabela 11 apresenta os mecanismos químicos mais utilizados em conjunto com modelos fotoquímicos apresentados anteriormente. Alguns desses mecanismos apresentados só podem ser usados para escalas regionais como o RADM, RACM e SAPRC. Os 5 modelos que contém mais espécies e reações são o MCM, o CRI, o SAPRC, o RACM e o CB5.

Tabela 11 - Mecanismos Químicos frequentes

| Modelo | Sigla | Reações | Espécies | Ref. |
|------------------------------------------|----------------------|----------------|-----------------|-------------|
| Regional Acid Deposition Model | RADM | * | 40 | 1 |
| | RADM2 | 156 | 63 | 2 |
| Regional Atmospheric Chemistry Mechanism | RACM | 237 | 77 | 3 |
| | CB4 / CB-IV / CBM-IV | 81 | 33 | 4 |
| Chemical Bond Mechanism | CB5 / CB-V / CBM-V | 156 | 51 | 5 |
| Moca-ref | CV-MOCA2.2 | 66 | 41 | 6 |
| Common Representative Intermediates | CRIv2 | 1183 | 434 | 7 |
| | CRIv2 – R5 | 555 | 196 | |

| Modelo | Sigla | Reações | Espécies | Ref. |
|----------------------------------------------|----------|---------|----------|------|
| Statewide Air Pollution Research Center | SAPRC-90 | ~158 | 54 | 8 |
| | SAPRC-99 | 198 | 72 | 9 |
| | SAPRC-07 | 339 | 119 | 10 |
| Lurmann, Carter and Coyner | LCC | 189 | - | 11 |
| Master Chemical Mechanism | MCMv3.1 | 13.500 | 5.900 | 12 |
| European Monitoring and Evaluation Programme | EMEP | 148 | 79 | 13 |

Fonte: Adaptado de RUSSEL e DENNIS, 2000; DODGE, 2000; JIMENEZ et al., 2003; ZHONG et al., 2016. ¹Stockwell, 1986; ²Stockwell et al., 1990; ³Stockwell et al., 1997; ⁴Gery et al., 1989; ⁵Yarwood, 2005; ⁶Arteta et al., 2006; ⁷Jenkin et al., 2008; ⁸Carter, 1990; ⁹Carter, 2000; ¹⁰Carter, 2010; ¹¹Lurmann et al., 1987; ¹²Jenkin et al., 1997; ¹³Simpson et al., 2003. *Não encontrado.

O MCM utiliza mais reações que os outros mecanismos, sendo bastante robusto. Quando esse mecanismo é aplicado em conjunto com alguns modelos de formação e transporte do ozônio, precisa de um processamento computacional maior que os demais, o que torna a simulação bastante demorada. Alinhado a isso, pensar em simulação da formação de poluentes secundários em uma grande quantidade de cenários tomaria muito tempo para que os resultados fossem obtidos. A depender do estudo, outros mecanismos mais específicos para o que se deseja modelar são utilizados, pois retiraria os processos-reações químicas que não trariam grandes modificações ao resultado, diminuindo o processamento computacional.

Dentre as pesquisas obtidas na literatura nos últimos 5 (cinco) anos sobre modelagem fotoquímica pode-se destacar trabalhos que analisaram, estudaram e estimaram a qualidade do ar em diferentes regiões. O modelo CMAQ com o módulo meteorológico WRF (*Weather Research and Forecasting*) vem sendo utilizado com maior frequência nos últimos anos por poder tanto ser aplicado para pesquisa quanto para aplicações de previsão operacional, além de ser obtido livremente. Esse módulo é bastante usado quando não há dados meteorológicos de uma região, porém implementar ele para

demanda um esforço grande não só do WRF mas do módulo de emissões denominado SMOKE.

Sharma et al. (2016) analisaram a sensibilidade do ozônio troposférico na Índia utilizando modelos WRF-CMAQ em relação à mudança das emissões de precursores de diferentes espécies e fontes contribuintes. Este estudo utilizou o sistema de modelagem WRF (3.4.1.) e Modelo-3 / CMAQ versão 4.7.1 para simular parâmetros meteorológicos e de qualidade do ar, respectivamente. As execuções do modelo CMAQ de linha de base foram realizadas para o ano de 2010 e as concentrações de ozônio foram validadas com conjuntos de dados observados de 6 (seis) locais de monitoramento na Índia. Os autores concluíram que a redução das emissões de NO_x à escala regional pode reduzir as concentrações de ozônio na Índia. A análise de sensibilidade do setor mostra que o setor de transportes possui o maior potencial de controle da poluição do ozônio na Índia, seguido pelo setor industrial.

Li et al. (2016) estudaram os impactos potenciais na qualidade do ar em Taiwan (poluentes gasosos e particulados) de assumir que 100 % dos veículos seriam elétricos utilizando CMAQ versão 4.7.1 e o WRF. Foi considerado nesse estudo que o fornecimento de eletricidade foi transferido para usinas de energia a carvão ou fontes de energia limpas. Os autores observaram que as emissões de CO, COV, NO_x e MP_{2.5} em Taiwan a partir de fontes rodoviárias seriam reduzidas em 1500 (85 %), 165 (79 %), 33,9 (27 %) e 7,2 (27 %) Gg/ano. Por outro lado, as emissões de NO_x e SO₂ do setor elétrico seriam maiores em até 20,3 (29 %) e 12,9 (29 %) Gg/ano se toda a eletricidade fosse fornecida por usinas termelétricas.

Zhang et al. (2012) estudaram a previsão de ozônio além de outros poluentes fazendo simulações com o WRF / Chem-MADRID conduzidas nos Estados Unidos para julho de 2001, com três mecanismos diferentes de fase gasosa: um padrão (CBM-Z) e dois novos implementados (CB05 e SAPRC -99). Concluíram que a simulação com CB05 apresenta as melhores previsões gerais de concentrações de CO, O₃, PM_{2.5}, que o CBM-Z fornece as melhores previsões gerais de SO₂ e NO₂ e que o SAPRC-99 oferece as melhores previsões gerais do HNO₃. A simulação com SAPRC-99 prevê níveis mais elevados de O₃ e NO₂ do que aqueles com os outros dois mecanismos de fase gasosa.

O CMAQ é um modelo tridimensional de código aberto ativo da US EPA e depende sempre de um módulo meteorológico para modelagem da qualidade do ar. A depender da aplicação, como no caso de obter dados para emissões é também necessário agregar um módulo de entrada de emissões (como por exemplo o SMOKE (*Sparse Matrix*

Operator Kernel Emissions) para estimar a magnitude e a localização das fontes de poluição). Tudo isso implica em maior processamento de dados, ou seja, são necessários mais recursos computacionais, sendo necessário computadores de alto desempenho. Além disso, esses módulos necessitam de inventários com os dados da região, que nem sempre estão disponíveis ainda para alguns países. Até o presente momento dessa dissertação, foi encontrado apenas um trabalho que utilizou o CMAQ com WRF no Brasil (SOUZA, 2010).

Visando a atender o objetivo proposto no presente trabalho, o modelo escolhido que mais se adequou a proposta de estudo foi o OZIPR (*Ozone Isopleth Plotting Package for Research*) por ser um modelo “em caixa” adimensional para previsão de cenários de poluição urbana onde requer dados de entrada (concentração inicial dos poluentes, emissões primárias e parâmetros meteorológicos) para que possa ser implementado, permitindo o uso de diversos modelos químicos de diferentes níveis de complexidade, além de muitas configurações de simulações para COV e NO_x tendo a possibilidade de apresentação de resultados em gráficos de isopletas (ALVIM, 2013). Assim, o OZIPR é o modelo computacional recomendado quando o número de dados experimentais disponíveis é relativamente reduzido (ARBILLA e OLIVEIRA, 1999). Além disso, esse modelo é utilizado em larga escala tendo bastante literatura disponível e é um modelo relativamente simples, que não requer dados meteorológicos com grande precisão, bastando que, para boa simulação do modelo, os dias escolhidos seja ensolarado e com poucas nuvens (MILT et al., 2009).

Para trabalhar em conjunto com o OZIPR foi identificado o módulo cinético SAPRC (*Statewide Air Pollution Research Center*) por possuir os mecanismos químicos que englobam as reações químicas e fotoquímicas, sendo adaptável para a necessidade do estudo. Estas reações podem ser constantemente atualizadas, permitindo modificação, inclusão ou remoção das equações. O SAPRC possui uma boa integração computacional com o OZIPR e é bem desenvolvido o módulo de simulação de precursores do ozônio (COV e NO_x) obtendo um número de reações bastante expressivo sem necessidade de grande processamento computacional. Novas espécies podem ser facilmente incluídas além de poderem ser agrupadas pela característica do composto (se é um aldeído, cetona, alcanos, alcenos etc).

Os dados de entrada do modelo são inseridos por hora e para um único dia. São necessários para rodar o modelo os dados da cidade (Nome, Latitude, Longitude, Fuso de Greenwich, ano, mês e dia), hora de Início e fim da simulação (geralmente das seis da

manhã até as 18 horas, devido ao período em que o sol está ativo), as emissões iniciais de COV, NO_x e CO e quais os poluentes que devem ser calculados suas formações. Para os parâmetros meteorológicos são necessários à altura inicial e final da camada limite de mistura, a hora que a camada de mistura inicia e finaliza, as temperaturas, umidades, camadas de mistura durante o dia por hora e a pressão atmosférica.

No Brasil, alguns estudos já foram realizados utilizando o OZIPR em conjunto com o SAPRC. [Alvim et al. \(2014\)](#) estudaram os principais COV precursores de ozônio na atmosfera paulistana com o modelo OZIPR e o mecanismo SAPRC. Os autores verificaram que, comparando as quatro estações do ano, a estação do verão apresentou maior número de compostos precursores de O₃. Isso se deve, primeiramente, a maior incidência solar que ocorre no verão, o que aumenta a formação de ozônio.

O impacto das concentrações de formaldeído e acetaldeído na qualidade do ar durante cinco anos de monitoramento foi avaliado usando o OZIPR em conjunto com o SAPRC por [Correa et al. \(2010\)](#). Um total de 183 amostras foram coletadas de 2004 a 2009. O modelo OZIPR com o SAPRC foram usados para descrever um caso base (cenário) para examinar a mudança de formação de ozônio como mudança de parâmetros de entrada (principalmente formaldeído e acetaldeído). [Orlando et al. \(2010\)](#) como citado anteriormente nesse trabalho, estudaram os precursores do ozônio na RMSP com o modelo OZIPR e o mecanismo SAPRC. Para uma rua de alto tráfego de veículos no Rio de Janeiro, [Correa, Martins e Arbilla \(2002\)](#) confirmaram com os resultados da simulação com OZIPR e SAPRC que os altos níveis de acetaldeído podem ser atribuídos às emissões diretas da frota veicular e à oxidação iniciada por fotoquímica de compostos orgânicos voláteis.

[Martins e Arbilla \(2003\)](#) utilizaram modelagem computacional com o OZIPR e SAPRC para simular as concentrações de ozônio, formaldeído e acetaldeído para uma área urbana no Rio de Janeiro, no centro da cidade que tem alto tráfego de veículos. A simulação demonstrou que, conforme a evidência experimental, os altos índices de acetaldeído / formaldeído são devidos ao uso de combustíveis à base de álcool. [Correa et al. \(2012\)](#) avaliaram as emissões de COV de um aterro controlado localizado na cidade de Niterói, RJ, Brasil usando o OZIPR e SAPRC e os resultados indicaram que nesta região teve um aumento de mais de 1000 % nos níveis de ozônio comparados com valores da região metropolitana do Rio de Janeiro. [Arbilla e Oliveira \(1999\)](#) otimizaram o mecanismo SAPRC e utilizaram o OZIPR para simulação para a Avenida Brasil (Rio de Janeiro). O modelo SAPRC-BR proposto, segundo os autores, deu respostas

satisfatórias para as espécies de maior interesse nos estudos de qualidade do ar (Ozônio, PAN, NO e NO₂).

4.2 Prospecção de Cenários Brasileiros com OZIPR SAPRC

Através da realização da prospecção na literatura por cenários brasileiros modelados com o OZIPR e SAPRC, os seguintes trabalhos foram encontrados:

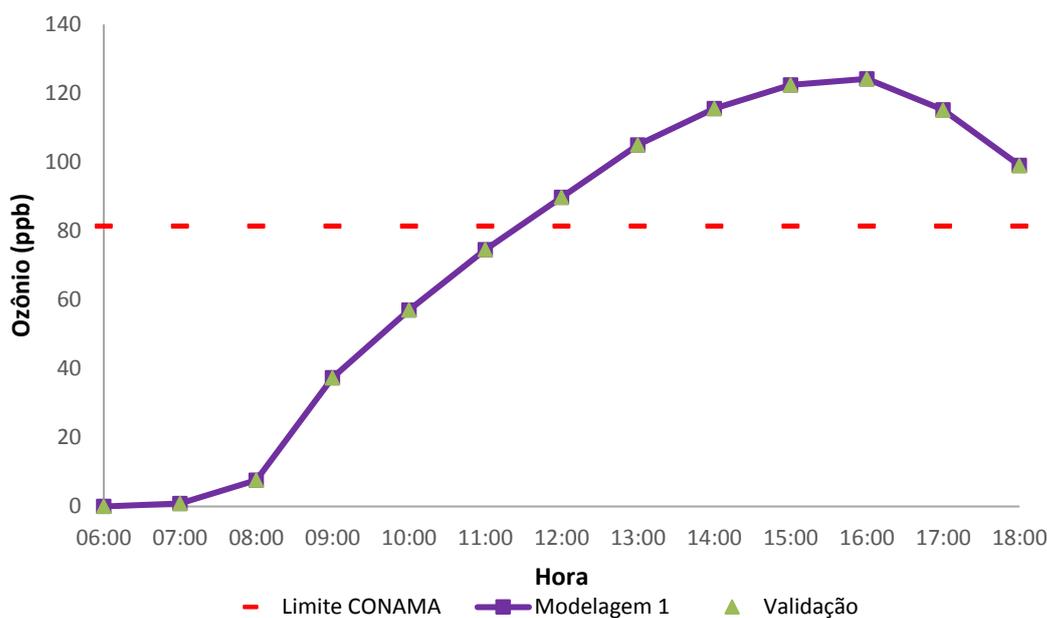
1. Modelagem realizada por Alvim em 2013 que estudou os principais precursores de ozônio na Região Metropolitana de São Paulo ([ALVIM, 2013](#)). Como estudo complementar a este trabalho foi utilizado o artigo de [Alvim et al. \(2014\)](#).
2. Modelagem realizada por Arbilla e Oliveira em 1999 que estudou a Otimização de um Mecanismo Fotoquímico para a Simulação da Atmosfera Urbana Brasileira. Os dados são para Avenida Brasil, no Rio de Janeiro ([ARBILLA e OLIVEIRA, 1999](#)).
3. Modelagem realizada por Corrêa em 2003 que verificou a qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro avaliando a sinergia entre simulação e monitoramento ([CORREA, 2003](#)).
4. Modelagem realizada por Orlando em 2008 onde o mesmo estudou os precursores de ozônio da cidade de São Paulo com Simulação Computacional ([ORLANDO, 2008](#)). Como adicional a este trabalho, foi utilizado também informações de [ORLANDO et al. \(2010\)](#).
5. Modelagem realizada por Oliveira em 2013 onde o mesmo estudou o impacto do uso de biocombustíveis (em especial biodiesel e etanol) na qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro ([OLIVEIRA, 2013](#)).

Apesar de terem sido encontrados esses trabalhos com o uso do OZIPR e do SAPRC em cenários brasileiros, o único cenário que continha todas as informações para ser reproduzidos foi o cenário do trabalho de [Alvim \(2013\)](#).

4.3 Validação da Modelagem – Cenário Alvim (2013)

A partir dos dados encontrados no trabalho de [Alvim \(2013\)](#) foi possível realizar a modelagem para formação de ozônio para a Região Metropolitana de São Paulo, para a estação da primavera. Esta etapa da pesquisa foi fundamental para validar o modelo selecionado e ter a segurança que os cenários projetados fossem modelados adequadamente. A Figura 13 apresenta os dados obtidos na modelagem que foi realizada com os dados de [Alvim \(2013\)](#).

Figura 13 – Validação da modelagem 1 para formação de ozônio na Estação do Ano Primavera



Fonte: Adaptado de [Alvim \(2013\)](#)

Foi possível perceber que os valores gerados com a modelagem de [Alvim \(2013\)](#) para a estação da primavera coincidem com os valores modelados com os mesmos dados modelados no presente estudo. Assim evidenciando que foi possível reproduzir a modelagem com o modelo OZIPR e com o mecanismo químico SAPRC. É importante destacar que a concentrações de O₃ modeladas para região de estudo dos dados de [Alvim \(2013\)](#) a partir das 11 horas da manhã já ultrapassava os limites de concentração estabelecidos pelo CONAMA de 160 (cento e sessenta) microgramas por metro cúbico do ar (81,5 ppb) ([Resolução CONAMA 03/90](#)).

4.4 Prospecção de Artigos de emissões de COVS

Um inventário de emissões com banco de dados de perfis de emissão de COV oriundos da exaustão de motores diesel utilizando como combustível o óleo diesel e suas misturas com biodiesel foi estruturado de acordo com a literatura disponível. Foram compilados dados de 8 trabalhos, e um total de 47 COV foram encontrados para algumas proporções de misturas de combustíveis (diesel, biodiesel). As espécies encontradas podem ser observadas no Quadro 2 com as respectivas padronizações da nomenclatura IUPAC, nome do composto em Português e a fórmula molecular.

Quadro 2 - Compostos Orgânicos Voláteis encontrados na Especificação dos 8 trabalhos

| N | Nome encontrado no Trabalho | Nomenclatura IUPAC | Nome em Português | Fórmula Molecular |
|----|-----------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 1,3-Butadiene | Buta-1,3-Diene | 1,3-Butadieno | C ₄ H ₆ ou CH ₂ =(CH) ₂ =CH ₂ |
| 2 | 1-Nitro-Pyrene | 1-Nitropyrene | 1-Nitro-Pireno | C ₁₆ H ₉ NO ₂ |
| 3 | 2-Butanone | Butan-2-One | 2-butanona | C ₄ H ₈ O ou CH ₃ COCH ₂ CH ₃ |
| 4 | 2-Nitro-anthracene | 2-nitroanthracene | 2-Nitro-antraceno | C ₁₄ H ₉ |
| 5 | 3-nitro-fluoranthene | 3-nitrofluoranthene | 3-nitro-fluoranteno | C ₁₆ H ₉ NO ₂ |
| 6 | 6-nitro-benzopyrene | 6-nitrobenzo[a]pyrene | 6-nitro-benzopireno | C ₂₀ H ₁₁ NO ₂ |
| 7 | 7-nitro-benzoathracene | - | 7-nitro-benzoatraceno | - |
| 8 | Acenaphthene | 1,2-Dihydroacenaphthylene | Acenafteno | C ₁₂ H ₁₀ |
| 9 | Acenaphthylene | Acenaphthylene | Acenaftileno | C ₁₂ H ₈ |
| 10 | Acetaldehyde | Acetaldehyde | Acetaldeído | C ₂ H ₄ O ou CH ₃ CHO |
| 11 | Acetone | Propan-2-One | Acetona | C ₃ H ₆ O ou CH ₃ -CO-CH ₃ |
| 12 | Acrolein | Prop-2-Enal | Acroleína | CH ₂ =CHCHO ou C ₃ H ₄ O |

| N | Nome encontrado no Trabalho | Nomenclatura IUPAC | Nome em Português | Fórmula Molecular |
|----|------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| 13 | Acrolein/acetone | Prop-2-Enal/ Propan-2-One | Acroleína/Acetona | - |
| 14 | Anthracene | Anthracene | Antraceno | C ₁₄ H ₁₀ ou (C ₆ H ₄ CH) ₂ |
| 15 | Benzaldehyde | Benzaldehyde | Benzaldeído | C ₇ H ₆ O ou C ₆ H ₅ CHO |
| 16 | Benzene | Benzene | Benzeno | C ₆ H ₆ |
| 17 | Benzo[a]anthracene | Benzo[A]Anthracene | Benzo[a]antraceno | C ₁₈ H ₁₂ |
| 18 | Benzo[a]pyrene | Benzo[A]Pyrene | Benzo[a]pireno | C ₂₀ H ₁₂ |
| 19 | Benzo[b]fluoranthene | Benzo[B]Fluoranthene | Benzo[b]Fluoranteno | C ₂₀ H ₁₂ |
| 20 | Benzo[g,h,i]perylene | - | Benzo[g,h,i]Perileno | C ₂₂ H ₁₂ |
| 21 | Benzo[k]fluoranthene | enzo[K]Fluoranthene | Benzo[k]Fluoranteno | C ₂₀ H ₁₂ |
| 22 | Butyraldehyde | Butanal | Butiraldeído | C ₄ H ₈ O ou CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO |
| 23 | Chrysene | Chrysene | Criseno | C ₁₈ H ₁₂ |
| 24 | Crotonaldehyde | (E)-But-2-Enal | Crotonaldeído | C ₄ H ₆ O |
| 25 | Cyclohexanone | Cyclohexanone | Ciclohexanona | C ₆ H ₁₀ O |
| 26 | Ethene | Ethene | Etene | C ₂ H ₄ ou CH ₂ =CH ₂ |
| 27 | Fluoranthene | Fluoranthene | Fluoranteno | C ₁₆ H ₁₀ |
| 28 | Fluorene | 9H-Fluorene | Fluoreno | C ₁₃ H ₁₀ |
| 29 | Formaldehyde | Formaldehyde | Formaldeído | H ₂ CO ou CH ₂ O |
| 30 | Hexaldehyde | Hexanal | Hexaldeído | C ₆ H ₁₂ O |
| 31 | Hexanal | Hexanal | Hexanal | C ₆ H ₁₂ O |
| 32 | Hexanaldehyde | Hexanal | Hexanaldeído | C ₆ H ₁₂ O |
| 33 | Indeno [1,2,3- c, d] pyrene | - | Indeno [1,2,3- c, d] pireno | C ₂₂ H ₁₂ |
| 34 | Isovaleraldehyde | 3-Methylbutanal | 3-metilbutanal | C ₅ H ₁₀ O ou (CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO |
| 35 | Methacrolein | 2-Methylprop-2-Enal | Metacroleína | C ₄ H ₆ O ou CH ₂ =C(CH ₃)CHO |
| 36 | Methyl ethyl ketone | Butan-2-One | 2-butanona | C ₄ H ₈ O ou CH ₃ COCH ₂ CH ₃ |

| N | Nome encontrado no Trabalho | Nomenclatura IUPAC | Nome em Português | Fórmula Molecular |
|----|-----------------------------|----------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 37 | m-Tolualdehyde | 3-Methylbenzaldehyde | M-tolualdeído | C ₈ H ₈ O |
| 38 | Naphthalene | Naphthalene | Naftaleno | C ₁₀ H ₈ |
| 39 | Phenanthrene | Phenanthrene | Fenantreno | C ₁₄ H ₁₀ |
| 40 | Propene | Prop-1-Ene | Propeno | C ₃ H ₆ ou CH ₂ CHCH ₃ |
| 41 | Propionaldehyde | Propanal | Propionaldeído | C ₃ H ₆ O ou CH ₃ CH ₂ CHO |
| 42 | p-Tolualdehyde | 4-Methylbenzaldehyde | p-tolualdeído | C ₈ H ₈ O |
| 43 | Pyrene | Pyrene | Pireno | C ₁₆ H ₁₀ |
| 44 | Tolualdehyde | - | Tolualdeído | - |
| 45 | Toluene | Toluene | Tolueno | C ₆ H ₅ CH ₃ ou C ₇ H ₈ |
| 46 | Valeraldehyde | Pentanal | Valeraldeído | C ₅ H ₁₀ O ou CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO |
| 47 | Xylene | - | Xileno | - |

Os COV foram agrupados de acordo com a estrutura do mecanismo químico SAPRC (Quadro 3). Os compostos não encontrados no manual do mecanismo SAPRC para cada grupo foram agrupados de acordo com a natureza do composto. Alguns COV foram encontrados juntos nos trabalhos (Ex.: m-Xileno e p-Xileno, m-toluenaldeído e p-toluenaldeído, acroleína/acetona, 2-Butanona e butiraldeído) e foram agrupados. O Quadro 3 apresenta os grupos, sua descrição e a distribuição dos COV encontrados nos trabalhos para cada um deles.

Quadro 3 - Espécies encontradas nesta especificação distribuídos pelos grupos do SAPRC

| Grupo | Descrição | Compostos Orgânicos Voláteis |
|----------|-----------|------------------------------|
| ACET | Acetona | Acetona |
| ACETYLEN | Acetileno | Acetileno |

| Grupo | Descrição | Compostos Orgânicos Voláteis |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ALK1 | Alcanos e outros compostos não aromáticos que reagem apenas com OH, e têm-se KOH (OH constante da taxa de radical em 300° K) entre 1,36 e 3,41 x 10 ⁻¹³ cm ³ Molec ⁻¹ s ⁻¹ . (Primariamente etano) | - |
| ALK2 | Alcanos e outros compostos não aromáticos que reagem apenas com OH, e têm KOH entre 3,41 x 10 ⁻¹³ e 1,70 x 10 ⁻¹² cm ³ Moles ⁻¹ s ⁻¹ . (Principalmente propano) | - |
| ALK3 | Alcanos e outros compostos não aromáticos que reagem apenas com OH, e têm KOH entre 2,5 x 10 ³ e 5 x 10 ³ ppm ⁻¹ min ⁻¹ . | 2,4-Dimetiloctano, Etanol |
| ALK4 | Alcanos e outros compostos não aromáticos que reagem apenas com OH, e têm KOH entre 5 x 10 ³ e 1 x 10 ⁴ ppm ⁻¹ min ⁻¹ . | Hexano |
| ALK5 | Alcanos e outros compostos não aromáticos que reagem apenas com OH e possuem KOH maior que 1 x 10 ⁴ ppm ⁻¹ min ⁻¹ . | Ciclohexanona, Decano, Dodecano, Undecano |
| ARO1 | Aromáticos com KOH <2x10 ⁴ ppm ⁻¹ min ⁻¹ . | 1,2,3-Trimetilbenzeno, 1,2,4-Trimetilbenzeno, 1,2-Dietilbenzeno, 1,3-dimetil-2-etilbenzeno, 1,4-Dietilbenzeno, 1-Metil-2-Propilbenzeno, 1-Metil-3 Etilbenzeno, 1-Metil-4-N-Propilbenzeno, 1-Nitro-Pireno, Acenafteno, Acenaftileno, Fluoreno, Tolueno |
| ARO2 | Aromáticos com KOH > 2x10 ⁴ ppm ⁻¹ min ⁻¹ . | Antraceno, Benzo[A]Antraceno, Benzo[A]Pireno, Benzo[B]Fluoranteno, Benzo[K]Fluoranteno, Criseno, Etilbenzeno, Fluoranteno, M&P-Xileno, M,P-Tolualdeído, Naftaleno, Pentilbenzeno, O-Xileno, Fenantreno, Pireno, Xileno |
| TERP | Terpenos | - |

| Grupo | Descrição | Compostos Orgânicos Voláteis |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| BALD | Aldeídos Aromáticos | 2,5-Dimetilbenzaldeído, Benzaldeído, M-Tolualdeído, P-Tolualdeído, Tolualdeído |
| BENZENE | Benzeno (também usado para halo e nitro-benzenos) | Benzeno |
| CCHO | Acetaldeídos | Acetaldeído |
| CH4 | Metano | Metano |
| ETHENE | Etileno | Etileno |
| HCHO | Formaldeídos | Formaldeído |
| IPRD | Outros aldeídos insaturados | Crotonaldeído |
| ISOPRENE | Isopreno | - |
| MACR | Acroleína e metacroleína | Acroleína, Acroleína/Acetona, Metacroleína |
| MEK | Cetonas e outros compostos oxigenados não-aldeído com KOH entre 5×10^{-13} e 5×10^{-12} cm ³ Moles ⁻² s ⁻¹ . | 2-Butanona /Butiraldeído |
| OLE1 | Alcenos (que não sejam o etileno) com KOH $<7 \times 10^4$ ppm ⁻¹ min ⁻¹ . | 1-Octeno, Propeno |
| OLE2 | Alcenos com KOH $> 7 \times 10^4$ ppm ⁻¹ min ⁻¹ . | 1,3-Butadieno, Estireno |
| RCHO | Aldeídos saturados C3+ | Butiraldeído, Hexaldeído, Hexanal, Hexanaldeído, 3-Metilbutanal, Metilacroleína, Propionaldeído, Valeraldeído |

Na Tabela 12 e na Tabela 13 é possível encontrar a normalização dos dados de [Karavalakis et al. \(2009a\)](#) utilizados para simulação da formação de ozônio no cenário Proposto 1 para a Condição 1 de [Alvim \(2013\)](#), bem como os grupos que fazem parte no mecanismo SAPRC.

Tabela 12 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 1 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013)

| Grupos | ARO1 | MEK | ARO1 | ARO1 | CCHO | MACR | ARO2 | BALD | ARO2 | ARO2 | ARO2 | ARO2 | RCHO |
|-------------------------------------------------------|--------|-----|---------|-------|--------|-------|---------|---------|-------|-------|-------|---------|------|
| Emissão / Compostos | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| B5 (mg/km) | 0,001 | NA | 0,022 | 0,004 | 0,368 | NA | 0,017 | 0,828 | 0,001 | 0,005 | 0,000 | 0,001 | NA |
| B20 (mg/km) | 0,001 | NA | 0,018 | 0,004 | 0,520 | 0,145 | 0,017 | 0,564 | NA | 0,005 | NA | 0,001 | NA |
| B40 (mg/km) | 0,001 | NA | 0,017 | 0,004 | 0,539 | NA | 0,013 | NA | NA | 0,005 | NA | NA | NA |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | | | | | | | | |
| B20 em relação B5 (%) | 10,000 | - | -15,207 | 2,778 | 41,490 | - | -1,176 | -31,868 | - | 2,222 | - | -25,000 | - |
| B40 em relação B5 (%) | 30,000 | - | -21,198 | 0,000 | 46,629 | - | -21,765 | - | - | 6,667 | - | - | - |

*Nota: ¹1-Nitro-pireno; ²2-Butanona; ³Acenafteno; ⁴Acenaftileno; ⁵Acetaldeído; ⁶Acroleína/Acetona; ⁷Antraceno; ⁸Benzaldeído; ⁹Benzo[a]antraceno; ¹⁰Benzo[a]pireno; ¹¹Benzo[b]fluoranteno; ¹²Benzo[k] fluoranteno; ¹³Butiraldeído; NA: Não houve Valores.

Tabela 13 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 1 – Condição 1 Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) (Continuação...)

| Grupos | ARO2 | IPRD | ARO2 | ARO1 | HCHO | RCHO | MACR | ARO2 | ARO2 | RCHO | BALD | ARO2 | RCHO |
|-------------------------------------------------------|-------|---------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------|--------|-------|
| Emissão / Compostos | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| B5 (mg/km) | 0,001 | 0,983 | 0,003 | 0,002 | 0,489 | 1,020 | 0,237 | 0,008 | 0,016 | 0,236 | NA | 0,003 | 0,831 |
| B20 (mg/km) | NA | 0,567 | 0,003 | 0,002 | 0,449 | 0,878 | 0,516 | 0,008 | 0,016 | 0,221 | NA | 0,004 | 0,864 |
| B40 (mg/km) | NA | 0,379 | 0,004 | 0,002 | 0,356 | 0,800 | 0,682 | 0,004 | 0,013 | 0,091 | NA | 0,004 | 0,890 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | | | | | | | | |
| B20 em relação B5 (%) | - | -42,323 | -9,091 | 0,000 | -8,166 | -13,995 | 118,166 | -2,500 | -0,610 | -6,359 | - | 8,824 | 4,045 |
| B40 em relação B5 (%) | - | -61,440 | 12,121 | 18,750 | -27,200 | -21,648 | 188,128 | -47,500 | -21,341 | -61,255 | - | 29,412 | 7,103 |

*Nota: ¹⁴Criseno; ¹⁵Crotonaldeído; ¹⁶Fluoranthene; ¹⁷Fluoranteno; ¹⁸Formaldeído; ¹⁹Hexanaldeído; ²⁰Metacroleína; ²¹Naftaleno; ²²Fenantreno; ²³Propionaldeído; ²⁴p-Tolualdeído; ²⁵Pireno; ²⁶Valeraldeído; NA: Não houve Valores.

Nas Tabela 14 e na Tabela 15 é possível encontrar a normalização dos dados de [Karavalakis et al. \(2009a\)](#) utilizados para simulação da formação de ozônio no cenário Proposto 1 para a Condição 2 de [Alvim \(2013\)](#), bem como os grupos que fazem parte no mecanismo SAPRC.

Tabela 14 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 1 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de [Alvim \(2013\)](#)

| Grupos Emissão / Compostos | ARO1 1 | MEK 2 | ARO1 3 | ARO1 4 | CCHO 5 | MACR 6 | ARO2 7 | BALD 8 | ARO2 9 | ARO2 10 | ARO2 11 | ARO2 12 | RCHO 13 |
|-------------------------------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| B5 (mg/km) | 0,001 | NA | 0,008 | 0,002 | 0,233 | 0,248 | 0,010 | 1,191 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | NA | NA |
| B20 (mg/km) | 0,001 | NA | 0,009 | 0,002 | 0,322 | NA | 0,009 | 0,221 | NA | 0,001 | 0,001 | NA | NA |
| B40 (mg/km) | 0,002 | NA | 0,012 | 0,002 | 0,375 | NA | 0,006 | NA | NA | 0,001 | NA | NA | NA |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | | | | | | | | |
| B20 em relação B5 (%) | -11,504 | - | 13,580 | 6,667 | 37,789 | - | -16,505 | -81,432 | - | 10,000 | -28,571 | - | - |
| B40 em relação B5 (%) | 50,442 | - | 51,852 | 20,000 | 60,668 | - | -39,806 | - | - | 30,000 | - | - | - |

*Nota: ¹1-Nitro-pireno; ²2-Butanona; ³Acenafteno; ⁴Acenaftileno; ⁵Acetaldeído; ⁶Acroleína/Acetona; ⁷Antraceno; ⁸Benzaldeído; ⁹Benzo[a]antraceno; ¹⁰Benzo[a]pireno;

¹¹Benzo[b]fluoranteno; ¹²Benzo[k] fluoranteno; ¹³Butiraldeído; NA: Não houve Valores.

Tabela 15 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 1 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de [Alvim \(2013\)](#) (Continuação...)

| Grupos Emissão / Compostos | ARO2 14 | IPRD 15 | ARO2 16 | ARO1 17 | HCHO 18 | RCHO 19 | MACR 20 | ARO2 21 | ARO2 22 | RCHO 23 | BALD 24 | ARO2 25 | RCHO 26 |
|-------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| B5 (mg/km) | NA | 0,883 | 0,003 | 0,002 | 0,428 | 1,193 | 0,256 | 0,008 | 0,010 | 0,239 | NA | 0,003 | 0,691 |
| B20 (mg/km) | NA | 0,673 | 0,003 | 0,002 | 0,428 | 0,141 | 0,743 | 0,008 | 0,008 | 0,216 | NA | 0,003 | 1,367 |
| B40 (mg/km) | NA | 0,267 | 0,004 | 0,002 | 0,309 | 0,113 | 0,879 | 0,008 | 0,006 | 0,045 | NA | 0,005 | 1,423 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | | | | | | | | |
| B20 em relação B5 (%) | - | -23,772 | 7,692 | 6,667 | -0,093 | -88,171 | 189,969 | 0,000 | -16,162 | -9,548 | - | 3,448 | 97,642 |
| B40 em relação B5 (%) | - | -69,731 | 34,615 | 20,000 | -27,751 | -90,543 | 243,130 | 2,597 | -39,394 | -81,281 | - | 55,172 | 105,872 |

*Nota: ¹⁴Criseno; ¹⁵Crotonaldeído; ¹⁶Fluoranthene; ¹⁷Fluoranteno; ¹⁸Formaldeído; ¹⁹Hexanaldeído; ²⁰Metacroleína; ²¹Naftaleno; ²²Fenantreno; ²³Propionaldeído; ²⁴p-Tolualdeído; ²⁵Pireno; ²⁶Valeraldeído; NA: Não houve Valores.

Nas Tabela 16, Tabela 17 e na Tabela 18 é possível encontrar a normalização dos dados de Karavalakis et al. (2009b) utilizados para simulação da formação de ozônio no cenário Proposto 2 para a Condição 1 e Combustível 1 de Alvim (2013), bem como os grupos que fazem parte no mecanismo SAPRC.

Tabela 16 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013)

| Grupos Emissão / Compostos | ARO1 1 | OUT 2 | MEK 3 | OUT 4 | OUT 5 | OUT 6 | ARO1 7 | ARO1 8 | CCHO 9 | MACR 10 | ARO2 11 | BALD 12 |
|-------------------------------------------------------|--------|----------|-------|--------|-------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| B5 (µg km - 1) | 1,910 | 0,120 | 0,000 | 0,120 | 0,000 | 0,100 | 27,600 | 3,690 | 0,700 | 0,000 | 14,400 | 0,510 |
| B10 (µg km - 1) | 1,870 | 0,000 | 0,000 | 0,110 | 0,000 | 0,000 | 13,300 | 3,600 | 0,380 | 0,000 | 13,300 | 0,460 |
| B20 (µg km - 1) | 1,750 | 0,000 | 0,000 | 0,110 | 0,000 | 0,000 | 11,400 | 2,960 | 0,290 | 0,000 | 10,800 | 0,390 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | | | | | | | |
| B10 em relação B5 (%) | -2,094 | -100,000 | - | -8,333 | - | -100,000 | -51,812 | -2,439 | -45,714 | - | -7,639 | -9,804 |
| B20 em relação B5 (%) | -8,377 | -100,000 | - | -8,333 | - | -100,000 | -58,696 | -19,783 | -58,571 | - | -25,000 | -23,529 |

*Nota: ¹1-nitro-pireno ²2-nitro-antraceno ³2-Butanona ⁴3-nitro-fluoranteno ⁵6-nitro-benzopireno ⁶7-nitro-benzoantraceno ⁷Acenafteno ⁸Acenaftileno ⁹Acetaldeído

¹⁰Acroleína/acetona ¹¹Antraceno ¹²Benzaldeído

Tabela 17 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) (Continuação...)

| Grupos Emissão / Compostos | OUT 13 | OUT 14 | OUT 15 | RCHO 16 | ARO2 17 | IPRD 18 | ARO2 19 | ARO1 20 | HCHO 21 | RCHO 22 | MACR 23 | ARO2 24 |
|-------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| B5 (µg km - 1) | 2,530 | 2,300 | 4,910 | 0,000 | 2,480 | 0,370 | 11,500 | 1,850 | 0,480 | 0,000 | 0,000 | 8,890 |
| B10 (µg km - 1) | 2,150 | 1,840 | 3,850 | 0,000 | 1,610 | 0,330 | 8,720 | 1,570 | 0,630 | 0,000 | 0,000 | 8,590 |
| B20 (µg km - 1) | 1,820 | 1,520 | 2,700 | 0,000 | 1,250 | 0,290 | 5,970 | 1,190 | 0,670 | 0,000 | 0,000 | 6,800 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | | | | | | | |
| B10 em relação B5 (%) | -15,020 | -20,000 | -21,589 | - | -35,081 | -10,811 | -24,174 | -15,135 | 31,250 | - | - | -3,375 |
| B20 em relação B5 (%) | -28,063 | -33,913 | -45,010 | - | -49,597 | -21,622 | -48,087 | -35,676 | 39,583 | - | - | -23,510 |

*Nota: ¹³Benzo[a]antraceno ¹⁴Benzo[a]pireno ¹⁵Benzo[g, h, i]perileno ¹⁶Butiraldeído ¹⁷Crieseno ¹⁸Crotonaldeído ¹⁹Fluoranteno ²⁰Fluoreno ²¹Formaldeído ²²Hexaldeído

²³Metacroleína ²⁴Naftaleno

Tabela 18 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) (Continuação...)

| Grupos Emissão / Compostos | ARO2 25 | RCHO 26 | BALD 27 | ARO2 28 | OUT 29 | RCHO 30 |
|-------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| B5 (µg km - 1) | 13,900 | 0,350 | 0,590 | 11,800 | 2,570 | 0,000 |
| B10 (µg km - 1) | 12,900 | 0,840 | 1,010 | 8,820 | 1,500 | 0,000 |
| B20 (µg km - 1) | 11,600 | 1,170 | 0,990 | 6,920 | 1,320 | 0,000 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | |
| B10 em relação B5 (%) | -7,194 | 140,000 | 71,186 | -25,254 | -41,634 | - |
| B20 em relação B5 (%) | -16,547 | 234,286 | 67,797 | -41,356 | -48,638 | - |

*Nota: ²⁵Fenantreno ²⁶Propionaldeído ²⁷p-Tolualdeído ²⁸Pireno ²⁹Indeno [1,2,3- c, d] pireno ³⁰Valeraldeído

Nas Tabela 19, Tabela 20 e Tabela 21 é possível encontrar a normalização dos dados de Karavalakis et al. (2009)b utilizados para simulação da formação de ozônio no cenário Proposto 2 para a Condição 1 e Combustível 2 de Alvim (2013), bem como os grupos que fazem parte no mecanismo SAPRC.

Tabela 19 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013)

| Grupos Emissão / Compostos | ARO1 1 | OUT 2 | MEK 3 | OUT 4 | OUT 5 | OUT 6 | ARO1 7 | ARO1 8 | CCHO 9 | MACR 10 | ARO2 11 | BALD 12 |
|-------------------------------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| B5 (µg km - 1) | 3,020 | 0,000 | 0,880 | 0,110 | 0,220 | 0,000 | 5,720 | 2,880 | 0,080 | 0,820 | 8,460 | 2,110 |
| B10 (µg km - 1) | 2,970 | 0,000 | 1,550 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 1,500 | 1,740 | 0,060 | 0,180 | 7,850 | 1,850 |
| B20 (µg km - 1) | 0,000 | 0,000 | 1,580 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,040 | 1,870 | 0,000 | 0,960 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | | | | | | | |
| B10 em relação B5 (%) | -1,656 | - | 76,136 | -100,000 | -100,000 | - | -73,776 | -39,583 | -25,000 | -78,049 | -7,210 | -12,322 |
| B20 em relação B5 (%) | -100,000 | - | 79,545 | -100,000 | -100,000 | - | -100,000 | -100,000 | -50,000 | 128,049 | -100,000 | -54,502 |

*Nota: ¹1-nitro-pireno ²2-nitro-antraceno ³2-Butanona ⁴3-nitro-fluoranteno ⁵6-nitro-benzopireno ⁶7-nitro-benzoantraceno ⁷Acenafteno ⁸Acenaftileno ⁹Acetaldeído ¹⁰Acroleína/acetona ¹¹Antraceno ¹²Benzaldeído

Tabela 20 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de [Alvim \(2013\)](#) (Continuação...)

| Grupos Emissão / Compostos | OUT 13 | OUT 14 | OUT 15 | RCHO 16 | ARO2 17 | IPRD 18 | ARO2 19 | ARO1 20 | HCHO 21 | RCHO 22 | MACR 23 | ARO2 24 |
|-------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| B5 (µg km - 1) | 1,770 | 1,410 | 2,330 | 0,000 | 1,000 | 1,660 | 8,260 | 1,220 | 0,350 | 0,000 | 0,000 | 7,580 |
| B10 (µg km - 1) | 1,520 | 1,470 | 1,660 | 0,000 | 0,780 | 1,050 | 8,070 | 0,580 | 0,620 | 0,000 | 0,000 | 5,140 |
| B20 (µg km - 1) | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,860 | 0,000 | 0,000 | 0,720 | 0,000 | 0,470 | 0,000 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | | | | | | | |
| B10 em relação B5 (%) | -14,124 | 4,255 | -28,755 | - | -22,000 | -36,747 | -2,300 | -52,459 | 77,143 | - | - | -32,190 |
| B20 em relação B5 (%) | -100,000 | -100,000 | -100,000 | - | -100,000 | -48,193 | -100,000 | -100,000 | 105,714 | - | - | -100,000 |

*Nota: ¹³Benzo[a]antraceno ¹⁴Benzo[a]pireno ¹⁵Benzo[g, h, i]perileno ¹⁶Butiraldeído ¹⁷Crieseno ¹⁸Crotonaldeído ¹⁹Fluoranteno ²⁰Fluoreno ²¹Formaldeído ²²Hexaldeído ²³Metacroleína ²⁴Naftaleno

Tabela 21 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 1 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim [Alvim \(2013\)](#) (Continuação...)

| Grupos Emissão / Compostos | ARO2 25 | RCHO 26 | BALD 27 | ARO2 28 | OUT 29 | RCHO 30 |
|-------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| B5 (µg km - 1) | 8,180 | 0,410 | 1,310 | 9,100 | 0,800 | 0,000 |
| B10 (µg km - 1) | 7,580 | 1,180 | 2,170 | 8,410 | 0,170 | 0,000 |
| B20 (µg km - 1) | 0,000 | 1,870 | 2,470 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | |
| B10 em relação B5 (%) | -7,335 | 187,805 | 65,649 | -7,582 | -78,750 | - |
| B20 em relação B5 (%) | -100,000 | 356,098 | 88,550 | -100,000 | -100,000 | - |

*Nota: ²⁵Fenantreno ²⁶Propionaldeído ²⁷p-Tolualdeído ²⁸Pireno ²⁹Indeno [1,2,3- c, d]pireno ³⁰Valeraldeído

Nas Tabela 22, Tabela 23 e Tabela 24 é possível encontrar a normalização dos dados de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) utilizados para simulação da formação de ozônio no cenário Proposto 2 para a Condição 2 e Combustível 1 de [Alvim \(2013\)](#), bem como os grupos que fazem parte no mecanismo SAPRC.

Tabela 22 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 2 da Formação de Ozônio no cenário de [Alvim \(2013\)](#)

| Grupos Emissão / Compostos | ARO1 1 | OUT 2 | MEK 3 | OUT 4 | OUT 5 | OUT 6 | ARO1 7 | ARO1 8 | CCHO 9 | MACR 10 | ARO2 11 | BALD 12 |
|------------------------------------------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| B5 (µg km - 1) | 3,090 | 0,210 | 0,000 | 0,180 | 0,000 | 0,170 | 21,000 | 3,810 | 0,490 | 0,000 | 10,400 | 0,750 |
| B10 (µg km - 1) | 2,590 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,170 | 13,600 | 3,620 | 0,390 | 0,000 | 7,580 | 0,650 |
| B20 (µg km - 1) | 2,240 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 16,400 | 3,490 | 0,350 | 0,000 | 6,790 | 0,460 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | | | | | | | |
| B10 em relação B5 (%) | -16,181 | -100,000 | - | -100,000 | - | 0,000 | -35,238 | -4,987 | -20,408 | - | -27,115 | -13,333 |
| B20 em relação B5 (%) | -27,508 | -100,000 | - | -100,000 | - | -100,000 | -21,905 | -8,399 | -28,571 | - | -34,712 | -38,667 |

*Nota: ¹1-nitro-pireno ²2-nitro-antraceno ³2-Butanona ⁴3-nitro-fluoranteno ⁵6-nitro-benzopireno ⁶7-nitro-benzoantraceno ⁷Acenafteno ⁸Acenaftileno ⁹Acetaldeído

¹⁰Acroleína/acetona ¹¹Antraceno ¹²Benzaldeído

Tabela 23 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 2 da Formação de Ozônio no cenário de [Alvim \(2013\)](#) (Continuação...)

| Grupos Emissão / Compostos | OUT 13 | OUT 14 | OUT 15 | RCHO 16 | ARO2 17 | IPRD 18 | ARO2 19 | ARO1 20 | HCHO 21 | RCHO 22 | MACR 23 | ARO2 24 |
|------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| B5 (µg km - 1) | 2,180 | 2,320 | 3,360 | 0,000 | 1,200 | 0,520 | 9,130 | 1,560 | 0,590 | 0,000 | 0,000 | 9,390 |
| B10 (µg km - 1) | 1,120 | 0,610 | 0,000 | 0,000 | 1,080 | 0,350 | 8,060 | 1,740 | 0,630 | 0,000 | 0,000 | 9,370 |
| B20 (µg km - 1) | 0,910 | 0,510 | 0,000 | 0,000 | 0,870 | 0,310 | 7,640 | 1,770 | 0,780 | 0,000 | 0,000 | 8,350 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | | | | | | | |
| B10 em relação B5 (%) | -48,624 | -73,707 | -100,000 | - | -10,000 | -32,692 | -11,720 | 11,538 | 6,780 | - | - | -0,213 |
| B20 em relação B5 (%) | -58,257 | -78,017 | -100,000 | - | -27,500 | -40,385 | -16,320 | 13,462 | 32,203 | - | - | -11,076 |

*Nota: ¹³Benzo[a]antraceno ¹⁴Benzo[a]pireno ¹⁵Benzo[g, h, i]perileno ¹⁶Butiraldeído ¹⁷Crieseno ¹⁸Crotonaldeído ¹⁹Fluoranteno ²⁰Fluoreno ²¹Formaldeído ²²Hexaldeído

²³Metacroleína ²⁴Naftaleno

Tabela 24 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 2 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013) (Continuação...)

| Grupos Emissão / Compostos | ARO2 25 | RCHO 26 | BALD 27 | ARO2 28 | OUT 29 | RCHO 30 |
|-------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| B5 (µg km - 1) | 10,800 | 0,240 | 0,590 | 11,300 | 1,330 | 0,000 |
| B10 (µg km - 1) | 10,100 | 0,620 | 1,010 | 10,900 | 0,000 | 0,000 |
| B20 (µg km - 1) | 7,320 | 0,550 | 0,980 | 9,730 | 0,000 | 0,000 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | |
| B10 em relação B5 (%) | -6,481 | 158,333 | 71,186 | -3,540 | -100,000 | - |
| B20 em relação B5 (%) | -32,222 | 129,167 | 66,102 | -13,894 | -100,000 | - |

*Nota: ²⁵Fenantreno ²⁶Propionaldeído ²⁷p-Tolualdeído ²⁸Pireno ²⁹Indeno [1,2,3- c, d] pireno ³⁰Valeraldeído

Nas Tabela 25, Tabela 26 e Tabela 27 é possível encontrar a normalização dos dados de Karavalakis et al. (2009)b utilizados para simulação da formação de ozônio no cenário Proposto 2 para a Condição 2 e Combustível 2 de Alvim (2013), bem como os grupos que fazem parte no mecanismo SAPRC.

Tabela 25 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 2 da Formação de Ozônio no cenário de Alvim (2013)

| Grupos Emissão / Compostos | ARO1 1 | OUT 2 | MEK 3 | OUT 4 | OUT 5 | OUT 6 | ARO1 7 | ARO1 8 | CCHO 9 | MACR 10 | ARO2 11 | BALD 12 |
|-------------------------------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| B5 (µg km - 1) | 3,290 | 0,000 | 0,980 | 0,180 | 0,000 | 0,160 | 18,300 | 3,360 | 0,660 | 1,530 | 11,300 | 1,840 |
| B10 (µg km - 1) | 3,280 | 0,000 | 1,980 | 0,180 | 0,000 | 0,000 | 16,000 | 3,320 | 1,840 | 1,350 | 9,130 | 1,530 |
| B20 (µg km - 1) | 3,200 | 0,000 | 2,410 | 0,180 | 0,000 | 0,000 | 11,400 | 2,980 | 2,250 | 1,280 | 6,240 | 1,430 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | | | | | | | |
| B10 em relação B5 (%) | -0,304 | - | 102,041 | 0,000 | - | -100,000 | -12,568 | -1,190 | 178,788 | -11,765 | -19,204 | -16,848 |
| B20 em relação B5 (%) | -2,736 | - | 145,918 | 0,000 | - | -100,000 | -37,705 | -11,310 | 240,909 | -16,340 | -44,779 | -22,283 |

*Nota: ¹1-nitro-pireno ²2-nitro-antraceno ³2-Butanona ⁴3-nitro-fluoranteno ⁵6-nitro-benzopireno ⁶7-nitro-benzoantraceno ⁷Acenafteno ⁸Acenaftileno ⁹Acetaldeído ¹⁰Acroleína/acetona ¹¹Antraceno ¹²Benzaldeído

Tabela 26 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 2 da Formação de Ozônio no cenário de [Alvim \(2013\)](#) (Continuação...)

| Grupos Emissão / Compostos | OUT 13 | OUT 14 | OUT 15 | RCHO 16 | ARO2 17 | IPRD 18 | ARO2 19 | ARO1 20 | HCHO 21 | RCHO 22 | MACR 23 | ARO2 24 |
|-------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| B5 (µg km - 1) | 2,690 | 2,570 | 4,940 | 0,000 | 1,560 | 1,210 | 10,000 | 1,280 | 0,300 | 0,000 | 0,000 | 7,250 |
| B10 (µg km - 1) | 1,670 | 2,430 | 4,370 | 0,660 | 1,460 | 0,650 | 8,960 | 1,380 | 1,550 | 0,000 | 0,000 | 7,010 |
| B20 (µg km - 1) | 0,130 | 1,670 | 3,720 | 0,480 | 0,920 | 0,550 | 8,260 | 1,270 | 1,890 | 0,000 | 0,000 | 6,530 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | | | | | | | |
| B10 em relação B5 (%) | -37,918 | -5,447 | -11,538 | - | -6,410 | -46,281 | -10,400 | 7,813 | 416,667 | - | - | -3,310 |
| B20 em relação B5 (%) | -95,167 | -35,019 | -24,696 | - | -41,026 | -54,545 | -17,400 | -0,781 | 530,000 | - | - | -9,931 |

*Nota: ¹³Benzo[a]antraceno ¹⁴Benzo[a]pireno ¹⁵Benzo[g, h, i]perileno ¹⁶Butiraldeído ¹⁷Crieseno ¹⁸Crotonaldeído ¹⁹Fluoranteno ²⁰Fluoreno ²¹Formaldeído ²²Hexaldeído
²³Metacroleína ²⁴Naftaleno

Tabela 27 - Normalização dos dados utilizados para simulação do Cenário Proposto 2 – Condição 2 da Formação de Ozônio no cenário de [Alvim \(2013\)](#) (Continuação...)

| Grupos Emissão / Compostos | ARO2 25 | RCHO 26 | BALD 27 | ARO2 28 | OUT 29 | RCHO 30 |
|-------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| B5 (µg km - 1) | 10,900 | 0,510 | 1,950 | 0,000 | 2,180 | 0,000 |
| B10 (µg km - 1) | 8,830 | 1,060 | 2,010 | 9,970 | 2,110 | 0,620 |
| B20 (µg km - 1) | 6,010 | 1,960 | 2,760 | 9,620 | 1,410 | 0,650 |
| Normalização em relação ao combustível base B5 | | | | | | |
| B10 em relação B5 (%) | -18,991 | 107,843 | 3,077 | - | -3,211 | - |
| B20 em relação B5 (%) | -44,862 | 284,314 | 41,538 | - | -35,321 | - |

*Nota: ²⁵Fenantreno ²⁶Propionaldeído ²⁷p-Tolualdeído ²⁸Pireno ²⁹Indeno [1,2,3- c, d]pireno ³⁰Valeraldeído

4.5 Avaliação da Formação Ozônio Troposférico – Cenários Propostos

As proposições para os cenários foram realizadas a partir da identificação do cenário base e dos artigos da prospecção que poderiam ser utilizados com esse cenário. No cenário de [Alvim \(2013\)](#) sabe-se que o combustível base para os motores diesel em 2013 era o B5 (mistura diesel-biodiesel com 5 % de biodiesel), ou seja, na especificação foram levados em conta os trabalhos da literatura utilizassem motores diesel e que utilizassem B5, além de outras misturas combustíveis em diferentes proporções para verificação da formação de ozônio a partir do aumento do teor de biodiesel no diesel. Portanto, para a avaliação da formação de ozônio troposférico neste cenário base, o mesmo foi alterado para dois outros cenários, que foram propostos de acordo com dois artigos encontrados na literatura de [Karavalakis et al. \(2009a\)](#) e [Karavalakis et al. \(2009b\)](#).

O trabalho de [Karavalakis et al. \(2009a\)](#) é um estudo onde foi avaliado as emissões de escape regulamentadas e não regulamentadas além do consumo de combustível com misturas diesel-biodiesel de óleo de palma em diferentes proporções em 5 %, 20 % e 40 % de biodiesel com um motor Euro 3 (Padrão Europeu de Emissões) em dinamômetro de chassis em dois diferentes ciclos de condução. O trabalho de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) é um estudo onde foi avaliado as emissões de escape regulamentadas e não regulamentadas além do consumo de combustível com misturas diesel-biodiesel de óleo de palma em diferentes proporções (5 %, 10 % e 20 % de biodiesel) e de óleo de colza em diferentes proporções (5 %, 10 % e 20 % de biodiesel) com um motor Euro 2 (Norma relativa às regras de emissões de poluentes dos automóveis vendidos nos países da União Europeia) em dinamômetro de chassis em dois diferentes ciclos de condução.

O Cenário Proposto 1 (baseado o cenário de [Alvim \(2013\)](#) e o artigo [Karavalakis et al. \(2009a\)](#) e o Cenário Proposto 2 (baseado o cenário de [Alvim \(2013\)](#) e o artigo [Karavalakis et al. \(2009b\)](#)) contém duas condições de operação dos veículos:

- Condição 1: ADC, do inglês: *Athens driving cycle*, que é um ciclo não legislado de condução local construído para quantificar as emissões de gases de escape e o consumo de combustível. É um ciclo mais realista, baseado na análise de dados de comportamento de condução do mundo real, consistindo de 16 fases de duração, baseado no comportamento dos condutores em Atenas.

- Condição 2: NEDC, do inglês: *New European driving cycle*, inclui quatro segmentos ECE (*European Urban Driving Cycle*) repetidos sem interrupção, seguidos do Ciclo de condução extra urbano (EUDC) que simula condições de condução de alta velocidade mais agressivas.

Dentre esses ciclos, o ciclo de condução ADC compreende períodos inativos e mudanças vigorosas na velocidade de forma não padronizada quanto a velocidade e tempo, descrevendo comportamentos mais agressivos que podem ocorrer em uma cidade. Já o ciclo NEDC possui a mudança na velocidade de forma padronizada, com velocidade e tempos determinados. O Quadro 4 abaixo fornece uma comparação das características técnicas dos ciclos de condução:

Quadro 4 - Comparação dos parâmetros típicos dos Ciclos de Condução ADC e NEDC

| Características | ADC | NEDC |
|-----------------------------------------|-------|--------|
| Distância (m) | 6512 | 11,007 |
| Duração (s) | 1160 | 1180 |
| Velocidade Média (km h ⁻¹) | 21,21 | 33,6 |
| Velocidade máxima (km h ⁻¹) | 70,86 | 120 |
| Aceleração média (m s ⁻²) | 0,668 | 0,726 |
| Máxima aceleração (m s ⁻²) | 3,389 | 1,042 |
| Tempo de Aceleração (%) | 36,21 | 20,93 |

Fonte: [Karavalakis et al. \(2009b\)](#)

Cada condição do Cenário Proposto 1 utiliza dois tipos de misturas combustíveis diesel biodiesel de óleo de palma em diferentes proporções (20 % e 40 % de biodiesel, ou seja, B20 e B40). Já para cada condição do Cenário Proposto 2 é utilizado quatro tipos de misturas combustíveis, sendo dois desses tipos misturas combustíveis de óleo de palma em diferentes proporções (10 % e 20 % de biodiesel, ou seja, B10 e B20) e os outros dois tipos de misturas combustíveis de óleo de colza em diferentes proporções (10 % e 20 % de biodiesel, ou seja, B10 e B20). Tal número de variáveis pode trazer informações importantes quanto a influência destas na formação do ozônio troposférico.

Para fins de organização desse trabalho os combustíveis a serem estudados aqui foram referenciados da seguinte forma:

- Combustível 1: Mistura diesel-biodiesel de óleo de palma com 20 % de biodiesel (B20);

- Combustível 2: Mistura diesel-biodiesel de óleo de palma com 40 % de biodiesel (B40);
- Combustível 3: Mistura diesel-biodiesel de óleo de palma com 10 % de biodiesel (B10);
- Combustível 4: Mistura diesel-biodiesel de óleo de palma com 20 % de biodiesel (B20);
- Combustível 5: Mistura diesel-biodiesel de óleo de colza com 10 % de biodiesel (B10);
- Combustível 6: Mistura diesel-biodiesel de óleo de colza com 20 % de biodiesel (B20);

4.5.1 Cenário Proposto 1 - Simulação com diferentes condições e misturas diesel / biodiesel

Através de dados de concentração dos COV obtidos do trabalho de [Karavalakis et al. \(2009a\)](#), foram modelados os cenários com cada uma das condições, para o uso dos seguintes combustíveis: B20 e B40 em relação ao B5 modelado por [Alvim \(2013\)](#).

Os resultados da modelagem da formação de ozônio para as duas condições do estudo de [Karavalakis et al. \(2009a\)](#) que avaliam o impacto do uso de misturas diesel-biodiesel (B5, B20 e B40) são apresentadas nos tópicos a seguir. Foi utilizado como parâmetro de avaliação da formação de ozônio, os níveis de qualidade do ar determinado pela [CETESB \(2017\)](#).

4.5.1.1 Avaliação do aumento do teor de biodiesel mantendo condições experimentais 1

Na Tabela 28 é apresentado os valores modificados de NO_x e na Tabela 29 estão destacados em cinza escuro os valores que foram modificados do cenário base de [Alvim \(2013\)](#), de acordo com a condição 1 de [Karavalakis et al. \(2009a\)](#) e os combustíveis 1 e 2, projetado com o aumento do percentual de frota neste cenário, avaliando assim o impacto da emissão de tais COV oriundo dos combustíveis de estudo na formação de O₃.

Tabela 28 - Valores do arquivo "Calculate" estimados na alteração do combustível na emissão de NO_x para a Condição 1

| Combustível | NO _x (ppb) |
|-------------|-----------------------|
| ΣB20 | 0,03996 |
| ΣB40 | 0,04000 |

Tabela 29 - Valores do arquivo "Boundary" estimados pelo percentual de frota e por emissão de COV para a Condição 1 e para os Combustíveis 1 e 2

| REFERÊNCIA | | 5 % da Frota | | 10 % da Frota | | 20 % da Frota | | 30 % da Frota | |
|------------|--------|--------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| Grupos | ALVIM | ΣB20 | ΣB40 | ΣB20 | ΣB40 | ΣB20 | ΣB40 | ΣB20 | ΣB40 |
| ALK1 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 |
| ALK2 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 |
| ALK3 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 |
| ALK4 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 |
| ALK5 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 |
| OLE1 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 |
| OLE2 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 |
| ARO1 | 0,0689 | 0,0654 | 0,0664 | 0,0618 | 0,0639 | 0,0548 | 0,0589 | 0,0477 | 0,0539 |
| ARO2 | 0,2320 | 0,2172 | 0,2155 | 0,2025 | 0,1990 | 0,1729 | 0,1659 | 0,1434 | 0,1329 |
| RCHO | 0,2383 | 0,2244 | 0,2174 | 0,2106 | 0,1964 | 0,1829 | 0,1545 | 0,1552 | 0,1126 |
| BALD | 0,0053 | 0,0050 | 0,0050 | 0,0046 | 0,0048 | 0,0039 | 0,0042 | 0,0032 | 0,0037 |
| MEK | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| TERP | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| CH4 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| HCHO | 0,0435 | 0,0411 | 0,0407 | 0,0388 | 0,0380 | 0,0341 | 0,0324 | 0,0294 | 0,0269 |
| MEOH | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 |
| CCHO | 0,1105 | 0,1073 | 0,1076 | 0,1040 | 0,1046 | 0,0976 | 0,0987 | 0,0911 | 0,0928 |
| ETHENE | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 |

| REFERÊNCIA | | 5 % da Frota | | 10 % da Frota | | 20 % da Frota | | 30 % da Frota | |
|------------|--------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| Grupos | ALVIM | Σ B20 | Σ B40 | Σ B20 | Σ B40 | Σ B20 | Σ B40 | Σ B20 | Σ B40 |
| ACET | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 |
| PROD2 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| ISOP | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 |
| ETOH | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 |

Fonte: Dados normalizados de [Karavalakis et al. \(2009a\)](#) e [Alvim \(2013\)](#).

Para a condição 1, do cenário proposto 1, os maiores valores de formação do ozônio foram dados com 5 % da frota tanto para o Combustível 1 e para o Combustível 2 em relação aos outros percentuais de frota. É interessante observar que quanto maior o percentual de frota a formação de ozônio diminui tanto para o Combustível 1 quanto para o Combustível 2 (Figura 14a e 14b).

Com o uso do Combustível 1 em relação ao B5 usado por [Alvim \(2013\)](#) para os mesmos 5 % de frota, ou seja, aumento de 15 % de biodiesel adicionado no diesel pode ser observado um aumento da formação de ozônio para todos os horários modelados (de 08 às 18 horas), indicando que o uso do combustível com o maior teor de biodiesel nesta condição aumentou a formação de ozônio, com até 12,8 ppb de diferença (às 18 horas). Com o uso do combustível 2 isso também ocorreu, ou seja, o aumento de 35 % de biodiesel, indicando que o uso do combustível com o maior teor de biodiesel nesta condição e frota aumentou a formação de ozônio, com até 12,2 ppb de diferença (às 18 horas). Porém, com a comparação realizada entre os combustíveis 1 e 2 para os mesmos percentuais de frota, a formação de ozônio não seria tão perceptiva se fossem alterados os percentuais de biodiesel no diesel (de B20 para B40), neste cenário (Figura 14 a e 14b).

Para 10 % da frota com o combustível 1 em relação ao combustível e frota do cenário de [Alvim \(2013\)](#), houve uma formação do ozônio com perfil bastante similar, sendo em alguns momentos foi observado um pequeno aumento não tão significativo da formação de ozônio, com alguns ppb de diferença (de até 7,9 ppb). Isso também ocorre para o combustível 2 com uma diferença de até 7,4 ppb. Ou seja, aumentando o teor de biodiesel no diesel de B5 para B20 ou B40, neste percentual de frota (10 %), faria com que não houvesse alteração na formação de ozônio neste cenário, indicando que não traria impactos significativos sua implementação na frota veicular (Figura 14a e 14b).

A partir de 20 % de contribuição de veículos pesados numa frota local a formação de ozônio passa a diminuir com o aumento do teor de biodiesel no diesel, porém com poucas diferenças (sendo a maior delas com 8,4 ppb de diferença para o combustível 1 e sendo a maior delas com 12,3 ppb de diferença para o combustível 2). A contribuição de uma frota de 30 % de veículos pesados apresentou uma diferença na diminuição em relação a formação do cenário de [Alvim \(2013\)](#) e representou uma diferença maior, de até 19,9 ppb, para o combustível 1, sendo que para o combustível 2 a formação diminuiu ainda mais com uma diferença de até 28,1 ppb. Estes resultados indicam que com o aumento do teor de biodiesel no diesel de 20 e 40 % e aumento da frota de veículos pesados numa determinada região de 20 % e 30 % pode trazer uma contribuição positiva para a formação de ozônio troposférico (Figura 14a e 14b).

Em relação ao horário de pico da formação de ozônio para todos os percentuais de frota, o mesmo é dado às 16 horas sendo que a condição de maior formação é com 5 % da frota e com o uso do Combustível 1, mesmo com diferenças mínimas em relação ao Combustível 2. A condição de menor formação é dado com a frota em 30 % e com o Combustível 2 (Figura 14c), reforçando a conclusão descrita anteriormente.

Segundo trabalho de [Karavalakis et al. \(2009a\)](#) os compostos carbonílicos emitidos para esta condição sofreram uma variação quando aumentado o teor de biodiesel na mistura, sendo que 3 desses compostos (acetaleído, metacroleína e o valeraldeído) aumentaram a emissão com o aumento do teor de biodiesel e 4 deles diminuíram (formaldeído, propinaldeído, crotonaldeído e o hexanaldeído). Já referente aos nitros HPAs, 6 compostos diminuíram (naftaleno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, benzo [k] fluoranteno) enquanto que 4 aumentaram (acenaftileno, pireno, benzo[a]pireno, 1-nitro pireno) para o Combustível 1 e para o Combustível 2, 4 compostos diminuíram (naftaleno, acenafteno, fenantreno, antraceno) enquanto que 5 compostos aumentaram (fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]pireno e 1 nitro pireno) (Anexo 1).

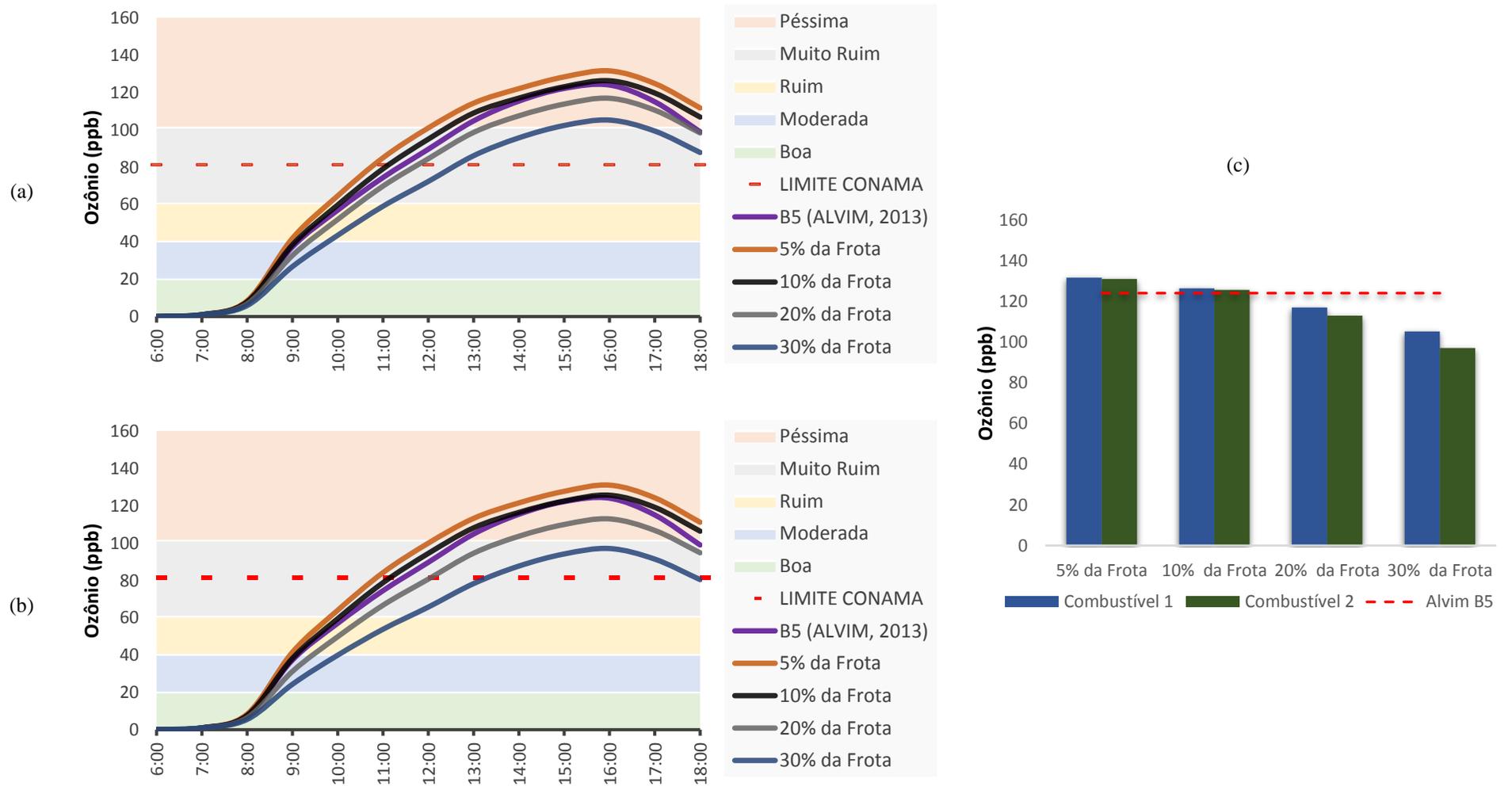
A diminuição desses compostos com o aumento na projeção da frota pode ser responsável pela diminuição da formação de ozônio nesses cenários, devido aos compostos carbonílicos serem uma fonte primária do radical hidroxila $\bullet\text{OH}$ e radicais peróxi, que participam de processos oxidativos da atmosfera. Os nitros HPAs são formados entre a reação do HPA original com radicais $\bullet\text{OH}$ e NO_x na presença de luz solar ([Atkinson e Arey, 1994](#)) sendo um concorrente na formação do ozônio, diminuindo

a sua formação. Com a diminuição destes, há uma tendência de que o ozônio troposférico possa diminuir, como confirmado nos resultados (Figura 14).

Quanto a avaliação da qualidade do ar para o combustível 1, todos os percentuais de frota só demonstraram a formação de ozônio dentro do limite estabelecido pelo CONAMA entre as 10 até as 12 horas. Para o combustível 2 todos os percentuais de frota só demonstraram a formação de ozônio dentro do limite estabelecido pelo CONAMA entre as 10 horas e 13 horas. Para todos os outros horários e para os dois combustíveis a formação de ozônio deixou a qualidade do ar entre muito ruim e péssima. Fato este que pode ser amenizado avaliando as demais fontes contribuidoras da formação do ozônio local, uma vez que o cenário base já excedia esses limites.

Este cenário proposto nos indica que quanto maior o percentual de frota e o teor de biodiesel no diesel, maior é a contribuição para a redução da formação de ozônio troposférico, sendo o biodiesel um biocombustível promissor na mitigação deste poluente.

Figura 14 - Formação de Ozônio para Condição 1: (a) Combustível 1: B20; (b) Combustível 2: B40; (c) Formação às 16 horas (pico).



4.5.1.2 Avaliação do aumento do teor de biodiesel mantendo condições experimentais 2

Na Tabela 30 é apresentado os valores modificados de NO_x e na Tabela 31 estão destacados em cinza escuro os valores que foram modificados do cenário base de [Alvim \(2013\)](#) de acordo com a condição 2 de [Karavalakis et al. \(2009a\)](#) para os combustíveis 1 e 2, projetado com o aumento do percentual de frota neste cenário, avaliando assim o impacto da emissão de tais COV oriundo dos combustíveis de estudo na emissão de O₃.

Tabela 30 - Valores do arquivo "Calculate" estimados na alteração do combustível na emissão de NO_x para a Condição 2

| Combustível | NO _x (ppb) |
|-------------|-----------------------|
| ΣB20 | 0,03995 |
| ΣB40 | 0,03958 |

Tabela 31 - Valores do arquivo "Boundary" estimados pelo percentual de frota e por emissão de COV para a Condição 2 e para os Combustíveis 1 e 2

| REFERÊNCIA | | 5 % da Frota | | 10 % da Frota | | 20 % da Frota | | 30 % da Frota | |
|------------|--------|--------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| Grupos | ALVIM | ΣB20 | ΣB40 | ΣB20 | ΣB40 | ΣB20 | ΣB40 | ΣB20 | ΣB40 |
| ALK1 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 |
| ALK2 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 |
| ALK3 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 |
| ALK4 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 |
| ALK5 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 |
| OLE1 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 |
| OLE2 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 |
| ARO1 | 0,0689 | 0,0660 | 0,0704 | 0,0631 | 0,0718 | 0,0572 | 0,0747 | 0,0514 | 0,0776 |
| ARO2 | 0,2320 | 0,2157 | 0,2254 | 0,1995 | 0,2188 | 0,1902 | 0,2288 | 0,1809 | 0,2389 |
| RCHO | 0,2383 | 0,2264 | 0,2185 | 0,2145 | 0,1988 | 0,1906 | 0,1592 | 0,1668 | 0,1197 |
| BALD | 0,0053 | 0,0048 | 0,0050 | 0,0043 | 0,0048 | 0,0034 | 0,0042 | 0,0024 | 0,0037 |
| MEK | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |

| REFERÊNCIA | | 5 % da Frota | | 10 % da Frota | | 20 % da Frota | | 30 % da Frota | |
|------------|--------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| Grupos | ALVIM | Σ B20 | Σ B40 | Σ B20 | Σ B40 | Σ B20 | Σ B40 | Σ B20 | Σ B40 |
| TERP | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| CH4 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| HCHO | 0,0435 | 0,0413 | 0,0407 | 0,0391 | 0,0379 | 0,0391 | 0,0367 | 0,0391 | 0,0355 |
| MEOH | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 |
| CCHO | 0,1105 | 0,1071 | 0,1083 | 0,1036 | 0,1062 | 0,0968 | 0,1018 | 0,0899 | 0,0975 |
| ETHENE | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 |
| ACET | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 |
| PROD2 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| ISOP | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 |
| ETOH | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 |

Fonte: Dados normalizados de [Karavalakis et al. \(2009a\)](#) e [Alvim \(2013\)](#).

Para a condição 2, do cenário proposto 1, os maiores valores de formação do ozônio foram dados com 5 % da frota tanto para o Combustível 1 e para o Combustível 2 em relação aos outros percentuais de frota. É interessante observar que quanto maior o percentual de frota a formação de ozônio diminui para o Combustível 1. Para o Combustível 2, a menor formação de ozônio ocorreu em sua grande maioria em 30 % da frota (às 08 e das 11 às 18hrs), porém com 10 % da frota a formação foi menor nos horários de 09 e 10 horas (Figura 15a e 15b), mesmo que em pequena diferença.

Com o uso do Combustível 1 em relação ao B5 usado por [Alvim \(2013\)](#) para os mesmos 5 % de frota, houve aumento da formação de ozônio para todos os horários das 08 às 18 horas, indicando que o uso do combustível com o maior teor de biodiesel nesta condição e frota aumentou a formação de ozônio, com até 12,9 ppb de diferença (às 18 horas). Com o uso do combustível 2 isso também ocorreu, indicando que o uso do combustível com o maior teor de biodiesel nesta condição e frota aumentou a formação de ozônio, com até 14,4 ppb de diferença (às 18 horas). Porém com a comparação realizada entre os combustíveis 1 e 2 para os mesmos percentuais de frota (5 %), a

formação de ozônio não seria tão perceptiva se fossem alterados os percentuais de biodiesel no diesel (de B20 para B40), neste cenário (Figura 15a e 15b).

Para 10 % da frota com o combustível 1 em relação ao combustível e frota do cenário de [Alvim \(2013\)](#), houve uma formação do ozônio com perfil bastante similar, sendo em alguns momentos obtido um pequeno aumento não tão significativo da formação de ozônio, com alguns ppb de diferença (de até 9,2 ppb às 18 horas). Isso também ocorre para o combustível 2 com uma diferença de até 10,9 ppb também às 18 horas. Ou seja, aumentando o teor de biodiesel no diesel de B5 para B20 e B40, neste percentual de frota (10 %), não seria observado alteração significativa na formação de ozônio neste cenário (Figura 15a e 15b).

A partir de 20 % da frota para os combustíveis 1 a formação de ozônio tem uma diminuição em alguns horários (entre 0,1 e 3,7ppb) e também aumento da formação em outros (entre 0,1 e 3,6 ppb), ambos bem sensíveis. Para o combustível 2 a formação de ozônio ainda é maior do que o cenário de referência, porém há uma variação menor do que foi apresentado pela frota de 10 % (entre 0,5 a 7,8 ppb). Esse percentual de frota (20 %) com esses combustíveis (1 e 2) neste cenário apresenta resultados não muito definidos, indicando que a alteração do teor de biodiesel no diesel não traria modificações tão significativas.

Com 30 % a formação de ozônio diminui para o combustível 1, sendo essa diferença em relação a formação do cenário de [Alvim \(2013\)](#) de até 10,3 ppb. Para o combustível 2 a formação aumenta em alguns horários (de 08 às 13 horas, variando entre 0,4 e 7,2 ppb) e outros horários há a diminuição da formação (das 14 às 16 horas entre 1,3 a 2,5 ppb), sendo bem sensível ainda. Esse percentual de frota (30 %) com esses combustíveis (1 e 2) neste cenário apresenta resultados transitórios além de não muito bem definidos para o combustível 2, indicando que a alteração do teor de biodiesel no diesel não traria modificações tão significativas.

Em relação ao horário de pico da formação de ozônio para todos os percentuais de frota, o mesmo é dado às 16 horas sendo que a condição de maior formação é com 5 % da frota e com o uso do Combustível 2, mesmo com diferenças mínimas em relação ao Combustível 1. A condição de menor formação é dada com a frota em 30 % e com o Combustível 1 (Figura 15c).

Segundo trabalho de [Karavalakis et al. \(2009a\)](#) os compostos carbonílicos emitidos para esta condição sofreram uma variação quando aumentado o teor de biodiesel na mistura, sendo que 3 desses compostos (acetaleído, metacroleína e o valeraldeído, os

mesmos da condição anterior) aumentaram a emissão com o aumento do teor de biodiesel e 5 deles diminuíram (formaldeído, propinaldeído, crotonaldeído, benzaldeído e o hexanaldeído).

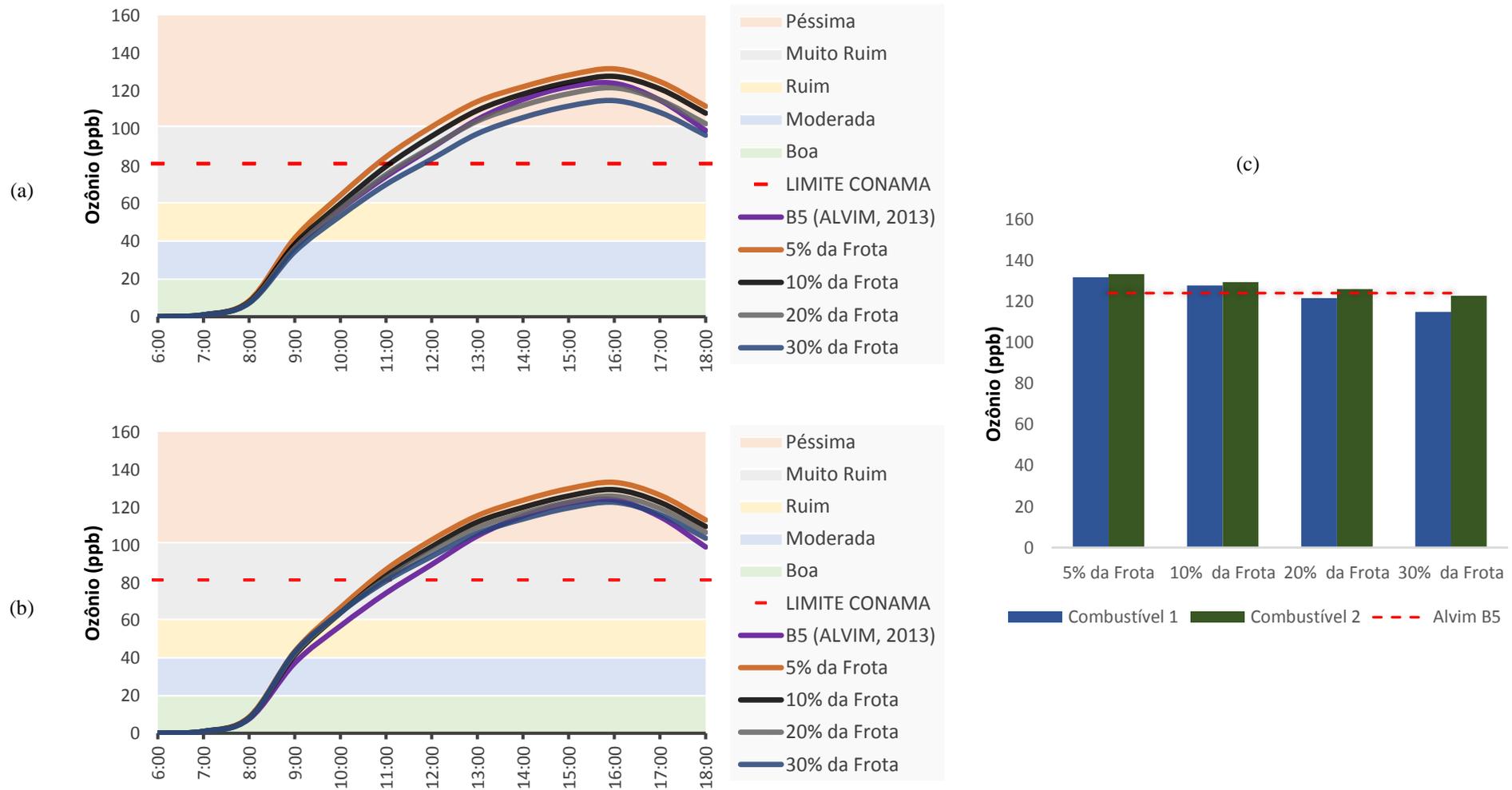
Já referente aos nitros HPAs, 5 compostos diminuíram (fenantreno, antraceno, benzo [k] fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, 1-nitro-pireno) enquanto que 6 aumentaram (acenafteno, acenafitileno, fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]pireno) para o Combustível 1 e para o Combustível 2, 2 compostos diminuíram (fenantreno, antraceno) enquanto que 8 compostos aumentaram (naftaleno, acenafteno, acenafitileno, fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]pireno e 1 nitro pireno) (Anexo 1).

Quanto a avaliação da qualidade do ar para o combustível 1, todos os percentuais de frota só demonstraram a formação de ozônio dentro do limite estabelecido pelo CONAMA entre as 10 até as 12 horas. Para o combustível 2 todos os percentuais de frota só demonstraram a formação de ozônio dentro do limite estabelecido pelo CONAMA entre as 10 horas e 11 horas. Para todos os outros horários para os dois combustíveis a formação de ozônio deixou a qualidade do ar entre muito ruim e péssima.

Este cenário proposto nos indica que a variação do percentual de frota e o teor de biodiesel no diesel para formação de ozônio não será tão significativa comparado com o cenário de referência, indicando que o uso desses combustíveis não mudará bruscamente a formação de ozônio desse local.

É interessante a discussão dos dados quando se compara a condição de condução 1 com a condição de condução 2 (Quadro 4) porque foram obtidos dados contraditórios. Estas observações podem ser justificadas pelo fato das condições de teste 2 serem um pouco mais longas em distância e em duração do teste, conseqüentemente podendo emitir mais poluentes. Tais resultados reforçam o fato de que as variáveis envolvidas em uma avaliação de emissões e contribuições de formações de poluentes secundários são extremamente complexas e que devem ser avaliadas separadamente, visando uma conclusão global e não individual.

Figura 15 - Formação de Ozônio para Condição 2: (a) Combustível 1: B20; (b) Combustível 2: B40; (c) Formação às 16 horas (pico).



4.5.2 Cenário Proposto 2 - Simulação com diferentes condições e misturas diesel / biodiesel

Através de dados de concentração dos COV obtidos do trabalho de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) foram modelados os cenários com cada uma das condições e para cada um dos combustíveis: B10 e B20 (Óleo de Palma) e B10 e B20 (Óleo de Colza) em relação ao B5 modelado por [Alvim \(2013\)](#). O objetivo desta modelagem foi avaliar se o uso de fontes de biodiesel diferente pode influenciar a formação de ozônio troposférico.

4.5.2.1 Avaliação do tipo de biodiesel (Palma) na formação de O₃ – Condição 1

Na Tabela 32 é apresentado os valores modificados de NO_x e na Tabela 33 estão destacados em cinza escuro os valores que foram modificados do cenário base de [Alvim \(2013\)](#) de acordo com a condição 1 de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) com os combustíveis 3 e 4, projetado com o aumento do percentual de frota neste cenário, avaliando assim o impacto da emissão de tais COV oriundo dos combustíveis de estudo na formação de O₃.

Tabela 32 - Valores do arquivo "Calculate" estimados na alteração do combustível na emissão de NO_x para a Condição 1

| Combustível | NO _x (ppb) |
|-------------|-----------------------|
| ΣB10 | 0,03996 |
| ΣB20 | 0,03997 |

Tabela 33 - Valores do arquivo "Boundary" estimados pelo percentual de frota e por emissão de COV para a Condição 1 e combustíveis 3 e 4

| REFERÊNCIA | | 5 % da Frota | | 10 % da Frota | | 20 % da Frota | | 30 % da Frota | |
|------------|--------|--------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| Grupos | ALVIM | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 |
| ALK1 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 |
| ALK2 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 |
| ALK3 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 |
| ALK4 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 |

| REFERÊNCIA | | 5 % da Frota | | 10 % da Frota | | 20 % da Frota | | 30 % da Frota | |
|------------|--------|--------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| Grupos | ALVIM | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 |
| ALK5 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 |
| OLE1 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 |
| OLE2 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 |
| ARO1 | 0,0689 | 0,0639 | 0,0639 | 0,0589 | 0,0590 | 0,0489 | 0,0490 | 0,0390 | 0,0391 |
| ARO2 | 0,2320 | 0,1938 | 0,1831 | 0,1557 | 0,1341 | 0,0793 | 0,0363 | 0,0030 | 0,0000 |
| RCHO | 0,2383 | 0,2453 | 0,2418 | 0,2522 | 0,2453 | 0,2661 | 0,2522 | 0,2800 | 0,2592 |
| BALD | 0,0053 | 0,0052 | 0,0051 | 0,0051 | 0,0049 | 0,0049 | 0,0045 | 0,0046 | 0,0040 |
| MEK | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| TERP | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| CH4 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| HCHO | 0,0435 | 0,0415 | 0,0420 | 0,0394 | 0,0406 | 0,0354 | 0,0376 | 0,0313 | 0,0347 |
| MEOH | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 |
| CCHO | 0,1105 | 0,1038 | 0,1034 | 0,0972 | 0,0963 | 0,0839 | 0,0821 | 0,0706 | 0,0679 |
| ETHENE | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 |
| ACET | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 |
| PROD2 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| ISOP | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 |
| ETOH | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 |

Fonte: Dados normalizados de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) e [Alvim \(2013\)](#).

Para a condição 1, do cenário proposto 2, os maiores valores de formação do ozônio foram dados com 5 % da frota tanto para o Combustível 3 e para o Combustível 4 em relação aos outros percentuais de frota. Os menores valores de formação foram obtidos com 30 % da frota também para ambos os combustíveis. É interessante observar que quanto maior o percentual de frota a formação de ozônio diminui tanto para o Combustível 3 quanto para o Combustível 4 (Figura 16a e 16b).

Com o uso do Combustível 3 em relação ao B5 usado por [Alvim \(2013\)](#) para os mesmos 5 % de frota, houve aumento da formação de ozônio para todos os horários das 08 às 18 horas (máximo de 11,1 ppb às 18 horas), indicando que o uso do combustível com o maior teor de biodiesel nesta condição e frota aumentou a formação de ozônio. Com o uso do combustível 4 isso também ocorreu, indicando que o uso do combustível com o maior teor de biodiesel nesta condição e frota aumentou a formação de ozônio, com até 10,2 ppb de diferença (às 18 horas). Porém, com a comparação realizada entre os combustíveis 3 e 4 para os mesmos percentuais de frota, a formação de ozônio não seria tão perceptiva se fossem alterados os percentuais de biodiesel no diesel (de B10 para B20), neste cenário (Figura 16a e 16b).

Para 10 % da frota com o combustível 3 em relação ao combustível e frota do cenário de [Alvim \(2013\)](#), houve uma formação do ozônio com perfil bastante similar, sendo em alguns momentos obtido um pequeno aumento ou pequeno decréscimo não tão significativo da formação de ozônio, com alguns ppb de diferença (de até 6,1 ppb para mais e de até 4,1 ppb para menos). Isso também ocorre para o combustível 2 com uma diferença de até 2,6 ppb para mais e 7 ppb para menos. Ou seja, aumentando o teor de biodiesel no diesel de B5 para B10 ou B20, neste percentual de frota (10 %), faria com que não houvesse alteração na formação de ozônio neste cenário, indicando que não traria mudanças significativas (Figura 16a e 16b).

A partir de 20 % da frota para os combustíveis 3 e 4 essa formação de ozônio passa a diminuir em relação a formação de ozônio para [Alvim \(2013\)](#), com diferenças mais notórias (sendo a maior dessa diferença com 19,1 ppb para o combustível 3 às 11 horas e sendo a maior delas com 29,2 ppb de diferença para o combustível 4 às 13 horas). Com 30 % a diferença na diminuição em relação a formação do cenário de Alvim torna-se ainda maior, bastante perceptível, que varia entre 2,5 a 39,0 ppb para o combustível 1, sendo que para o combustível 2 a formação diminui ainda mais com uma diferença de até 42,7 ppb às 15 horas. Esse resultado indica que com o aumento do teor de biodiesel no diesel de 10 e 20 % para as frotas de 20 % e 30 % de aumento nesse cenário, a formação de ozônio iria diminuir (Figura 16a e 16b).

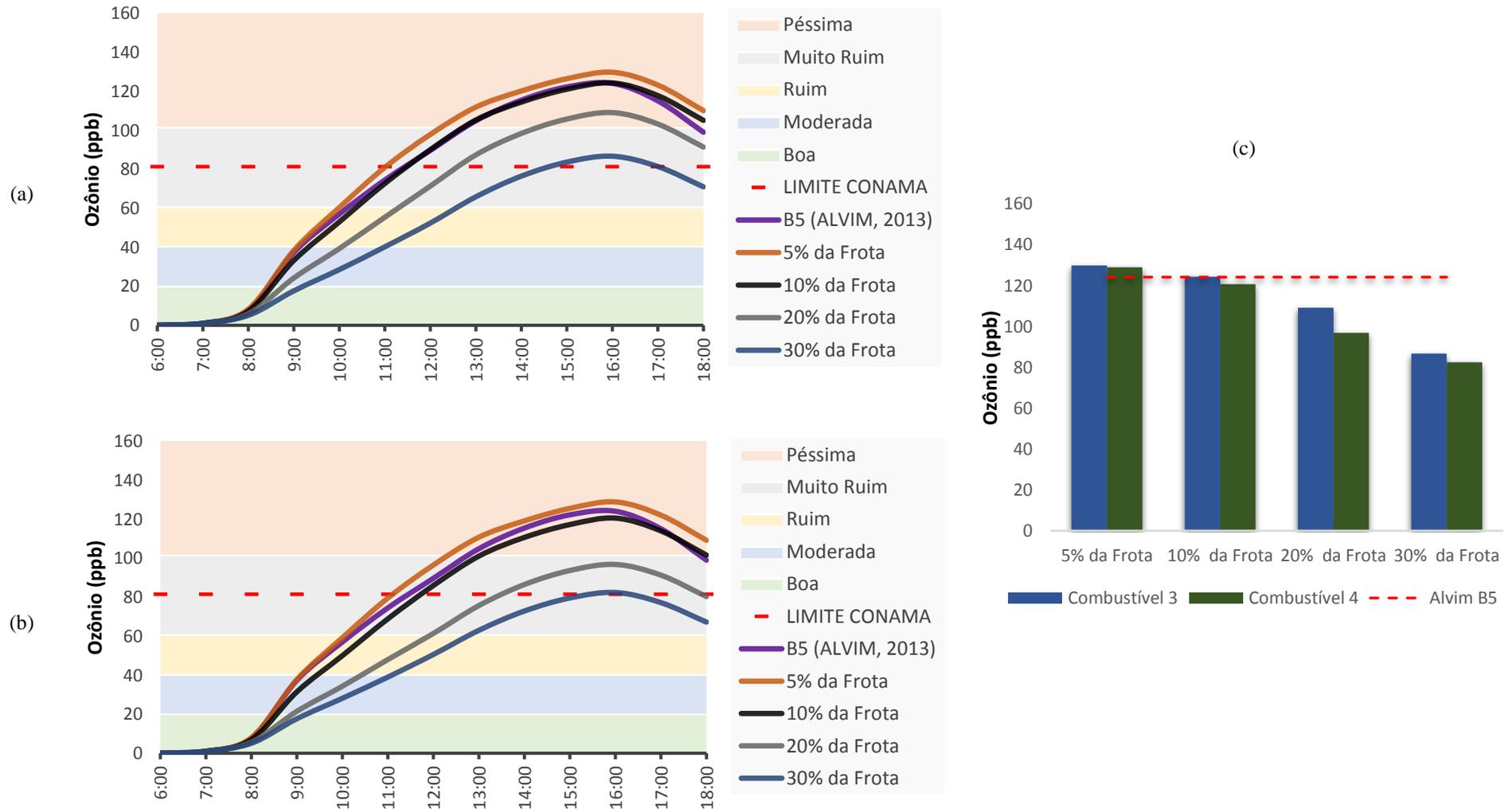
Em relação ao horário de pico da formação de ozônio para todos os percentuais de frota, o mesmo é dado as 16 horas sendo que a condição de maior formação é com 5 % da frota e com o uso do Combustível 3, mesmo com diferenças mínimas em relação ao Combustível 4. A condição de menor formação é dado com a frota em 30 % e com o Combustível 4 (Figura 16c).

Segundo trabalho de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) os compostos carbonílicos emitidos para esta condição e o combustível de palma sofreram uma variação quando aumentado o teor de biodiesel na mistura, sendo que 3 desses compostos (formaldeído, propinaldeído e p-tolualdeído) aumentaram a emissão com o aumento do teor de biodiesel e 2 deles diminuíram (acetaldeído, benzaldeído) tanto para B10 quanto para o B20. Já referente aos HPAs, 11 compostos diminuíram (naftaleno, acenafteno, acenaftileno fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno e 1 nitro pireno) enquanto que 1 aumentou (fluoreno) tanto para o combustível 3 quanto para o combustível 4 (Anexo 1).

Quanto a avaliação da qualidade do ar para o combustível 3, todos os percentuais de frota demonstraram a formação de ozônio dentro do limite estabelecido pelo CONAMA entre as 11 até as 15 horas. Para o combustível 4 os percentuais de frota de 5 %, 10 % e 20 % demonstraram a formação de ozônio dentro do limite estabelecido pelo CONAMA entre as 10 horas e 13 horas e com o percentual de frota de 30 % a formação ficou dentro do limite. Para todos os outros horários e percentuais de frota, para os dois combustíveis, a formação de ozônio deixou a qualidade do ar entre muito ruim e péssima.

Esse cenário nos indica que a partir de 10 % da frota com a utilização desses combustíveis 3 e 4, a formação de ozônio passaria a diminuir comparado com o cenário de referência. Este resultado demonstrou o mesmo comportamento de formação de ozônio do cenário proposto 1 com a condição de ciclo 1, mesmo tendo o teor de mistura menor. A formação de ozônio é menor para este cenário do que para os resultados do Cenário Proposto 1.

Figura 16 - Formação de Ozônio para Condição 1: (a) Combustível 3: B10; (b) Combustível 4: B20; (c) Formação às 16 horas (pico)



4.5.2.2 Avaliação do tipo de biodiesel (Colza) na formação de O₃ – Condição 1

Na Tabela 34 é apresentado os valores modificados de NO_x e na Tabela 35 estão destacados em cinza escuro os valores que foram modificados do cenário base de [Alvim \(2013\)](#) de acordo com a condição 1 de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) com os combustíveis 5 e 6, projetado com o aumento do percentual de frota neste cenário, avaliando assim o impacto da emissão de tais COV oriundo do processo de combustão dos combustíveis de estudo na formação de O₃.

Tabela 34 - Valores do arquivo "Calculate" estimados na alteração do combustível na emissão de NOX para a Condição 1

| Combustível | NO _x (ppb) |
|-------------|-----------------------|
| ΣB10 | 0,0399 |
| ΣB20 | 0,0400 |

Tabela 35 - Valores do arquivo "Boundary" estimados pelo percentual de frota e por emissão de COV para a Condição 1 e combustíveis 5 e 6

| REFERÊNCIA | | 5 % da Frota | | 10 % da Frota | | 20 % da Frota | | 30 % da Frota | |
|------------|--------|--------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| Grupos | ALVIM | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 |
| ALK1 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 |
| ALK2 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 |
| ALK3 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 |
| ALK4 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 |
| ALK5 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 |
| OLE1 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 |
| OLE2 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 |
| ARO1 | 0,0689 | 0,0652 | 0,0636 | 0,0616 | 0,0584 | 0,0543 | 0,0479 | 0,0469 | 0,0374 |
| ARO2 | 0,2320 | 0,2063 | 0,1765 | 0,1807 | 0,1210 | 0,1293 | 0,0100 | 0,0780 | 0,0000 |
| RCHO | 0,2383 | 0,2392 | 0,2603 | 0,2402 | 0,2822 | 0,2420 | 0,3261 | 0,2439 | 0,3701 |
| BALD | 0,0053 | 0,0050 | 0,0051 | 0,0047 | 0,0049 | 0,0041 | 0,0044 | 0,0035 | 0,0039 |

| REFERÊNCIA | | 5 % da Frota | | 10 % da Frota | | 20 % da Frota | | 30 % da Frota | |
|------------|--------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| Grupos | ALVIM | Σ B10 | Σ B20 | Σ B10 | Σ B20 | Σ B10 | Σ B20 | Σ B10 | Σ B20 |
| MEK | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| TERP | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| CH4 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| HCHO | 0,0435 | 0,0504 | 0,0529 | 0,0573 | 0,0622 | 0,0711 | 0,0809 | 0,0848 | 0,0996 |
| MEOH | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 |
| CCHO | 0,1105 | 0,1149 | 0,1183 | 0,1192 | 0,1261 | 0,1279 | 0,1416 | 0,1366 | 0,1572 |
| ETHENE | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 |
| ACET | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 |
| PROD2 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| ISOP | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 |
| ETOH | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 |

Fonte: Dados normalizados de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) e [Alvim \(2013\)](#).

Para a condição 1, do cenário proposto 2, os maiores valores de formação do ozônio foram dados com 5% da frota para o Combustível 5 para a grande maioria dos horários (das 09 às 18 horas), exceto para as 08 horas. Para o Combustível 6 os maiores valores de formação do ozônio foram dados com 30% da frota, exceto para às 10 e 11 horas, onde ocorreu com 5% da frota em relação aos outros percentuais de frota. Com o Combustível 5 a menor formação se deu em 30% da frota para a maioria dos horários (das 09 às 18 horas), exceto para as 08 horas e para o Combustível 6 a menor formação se deu em 20% da frota para todos os horários (Figura 17a e 17b).

Com o uso do Combustível 5 em relação ao B5 usado por Alvim para os mesmos 5% de frota, houve aumento da formação de ozônio para todos os horários em pequenas proporções (das 07 às 18hrs, máximo de 15,3 ppb), indicando que o uso do combustível com o maior teor de biodiesel nesta condição e frota aumentou a formação de ozônio. Com o uso do combustível 6, menos do que com o combustível 5, isso também ocorreu, indicando que o uso do combustível com o maior teor de biodiesel nesta condição e frota aumentou a formação de ozônio, com até 14 ppb de diferença (às 18 horas). Porém, com

a comparação realizada entre os combustíveis 5 e 6 para os mesmos percentuais de frota, a formação de ozônio não seria tão perceptiva se fossem alterados os percentuais de biodiesel no diesel (de B10 para B20), neste cenário (Figura 17a e 17b).

Para 10% da frota com o combustível 5 em relação ao combustível e frota do cenário de [Alvim \(2013\)](#), houve uma formação do ozônio com perfil bastante similar, sendo em alguns momentos obtido um pequeno aumento não tão significativo da formação de ozônio, sendo que esse aumento foi menor do que o obtido com o percentual de frota anterior (entre 0,1 a 14 ppb). Isso também ocorre para o combustível 2, porém pouco perceptível, e menor do que a formação de ozônio obtida pela frota de 5%, com uma diferença entre 0,1 a 12,6 ppb. Ou seja, aumentando o teor de biodiesel no diesel de B5 para B10 ou B20, neste percentual de frota (10%), faria com que não houvesse alteração muito significativa na formação de ozônio neste cenário (Figura 17a e 17b).

A partir de 20% da frota para o combustível 5 essa formação de ozônio continuou maior do que a formação do cenário de referência, porém em relação a frota anterior, esse aumento da formação foi menor. Para o combustível 6 com essa frota (20%) essa formação encontra-se em transição, ora com aumento da formação de ozônio (entre 1 e 8,1 ppb de diferença) ora com diminuição da formação (entre 0,3 a 1,2 ppb de diferença), porém essas variações foram pouco significativas.

Com 30%, para o combustível 5, houve aumento da formação de ozônio com pouquíssima variação (entre 0,1 e 8,2 ppb). Para o combustível 6 ocorre aumento da formação de ozônio em todos os horários, ficando próximo ao perfil de emissão dos 5% da frota com o mesmo combustível, com variação em relação ao cenário de [Alvim \(2013\)](#) entre 0,1 e 12,5 ppb (Figura 17a e 17b).

Em relação ao horário de pico da formação de ozônio para todos os percentuais de frota, o mesmo é dado as 16 horas sendo que o percentual de frota de maior formação é com 5% da frota para o Combustível 5 (134,6 ppb), mesmo com diferenças mínimas em relação ao Combustível 6 (133,7 ppb com frota de 30%). A condição de menor formação é dado com a frota em 30% e com o Combustível 5 (Figura 17c).

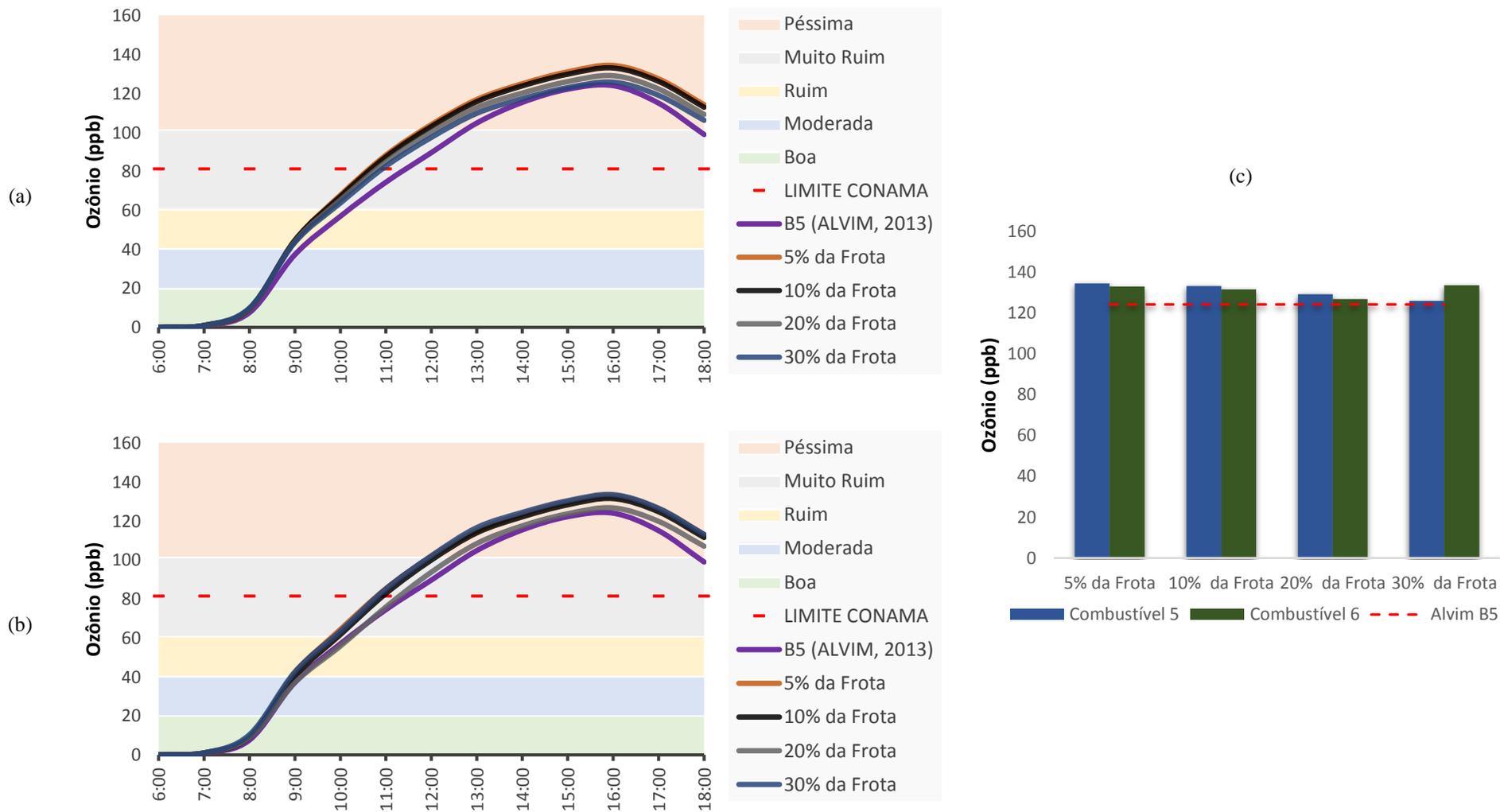
Segundo trabalho de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) os compostos carbonílicos emitidos para esta condição e o combustível de colza sofreram uma variação quando aumentado o teor de biodiesel na mistura, sendo que 5 desses compostos (formaldeído, acetaldeído, propinaldeído, 2-butanona e p-tolualdeído) aumentaram a emissão com o aumento do teor de biodiesel e 3 deles diminuíram (acroleína/acetona, crotonaldeído e benzaldeído) tanto para o combustível 5 quanto para o combustível 6. Já referente aos

HPAs, 13 compostos diminuíram (Naftaleno, Acenafteno, Acenaftileno fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseneno, Benzo[a]antraceno, Benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3-c,d]pireno, Benzo[g,h,i]perileno e 1-nitro pireno) enquanto que 1 aumentou (fluoreno) para os dois combustíveis (Anexo 1).

Quanto a avaliação da qualidade do ar para o combustível 5 e combustível 6, todos os percentuais de frota demonstraram a formação de ozônio dentro do limite estabelecido pelo CONAMA até as 11. Para todos os outros horários e percentuais de frota a formação de ozônio deixou a qualidade do ar entre muito ruim e péssima.

Nesta condição, para o Combustível 5, houve um resultado bem parecido com o cenário base, com pouco aumento da formação de ozônio. Houve variações pequenas de aumento de formação para 5 e 10 % da frota e com 20 e 30% da frota essa formação ficou ainda mais próximo do cenário base. Já com o combustível 6, o aumento da frota resultou em uma maior formação de ozônio, mesmo que em pequena quantidade, sendo que este aumento ocorreu para a frota de 5% e 10 % e 30%. Para o combustível 6 com frota de 20% a formação ficou bem próxima do cenário base. De uma forma geral, pode-se dizer que o tipo de biodiesel utilizado nos motores Diesel oriundo da colza pode gerar uma contribuição levemente negativa. Isso pode estar associado ao tamanho das cadeias dos ácidos graxos do óleo de palma (ácido palmítico 40,7% - 16:0) serem menores e estarem gerando uma concentração maior de poluentes precursores da formação de ozônio troposférico superior aos demais tipos de biodiesel ([GRIMALDI et al. 2005](#)).

Figura 17 - Formação de Ozônio para Condição 1: (a) Combustível 5: B10; (b) Combustível 6: B20; (c) Formação às 16 horas (pico)



4.5.2.3 Avaliação do tipo de biodiesel (Palma) na formação de O₃ – Condição 2

Na Tabela 36 é apresentado os valores modificados de NO_x e na Tabela 37 estão destacados em cinza escuro os valores que foram modificados do cenário base de [Alvim \(2013\)](#) de acordo com a condição 2 de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) com os combustíveis 3 e 4, projetado com o aumento do percentual de frota neste cenário, avaliando assim o impacto da emissão de tais COV oriundo dos combustíveis de estudo na formação de O₃.

Tabela 36 - Valores do arquivo "Calculate" estimados na alteração do combustível na emissão de NO_x para a Condição 2

| Combustível | NO _x (ppb) |
|-------------|-----------------------|
| ΣB10 | 0,03994 |
| ΣB20 | 0,03997 |

Tabela 37 - Valores do arquivo "Boundary" estimados pelo percentual de frota e por emissão de COV para a Condição 2 e combustíveis 3 e 4

| REFERÊNCIA | | 5 % da Frota | | 10 % da Frota | | 20 % da Frota | | 30 % da Frota | |
|------------|--------|--------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| Grupos | ALVIM | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 |
| ALK1 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 |
| ALK2 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 |
| ALK3 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 |
| ALK4 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 |
| ALK5 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 |
| OLE1 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 |
| OLE2 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 |
| ARO1 | 0,0689 | 0,0630 | 0,0612 | 0,0571 | 0,0536 | 0,0453 | 0,0382 | 0,0335 | 0,0229 |
| ARO2 | 0,2320 | 0,2016 | 0,1863 | 0,1711 | 0,1406 | 0,1103 | 0,0492 | 0,0494 | 0,0000 |
| RCHO | 0,2383 | 0,2431 | 0,2543 | 0,2478 | 0,2703 | 0,2574 | 0,3023 | 0,2669 | 0,3343 |
| BALD | 0,0053 | 0,0052 | 0,0052 | 0,0051 | 0,0050 | 0,0049 | 0,0047 | 0,0047 | 0,0042 |
| MEK | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |

| REFERÊNCIA | | 5 % da Frota | | 10 % da Frota | | 20 % da Frota | | 30 % da Frota | |
|------------|--------|--------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| Grupos | ALVIM | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 | ΣB10 | ΣB20 |
| TERP | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| CH4 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| HCHO | 0,0435 | 0,0420 | 0,0422 | 0,0405 | 0,0409 | 0,0375 | 0,0382 | 0,0345 | 0,0356 |
| MEOH | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 |
| CCHO | 0,1105 | 0,1024 | 0,1017 | 0,0944 | 0,0930 | 0,0783 | 0,0755 | 0,0622 | 0,0579 |
| ETHENE | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 |
| ACET | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 |
| PROD2 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| ISOP | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 |
| ETOH | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 |

Fonte: Dados normalizados de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) e [Alvim \(2013\)](#).

Para a condição 2, do cenário proposto 2, os maiores valores de formação do ozônio foram dados com 30 % da frota tanto para o Combustível 3 tanto para o combustível 4. Já os menores valores de formação do ozônio foram encontrados para 5 % da frota também em ambos os combustíveis. É interessante observar que quanto maior o percentual de frota a formação de ozônio aumenta tanto para o combustível 3 e quanto para o combustível 4 (Figura 18a e 18b).

Com o uso do Combustível 3 e Combustível 4 em relação ao B5 usado por Alvim para os mesmos 5 % de frota, houve aumento da formação de ozônio para todos os horários (das 07 às 18hrs, máximo de 17,9 ppb) para o combustível 3 quanto para o combustível 4 (das 07 às 18hrs) de até 20,5 ppb. Esse aumento indica que o uso do combustível com o maior teor de biodiesel nesta condição e frota aumentou a formação de ozônio. Porém, com a comparação realizada entre os combustíveis 3 e 4 para os mesmos percentuais de frota, a formação de ozônio não seria tão perceptiva se fossem alterados os percentuais de biodiesel no diesel (de B10 para B20), neste cenário (Figura 18a e 18b).

Para 10 % da frota com o combustível 3 em relação ao combustível e frota do cenário de [Alvim \(2013\)](#), houve um aumento significativo da formação de ozônio para todos os horários (entre 2,2 a 20,4 ppb). Isso também ocorre para o combustível 4, porém mais perceptível, com uma diferença entre 0,1 a 24,3 ppb. Ou seja, aumentando o teor de biodiesel no diesel de B5 para B10 e B20, neste percentual de frota (10 %), faria com que houvesse alteração significativa na formação de ozônio neste cenário (Figura 18a e 18b).

Para 20 % da frota com o combustível 3, essa formação de ozônio continuou maior do que a formação com frota de 10 % (entre 3,2 a 25,9 ppb). Para o combustível 4 com essa frota (20 %) essa formação aumenta consideravelmente (entre 0,1 a 36,3). Com 30 %, para o combustível 3 ocorre a maior formação de ozônio dentre todos os percentuais de frota anteriores, que fica entre 4,6 a 33,3 ppb e com o combustível 4 esse aumento é bem perceptível em relação a formação de ozônio do cenário de [Alvim \(2013\)](#) com uma formação a mais de 0,1 a 53,2 ppb.

Em relação ao horário de pico da formação de ozônio para todos os percentuais de frota, o mesmo é dado às 16 horas sendo que o percentual de frota de maior formação é com 30 % da frota para o combustível 4 (com 145,3 ppb), mesmo com diferenças mínimas em relação ao Combustível 3 (com 141,3 ppb com frota de 30 %). A condição de menor formação é dada com a frota em 5 % com o Combustível 3, mesmo com pequenas diferenças em relação ao Combustível 4 (Figura 18c).

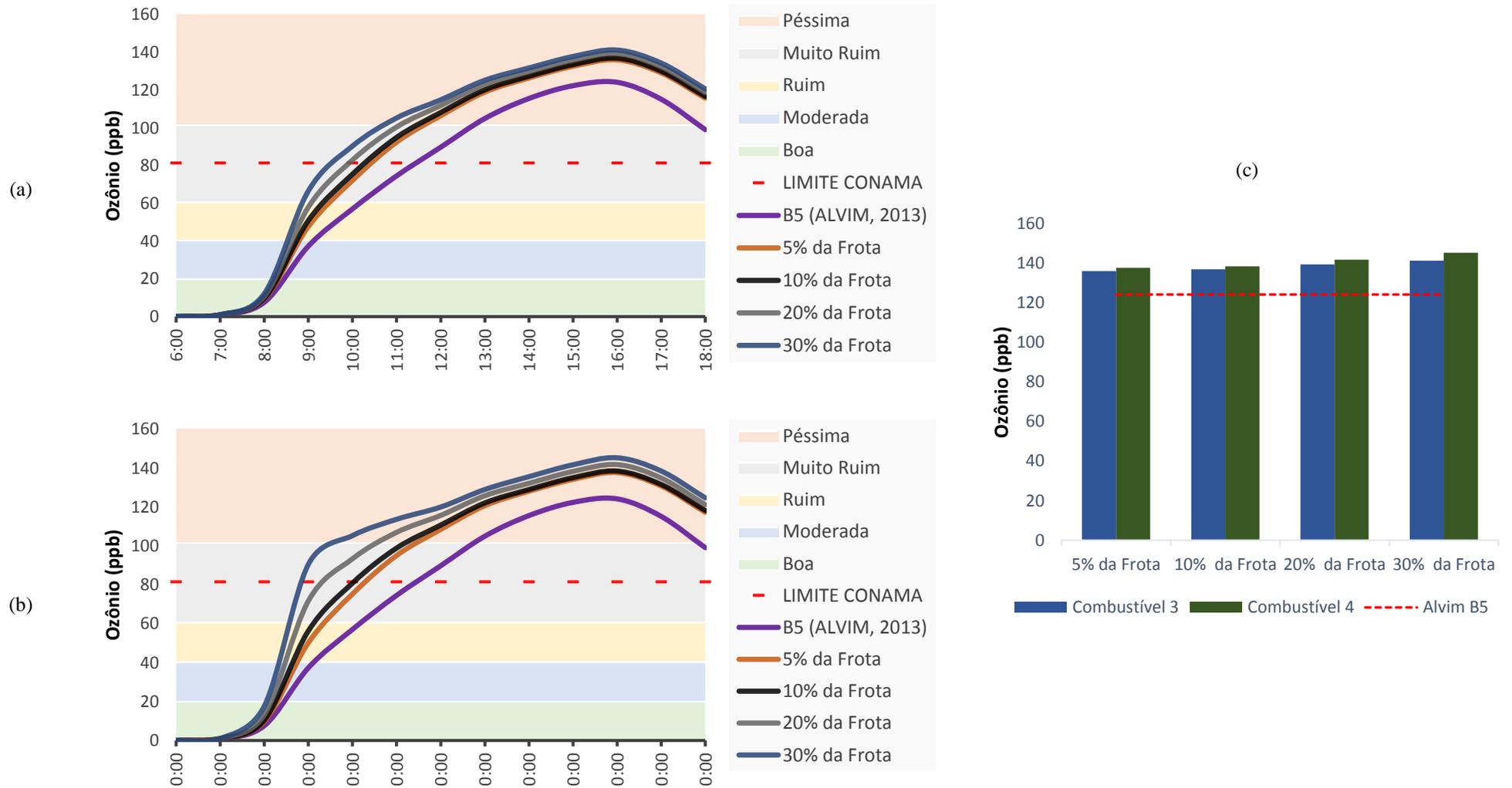
Segundo trabalho de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) os compostos carbonílicos emitidos para esta condição e o combustível de palma sofreram uma variação quando aumentado o teor de biodiesel na mistura, sendo que 3 desses compostos (formaldeído, propinaldeído, e p-tolualdeído) aumentaram a emissão com o aumento do teor de biodiesel e 3 deles diminuíram (acetaldeído, crotonaldeído e benzaldeído) tanto para o combustível 3 quanto para o combustível 4. Já referente aos HPAs, 15 compostos diminuíram (Naftaleno, Acenafteno, Acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, Benzo[a]antraceno, Benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3-c,d]pireno, Benzo[g,h,i]perileno, 3-Nitro-fluoranteno e 1-nitro pireno) e nenhum aumentou para os dois combustíveis (Anexo 1).

Quanto a avaliação da qualidade do ar para o combustível 3, todos os percentuais de frota demonstraram a formação de ozônio dentro do limite estabelecido pelo CONAMA entre as 09 até as 11 horas. Para o combustível 4 todos os percentuais de frota demonstraram a formação de ozônio dentro do limite estabelecido pelo CONAMA entre as 08 até as 10 horas. Para todos os outros horários, para os dois combustíveis, a formação

de ozônio deixou a qualidade do ar entre muito ruim e péssima, ficando grande parte do dia neste último.

Nesta condição quanto maior o percentual de frota e o teor de biodiesel no diesel, maior é a formação de ozônio. Comparando a condição de ciclo 1 com a condição de ciclo 2, mantendo os percentuais de frota e de biodiesel de palma adicionado no diesel, pode-se observar que as condições de ciclo 2 geram um impacto negativo maior na formação de ozônio.

Figura 18 – Formação de Ozônio para Condição 2: (a) Combustível 3: B10; (b) Combustível 4: B20; (c) Formação às 16 horas (pico)



4.5.2.4 Avaliação do tipo de biodiesel (Colza) na formação de O₃ – Condição 2

Na Tabela 38 é apresentado os valores modificados de NO_x e na Tabela 39 estão destacados em cinza escuro os valores que foram modificados do cenário base de [Alvim \(2013\)](#) de acordo com a condição 2 de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) com o combustível 5, projetado com o aumento do percentual de frota neste cenário, avaliando assim o impacto da emissão de tais COV oriundo do combustível de estudo na formação de O₃. Infelizmente não pode ser realizado os cálculos para o combustível 6 devido a problemas obtidos no trabalho de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#).

Tabela 38 – Valores do arquivo “*Calculate*” estimados na alteração do combustível na emissão de NO_x para a Condição 2

| Combustível | NO _x (ppb) |
|-------------|-----------------------|
| ΣB10 | 0,0376 |

Tabela 39 – Valores do arquivo “*Boundary*” estimados pelo percentual de frota e por emissão de COV para a Condição 2 e combustível 5

| REFERÊNCIA | | ΣB10 | | | |
|------------|--------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| Grupos | ALVIM | 5 % da Frota | 10 % da Frota | 20 % da Frota | 30 % da Frota |
| ALK1 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0121 |
| ALK2 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 | 0,0197 |
| ALK3 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 | 0,0205 |
| ALK4 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 | 0,0216 |
| ALK5 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 | 0,0595 |
| OLE1 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 |
| OLE2 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 | 0,0085 |
| ARO1 | 0,0689 | 0,0597 | 0,0505 | 0,0320 | 0,0136 |
| ARO2 | 0,2320 | 0,1995 | 0,1670 | 0,1021 | 0,0371 |
| RCHO | 0,2383 | 0,2488 | 0,2592 | 0,2801 | 0,3011 |
| BALD | 0,0053 | 0,0052 | 0,0051 | 0,0048 | 0,0046 |

| REFERÊNCIA | | ΣB10 | | | |
|------------|--------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| Grupos | ALVIM | 5 % da Frota | 10 % da Frota | 20 % da Frota | 30 % da Frota |
| MEK | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| TERP | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| CH4 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| HCHO | 0,0435 | 0,0430 | 0,0425 | 0,0415 | 0,0405 |
| MEOH | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 |
| CCHO | 0,1105 | 0,1036 | 0,0967 | 0,0829 | 0,0691 |
| ETHENE | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 | 0,0133 |
| ACET | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 | 0,0316 |
| PROD2 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| ISOP | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 |
| ETOH | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 | 0,0835 |

Fonte: Dados normalizados de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) e [Alvim \(2013\)](#).

Para a condição 2, do cenário proposto 2, os maiores valores de formação do ozônio foram dados com 5 % da frota tanto para o Combustível 5. Já os menores valores de formação do ozônio foram encontrados para 30 % da frota para o combustível 5 (Figura 19a).

Com o uso do Combustível 5 em relação ao B5 usado por [Alvim \(2013\)](#) para os mesmos 5 % de frota, houve aumento da formação de ozônio para todos os horários mesmo que não muito perceptível (das 07 às 18hrs, máximo de 12,2 ppb). Para 10 % da frota com o combustível 5 em relação ao combustível e frota do cenário de [Alvim \(2013\)](#), houve um aumento pouco significativo da formação de ozônio (entre 0,1 a 8,4 ppb), exceto para às 9 horas onde houve uma pequena queda não tão significativa de 0,6 ppb de diferença. (Figura 19a).

Para 20 % da frota em relação ao cenário de [Alvim \(2013\)](#) essa formação diminuiu sendo um pouco mais perceptível (entre 0,1 a 11,1 ppb) dessa vez do que a formação de ozônio da frota anterior (10 %). Com 30 %, para o combustível 5 ocorre a menor formação

de ozônio entre os percentuais de frota que fica entre 0,1 a 26,2 ppb bastante perceptível em relação as demais frotas.

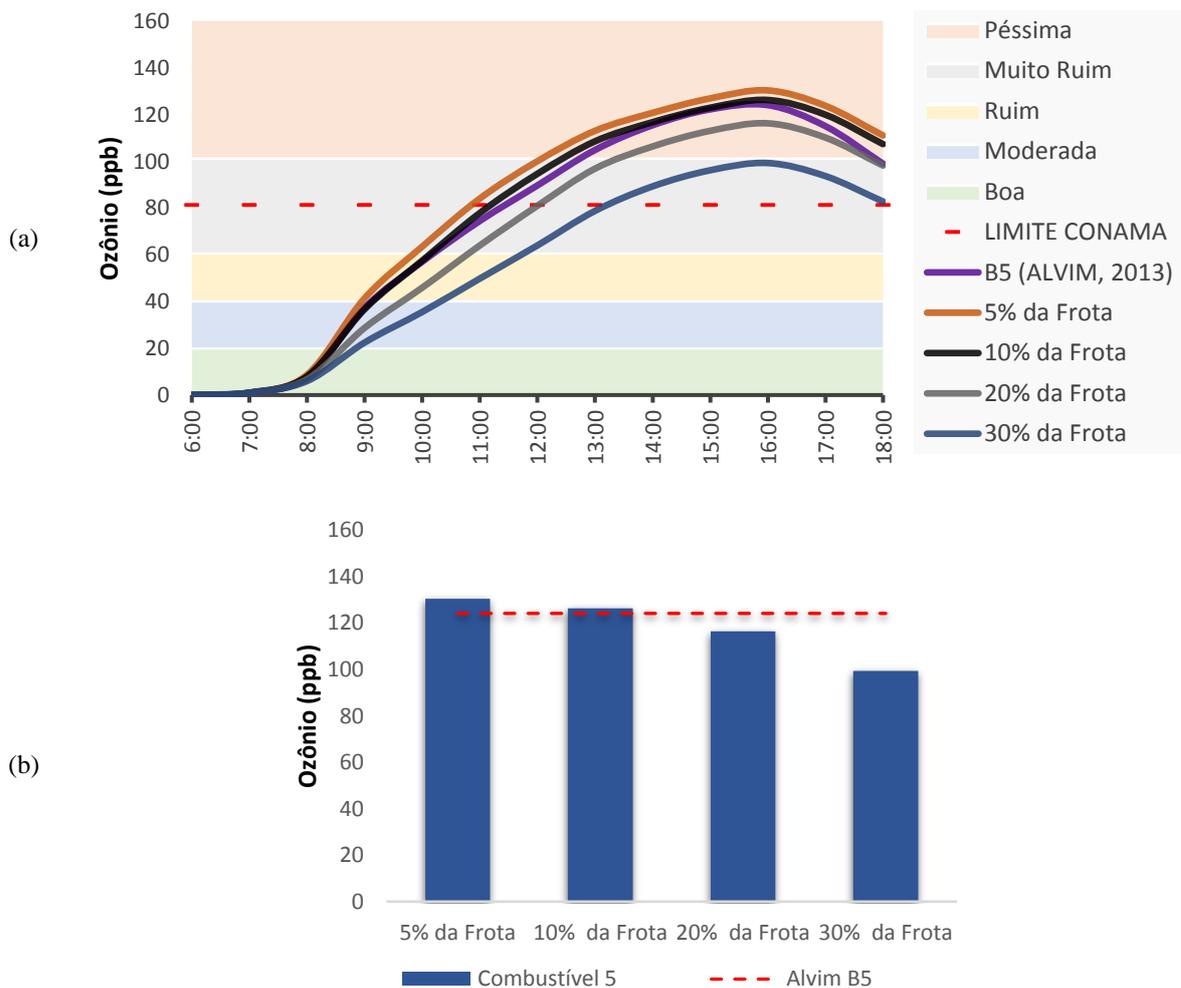
Em relação ao horário de pico da formação de ozônio para todos os percentuais de frota, o mesmo é dado as 16 horas sendo que o percentual de frota de maior formação de ozônio é com 5 % da frota para o combustível 5 (com 130,5 ppb).

Segundo trabalho de [Karavalakis et al. \(2009b\)](#) os compostos carbonílicos emitidos para esta condição e o combustível de colza sofreram uma variação quando aumentado o teor de biodiesel na mistura, sendo que 4 desses compostos (formaldeído, propinaldeído, 2-butanona e p-tolualdeído) aumentaram a emissão com o aumento do teor de biodiesel e 3 deles diminuiram (acetaldeído, acroleína/acetona e benzaldeído) para o combustível 5. Já referente aos HPAs, 13 compostos diminuiram (Naftaleno, Acenafteno, Acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, Benzo[a]antraceno, Indeno[1,2,3-c,d]pireno, Benzo[g,h,i]perileno e 1-nitro pireno) e 1 composto apenas aumentou (benzo[a]pireno) (Anexo 1).

Quanto a avaliação da qualidade do ar para o combustível 5, todos os percentuais de frota demonstraram a formação de ozônio dentro do limite estabelecido pelo CONAMA entre as 10 até as 13 horas. Para todos os outros horários a formação de ozônio deixou a qualidade do ar entre muito ruim e péssima (Figura 19b).

Nesta condição, para o Combustível 5, houve pequenas variações para 5 e 10 % da frota, um resultado bem parecido com o do cenário base, porém para a frota de 20 e 30 % essa formação diminuiu mais significativamente.

Figura 19 – Formação de Ozônio para Condição 2 com o Combustível 5: B10 (a) e Formação às 16 horas (pico) (b)



Os resultados gerais com a substituição dos combustíveis com maior teor de biodiesel para os mesmos 5 % de frota do cenário base demonstraram unanimemente para todos os cenários que teores maiores de biodiesel (de B5 para B10, B20 e B40), independente da origem do combustível, impactará no aumento da formação de ozônio naquela região.

Caso a frota de veículos pesados fosse aumentada na região modelada, resultando em 10 %, há uma tendência em todos os cenários modelados de que a formação de ozônio seja parecida ou ligeiramente maior do que o cenário base, indicando que o uso de maiores teores de biodiesel nessa frota não traria mudanças significativas ao cenário. Com a frota resultante em 20 %, não houve muita coerência entre os cenários, porém os cenários que tinham óleo de palma como combustível (B10, B20 e B40) e utilizava a condição de condução 1, teve diminuição na formação de ozônio em relação ao cenário base, enquanto

que para o mesmo combustível com a condição de condução 2 demonstrou uma formação ou muito próxima ou superior ao cenário, sendo, portanto, contrários os resultados a depender do ciclo. Já para o combustível que tinha como base o óleo de colza, não houve nenhuma relação entre os ciclos de condução para os 3 resultados, ora aumentando, ora sendo bastante parecido com o cenário base, ora diminuindo.

Com 30 % da frota, também não houve muita coerência entre os cenários, porém os cenários que tinham óleo de palma como combustível (B10, B20 e B40) e utilizava a condição de condução 1, continuou com a diminuição na formação de ozônio em relação ao cenário base, enquanto que para o mesmo combustível com a condição de condução 2 demonstrou uma formação para os 4 resultados ora inferior, ora muito próxima do cenário base e nos últimos dois resultados superior ao cenário, sendo, portanto, diferentes os resultados a depender do ciclo. Já para o combustível de óleo de colza como base, não houve nenhuma relação entre os ciclos de condução para os 3 resultados, ora bastante parecido com o cenário base, ora aumentando, ora diminuindo.

5 CONCLUSÃO

Os estudos sobre modelagem fotoquímica e sua aplicação em diferentes regiões vem crescendo bastante ao longo dos anos, tendo uma gama de modelos que podem simular a fotoquímica troposférica nos mais variados objetivos de estudos, porém o modelo de trajetórias OZIPR com o mecanismo químico SAPRC, mesmo que relativamente simples, tendo um número menor de entradas de dados em relação aos outros modelos, permitem interpretações químicas das características do cenário, sendo um modelo de básico como primeira modelagem atmosférica.

A elaboração de um banco de dados de emissões de cada COV oriundos da queima de misturas combustíveis (diesel / biodiesel) para a modelagem é de certa forma difícil de ser realizada. Apesar de haver trabalhos na literatura que realizam experimentos para determinar o perfil dos poluentes não regulamentados emitidos, como os COV com o uso de motores diesel com misturas combustíveis diesel-biodiesel, os teores dos combustíveis dos artigos a serem utilizados na modelagem deveriam ter um combustível com teor de mistura igual ao da região modelada para fins comparativos. Além disso, esses artigos deveriam ter uma boa diversidade dos COV medidos para se ter variedade nos dados que seriam alterados para a modelagem. Outro fator agravante é que a falta de padronização na análise, na motorização, nas condições de teste e nos mecanismos de medição desses artigos impede que os dados gerados de emissão sejam conclusivos quanto ao aumento da emissão dos compostos orgânicos na atmosfera, e, conseqüentemente, quanto aos níveis de ozônio troposférico.

A modelagem desses cenários com o aumento do percentual do biodiesel pode oferecer um direcionamento quanto a previsão da formação de ozônio. Atualmente no Brasil está em discussão o uso de 10 % de biodiesel a partir de janeiro de 2018, em contrapartida dos 8 % já utilizado nos últimos anos. Para os cenários propostos 1 e 2, com a substituição dos combustíveis com maior teor de biodiesel para os mesmos 5 % de frota do cenário base, foi demonstrado que teores maiores de biodiesel independente da origem do combustível e da condição de ciclo de teste, impactará no aumento da formação de ozônio naquela região.

Para o cenário proposto 1, o aumento do teor de biodiesel também com o aumento da frota para a condição 1 favoreceu a diminuição da formação de ozônio a partir de 10 % da frota, já para a condição 2, houve aumento da formação até 10 % com posterior

variação da formação contraditória entre os combustíveis com o aumento da frota. Este resultado demonstra que ao usar a condição de ciclo 1 com o aumento do teor de biodiesel e frota resultará em diminuição da formação de ozônio naquele local. Já com a condição de ciclo 2, haveria uma formação bastante parecida com o cenário base, não trazendo alterações significativas.

Para o cenário proposto 2, a variação do uso do combustível de palma para o de colza para a mesma condição 1, demonstrou que há uma tendência em aumentar a formação de ozônio quando utilizado o combustível de colza. Os resultados demonstraram que enquanto o combustível de palma favorece a diminuição da formação a partir do aumento da frota, a formação com o combustível de colza tem os seus resultados contrários.

Para o mesmo cenário 2 proposto, a comparação entre os combustíveis totais ficou prejudicada devido a falta de informações do artigo utilizado para o combustível B20 de óleo de colza. Porém, com os dados obtidos, foi possível verificar que com o óleo de palma na condição 2 houve uma inversão dos resultados do parágrafo anterior, ou seja, resultou em aumento da formação de ozônio com o B10 e B20 e em contrapartida para o combustível de colza houve uma formação bem parecida ou menor do que o cenário base.

Neste estudo pôde ser demonstrado, como uma problemática atuante no Brasil, como o aumento do teor de biodiesel no diesel, a origem desse biodiesel e o aumento da frota com o uso de misturas diesel biodiesel pode alterar a formação de ozônio de uma determinada região. Esses tipos de estudos são importantes como justificativa para políticas públicas quanto a influência da mudança desses parâmetros para que sejam tomadas de decisões. Os conhecimentos das contribuições desses estudos ao meio ambiente podem servir de alerta para que possam surgir regulamentações quanto a emissão diminuição de emissão de COV.

5.1 Sugestão de Trabalhos Futuros

Como sugestão para trabalhos futuros, para um entendimento mais abrangente deste trabalho, sugere-se realizar a continuação da avaliação da formação de ozônio com modelagem computacional em diferentes estações do ano para verificar o quanto que a formação de ozônio pode ser alterada com a mudança meteorológica na região. Além disso mais centros urbanos muito importantes no Brasil carecem de estudos de

modelagem atmosférica de formação de ozônio, portanto mais trabalhos poderiam ser realizados em mais regiões.

Outra sugestão seria a avaliação da formação de ozônio com modelagem computacional com a adição de etanol em misturas combustíveis (diesel / biodiesel) para motores diesel, verificando assim se a adição de teores de etanol em misturas diesel biodiesel poderia contribuir para o aumento da formação de ozônio em uma região.

5.2 Divulgação da Pesquisa

Aceitos - Revista Indexada:

1. GUARIEIRO, Lílian Lefol Nani et al. Use and Application of Photochemical Modeling to Predict the Formation of Tropospheric Ozone. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 5, p. 2082-2099, 2017.

Aceitos - Eventos Científicos:

1. AMPARO, Keize Katiane dos Santos; GUARIEIRO, Lílian Lefol Nani. Uso de Modelagem Computacional para Prever a Formação de Poluentes Atmosféricos Secundários. In: **Workshop de Gestão, Tecnologia Industrial e Modelagem Computacional**. 2016.
2. AMPARO, Keize Katiane dos Santos; SILVA, Marcus Vinícius Ivo da; PAIM, Joilson Nascimento; FONSECA, Lucas Santos; OLIVEIRA, Caio Carvalho Bastos; GUARIEIRO, Lílian Lefol Nani. Avaliação do Desempenho de Motor Diesel Utilizando Misturas de Diesel, Biodiesel e Etanol. In: **VI Workshop PTI e II Simpósio Internacional SIINTEC**. 2016.
3. FONSECA, Lucas Santos; SILVA, Marcus Vinícius Ivo da; AMPARO, Keize Katiane dos Santos; PAIM, Joilson Nascimento; TORRES, Ednildo Andrade; OLIVEIRA, Caio Carvalho Bastos; GUARIEIRO, Lílian Lefol Nani. Avaliação das Emissões de NO_x, CO e CO₂ na queima de misturas B7/Etanol em um motor ciclo Diesel. In: **VI Workshop PTI e II Simpósio Internacional SIINTEC**. 2016.
4. AMPARO, Keize Katiane dos Santos; GUARIEIRO, Lílian Lefol Nani. Projeção da Contribuição do Uso de Biodiesel Adicionado ao Diesel para a Formação de Ozônio Troposférico Utilizando Modelagem Computacional. In: **VII Workshop PTI e III Simpósio Internacional SIINTEC**. 2017.

REFERÊNCIAS

_____. Presidência da República. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033 de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Brasília - DF, 23 mar. 2016h. Disponível em: Acesso em: 16 jul. 2017.

ALD, K. Air pollution in the urban atmosphere: sources and consequences. **Metropolitan Sustainability: Understanding and Improving the Urban Environment**, p. 231, 2012.

ALMEIDA, Hermes Alves de. Cimatologia aplicada à geografia. 2016.

ALVIM, Débora Souza et al. Compostos Orgânicos Voláteis: Principais Precusores de Ozônio na Região Metropolitana de São Paulo. **Ciência e Natura**, v. 36, n. II, 2014.

ALVIM, Débora Souza. **Estudo dos principais precusores de ozônio na região metropolitana de São Paulo**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

ARBEX, Marcos Abdo et al. A poluição do ar e o Sistema respiratório. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 38, n. 5, p. 643-655, 2012.

ARBILLA, Graciela et al. Ozone air quality modeling. a case study: a heavily vehicle impacted urban avenue in Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 3, p. 308-317, 2002.

ARBILLA, Graciela; OLIVEIRA, K. M. P. G. Otimização de um mecanismo fotoquímico para a simulação da atmosfera urbana brasileira. **Química Nova**, v. 22, n. 6, 1999.

ARMENTA, S.; DE LA GUARDIA, M. Pollutants and Air Pollution. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 73, p. 27-44, 2016.

ATKINSON, Roger; AREY, Janet. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. **Environmental Health Perspectives**, v. 102, n. Suppl 4, p. 117, 1994.

BALBINO, Helena Turon. **Avaliação de modelos fotoquímicos de qualidade do ar e estudo das circulações atmosféricas nos processos de dispersão de poluentes**. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

BARRY, Roger G.; CHORLEY, Richard J. **Atmosfera, tempo e clima**. Bookman Editora, 2009.

BOUBEL, Richard W. et al. **Fundamentals of air pollution**. Elsevier, 2013.

BUILTJES, P. J. H. **The LOTOS-Long Term Ozone Simulation Project: Summary Report**. TNO Institute of Environmental Sciences, 1992.

BYUN, Daewon W. et al. (Ed.). **Science algorithms of the EPA Models-3 community multiscale air quality (CMAQ) modeling system**. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, 1999.

CALVERT, Jack G. et al. **The mechanisms of reactions influencing atmospheric ozone**. Oxford University Press, 2015.

CARB, 1990. Low-emission vehicles/clean fuels – Technical Support Document. Mobile Source Division, Research Division, Stationary Source Division, and Technical Support Division, California Air Resources Board, Sacramento, California.

CARB, 1991. Proposed reactivity adjustment factors for transitional low-emissions vehicles: Technical Support Document.

CARMICHAEL, Gregory R.; PETERS, Leonard K.; SAYLOR, Rick D. The STEM-II regional scale acid deposition and photochemical oxidant model—I. An overview of model development and applications. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 25, n. 10, p. 2077-2090, 1991.

CARTER, William PL. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 24, n. 3, p. 481-518, 1990.

CARTER, William PL. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 40, p. 5324-5335, 2010.

CARTER, William PL. Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment. **Contract**, v. 92, n. 329, p. 95-308, 2000.

CETESB. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. Padrões de Qualidade do Ar. Disponível em: <http://ar.cetesb.sp.gov.br/padroes-de-qualidade-do-ar/>. Acessado em: 16 de julho de 2017.

CHANG, J. S. et al. A three-dimensional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 92, n. D12, p. 14681-14700, 1987.

CHEN, Shuang et al. A comparison of chemical mechanisms based on TRAMP-2006 field data. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 33, p. 4116-4125, 2010.

CHEUNG, C. S.; DI, Yage; HUANG, Zuohua. Experimental investigation of regulated and unregulated emissions from a diesel engine fueled with ultralow-sulfur diesel fuel blended with ethanol and dodecanol. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 39, p. 8843-8851, 2008.

CHEUNG, C. S.; ZHU, Lei; HUANG, Zhen. Regulated and unregulated emissions from a diesel engine fueled with biodiesel and biodiesel blended with methanol. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 32, p. 4865-4872, 2009.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2009, série ISSN 0103-4103, 2010.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Ficha de informação toxicológica: Formaldeído e Acetaldeído.** Divisão de toxicologia, genotoxicidade e microbiologia ambiental. 2012b. São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/laboratorios/109-informacoes-toxicologicas>. Acesso em: 18 de janeiro de 2014.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Qualidade do ar: Informações. Divisão de Poluentes. 2016. São Paulo. Disponível em: http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp#ozonio.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2014 série ISSN 0103-4103.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 1990. Resolução CONAMA N.º 003, de 28 de junho de 1990. Disponível em: Acesso em: 16 jul. 2017.

CORONADO, Christian Rodriguez; DE CARVALHO, João Andrade; SILVEIRA, José Luz. Biodiesel CO₂ emissions: a comparison with the main fuels in the Brazilian market. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 2, p. 204-211, 2009.

CORRÊA, S.M. **Qualidade do ar da Cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre Simulação e Monitoramento.** 2003. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CORRÊA, Sérgio M. et al. Volatile organic compound emissions from a landfill, plume dispersion and the tropospheric ozone modeling. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 3, p. 496-504, 2012.

CORRÊA, Sérgio M.; MARTINS, Eduardo M.; ARBILLA, Graciela. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 1, p. 23-29, 2003.

CORRÊA, Sergio Machado et al. Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area–Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 19, p. 2302-2308, 2010.

DI, Yage; CHEUNG, C. S.; HUANG, Zuohua. Experimental investigation on regulated and unregulated emissions of a diesel engine fueled with ultra-low sulfur diesel fuel blended with biodiesel from waste cooking oil. **Science of the total environment**, v. 407, n. 2, p. 835-846, 2009.

DODGE, Marcia C. Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 12, p. 2103-2130, 2000.

DRUMM, Fernanda Caroline et al. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, p. 66-78, 2014.

EL-HARBAWI, Mohanad. Air quality modelling, simulation, and computational methods: a review. **Environmental Reviews**, v. 21, n. 3, p. 149-179, 2013.

EPA. **Support Center for Regulatory Atmospheric Modeling (SCRAM)**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/scram/air-quality-models>> Acesso em: maio de 2017.

FARAJI, Maedeh et al. Comparison of the carbon bond and SAPRC photochemical mechanisms under conditions relevant to southeast Texas. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 23, p. 5821-5836, 2008.

FINLAYSON-PITTS, Barbara J.; PITTS JR, James N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications**. Academic press, 1999.

GERY, M. W.; CROUSE, R. R. **User's guide for executing OZIPR**. US Environmental Protection Agency, Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory, 1991.

GERY, Michael W. et al. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 94, n. D10, p. 12925-12956, 1989.

GHADIKOLAEI, Meisam Ahmadi. Effect of alcohol blend and fumigation on regulated and unregulated emissions of IC engines—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1440-1495, 2016.

GIANNETTI, B. F.; BONILLA, S. H.; ALMEIDA, CMVB. A Ecologia Industrial dentro do contexto empresarial. **Banas Qualidade**, v. 184, p. 76-83, 2007.

GRIMALDI, Renato et al. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. *Química Nova*, 2005.

GUARIEIRO, LÍlian Lefol Nani et al. Carbonyl compounds emitted by a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel–diesel blends: sampling optimization and emissions profile. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 35, p. 8211-8218, 2008.

GUARIEIRO, LÍlian Lefol Nani et al. Emission profile of 18 carbonyl compounds, CO, CO₂, and NO_x emitted by a diesel engine fuelled with diesel and ternary blends containing diesel, ethanol and biodiesel or vegetable oils. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 17, p. 2754-2761, 2009.

GUARIEIRO, LÍlian Lefol Nani et al. Use and Application of Photochemical Modeling to Predict the Formation of Tropospheric Ozone. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 5, p. 2082-2099, 2017.

GUARIEIRO, LÍlian Lefol Nani; GUARIEIRO, Aline Lefol Nani. **Vehicle Emissions: What Will Change with Use of Biofuel?**. INTECH Open Access Publisher, 2013.

GUARIEIRO, LÍlian LN; VASCONCELLOS, Pérola C.; SOLCI, Maria Cristina. Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 434-445, 2011.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. et al. A review on the production processes of renewable jet fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 709-729, 2017.

HASS, H. Description of the EURAD chemistry transport module (CTM) version 2. **Report**, v. 83, 1991.

HOEKMAN, S. Kent et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143-169, 2012.

HOLMES, Nicholas S.; MORAWSKA, Lidia. A review of dispersion modelling and its application to the dispersion of particles: an overview of different dispersion models available. **Atmospheric environment**, v. 40, n. 30, p. 5902-5928, 2006.

HU, Naitao et al. Volatile organic compound emissions from an engine fueled with an ethanol-biodiesel-diesel blend. **Journal of the Energy Institute**, 2015.

HUTZELL, W. T. et al. Interpreting predictions from the SAPRC07 mechanism based on regional and continental simulations. **Atmospheric environment**, v. 46, p. 417-429, 2012.

IEA, International Energy Agency. **Key world energy statistics: International Energy Agency**, 2016.

IEA, International Energy Agency. **Technology roadmap fuel economy of road vehicles**, Paris - France, 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2016.
Disponível em:
<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/temas.php?lang=&codmun=292740&idtema=16&search=bahia|salvador|sintese-das-informacoes>. Acesso em: 27 de fev. 2017.

JENKIN, M. E. et al. A Common Representative Intermediates (CRI) mechanism for VOC degradation. Part 1: Gas phase mechanism development. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 31, p. 7185-7195, 2008.

JENKIN, Michael E.; SAUNDERS, Sandra M.; PILLING, Michael J. The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 1, p. 81-104, 1997.

JIA, Chenhui et al. Non-methane hydrocarbons (NMHCs) and their contribution to ozone formation potential in a petrochemical industrialized city, Northwest China. **Atmospheric Research**, v. 169, p. 225-236, 2016.

JIMENEZ, Pedro; BALDASANO, Jose M.; DABDUB, Donald. Comparison of photochemical mechanisms for air quality modeling. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 30, p. 4179-4194, 2003.

KARAVALAKIS, G. et al. Regulated and unregulated emissions of a light duty vehicle operated on diesel/palm-based methyl ester blends over NEDC and a non-legislated driving cycle. **Fuel**, v. 88, n. 6, p. 1078-1085, 2009.

KARAVALAKIS, George; STOURNAS, Stamoulis; BAKEAS, Evangelos. Light vehicle regulated and unregulated emissions from different biodiesels. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 10, p. 3338-3346, 2009.

KADUWELA, Ajith et al. New directions: Atmospheric chemical mechanisms for the future. **Atmospheric Environment**, v. 122, p. 609-610, 2015.

KUMAR, Ujjwal; PRAKASH, Amit; JAIN, V. K. A photochemical modelling approach to investigate O₃ sensitivity to NO_x and VOCs in the urban atmosphere of Delhi. **Aerosol Air Qual. Res**, v. 8, p. 147-159, 2008.

LAMB, R.G., 1983. A regional-scale (1000 km) model of photochemical air pollution C1. Theoretical formulation. EPA Report No. EPA-600/3-83-035. US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina.

LANNES, João Batista et al. Os planetas do Sistema Solar. 2005.

LI, Nan et al. Potential impacts of electric vehicles on air quality in Taiwan. **Science of The Total Environment**, v. 566, p. 919-928, 2016.

LIU, Yu-Yin et al. Carbonyl compounds and toxicity assessments of emissions from a diesel engine running on biodiesels. **Journal Of The Air & Waste Management Association**, v. 59, n. 2, p. 163-171, 2009.

LU, Rong; TURCO, Richard P.; JACOBSON, Mark Z. An integrated air pollution modeling system for urban and regional scales: 1. Structure and performance. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 102, n. D5, p. 6063-6079, 1997.

LURMANN, F. W.; CARTER, W. P. L.; COYNER, L. A. **Surrogate-species chemical-reaction mechanism for urban-scale air-quality simulation models. Volume 1. Adaptation of the mechanism. Final report, March 1986-February 1987.** Environmental Research and Technology, Inc., Newbury Park, CA (USA), 1987.

MAN, X. J. et al. Influence of engine load and speed on regulated and unregulated emissions of a diesel engine fueled with diesel fuel blended with waste cooking oil biodiesel. **Fuel**, v. 180, p. 41-49, 2016.

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

MELLO, Kelen Berra de. Simulação da dispersão de poluentes na camada limite planetária através da solução da equação de Langevin pelo método de decomposição. 2010.

MERRITT, Patrick M. et al. **Regulated and unregulated exhaust emissions comparison for three tier II non-road diesel engines operating on ethanol-diesel blends.** SAE Technical Paper, 2005.

MCINTOSH, Alan.; PONTIUS, Jennifer. Chapter 3: Air Quality and Atmospheric Science. **Science and the Global Environment**, p. 255–359, 2016.

MCRAE, Gregory J.; GOODIN, William R.; SEINFELD, John H. Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution—I. Model formulation. **Atmospheric Environment** (1967), v. 16, n. 4, p. 679-696, 1983.

MILT, Austin et al. Effects of 10 % biofuel substitution on ground level ozone formation in Bangkok, Thailand. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 37, p. 5962-5970, 2009.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA, 2016. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/>. Acesso em: 27 set. 2016.

MO, Ziwei; SHAO, Min; LU, Sihua. Compilation of a source profile database for hydrocarbon and OVOC emissions in China. **Atmospheric Environment**, v. 143, p. 209-217, 2016.

MOREIRA, Davidson; TIRABASSI, Tiziano. Modelo matemático de dispersão de poluentes na atmosfera: um instrumento técnico para a gestão ambiental. **Ambiente & sociedade**, v. 7, n. 2, 2004.

MOREIRA, Gregori de Arruda. **Métodos para obtenção da altura da camada limite planetária a partir de dados de LIDAR**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

NATH, Sunita; PATIL, Rashmi S. Prediction of air pollution concentration using an in situ real time mixing height model. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 20, p. 3816-3822, 2006.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC) et al. **Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution**. National Academies Press, 1992.

NAVES, Bruno Freire. Gases Poluentes Atmosféricos. Acessado em: 17 de jul. 2017. Disponível em: <http://www.coladaweb.com/quimica/quimica-ambiental/gases-poluente>

OLIVEIRA, Rafael Corrêa Gama de. **Impacto do uso de biocombustíveis na qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro**. 2013. Mestrado em Engenharia Química – UERJ.

ORLANDO, J. P. **Estudo dos Precursores de Ozônio da Cidade de São Paulo Através de Simulação Computacional**. 2008. Dissertação (Mestrado) – IPEN – Universidade de São Paulo, São Paulo.

ORLANDO, João Paulo et al. Ozone precursors for the São Paulo metropolitan area. **Science of the total environment**, v. 408, n. 7, p. 1612-1620, 2010.

ORLANDO, João Paulo et al. Ozone precursors for the São Paulo metropolitan area. **Science of the total environment**, v. 408, n. 7, p. 1612-1620, 2010.

OU, Jiamin et al. Speciated OVOC and VOC emission inventories and their implications for reactivity-based ozone control strategy in the Pearl River Delta region, China. **Science of the Total Environment**, v. 530, p. 393-402, 2015.

OZIPR disponível para download em:
https://www3.epa.gov/scram001/dispersion_alt.htm#ozipr

PANG, Xiaobing et al. Characteristics of carbonyl compounds emission from a diesel-engine using biodiesel–ethanol–diesel as fuel. **Atmospheric environment**, v. 40, n. 36, p. 7057-7065, 2006.

PENG, Chiung-Yu; LAN, Cheng-Hang; YANG, Chun-Yuh. Effects of biodiesel blend fuel on volatile organic compound (VOC) emissions from diesel engine exhaust. **Biomass and Bioenergy**, v. 36, p. 96-106, 2012.

REYNOLDS, S.; ROTH, P. Peer review of the CAMx ozone source apportionment technology. In: **Report from the EPA Source Attribution Workshop**. 1997.

REYNOLDS, Steven D.; ROTH, Philip M.; SEINFELD, John H. Mathematical modeling of photochemical air pollution—I: Formulation of the model. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 7, n. 11, p. 1033-1061, 1973.

RODRIGUES, J. M. Estado da motorização individual no Brasil-Relatório 2015. **Rio de Janeiro: Observatório das Metrôpoles**, 2015.

ROY, Anirban; CHOI, Yunsoo. Effect of ambient temperature on species lumping for total organic gases in gasoline exhaust emissions. **Atmospheric Environment**, v. 152, p. 240-245, 2017.

RUSSELL, Armistead; DENNIS, Robin. NARSTO critical review of photochemical models and modeling. **Atmospheric environment**, v. 34, n. 12, p. 2283-2324, 2000.

SÃO PAULO; SÃO PAULO. Decreto N° 59.113, de 23 de Abril de 2013. **Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. São Paulo, SP, DOE, Poder Executivo, Seç ao I**, v. 123, n. 76, 2013.

SEINFELD, John H.; PANDIS, Spyros N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. John Wiley & Sons, 2016.

SHAH, Asad Naeem; YUN-SHAN, Ge; JIAN-WEI, Tan. Carbonyls emission comparison of a turbocharged diesel engine fuelled with diesel, biodiesel, and biodieselediesel blend. **Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering**, v. 3, n. 2, 2009.

SHARMA, Sumit et al. Sensitivity analysis of ground level ozone in India using WRF - CMAQ models. **Atmospheric Environment**, v. 131, p. 29-40, 2016.

SHARMA, Sumit; SHARMA, Prateek; KHARE, Mukesh. Photo-chemical transport modelling of tropospheric ozone: A review. **Atmospheric Environment**, 2017.

SHODOR: a national resource for computational science education. Ozone Formation using OZIP. Disponível em: <http://www.shodor.org/os411/courses/411f/module03/unit05/ozipintro.html>.

Acessado em: 05 de outubro de 2016.

SILLMAN, S. Tropospheric ozone and photochemical smog. **Treatise on Geochemistry**, v. 9, p. 407-431, 2005.

SILVA, Katia CC et al. Estudo das emissões de álcool não queimado e aldeídos em veículo flex analisadas pelas técnicas de cromatografia e FTIR. **Blucher Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 471-480, 2014.

SIMPSON, David et al. Stomatal ozone uptake over Europe: preliminary results. **Swedish Water and Air Pollution Research Laboratory - Publications-Ivl B**, p. 66-73, 2003.

SIMPSON, David. Long-period modelling of photochemical oxidants in Europe. Model calculations for July 1985. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 26, n. 9, p. 1609-1634, 1992.

SOUZA, Lúcio Silva de. **Implementação e avaliação de um sistema combinado de modelagem meteorológica, de emissões atmosféricas e da qualidade do ar para a previsão da formação de oxidantes fotoquímicos no Brasil**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

STEIN, Ariel F.; LAMB, Dennis. The sensitivity of sulfur wet deposition to atmospheric oxidants. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 11, p. 1681-1690, 2000.

STOCKWELL, William R. A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 20, n. 8, p. 1615-1632, 1986.

STOCKWELL, William R. et al. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 102, n. D22, p. 25847-25879, 1997.

STOCKWELL, William R. et al. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 95, n. D10, p. 16343-16367, 1990.

SONG, Chonglin et al. Carbonyl compound emissions from a heavy-duty diesel engine fueled with diesel fuel and ethanol–diesel blend. **Chemosphere**, v. 79, n. 11, p. 1033-1039, 2010.

SUN, Jiafeng; CATON, Jerald A.; JACOBS, Timothy J. Oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fuelled diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 6, p. 677-695, 2010.

TONNESEN, G. S. User's Guide for Executing OZIPR, version 2.0. US EPA: **North Carolina, USA**, 2000.

TONNESEN, Gail et al. Air quality models. **Relative Reactivity Working Group, NASCO, Pasco, (Draft as of 11/26/98, pp 55)**, 1998.

Universia ENEM. Texto: Camadas da Atmosfera. Disponível em: <<http://www.universiaenem.com.br/sistema/faces/pagina/publica/conteudo/texto-html.xhtml?redirect=84762298228485733685493692131>> Acesso em: junho de 2017.

VIANNA, J. N. S. et al. O Papel do Etanol na Mitigação das Emissões de Poluentes no meio urbano. **Artigo da II Jornada Luso-Brasileira de Ensino e Tecnologia em Engenharia-JBLE**, 2009.

XUE, Jinlin; GRIFT, Tony E.; HANSEN, Alan C. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 15, n. 2, p. 1098-1116, 2011.

YAMARTINO, R. J. et al. The CALGRID mesoscale photochemical grid model—I. Model formulation. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 26, n. 8, p. 1493-1512, 1992.

YARWOOD, Greg et al. Updates to the Carbon Bond chemical mechanism: CB05. **Final report to the US EPA**, RT-0400675, v. 8, 2005.

YIN, Shasha et al. A refined 2010-based VOC emission inventory and its improvement on modeling regional ozone in the Pearl River Delta Region, China. **Science of The Total Environment**, v. 514, p. 426-438, 2015.

ZHANG, Yang et al. Impact of gas-phase mechanisms on Weather Research Forecasting Model with Chemistry (WRF/Chem) predictions: Mechanism implementation and comparative evaluation. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 117, n. D1, 2012.

ZHONG, Jian; CAI, Xiao-Ming; BLOSS, William James. Coupling dynamics and chemistry in the air pollution modelling of street canyons: a review. **Environmental Pollution**, v. 214, p. 690-704, 2016.

APÊNDICE A – Especificação dos Compostos Orgânicos Voláteis

| Ref. | Nome em Português | Nome no Artigo |
|------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 1,3-Butadieno | 1,3-Butadiene |
| 2 | 1-nitro-pireno | 1-Nitro-pyrene |
| 3 | 2-Nitro -antraceno | 2-Nitro-anthracene |
| 4 | 2-butanona | 2-Butanone |
| 5 | 3-nitro-fluoranteno | 3-nitro-fluoranthene |
| 6 | 6-nitro-benzopireno | 6-nitro-benzopyrene |
| 7 | 7-nitro-benzoatraceno | 7-nitro-benzoathracene |
| 8 | Acenafteno | Acenaphthene |
| 9 | Acenaftileno | Acenaphthylene |
| 10 | Acetaldeído | Acetaldehyde |
| 11 | Acetona | Acetone |
| 12 | Acroleína | Acrolein |
| 13 | Acroleína/Acetona | Acrolein/acetone |
| 14 | Antraceno | Anthracene |
| 15 | Benzaldeído | Benzaldehyde |
| 16 | Benzeno | Benzene |
| 17 | Benzo[a]antraceno | Benzo[a]anthracene |
| 18 | Benzo[a]pireno | Benzo[a]pyrene |
| 19 | Benzo[b]Fluoranteno | Benzo[b]fluoranthene |
| 20 | Benzo[g,h,i]Perileno | Benzo[g,h,i]perylene |
| 21 | Benzo[k]Fluoranteno | Benzo[k]fluoranthene |
| 22 | Butiraldeído | Butyraldehyde |
| 23 | Criseno | Chrysene |
| 24 | Crotonaldeído | Crotonaldehyde |
| 25 | Ciclohexanona | Cyclohexanone |
| 26 | Eteno | Ethene |
| 27 | Fluoranteno | Fluoranthene |
| 28 | Fluoreno | Fluorene |
| 29 | Formaldeído | Formaldehyde |
| 30 | Hexaldeído | Hexaldehyde |
| 31 | Hexanal | Hexanal |
| 32 | Hexanaldeído | Hexanaldehyde |
| 33 | 3-metilbutanal | Isovaleraldehyde |
| 34 | Indeno [1,2,3- c, d] pireno | Indeno [1,2,3- c, d] pyrene |
| 35 | Metacroleína | Methacrolein |
| 36 | 2-butanona | Methyl ethyl ketone |
| 37 | M-tolualdeído | m-Tolualdehyde |
| 38 | Naftaleno | Naphthalene |
| 39 | Fenantreno | Phenanthrene |
| 40 | Propeno | Propene |
| 41 | Propionaldeído | Propionaldehyde |

| Ref. | Nome em Português | Nome no Artigo |
|-------------|--------------------------|-----------------------|
| 42 | p-tolualdeído | p-Tolualdehyde |
| 43 | Pireno | Pyrene |
| 44 | Tolualdeído | Tolualdehyde |
| 45 | Tolueno | Toluene |
| 46 | Valeraldeído | Valeraldehyde |
| 47 | Xileno | Xylene |

A.1 Valores de emissões de COV de KARAVALAKIS, G. et al., 2009a

| Combustível | Motor | 2 | 4 | 8 | 9 | 10 | 13 | 14 | 15 | 17 | 18 | 19 | 21 | 22 |
|-------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | mg/km |
| Diesel | ART04_MT01 | 0,001 | 0,000 | 0,016 | 0,002 | 0,402 | 0,000 | 0,011 | 1,190 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | - | 0,000 |
| | ART04_MT02 | 0,001 | 0,000 | 0,022 | 0,003 | 0,512 | 0,000 | 0,017 | 0,852 | 0,001 | 0,005 | 0,001 | 0,001 | - |
| B5 | ART04_MT01 | 0,001 | 0,000 | 0,008 | 0,002 | 0,233 | 0,248 | 0,010 | 1,191 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | - | 0,000 |
| | ART04_MT02 | 0,001 | 0,000 | 0,022 | 0,004 | 0,368 | 0,000 | 0,017 | 0,828 | 0,001 | 0,005 | 0,000 | 0,001 | - |
| B20 | ART04_MT01 | 0,001 | 0,000 | 0,009 | 0,002 | 0,322 | 0,000 | 0,009 | 0,221 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | - | 0,000 |
| | ART04_MT02 | 0,001 | 0,000 | 0,018 | 0,004 | 0,520 | 0,145 | 0,017 | 0,564 | 0,000 | 0,005 | 0,000 | 0,001 | - |
| B40 | ART04_MT01 | 0,002 | 0,000 | 0,012 | 0,002 | 0,375 | 0,000 | 0,006 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,000 | - | 0,000 |
| | ART04_MT02 | 0,001 | 0,000 | 0,017 | 0,004 | 0,539 | 0,000 | 0,013 | 0,000 | 0,000 | 0,005 | 0,000 | 0,000 | - |

| Combustível | Motor | 23 | 24 | 27 | 28 | 29 | 32 | 35 | 38 | 39 | 41 | 42 | 43 | 46 |
|-------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | mg/km |
| Diesel | ART04_MT01 | 0,000 | 1,072 | 0,003 | 0,002 | 0,447 | 1,199 | 0,235 | 0,008 | 0,011 | 0,296 | 1,748 | 0,003 | 0,000 |
| | ART04_MT02 | 0,001 | 1,171 | 0,003 | 0,002 | 0,505 | 1,076 | 0,175 | 0,012 | 0,017 | 0,246 | 0,558 | 0,003 | 0,000 |
| B5 | ART04_MT01 | 0,000 | 0,883 | 0,003 | 0,002 | 0,428 | 1,193 | 0,256 | 0,008 | 0,010 | 0,239 | 0,000 | 0,003 | 0,691 |
| | ART04_MT02 | 0,001 | 0,983 | 0,003 | 0,002 | 0,489 | 1,020 | 0,237 | 0,008 | 0,016 | 0,236 | 0,000 | 0,003 | 0,831 |
| B20 | ART04_MT01 | 0,000 | 0,673 | 0,003 | 0,002 | 0,428 | 0,141 | 0,743 | 0,008 | 0,008 | 0,216 | 0,000 | 0,003 | 1,367 |
| | ART04_MT02 | 0,000 | 0,567 | 0,003 | 0,002 | 0,449 | 0,878 | 0,516 | 0,008 | 0,016 | 0,221 | 0,000 | 0,004 | 0,864 |
| B40 | ART04_MT01 | 0,000 | 0,267 | 0,004 | 0,002 | 0,309 | 0,113 | 0,879 | 0,008 | 0,006 | 0,045 | 0,000 | 0,005 | 1,423 |
| | ART04_MT02 | 0,000 | 0,379 | 0,004 | 0,002 | 0,356 | 0,800 | 0,682 | 0,004 | 0,013 | 0,091 | 0,000 | 0,004 | 0,890 |

A.2 Valores de emissões de COV de MAN, X. J. et al., 2016

| Combustível | Motor | 1 ppm | 10 ppm | 16 mg/kWh | 26 ppm | 29 ppm | 40 ppm | 45 mg/kWh | 47 mg/kWh |
|-------------|------------|----------|-----------|--------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|
| Diesel | ART05_C1 | - | - | 80,900 | - | - | - | - | - |
| | ART05_C2 | - | - | - | - | - | - | 10,100 | - |
| | ART05_C3 | - | - | - | - | - | - | - | 37,000 |
| | ART05_MT01 | 0,800 | 6,200 | - | 13,200 | 79,200 | 6,800 | - | - |
| B10 | ART05_C1 | - | - | 86,900 | - | - | - | - | - |
| | ART05_C2 | - | - | - | - | - | - | 8,800 | - |
| | ART05_C3 | - | - | - | - | - | - | - | 29,700 |
| | ART05_MT01 | 0,900 | 6,700 | - | 14,800 | 82,600 | 7,400 | - | - |
| B20 | ART05_C1 | - | - | 88,700 | - | - | - | - | - |
| | ART05_C2 | - | - | - | - | - | - | 7,600 | - |
| | ART05_C3 | - | - | - | - | - | - | - | 27,400 |
| | ART05_MT01 | 1,000 | 7,400 | - | 16,500 | 85,500 | 7,900 | - | - |
| B100 | ART05_C1 | - | - | 102,300 | - | - | - | - | - |
| | ART05_C2 | - | - | - | - | - | - | 4,800 | - |
| | ART05_C3 | - | - | - | - | - | - | - | 8,500 |
| | ART05_MT01 | 1,500 | 9,800 | - | 23,100 | 97,600 | 10,400 | - | - |
| B30 | ART05_C1 | - | - | 92,600 | - | - | - | - | - |
| | ART05_C2 | - | - | - | - | - | - | 7,000 | - |
| | ART05_C3 | - | - | - | - | - | - | - | 23,800 |
| | ART05_MT01 | 1,100 | 8,200 | - | 17,900 | 89,600 | 8,700 | - | - |

A.3 Valores de emissões de COV de CHEUNG, C. S. et al., 2009

| Combustível | Motor | 16 | 45 | 47 |
|-------------|----------|-------------|-------------|-------------|
| | | mg kW-1 h-1 | mg kW-1 h-1 | mg kW-1 h-1 |
| Diesel | ART08_C1 | 156,240 | 11,740 | 27,190 |
| | ART08_C2 | 57,490 | 4,750 | 10,590 |
| | ART08_C3 | 29,670 | 2,490 | 4,910 |
| M5 | ART08_C1 | 64,680 | 13,970 | 24,820 |
| | ART08_C2 | 28,480 | 5,120 | 11,980 |
| | ART08_C3 | 11,060 | 2,100 | 6,440 |
| M10 | ART08_C1 | 51,910 | 11,580 | 25,530 |
| | ART08_C2 | 21,570 | 4,680 | 10,450 |
| | ART08_C3 | 10,600 | 2,380 | 5,190 |
| M15 | ART08_C1 | 36,000 | 11,060 | 25,490 |
| | ART08_C2 | 13,210 | 3,570 | 9,910 |
| | ART08_C3 | 6,340 | 2,140 | 3,780 |
| B100 | ART08_C1 | 89,850 | 6,290 | 25,260 |
| | ART08_C2 | 28,140 | 2,530 | 6,750 |
| | ART08_C3 | 14,230 | 1,370 | 3,860 |

A.4 Valores de emissões de COV de DI, Yage. et al., 2009

| Combustível | Motor | 1 | 45 | 47 |
|-------------|----------|---------|--------|--------|
| | | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh |
| Diesel | ART11_C1 | 79,200 | 17,100 | 69,700 |
| | ART11_C2 | 57,000 | 8,300 | 33,200 |
| | ART11_C3 | 28,100 | 3,300 | 18,700 |
| B39,4 | ART11_C1 | 127,600 | 6,200 | 25,400 |
| | ART11_C2 | 75,100 | 3,800 | 16,100 |
| | ART11_C3 | 33,100 | 2,000 | 8,400 |
| B59,4 | ART11_C1 | 143,000 | 5,400 | 24,500 |
| | ART11_C2 | 83,700 | 3,800 | 12,700 |
| | ART11_C3 | 38,300 | 1,900 | 7,700 |
| B79,6 | ART11_C1 | 133,300 | 3,600 | 13,400 |
| | ART11_C2 | 76,400 | 2,600 | 10,100 |
| | ART11_C3 | 39,200 | 1,600 | 6,200 |
| B19,6 | ART11_C1 | 109,100 | 5,800 | 20,400 |
| | ART11_C2 | 59,400 | 3,500 | 13,000 |
| | ART11_C3 | 28,500 | 1,900 | 7,500 |
| B100 | ART11_C1 | 119,300 | 3,300 | 12,800 |
| | ART11_C2 | 76,200 | 2,500 | 8,300 |
| | ART11_C3 | 35,400 | 1,400 | 5,600 |

A.5 Valores de emissões de COV de GUARIEIRO et al., 2008

| Combustível | Motor | 10 pg g-1 | 12 pg g-1 | 22 pg g-1 | 29 pg g-1 | 41 pg g-1 |
|--------------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Diesel | ART12_MT01 | 2677,000 | 13,930 | 445,900 | 631,900 | 710,500 |
| B2 | ART12_MT01 | 2452,000 | 37,600 | 382,700 | 972,200 | 657,200 |
| B5 | ART12_MT01 | 2804,000 | 40,980 | 287,800 | 936,700 | 657,200 |
| B10 | ART12_MT01 | 2494,000 | 44,360 | 351,100 | 848,100 | 577,200 |
| B20 | ART12_MT01 | 1735,000 | 54,500 | 161,300 | 624,800 | 390,700 |
| B50 | ART12_MT01 | 1411,000 | 30,830 | - | 539,700 | 310,700 |
| B75 | ART12_MT01 | 1664,000 | 51,120 | 192,900 | 702,800 | 444,000 |
| B100 | ART12_MT01 | 1721,000 | 61,260 | 161,300 | 773,700 | 550,600 |

A.6 Valores de emissões de COV de SHAH, A. N. et al., 2009

| Combustível | Motor | 10 | 13 | 15 | 22 | 24 | 25 | 29 |
|-------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | mg/kWh |
| Diesel | ART15_M1 | 13,850 | 5,650 | 0,530 | 0,760 | 0,710 | 1,090 | 38,050 |
| B20 | ART15_M1 | 14,200 | 5,900 | 0,300 | 7,260 | 0,770 | 0,010 | 39,130 |
| B100 | ART15_M1 | 16,260 | 7,530 | 0,040 | 1,780 | 0,910 | 0,000 | 46,810 |

| Combustível | Motor | 31 | 35 | 36 | 41 | 44 | 46 |
|-------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh |
| Diesel | ART15_M1 | 0,230 | 1,220 | 1,430 | 2,410 | 0,720 | 0,730 |
| B20 | ART15_M1 | 0,250 | 0,130 | 1,490 | 2,440 | 0,010 | 0,770 |
| B100 | ART15_M1 | 0,170 | 3,950 | 2,390 | 9,000 | 0,030 | 0,020 |

A.7 Valores de emissões de COV de LIU et al., 2009

| Combustível | Motor | 10 | 11 | 12 | 22 | 24 | 29 | 30 | 33 | 37 | 41 | 42 | 46 |
|-------------|----------|---------|---------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| | | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh | mg/kWh |
| Diesel | ART16_C1 | 396,900 | 209,300 | 131,900 | 79,400 | 67,000 | 544,100 | - | - | - | 111,900 | 47,700 | 18,600 |
| | ART16_C2 | 147,800 | 66,500 | 20,100 | 13,600 | 14,700 | 76,300 | - | - | 1,700 | 21,400 | - | - |
| | ART16_C3 | 19,800 | 8,200 | 9,000 | 2,400 | - | 18,000 | - | - | - | 5,700 | - | - |
| DB10 | ART16_C1 | 745,600 | 418,800 | 118,300 | 75,100 | 64,700 | 724,900 | - | - | 62,700 | 104,100 | 15,800 | 11,400 |
| | ART16_C2 | 233,500 | 79,800 | 22,000 | 13,100 | 12,700 | 59,600 | - | - | - | 19,300 | - | - |
| | ART16_C3 | 17,800 | 15,200 | 20,000 | 7,800 | 2,600 | 25,000 | - | - | - | 9,000 | - | - |
| DB50 | ART16_C2 | 340,000 | 199,700 | 67,400 | 34,500 | 26,100 | 211,400 | 14,600 | 4,900 | 11,000 | 44,100 | 4,400 | 18,200 |
| DB75 | ART16_C2 | 135,900 | 72,400 | 76,100 | 28,700 | 27,400 | 203,500 | 15,200 | - | 9,800 | 36,700 | 3,400 | 14,500 |
| B100 | ART16_C2 | 165,900 | 57,500 | 126,200 | 37,800 | 33,100 | 212,500 | 23,500 | 5,100 | 8,000 | 49,300 | 2,900 | 23,800 |
| DB30 | ART16_C2 | 123,300 | 44,900 | 69,800 | 27,000 | 31,400 | 129,400 | 6,600 | - | 9,400 | 32,800 | - | 10,800 |

A.8 Valores de emissões de COV de KARAVALAKIS, G. et al., 2009b

| Combustível | Motor | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 13 |
|-------------|------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| | | µg km - 1 | µg km - 1 | mg km -1 | µg km - 1 | mg km -1 | mg km -1 |
| Diesel | ART20_MT01 | 7,730 | 0,130 | 0,390 | 0,240 | 0,250 | 0,100 | 28,600 | 3,810 | 0,810 | 1,110 |
| | ART20_MT02 | 5,020 | 0,210 | 0,330 | 0,250 | 0,000 | 0,180 | 24,600 | 3,800 | 0,510 | 1,650 |
| B5_1 | ART20_MT01 | 1,910 | 0,120 | 0,000 | 0,120 | 0,000 | 0,100 | 27,600 | 3,690 | 0,700 | 0,000 |
| | ART20_MT02 | 3,090 | 0,210 | 0,000 | 0,180 | 0,000 | 0,170 | 21,000 | 3,810 | 0,490 | 0,000 |
| B10_1 | ART20_MT01 | 1,870 | 0,000 | 0,000 | 0,110 | 0,000 | 0,000 | 13,300 | 3,600 | 0,380 | 0,000 |
| | ART20_MT02 | 2,590 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,170 | 13,600 | 3,620 | 0,390 | 0,000 |
| B20_1 | ART20_MT01 | 1,750 | 0,000 | 0,000 | 0,110 | 0,000 | 0,000 | 11,400 | 2,960 | 0,290 | 0,000 |
| | ART20_MT02 | 2,240 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 16,400 | 3,490 | 0,350 | 0,000 |
| B5_2 | ART20_MT01 | 3,020 | 0,000 | 0,880 | 0,110 | 0,220 | 0,000 | 5,720 | 2,880 | 0,080 | 0,820 |
| | ART20_MT02 | 3,290 | 0,000 | 0,980 | 0,180 | 0,000 | 0,160 | 18,300 | 3,360 | 0,660 | 1,530 |
| B10_2 | ART20_MT01 | 2,970 | 0,000 | 1,550 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 1,500 | 1,740 | 0,060 | 0,180 |
| | ART20_MT02 | 3,280 | 0,000 | 1,980 | 0,180 | 0,000 | 0,000 | 16,000 | 3,320 | 1,840 | 1,350 |
| B20_3 | ART20_MT01 | 0,000 | 0,000 | 1,580 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,040 | 1,870 |
| | ART20_MT02 | 3,200 | 0,000 | 2,410 | 0,180 | 0,000 | 0,000 | 11,400 | 2,980 | 2,250 | 1,280 |

| Combustível | Motor | 14 | 15 | 17 | 18 | 20 | 22 | 23 | 24 | 27 | 28 |
|-------------|------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| | | µg km - 1 | mg km -1 | µg km - 1 | µg km - 1 | µg km - 1 | mg km -1 | µg km - 1 | mg km -1 | µg km - 1 | µg km - 1 |
| Diesel | ART20_MT01 | 17,100 | 2,390 | 4,660 | 3,380 | 5,290 | 0,000 | 4,580 | 1,170 | 13,400 | 1,980 |
| | ART20_MT02 | 13,100 | 1,990 | 3,250 | 3,430 | 7,430 | 0,000 | 2,010 | 1,030 | 12,900 | 1,670 |
| B5_1 | ART20_MT01 | 14,400 | 0,510 | 2,530 | 2,300 | 4,910 | 0,000 | 2,480 | 0,370 | 11,500 | 1,850 |
| | ART20_MT02 | 10,400 | 0,750 | 2,180 | 2,320 | 3,360 | 0,000 | 1,200 | 0,520 | 9,130 | 1,560 |
| B10_1 | ART20_MT01 | 13,300 | 0,460 | 2,150 | 1,840 | 3,850 | 0,000 | 1,610 | 0,330 | 8,720 | 1,570 |
| | ART20_MT02 | 7,580 | 0,650 | 1,120 | 0,610 | 0,000 | 0,000 | 1,080 | 0,350 | 8,060 | 1,740 |

| Combustível | Motor | 14 | 15 | 17 | 18 | 20 | 22 | 23 | 24 | 27 | 28 |
|-------------|------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| | | µg km - 1 | mg km -1 | µg km - 1 | µg km - 1 | µg km - 1 | mg km -1 | µg km - 1 | mg km -1 | µg km - 1 | µg km - 1 |
| B20_1 | ART20_MT01 | 10,800 | 0,390 | 1,820 | 1,520 | 2,700 | 0,000 | 1,250 | 0,290 | 5,970 | 1,190 |
| | ART20_MT02 | 6,790 | 0,460 | 0,910 | 0,510 | 0,000 | 0,000 | 0,870 | 0,310 | 7,640 | 1,770 |
| B5_2 | ART20_MT01 | 8,460 | 2,110 | 1,770 | 1,410 | 2,330 | 0,000 | 1,000 | 1,660 | 8,260 | 1,220 |
| | ART20_MT02 | 11,300 | 1,840 | 2,690 | 2,570 | 4,940 | 0,000 | 1,560 | 1,210 | 10,000 | 1,280 |
| B10_2 | ART20_MT01 | 7,850 | 1,850 | 1,520 | 1,470 | 1,660 | 0,000 | 0,780 | 1,050 | 8,070 | 0,580 |
| | ART20_MT02 | 9,130 | 1,530 | 1,670 | 2,430 | 4,370 | 0,660 | 1,460 | 0,650 | 8,960 | 1,380 |
| B20_3 | ART20_MT01 | 0,000 | 0,960 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,860 | 0,000 | 0,000 |
| | ART20_MT02 | 6,240 | 1,430 | 0,130 | 1,670 | 3,720 | 0,480 | 0,920 | 0,550 | 8,260 | 1,270 |

| Combustível | Motor | 29 | 32 | 35 | 38 | 39 | 41 | 42 | 43 | 34 | 46 |
|-------------|------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|
| | | mg km -1 | mg km -1 | mg km -1 | µg km - 1 | µg km - 1 | mg km -1 | mg km -1 | µg km - 1 | µg km - 1 | mg km -1 |
| Diesel | ART20_MT01 | 0,410 | 0,000 | 0,000 | 9,390 | 16,600 | 0,160 | 0,800 | 13,600 | 2,540 | 0,000 |
| | ART20_MT02 | 0,510 | 0,000 | 0,000 | 8,930 | 19,200 | 1,180 | 1,940 | 15,900 | 3,130 | 0,000 |
| B5_1 | ART20_MT01 | 0,480 | 0,000 | 0,000 | 8,890 | 13,900 | 0,350 | 0,590 | 11,800 | 2,570 | 0,000 |
| | ART20_MT02 | 0,590 | 0,000 | 0,000 | 9,390 | 10,800 | 0,240 | 0,590 | 11,300 | 1,330 | 0,000 |
| B10_1 | ART20_MT01 | 0,630 | 0,000 | 0,000 | 8,590 | 12,900 | 0,840 | 1,010 | 8,820 | 1,500 | 0,000 |
| | ART20_MT02 | 0,630 | 0,000 | 0,000 | 9,370 | 10,100 | 0,620 | 1,010 | 10,900 | 0,000 | 0,000 |
| B20_1 | ART20_MT01 | 0,670 | 0,000 | 0,000 | 6,800 | 11,600 | 1,170 | 0,990 | 6,920 | 1,320 | 0,000 |
| | ART20_MT02 | 0,780 | 0,000 | 0,000 | 8,350 | 7,320 | 0,550 | 0,980 | 9,730 | 0,000 | 0,000 |
| B5_2 | ART20_MT01 | 0,350 | 0,000 | 0,000 | 7,580 | 8,180 | 0,410 | 1,310 | 9,100 | 0,800 | 0,000 |
| | ART20_MT02 | 0,300 | 0,000 | 0,000 | 7,250 | 10,900 | 0,510 | 1,950 | 0,000 | 2,180 | 0,000 |
| B10_2 | ART20_MT01 | 0,620 | 0,000 | 0,000 | 5,140 | 7,580 | 1,180 | 2,170 | 8,410 | 0,170 | 0,000 |
| | ART20_MT02 | 1,550 | 0,000 | 0,000 | 7,010 | 8,830 | 1,060 | 2,010 | 9,970 | 2,110 | 0,620 |
| B20_3 | ART20_MT01 | 0,720 | 0,000 | 0,470 | 0,000 | 0,000 | 1,870 | 2,470 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| | ART20_MT02 | 1,890 | 0,000 | 0,000 | 6,530 | 6,010 | 1,960 | 2,760 | 9,620 | 1,410 | 0,650 |

APÊNDICE B – Resultados Obtidos na Modelagem dos Cenários

B.1 Cenário Proposto 1: Condição 1 e Condição 2

| Cenário Proposto 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Horário | Condição 1 (ppm) | | | | | | | | Condição 2 (ppm) | | | | | | | |
| | 5% da Frota | | 10% da Frota | | 20% da Frota | | 30% da Frota | | 5% da Frota | | 10% da Frota | | 20% da Frota | | 30% da Frota | |
| | Comb. 1: B20 | Comb. 2: B40 | Comb. 1: B20 | Comb. 2: B40 | Comb. 1: B20 | Comb. 2: B40 | Comb. 1: B20 | Comb. 2: B40 | Comb. 1: B20 | Comb. 2: B40 | Comb. 1: B20 | Comb. 2: B40 | Comb. 1: B20 | Comb. 2: B40 | Comb. 1: B20 | Comb. 2: B40 |
| 06:00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 07:00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 08:00 | 8,50 | 8,40 | 7,90 | 7,70 | 6,90 | 6,50 | 5,90 | 5,50 | 8,50 | 8,70 | 7,90 | 8,20 | 7,50 | 8,10 | 7,20 | 8,00 |
| 09:00 | 42,00 | 41,60 | 38,50 | 38,30 | 32,80 | 31,30 | 26,80 | 24,40 | 41,90 | 43,60 | 38,60 | 41,50 | 36,60 | 42,30 | 34,60 | 43,30 |
| 10:00 | 64,80 | 64,10 | 59,90 | 59,60 | 52,10 | 49,90 | 43,60 | 40,00 | 64,60 | 66,80 | 60,20 | 64,00 | 57,30 | 64,10 | 53,60 | 64,30 |
| 11:00 | 85,20 | 84,30 | 79,30 | 78,90 | 70,00 | 66,80 | 59,20 | 53,90 | 85,10 | 87,20 | 80,00 | 83,80 | 75,70 | 82,30 | 70,40 | 81,00 |
| 12:00 | 101,20 | 100,10 | 95,20 | 94,60 | 84,70 | 80,80 | 72,50 | 65,80 | 101,10 | 102,90 | 96,10 | 99,30 | 90,40 | 96,70 | 83,90 | 94,10 |
| 13:00 | 114,50 | 113,40 | 109,20 | 108,30 | 98,80 | 94,70 | 86,30 | 78,40 | 114,50 | 115,80 | 109,80 | 112,40 | 104,10 | 109,40 | 97,40 | 106,40 |
| 14:00 | 122,30 | 121,70 | 117,20 | 116,60 | 107,70 | 103,80 | 95,90 | 87,80 | 122,40 | 124,00 | 118,50 | 120,20 | 112,50 | 117,10 | 106,00 | 114,00 |
| 15:00 | 128,60 | 127,90 | 123,30 | 122,70 | 114,00 | 110,10 | 102,50 | 94,30 | 128,60 | 130,20 | 124,70 | 126,30 | 118,70 | 123,10 | 112,10 | 119,90 |
| 16:00 | 131,80 | 131,20 | 126,50 | 125,80 | 117,10 | 113,10 | 105,40 | 97,20 | 131,90 | 133,50 | 127,90 | 129,60 | 121,80 | 126,20 | 115,00 | 122,90 |
| 17:00 | 125,00 | 124,40 | 119,90 | 119,30 | 110,70 | 106,90 | 99,50 | 91,50 | 125,10 | 126,70 | 121,20 | 122,90 | 115,30 | 119,60 | 108,70 | 116,40 |
| 18:00 | 111,90 | 111,30 | 107,00 | 106,50 | 98,50 | 94,90 | 88,00 | 80,50 | 112,00 | 113,50 | 108,30 | 110,00 | 102,70 | 106,90 | 96,60 | 103,80 |

B.2 Cenário Proposto 2: Condição 1

| Cenário Proposto 2 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Horário | Condição 1 (ppm) | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 5% da Frota | | 10% da Frota | | 20% da Frota | | 30% da Frota | | 5% da Frota | | 10% da Frota | | 20% da Frota | | 30% da Frota | |
| | Comb. 3: B10 | Comb. 4: B20 | Comb. 3: B10 | Comb. 4: B20 | Comb. 3: B10 | Comb. 4: B20 | Comb. 3: B10 | Comb. 4: B20 | Comb. 5: B10 | Comb. 6: B20 |
| 06:00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 07:00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 08:00 | 8,30 | 8,00 | 7,30 | 7,00 | 6,00 | 5,70 | 5,10 | 5,10 | 9,30 | 9,20 | 9,50 | 9,00 | 9,70 | 9,00 | 10,00 | 10,40 |
| 09:00 | 38,50 | 37,80 | 33,30 | 31,50 | 24,30 | 21,50 | 17,70 | 17,70 | 44,80 | 42,10 | 44,80 | 40,40 | 44,10 | 37,10 | 43,70 | 42,70 |
| 10:00 | 60,50 | 59,30 | 53,10 | 50,10 | 39,40 | 34,40 | 28,60 | 28,20 | 68,00 | 64,50 | 67,30 | 61,80 | 65,50 | 55,90 | 63,90 | 63,60 |
| 11:00 | 81,10 | 79,70 | 72,80 | 69,00 | 55,50 | 48,10 | 40,30 | 39,10 | 88,50 | 85,40 | 87,60 | 82,90 | 85,00 | 76,00 | 82,80 | 85,30 |
| 12:00 | 98,00 | 96,60 | 90,20 | 86,10 | 71,50 | 61,50 | 52,50 | 50,70 | 104,20 | 101,90 | 103,20 | 100,10 | 100,20 | 93,90 | 97,60 | 102,30 |
| 13:00 | 112,00 | 110,90 | 105,40 | 101,20 | 87,50 | 75,80 | 66,00 | 63,10 | 117,10 | 115,30 | 116,00 | 114,10 | 112,90 | 108,60 | 110,00 | 116,80 |
| 14:00 | 120,30 | 119,30 | 114,60 | 110,80 | 98,50 | 86,60 | 76,60 | 73,00 | 125,20 | 123,70 | 124,10 | 122,30 | 120,40 | 117,70 | 117,50 | 124,60 |
| 15:00 | 126,60 | 125,70 | 121,20 | 117,40 | 105,90 | 93,80 | 83,80 | 79,70 | 131,30 | 129,90 | 130,10 | 128,50 | 126,30 | 123,90 | 123,20 | 130,60 |
| 16:00 | 129,90 | 129,00 | 124,40 | 120,70 | 109,20 | 96,90 | 86,80 | 82,50 | 134,60 | 133,10 | 133,30 | 131,70 | 129,30 | 126,90 | 126,00 | 133,70 |
| 17:00 | 123,30 | 122,20 | 117,90 | 114,10 | 103,30 | 91,40 | 81,50 | 77,30 | 127,70 | 126,40 | 126,40 | 124,90 | 122,50 | 120,00 | 119,20 | 126,70 |
| 18:00 | 110,20 | 109,30 | 105,20 | 101,70 | 91,50 | 80,40 | 71,10 | 67,30 | 114,40 | 113,10 | 113,10 | 111,70 | 109,40 | 107,20 | 106,40 | 113,30 |

B.3 Cenário Proposto 2: Condição 2

| Cenário Proposto 2 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|---|
| | Condição 2 (ppm) | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 5% da Frota | | 10% da Frota | | 20% da Frota | | 30% da Frota | | 5% da Frota | | 10% da Frota | | 20% da Frota | | 30% da Frota | |
| Horário | Comb. 3: B10 | Comb. 4: B20 | Comb. 3: B10 | Comb. 4: B20 | Comb. 3: B10 | Comb. 4: B20 | Comb. 3: B10 | Comb. 4: B20 | Comb. 5: B10 | - |
| 06:00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | - | 0,00 | - | 0,00 | - | 0,00 | - |
| 07:00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | - | 1,00 | - | 1,00 | - | 1,00 | - |
| 08:00 | 9,50 | 9,80 | 9,80 | 10,60 | 10,80 | 13,20 | 12,20 | 17,70 | 8,70 | - | 8,00 | - | 6,80 | - | 6,00 | - |
| 09:00 | 47,80 | 50,30 | 51,00 | 56,40 | 58,10 | 71,80 | 66,70 | 90,60 | 41,50 | - | 36,80 | - | 28,80 | - | 22,50 | - |
| 10:00 | 72,20 | 75,30 | 75,50 | 80,90 | 83,00 | 93,40 | 90,40 | 105,30 | 63,60 | - | 57,60 | - | 46,00 | - | 35,60 | - |
| 11:00 | 92,50 | 95,10 | 95,00 | 98,90 | 100,50 | 107,00 | 105,30 | 113,70 | 84,20 | - | 78,00 | - | 64,10 | - | 49,90 | - |
| 12:00 | 106,50 | 108,50 | 108,20 | 110,70 | 111,90 | 115,70 | 114,90 | 120,00 | 100,20 | - | 94,80 | - | 81,10 | - | 64,10 | - |
| 13:00 | 119,00 | 120,70 | 120,20 | 122,10 | 123,10 | 125,80 | 125,30 | 129,00 | 113,20 | - | 108,70 | - | 97,00 | - | 78,90 | - |
| 14:00 | 126,50 | 128,10 | 127,40 | 129,00 | 129,90 | 132,20 | 131,80 | 135,60 | 120,90 | - | 116,90 | - | 106,50 | - | 89,40 | - |
| 15:00 | 132,70 | 134,20 | 133,60 | 135,10 | 136,00 | 138,30 | 137,90 | 141,70 | 127,10 | - | 123,10 | - | 113,20 | - | 96,30 | - |
| 16:00 | 136,10 | 137,70 | 137,00 | 138,50 | 139,50 | 141,80 | 141,30 | 145,30 | 130,50 | - | 126,40 | - | 116,40 | - | 99,40 | - |
| 17:00 | 129,20 | 130,80 | 130,10 | 131,60 | 132,50 | 134,90 | 134,40 | 138,50 | 123,90 | - | 120,10 | - | 110,30 | - | 93,80 | - |
| 18:00 | 115,80 | 117,30 | 116,70 | 118,20 | 118,80 | 121,20 | 120,70 | 124,70 | 111,20 | - | 107,50 | - | 98,30 | - | 82,90 | - |

ANEXO 1 – Diagrama de Variação da emissão de Compostos de acordo com combustível base B5

1.1 Artigo Karavalakis et al. (2009a)

Tabela 1 - Diagrama de Variação da Emissão de Compostos Carbonílicos em Relação ao Combustível Base

| Compostos | NEDC | | ADC | |
|-------------------|------|-----|-----|-----|
| | B20 | B40 | B20 | B40 |
| Formaldeído | | | | |
| Acetaldeído | | | | |
| Acroleína/Acetona | - | - | - | - |
| Propionaldeído | | | | |
| Crotonaldeído | | | | |
| Metacroleína | | | | |
| 2-butanona | - | - | - | - |
| Benzaldeído | | | - | - |
| Butiraldeído | - | - | - | - |
| Valeraldeído | | | | |
| p-tolualdeído | - | - | - | - |
| Hexanaldeído | | | | |

Tabela 2 - Diagrama de Variação da Emissão de HPA e Nitro HPA em Relação ao Combustível Base

| Compostos | NEDC | | ADC | |
|-------------------------|------|-----|-----|-----|
| | B20 | B40 | B20 | B40 |
| Naftaleno | | | | |
| Acenafteno | | | | |
| Acenaftileno | | | | |
| Fluoreno | | | | |
| Fenantreno | | | | |
| Antraceno | | | | |
| Fluoranteno | | | | |
| Pireno | | | | |
| Criseno | - | - | - | - |
| Benzo[a]antraceno | - | - | - | - |
| Benzo[b]fluoranteno | | - | - | - |
| Benzo[k]fluoranteno | | - | | - |
| Benzo[a]pireno | | | | |
| Indeno[1,2,3-c,d]pireno | - | - | - | - |
| Benzo[g,h,i]perileno | - | - | - | - |
| 2-nitro-antraceno | - | - | - | - |
| 3-Nitro-fluoranteno | - | - | - | - |
| 1-nitro-pireno | | | | |
| 7-Nitro-benzoatraceno | - | - | - | - |
| 6-Nitro-benzopireno | - | - | - | - |

Legenda:



Aumentou



Diminuiu



Igual

1.2 Artigo Karavalakis et al. (2009b)

Tabela 3 - Diagrama de Variação da Emissão de Compostos Carbonílicos em Relação ao Combustível Base

| Composto | NEDC | | | | ADC | | | |
|-------------------|-------|----------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|
| | PME10 | PME20 | RME10 | RME20 | PME10 | PME20 | RME10 | RME20 |
| Formaldeído | | | | | | | | |
| Acetaldeído | | | | | | | | |
| Acroleína/Acetona | - | - | | | - | - | | |
| Propionaldeído | | | | | | | | |
| Crotonaldeído | | | | | - | - | | |
| Metacroleína | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2-butanona | - | - | | | - | - | | |
| Benzaldeído | | | | | | | | |
| Butiraldeído | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Valeraldeído | - | - | - | - | - | - | - | - |
| p-tolualdeído | | | | | | | | |
| Hexanaldeído | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Legenda: | | Aumentou | | Diminuiu | | | | Igual |

Tabela 4 - Diagrama de Variação da Emissão de HPA e Nitro HPA em Relação ao Combustível Base

| Compostos | NEDC | | | | ADC | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | PME10 | PME20 | RME10 | RME20 | PME10 | PME20 | RME10 | RME20 |
| Naftaleno | | | | - | | | | |
| Acenafteno | | | | - | | | | |
| Acenaftileno | | | | - | | | | |
| Fluoreno | | | | - | | | | |
| Fenantreno | | | | - | | | | |
| Antraceno | | | | - | | | | |
| Fluoranteno | | | | - | | | | |
| Pireno | | | | - | | | | |
| Criseno | | | | - | | | | |
| Benzo[a]antraceno | | | | - | | | | |
| Benzo[a]pireno | | | | - | | | | |
| Indeno[1,2,3-c,d]pireno | | | | - | - | - | | |
| Benzo[g,h,i]perileno | | | | - | - | - | | |
| 2-nitro-antraceno | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3-Nitro-fluoranteno | | | - | - | - | - | | |
| 1-nitro-pireno | | | | - | | | | |
| 7-Nitro-benzoatraceno | - | - | - | - | | - | - | - |

| Compostos | NEDC | | | | ADC | | | |
|---------------------|----------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | PME10 | PME20 | RME10 | RME20 | PME10 | PME20 | RME10 | RME20 |
| 6-Nitro-benzopireno | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Legenda: | Aumentou | | Diminuiu | | Igual | | | |

ANEXO 2 – Mecanismo Químico SAPRC – 99 – Cedido Por Sérgio Machado Corrêa

MECH [CM] {CMS units} >

! SAPRC-99 Fixed Parameter Mechanism

! ATUALIZADO POR SERGIO MACHADO CORREA EM JANEIRO DE 2005

! 204 reacoes

! 83 especies

! 9 espécies constantes

! 12 espécies inorganicas reativas

! 23 operadores e radicais reativos

! 23 espécies explicitas

! 5 espécies pouco reativas

! 12 agrupamentos

CNUM =

!ALK1 = 2.000,

!ALK2 = 3.000,

ALK3 = 4.726,

ALK4 = 5.641,

ALK5 = 7.413,

OLE1 = 4.992,

OLE2 = 4.854,

ARO1 = 6.924,

ARO2 = 8.321,

RCHO = 3.668,

BALD = 7.000,

PROD2 = 3.000,

CH4 = 1.000,

!MEK = 4.000,

!TERP = 10.000,

HCHO = 1.000,

MEOH = 1.000,
CCHO = 2.000,
CH3SH = 1.000,
ETHENE = 2.000,
ACET = 3.000,
ISOP = 5.000;
!BDIE = 4.000;

!colocar as demais espécies explicitas presentes na especificação

!ESPÉCIES CONSTANTES

!O2 Oxigênio
!M Ar
!H2O Água
!H2 Molécula de Hidrogênio
!HV Luz

!ESPÉCIES INORGÂNICAS REATIVAS

!O3 Ozonio
!NO Oxido nitrico
!NO2 Dióxido de nitrogenio
!NO3 Radical nitrato
!N2O5 Pentóxido de nitrogênio
!HONO Acido nitroso
!HNO3 Acido nitrico
!HNO4 Acido peroxido nitrico
!HO2H Peróxido de hidrogênio
!CO Monóxido de carbono
!SO2 Dioxido de enxofre

!OPERADORES E RADICIAIS ATIVOS

!HO. Radical Hidroxil
!HO2. Radical hidroperoxido
!C_O2. Radical metil peroxido
!RO2_R. Operador metil peroxido (NO a NO2 --> com HO2)
!R2O2. Operador metil peroxido (NO a NO2 --> sem HO2)

!RO2_N. Operador radical peroxi (consumo do NO --> nitrato organico)

!CCO_O2. Radicais acetil peroxi

!RCO_O2. Radicais propionil peroxi e maiores que acilperoxi

!BZCO_O2. Radical Peroxiacil a partir de aldeidos aromaticos

!MA_RCO3. Radical peroxiacil a partir de methacroleina e outras acroleinas

!Steady State Radical Species

!O3P Atomo de oxigenio no estado fundamental

!O1D2 Atomo de oxigenio excitado

!TBU_O. Radical t-butoxi

!BZ_O. Radical fenoxi

!BZNO2_O. Radical fenoxi nitro-substituído

!HOCOO. Radical formado pelo HCHO com HO2

!PAN Nitrato de peroxi acetila

!PAN2 PPN - PAN alquilas

!PBZN PAN analogos formados de aldeidos aromaticos

!MA_PAN PAN analogos formados da metacroleina

!ESPECIES ORGANICAS REATIVAS E MOLECULAS AGRUPADAS

!HCHO Formaldeido

!CCHO Acetaldeido

!RCHO Aldeidos > C3

!ACET Acetona

!MEK Cetonas e outros não aldeídos oxigenados que regaem com $\text{OH} < 5 \times 10^{-12}$
 $\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$

!MEOH Metanol

!ETOH Etanol

!COOH Metil hidroperoxido

!ROOH Hidroperoxidos organicos superiores agrupados

!GLY Glioxal

!MGLY Metil glioxal

!BACL Biacetil

!PHEN Fenol

!CRES Cresol

!NPHE Nitrofenóis

!BALD Aldeídos aromáticos

!ACRO Acroleina

!METHACRO Metacroleina

!MVK Metil vinil cetona

!ISOPROD Produtos do isopreno agrupados

!PRODUTOS AGRUPADOS

!PROD2 Cetonas e outros produtos não-aldeídos oxigenados que reage com OH >
5x10⁻¹².cm³.molec⁻².sec⁻¹

!RNO3 Nitratos orgânicos agrupados

!PRODUTOS DE FRAGMENTAÇÃO AROMÁTICA REATIVOS NÃO
CARACTERIZADOS

!DCB1 Produtos de fragmentação aromática reativos que não sofrem
fotodecomposição significativa em radicais

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

!DCB3 Produtos de fragmentação aromática reativos que fotolizam com acroleina

!ESPÉCIES NÃO REATIVAS

!CO2 Dioxido de carbono

!XC Carbono solto

!XN Nitrogenio solto

!SULF Sulfatos (SO₃ ou H₂SO₄)

!ESPECIES POUCO REATIVAS OU PRODUTOS DESCONHECIDOS

!H2 Hidrogenio

!HCOOH Acido formico

!CCO_OH Acido acetico

!RCO_OH Acidos orgânicos superiores

!CCO_OOH Acido peroxi acetico

!RCO_OOH Acidos peroxi aceticos superiores

!C2O3 ???

!NROG Carbono nao reativo não especificado

!ORGANICOS PRIMARIOS REPRESENTADOS EXPLICITAMENTE

!CH4 Metano

!ETHENE Eteno

!ISOP Isopreno

!BDIE 1,3 butadieno

!HIDROCARBONETOS AGRUPADOS

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

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

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

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

!ALK5 Alcanos e outros não-aromáticos com kOH > 1 x 10⁴ ppm-1.min-1

!ARO1 Aromáticos com kOH < 2x10⁴ ppm-1 min-1.

!ARO2 Aromáticos com kOH > 2x10⁴ ppm-1 min-1.

!OLE1 Alquenos com kOH < 7x10⁴ ppm-1 min-1.

!OLE2 Alquenos com kOH > 7x10⁴ ppm-1 min-1.

!TERP Terpenos

REACTIONS =

[S16] HO + CH₃SH = H₂O + CH₃S # 3.30e-11;

[R1] NO₂ = NO + O₃P # 1.0 /L1;

[R2] O₃P + O₂ + M = O₃ # 5.68e-34^{-2.80};

[R3] O₃P + O₃ = # 8.00e-12@2060;

[R4] O₃P + NO + M = NO₂ # 1.00e-31^{-1.60};

[R5] O₃P + NO₂ = NO # 6.50e-12@-120;

[R6] O₃P + NO₂ = NO₃ # 9.00e-32^{-2.00} & 2.20e-11 & 0.80 & 1.0;

[R8] O₃ + NO = NO₂ # 1.80e-12@1370;

[R9] O₃ + NO₂ = NO₃ # 1.40e-13@2470;

[R10] NO + NO₃ = 2*NO₂ # 1.80e-11@-110;

[R11] NO + NO + O₂ = 2*NO₂ # 3.30e-39@-530;

[R12] NO₂ + NO₃ = N₂O₅ # 2.80e-30^{-3.50} & 2.00e-12^{0.20} & 0.45 & 1.0;

[R13] N₂O₅ = NO₂ + NO₃ # 1.00e-03^{-3.50}@11000 & 9.70e+14^{0.10}@11080 & 0.45 & 1.0;

[R14] N₂O₅ + H₂O = 2*HNO₃ # 2.60e-22;

[R17] NO₂ + NO₃ = NO + NO₂ # 4.50e-14@1260;

[R18] NO₃ = NO # 1.0 /L2;

[R19] $\text{NO}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_3\text{P} \# 1.0 / \text{L}_3;$

[R20] $\text{O}_3 = \text{O}_3\text{P} \# 1.0\text{E}-03/\text{L}_7;$

[R21] $\text{O}_3 = \text{O}_1\text{D}_2 \# 1.0\text{E}-03/\text{L}_6;$

[R22] $\text{O}_1\text{D}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2*\text{HO} \# 2.20\text{e}-10;$

[R23] $\text{O}_1\text{D}_2 + \text{M} = \text{O}_3\text{P} \# 2.09\text{e}-11@-95;$

[R24] $\text{HO} + \text{NO} = \text{HONO} \# 7.00\text{e}-31^{-2.60} \& 3.60\text{e}-11^{-0.10} \& 0.60 \& 1.0;$

[R25] $\text{HONO} = \text{HO} + \text{NO} \# 1.0 / \text{L}_4; \quad \{\text{HONO-NO}\}$

[R26] $\text{HONO} = \text{HO}_2 + \text{NO}_2 \# 1.0 / \text{L}_5; \quad \{\text{HONO-NO}_2\}$

[R27] $\text{HO} + \text{HONO} = \text{NO}_2 \# 2.70\text{e}-12@-260;$

[R28] $\text{HO} + \text{NO}_2 = \text{HNO}_3 \# 2.43\text{e}-30^{-3.10} \& 1.67\text{e}-11^{-2.10} \& 0.60 \& 1.0;$

[R29] $\text{HO} + \text{NO}_3 = \text{HO}_2 + \text{NO}_2 \# 2.00\text{e}-11;$

[R30] $\text{HO} + \text{HNO}_3 = \text{NO}_3 \% 2 \# 7.20\text{e}-15@-785 \& 4.10\text{e}-16@-1440 \& 1.90\text{e}-33@-725;$

[R31] $\text{HNO}_3 = \text{HO} + \text{NO}_2 \# 1.0\text{e}-03 / \text{L}_{21}; \quad \{\text{HNO}_3\}$

[R32] $\text{HO} + \text{CO} = \text{HO}_2 \% 1 \# 1.50\text{e}-13; \quad \{\text{JPL rate}\}$

[R33] $\text{HO} + \text{O}_3 = \text{HO}_2 \# 1.90\text{e}-12@1000;$

[R34] $\text{HO}_2 + \text{NO} = \text{HO} + \text{NO}_2 \# 3.40\text{e}-12@-270;$

[R35] $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 = \text{HNO}_4 \# 1.80\text{e}-31^{-3.20} \& 4.70\text{e}-12 \& 0.60 \& 1.0;$

[R36] $\text{HNO}_4 = \text{HO}_2 + \text{NO}_2 \# 4.10\text{e}-05@10650 \& 5.70\text{e}+15@11170 \& 0.50 \& 1.0;$

[R37] $\text{HNO}_4 = 0.61*\text{HO}_2 + 0.61*\text{NO}_2 + 0.39*\text{HO} + 0.39*\text{NO}_3 \# 1.0\text{e}-03 / \text{L}_{22};$
 $\{\text{HO}_2\text{NO}_2\}$

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

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

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

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

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

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

[R43] $\text{HO}_2\text{H} = 2*\text{HO} \# 1.0\text{E}-03/\text{L}_8; \quad \{\text{H}_2\text{O}_2\}$

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

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

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

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

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

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

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

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

[PAN2] PAN2 = RCO_O2 + NO2 # 2.00e+15@12800;

[PPNO] RCO_O2 + NO = NO2 + CCHO + RO2_R # 1.25e-11@-240;

[PPH2] RCO_O2 + HO2 = 0.75*RCO_OOH + {0.25*RCO_OH +} 0.25*O3 # 1.0*K[APH2];

[PPN3] RCO_O2 + NO3 = NO2 + CCHO + RO2_R # 1.0*K[APN3];

[PPME] RCO_O2 + C_O2 = {RCO_OH +} HCHO # 1.0*K[APME];

[PPRR] RCO_O2 + RO2_R = {RCO_OH} # 1.0*K[APRR];

[PPR2] RCO_O2 + R2O2 = RCO_O2 # 1.0*K[APRR];

[PPRN] RCO_O2 + RO2_N = {RCO_OH +} PROD2 # 1.0*K[APRR];

[PPAP] RCO_O2 + CCO_O2 = C_O2 + CCHO + RO2_R # 1.0*K[APAP];

[PPPP] RCO_O2 + RCO_O2 = 2*CCHO + 2*RO2_R # 1.0*K[APAP];

[BPN2] BZCO_O2 + NO2 = PBZN # 1.37e-11;

[BPAN] PBZN = BZCO_O2 + NO2 # 7.90e+16@14000;

[BPNO] BZCO_O2 + NO = NO2 + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[PPNO];

[BPH2] BZCO_O2 + HO2 = 0.75*RCO_OOH + {0.25*RCO_OH +} 0.25*O3 # 1.0*K[APH2];

[BPN3] BZCO_O2 + NO3 = NO2 + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[APN3];

[BPME] BZCO_O2 + C_O2 = {RCO_OH +} HCHO # 1.0*K[APME];

[BPRR] BZCO_O2 + RO2_R = {RCO_OH} # 1.0*K[APRR];

[BPR2] BZCO_O2 + R2O2 = BZCO_O2 # 1.0*K[APRR];

[BPRN] BZCO_O2 + RO2_N = {RCO_OH +} PROD2 # 1.0*K[APRR];

[BPAP] BZCO_O2 + CCO_O2 = C_O2 + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[APAP];

[BPPP] BZCO_O2 + RCO_O2 = CCHO + RO2_R + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[APAP];

[BPBP] BZCO_O2 + BZCO_O2 = 2*BZ_O + 2*R2O2 # 1.0*K[APAP];

[MPN2] MA_RCO3 + NO2 = MA_PAN # 1.0*K[PPN2];

[MPPN] MA_PAN = MA_RCO3 + NO2 # 1.60e+16@13486;

[MPNO] MA_RCO3 + NO = NO2 + HCHO + CCO_O2 # 1.0*K[PPNO];

[MPH2] MA_RCO3 + HO2 = 0.75*RCO_OOH + {0.25*RCO_OH +} 0.25*O3 # 1.0*K[APH2];

[MPN3] MA_RCO3 + NO3 = NO2 + HCHO + CCO_O2 # 1.0*K[APN3];

[MPME] MA_RCO3 + C_O2 = {RCO_OH +} HCHO # 1.0*K[APME];

[MPRR] MA_RCO3 + RO2_R = {RCO_OH} # 1.0*K[APRR];

[MPR2] MA_RCO3 + R2O2 = MA_RCO3 # 1.0*K[APRR];

[MPRN] MA_RCO3 + RO2_N = {2*RCO_OH} # 1.0*K[APRR];

[MPAP] MA_RCO3 + CCO_O2 = C_O2 + HCHO + CCO_O2 # 1.0*K[APAP];

[MPPP] MA_RCO3 + RCO_O2 = HCHO + CCO_O2 + CCHO + RO2_R # 1.0*K[APAP];

[MPBP] MA_RCO3 + BZCO_O2 = HCHO + CCO_O2 + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[APAP];

[MPMP] MA_RCO3 + MA_RCO3 = 2*HCHO + 2*CCO_O2 # 1.0*K[APAP];

[TBON] TBU_O + NO2 = RNO3 # 2.40e-11;

[TBOD] TBU_O = ACET + C_O2 # 7.50e+14@8152;

[BRN2] BZ_O + NO2 = NPHE # 2.30e-11@-150;

[BRH2] BZ_O + HO2 = PHEN # 1.0*K[RRH2];

[BRXX] BZ_O = PHEN # 1.00e-03;

[BNN2] BZNO2_O + NO2 = # 1.0*K[BRN2];

[BNH2] BZNO2_O + HO2 = NPHE # 1.0*K[RRH2];

[BNXX] BZNO2_O = NPHE # 1.0*K[BRXX];

[FAHV] HCHO = 2*HO2 + CO # 1.0E-03/L11;

[FAVS] HCHO = CO # 1.0E-03/L12;

[FAOH] HCHO + HO = HO2 + CO # 8.60e-12@-20;

[FAH2] HCHO + HO2 = HOCOO # 9.70e-15@-625;

[FAHR] HOCOO = HO2 + HCHO # 2.40e+12@7000;

[FAHN] HOCOO + NO = {HCOOH +} NO2 + HO2 # 1.0*K[MER1];

[FAN3] HCHO + NO3 = HNO3 + HO2 + CO # 2.00e-12@2431;

[AAOH] CCHO + HO = CCO_O2 # 5.60e-12@-310;

[AAHV] CCHO = CO + HO2 + C_O2 # 1.0E-03/L13;

[AAN3] CCHO + NO3 = HNO3 + CCO_O2 # 1.40e-12@1860;

[PAOH] RCHO + HO = 0.034*RO2_R + 0.001*RO2_N + 0.965*RCO_O2 + 0.034*CO + 0.034*CCHO # 2.00e-11;

[PAHV] RCHO = CCHO + RO2_R + CO + HO2 # 1.0E-03 /L10; {C2CHO}

[PAN3] RCHO + NO3 = HNO3 + RCO_O2 # 1.40e-12@1771;

[K3OH] ACET + HO = HCHO + CCO_O2 + R2O2 # 1.10e-12@520;

[K3HV] ACET = CCO_O2 + C_O2 # 1.0E-03 /L15;

[K4OH] MEK + HO = 0.37*RO2_R + 0.042*RO2_N + 0.616*R2O2 + 0.492*CCO_O2 +

$0.096 \cdot \text{RCO_O2} + 0.115 \cdot \text{HCHO} + 0.482 \cdot \text{CCHO} + 0.37 \cdot \text{RCHO} \# 1.30\text{e-}12^{2.00@25};$
 [K4HV] MEK = CCO_O2 + CCHO + RO2_R # 1.5E-04 /L23; {1.50e-1*[KETONE]}
 [MeOH] MEOH + HO = HCHO + HO2 # 3.10e-12^2.00@360;
 [EtOH] ETOH + OH = CCHO + HO2 # 3.24e-12;
 ![BDI1] BDIE + OH = ACRO # 1.48e-11@448;
 ![BDI2] BDIE + O3 = ACRO # 3.30e-14@-2500;
 [MER9] COOH + HO = 0.35*HCHO + 0.35*HO + 0.65*C_O2 # 2.90e-12@-190;
 [MERA] COOH = HCHO + HO2 + HO # 1.0e-03 /L9; {COOH}
 [LPR9] ROOH + HO = RCHO + 0.34*RO2_R + 0.66*HO # 1.10e-11;
 [LPRA] ROOH = RCHO + HO2 + HO # 1.0e-03 /L9; {COOH}
 [GLHV] GLY = 2*CO + 2*HO2 #1.0E-03 /L17; {# 1.0/[GLY_R];}
 [GLVM] GLY = HCHO + CO # 6.00e-3 /L16; {why 6e-3 ??}{# 6.00e-3/[GLY_ABS];}
 [GLOH] GLY + HO = 0.63*HO2 + 1.26*CO + 0.37*RCO_O2 # 1.10e-11;
 [GLN3] GLY + NO3 = HNO3 + 0.63*HO2 + 1.26*CO + 0.37*RCO_O2 # 2.80e-12@2376;
 [MGHV] MGLY = HO2 + CO + CCO_O2 # 1.0E-03 /L25 ; {1.0/[MGLY_ADJ]}
 [MGOH] MGLY + HO = CO + CCO_O2 # 1.50e-11;
 [MGN3] MGLY + NO3 = HNO3 + CO + CCO_O2 # 1.40e-12@1895;
 [BAHV] BA CL = 2*CCO_O2 # 1.0e-3 /L18; {BA CL_ADJ}
 [PHOH] PHEN + HO = 0.24*BZ_O + 0.76*RO2_R + 0.23*GLY # 2.63e-11;
 [PHN3] PHEN + NO3 = HNO3 + BZ_O # 3.78e-12;
 [CROH] CRES + HO = 0.24*BZ_O + 0.76*RO2_R + 0.23*MGLY # 4.20e-11;
 [CRN3] CRES + NO3 = HNO3 + BZ_O # 1.37e-11;
 [NPN3] NPHE + NO3 = HNO3 + BZNO2_O # 1.0*K[PHN3];
 [BZOH] BALD + HO = BZCO_O2 # 1.29e-11;
 [BZHV] BALD = # 5.00e-5 /L14; {BZCHO}
 [BZNT] BALD + NO3 = HNO3 + BZCO_O2 # 1.40e-12@1872;
 [MAOH] METHACRO + HO = 0.5*RO2_R + 0.416*CO + 0.084*HCHO + 0.416*MEK
 +
 $0.084 \cdot \text{MGLY} + 0.5 \cdot \text{MA_RCO3} \# 1.86\text{e-}11@-176;$
 [MAO3] METHACRO + O3 = 0.008*HO2 + 0.1*RO2_R + 0.208*HO + 0.1*RCO_O2
 + 0.45*CO +
 $0.2 \cdot \text{HCHO} + 0.9 \cdot \text{MGLY} \{ + 0.333 \cdot \text{HCOOH} \} \# 1.36\text{e-}15@2114;$

[MAN3] METHACRO + NO3 = 0.5*HNO3 + 0.5*RO2_R + 0.5*CO + 0.5*MA_RCO3
1.50e-12@1726;

[MAOP] METHACRO + O3P = RCHO # 6.34e-12;

[MAHV] METHACRO = 0.34*HO2 + 0.33*RO2_R + 0.33*HO + 0.67*CCO_O2 +
0.67*CO +
0.67*HCHO + 0.33*MA_RCO3 # 4.10e-6 /L19; {ACROLEIN}

[MVOH] MVK + HO = 0.3*RO2_R + 0.025*RO2_N + 0.675*R2O2 + 0.675*CCO_O2
+
0.3*HCHO + 0.675*RCHO + 0.3*MGLY # 4.14e-12@-453;

[MVO3] MVK + O3 = 0.064*HO2 + 0.05*RO2_R + 0.164*HO + 0.05*RCO_O2 +
0.475*CO +
0.1*HCHO + 0.95*MGLY {+ 0.351*HCOOH} # 7.51e-16@1520;

[MVOP] MVK + O3P = 0.45*RCHO + 0.55*MEK # 4.32e-12;

[MVHV] MVK = 0.3*C_O2 + 0.7*CO + 0.7*PROD2 + 0.3*MA_RCO3 # 2.10e-6/L19;
{ACROLEIN}

[IPOH] ISOPROD + HO = 0.705*RO2_R + 0.006*RO2_N + 0.289*MA_RCO3 +
0.357*CO +
0.056*HCHO + 0.134*CCHO + 0.015*RCHO + 0.158*MEK + 0.352*PROD2 +
0.158*GLY + 0.179*MGLY # 6.19e-11;

[IPO3] ISOPROD + O3 = 0.4*HO2 + 0.048*RO2_R + 0.048*RCO_O2 + 0.285*HO +
0.498*CO + 0.125*HCHO + 0.047*CCHO + 0.21*MEK + 0.023*GLY +
0.742*MGLY {+ 0.1*HCOOH + 0.372*RCO_OH} # 4.18e-18;

[IPN3] ISOPROD + NO3 = 0.85*RO2_R + 0.15*MA_RCO3 + 0.609*CO + 0.15*HNO3
+
0.241*HCHO + 0.233*RCHO + 0.008*MGLY + 0.609*RNO3 # 1.00e-13;

[IPHV] ISOPROD = 1.233*HO2 + 0.467*CCO_O2 + 0.3*RCO_O2 + 1.233*CO +
0.3*HCHO +
0.467*CCHO + 0.233*MEK # 4.10e-6/L19; {ACROLEIN}

[K6OH] PROD2 + HO = 0.379*HO2 + 0.473*RO2_R + 0.07*RO2_N + 0.029*CCO_O2
+
0.049*RCO_O2 + 0.213*HCHO + 0.085*CCHO + 0.559*RCHO + 0.116*MEK +
0.329*PROD2 # 1.50e-11;

[K6HV] PROD2 = 0.915*RO2_R + 0.085*RO2_N + 0.677*R2O2 + 0.4*CCO_O2 +

$0.6 * \text{RCO_O2} + 0.304 * \text{HCHO} + 0.163 * \text{CCHO} + 0.782 * \text{RCHO} \quad \# 2.00\text{e-}2 / \text{L23};$
 {KETONE}
 [RNOH] $\text{RNO3} + \text{HO} = 0.339 * \text{NO2} + 0.113 * \text{HO2} + 0.376 * \text{RO2_R} + 0.172 * \text{RO2_N} +$
 $0.597 * \text{R2O2} + 0.01 * \text{HCHO} + 0.44 * \text{CCHO} + 0.214 * \text{RCHO} + 0.006 * \text{ACET} +$
 $0.177 * \text{MEK} + 0.048 * \text{PROD2} + 0.31 * \text{RNO3} \quad \# 7.80\text{e-}12;$
 [RNHV] $\text{RNO3} = \text{NO2} + 0.341 * \text{HO2} + 0.565 * \text{RO2_R} + 0.094 * \text{RO2_N} + 0.152 * \text{R2O2}$
 +
 $0.134 * \text{HCHO} + 0.431 * \text{CCHO} + 0.147 * \text{RCHO} + 0.02 * \text{ACET} + 0.243 * \text{MEK} +$
 $0.436 * \text{PROD2} \quad \# 1.0\text{E-}03 / \text{L20}; \quad \{\text{IC3ONO2}\}$
 [D1OH] $\text{DCB1} + \text{HO} = \text{RCHO} + \text{RO2_R} + \text{CO} \quad \# 5.00\text{e-}11;$
 [D1O3] $\text{DCB1} + \text{O3} = 1.5 * \text{HO2} + 0.5 * \text{HO} + 1.5 * \text{CO} + \text{GLY} \quad \# 2.00\text{e-}18;$
 [D2OH] $\text{DCB2} + \text{HO} = \text{R2O2} + \text{RCHO} + \text{CCO_O2} \quad \# 5.00\text{e-}11;$
 [D2HV] $\text{DCB2} = \text{RO2_R} + 0.5 * \text{CCO_O2} + 0.5 * \text{HO2} + \text{CO} + \text{R2O2} + 0.5 * \text{GLY} +$
 $0.5 * \text{MGLY}$
 $\# 3.65\text{e-}1 / \text{L24}; \quad \{\text{MGLY_ABS}\} \quad \{\text{should this be } 3.65\text{E-}04 \text{ ???}\}$
 [D3OH] $\text{DCB3} + \text{HO} = \text{R2O2} + \text{RCHO} + \text{CCO_O2} \quad \# 5.00\text{e-}11;$
 [D3HV] $\text{DCB3} = \text{RO2_R} + 0.5 * \text{CCO_O2} + 0.5 * \text{HO2} + \text{CO} + \text{R2O2} + 0.5 * \text{GLY} +$
 $0.5 * \text{MGLY}$
 $\# 7.28\text{e-}3 / \text{L19}; \quad \{\text{ACROLEIN}\}$
 [c1OH] $\text{CH4} + \text{HO} = \text{C_O2} \quad \# 2.15\text{e-}12 @ 1735;$
 [etOH] $\text{ETHENE} + \text{HO} = \text{RO2_R} + 1.611 * \text{HCHO} + 0.195 * \text{CCHO} \quad \# 1.96\text{e-}12 @ -438;$
 [etO3] $\text{ETHENE} + \text{O3} = 0.12 * \text{HO} + 0.12 * \text{HO2} + 0.5 * \text{CO} + \text{HCHO} \quad \{+ 0.37 * \text{HCOOH}\}$
 $\# 9.14\text{e-}15 @ 2580;$
 [etN3] $\text{ETHENE} + \text{NO3} = \text{RO2_R} + \text{RCHO} \quad \# 4.39\text{e-}13 ^{2.00} @ 2282;$
 [etOA] $\text{ETHENE} + \text{O3P} = 0.5 * \text{HO2} + 0.2 * \text{RO2_R} + 0.3 * \text{C_O2} + 0.491 * \text{CO} +$
 $0.191 * \text{HCHO} +$
 $0.25 * \text{CCHO} + 0.009 * \text{GLY} \quad \# 1.04\text{e-}11 @ 792;$
 [isOH] $\text{ISOP} + \text{HO} = 0.907 * \text{RO2_R} + 0.093 * \text{RO2_N} + 0.079 * \text{R2O2} + 0.624 * \text{HCHO} +$
 $0.23 * \text{METHACRO} + 0.32 * \text{MVK} + 0.357 * \text{ISOPROD} \quad \# 2.50\text{e-}11 @ -408;$
 [isO3] $\text{ISOP} + \text{O3} = 0.266 * \text{HO} + 0.066 * \text{RO2_R} + 0.008 * \text{RO2_N} + 0.126 * \text{R2O2} +$
 $0.192 * \text{MA_RCO3} \quad + \quad 0.275 * \text{CO} \quad + \quad 0.592 * \text{HCHO} \quad + \quad 0.1 * \text{PROD2} \quad +$
 $0.39 * \text{METHACRO} +$
 $0.16 * \text{MVK} \quad \{+ 0.204 * \text{HCOOH} + 0.15 * \text{RCO_OH}\} \quad \# 7.86\text{e-}15 @ 1912;$
 [isN3] $\text{ISOP} + \text{NO3} = 0.187 * \text{NO2} + 0.749 * \text{RO2_R} + 0.064 * \text{RO2_N} + 0.187 * \text{R2O2} +$

0.936*ISOPROD # 3.03e-12@448;

[isOP] ISOP + O3P = 0.01*RO2_N + 0.24*R2O2 + 0.25*C_O2 + 0.24*MA_RCO3 +
0.24*HCHO + 0.75*PROD2 # 3.60e-11;

[A1OH] ALK1 + HO = RO2_R + CCHO # 1.002E-11@1093.;

[A2OH] ALK2 + HO = 0.246*HO + 0.121*HO2 + 0.612*RO2_R + 0.021*RO2_N +
0.16*CO +
0.039*HCHO + 0.155*RCHO + 0.417*ACET + 0.248*GLY {+ 0.121*HCOOH}
9.872E-12@671.;

[A3OH] ALK3 + HO = 0.695*RO2_R + 0.069*RO2_N + 0.559*R2O2 + 0.236*TBU_O
+
0.026*HCHO + 0.446*CCHO + 0.122*RCHO + 0.024*ACET + 0.333*MEK
1.019E-11@434.;

[A4OH] ALK4 + HO = 0.836*RO2_R + 0.142*RO2_N + 0.937*R2O2 + 0.011*C_O2 +
0.011*CCO_O2 + 0.002*CO + 0.024*HCHO + 0.455*CCHO + 0.244*RCHO +
0.452*ACET + 0.11*MEK + 0.125*PROD2 # 5.946E-12@91.;

[A5OH] ALK5 + HO = 0.655*RO2_R + 0.345*RO2_N + 0.95*R2O2 + 0.026*HCHO +
0.099*CCHO + 0.204*RCHO + 0.072*ACET + 0.089*MEK + 0.418*PROD2
1.112E-11@52.;

[B1OH] ARO1 + HO = 0.224*HO2 + 0.765*RO2_R + 0.011*RO2_N + 0.057*PROD2
+
0.116*GLY + 0.122*MGLY + 0.013*PHEN + 0.211*CRES + 0.06*BALD +
0.485*DCB1 + 0.111*DCB2 + 0.052*DCB3 # 5.910E-12;

[B2OH] ARO2 + HO = 0.187*HO2 + 0.804*RO2_R + 0.009*RO2_N + 0.097*GLY +
0.287*MGLY + 0.087*BACL + 0.187*CRES + 0.05*BALD + 0.561*DCB1 +
0.099*DCB2 + 0.093*DCB3 # 2.640E-11;

[O1OH] OLE1 + HO = 0.91*RO2_R + 0.09*RO2_N + 0.206*R2O2 + 0.732*HCHO +
0.294*CCHO + 0.497*RCHO + 0.005*ACET + 0.119*PROD2 # 7.095E-12@-
451.;

[O1O3] OLE1 + O3 = 0.155*HO + 0.056*HO2 + 0.022*RO2_R + 0.001*RO2_N +
0.076*C_O2 + 0.345*CO + 0.5*HCHO + 0.154*CCHO + 0.363*RCHO +
0.001*ACET {+ 0.185*HCOOH + 0.05*CCO_OH + 0.335*RCO_OH}
2.617E-15@1640.;

[O1N3] OLE1 + NO3 = 0.826*RO2_R + 0.174*RO2_N + 0.489*R2O2 + 0.009*CCHO
+

$0.038 \cdot \text{RCHO} + 0.024 \cdot \text{ACET} + 0.512 \cdot \text{RNO}_3 \# 4.453\text{E-}14@376.;$
 [O10A] $\text{OLE1} + \text{O3P} = 0.45 \cdot \text{RCHO} + 0.437 \cdot \text{MEK} + 0.113 \cdot \text{PROD2} \# 1.074\text{E-}11@234.;$
 [O2OH] $\text{OLE2} + \text{HO} = 0.919 \cdot \text{RO2_R} + 0.081 \cdot \text{RO2_N} + 0.001 \cdot \text{R2O2} + 0.244 \cdot \text{HCHO}$
 +
 $0.733 \cdot \text{CCHO} + 0.512 \cdot \text{RCHO} + 0.127 \cdot \text{ACET} + 0.072 \cdot \text{MEK} + 0.061 \cdot \text{BALD} +$
 $0.025 \cdot \text{METHACRO} + 0.025 \cdot \text{ISOPROD} \# 1.743\text{E-}11@-384.;$
 [O2O3] $\text{OLE2} + \text{O3} = 0.378 \cdot \text{HO} + 0.003 \cdot \text{HO2} \{+ 0.033 \cdot \text{RO2_R} + 0.002 \cdot \text{RO2_N}\} +$
 $0.137 \cdot \text{R2O2} + 0.197 \cdot \text{C_O2} + 0.137 \cdot \text{CCO_O2} \{+ 0.006 \cdot \text{RCO_O2} + 0.265 \cdot \text{CO}\}$
 +
 $0.269 \cdot \text{HCHO} + 0.456 \cdot \text{CCHO} + 0.305 \cdot \text{RCHO} + 0.045 \cdot \text{ACET} + 0.026 \cdot \text{MEK} +$
 $\{0.006 \cdot \text{PROD2} +\} 0.042 \cdot \text{BALD} + 0.026 \cdot \text{METHACRO} \{+ 0.073 \cdot \text{HCOOH} +$
 $0.129 \cdot \text{CCO_OH} + 0.303 \cdot \text{RCO_OH}\} \# 5.022\text{E-}16@461.;$
 [O2N3] $\text{OLE2} + \text{NO3} = 0.392 \cdot \text{NO2} + 0.443 \cdot \text{RO2_R} + 0.135 \cdot \text{RO2_N} + 0.712 \cdot \text{R2O2} +$
 $0.03 \cdot \text{C_O2} + 0.079 \cdot \text{HCHO} + 0.508 \cdot \text{CCHO} + 0.151 \cdot \text{RCHO} + 0.102 \cdot \text{ACET} +$
 $\{0.001 \cdot \text{MEK} +\} 0.015 \cdot \text{BALD} + 0.048 \cdot \text{MVK} + 0.321 \cdot \text{RNO}_3 \# 7.265\text{E-}13;$
 [O2OA] $\text{OLE2} + \text{O3P} = 0.013 \cdot \text{HO2} + 0.012 \cdot \text{RO2_R} + 0.001 \cdot \text{RO2_N} + 0.012 \cdot \text{CO} +$
 $0.069 \cdot \text{RCHO} + 0.659 \cdot \text{MEK} + 0.259 \cdot \text{PROD2} + 0.012 \cdot \text{METHACRO} \# 2.085\text{E-}11;$
 [t1OH] $\text{TERP} + \text{HO} = 0.75 \cdot \text{RO2_R} + 0.25 \cdot \text{RO2_N} + 0.5 \cdot \text{R2O2} + 0.276 \cdot \text{HCHO} +$
 $0.474 \cdot \text{RCHO} + 0.276 \cdot \text{PROD2} \# 1.83\text{e-}11@-449;$
 [t1O3] $\text{TERP} + \text{O3} = 0.567 \cdot \text{HO} + 0.033 \cdot \text{HO2} + 0.031 \cdot \text{RO2_R} + 0.18 \cdot \text{RO2_N} +$
 $0.729 \cdot \text{R2O2} + 0.123 \cdot \text{CCO_O2} + 0.201 \cdot \text{RCO_O2} \{+ 0.157 \cdot \text{CO}\} + 0.235 \cdot \text{HCHO}$
 +
 $0.205 \cdot \text{RCHO} + 0.13 \cdot \text{ACET} + 0.276 \cdot \text{PROD2} \{+ 0.001 \cdot \text{GLY}\} + 0.031 \cdot \text{BACL} +$
 $\{0.103 \cdot \text{HCOOH} + 0.189 \cdot \text{RCO_OH}\} \# 1.08\text{e-}15@821;$
 [t1N3] $\text{TERP} + \text{NO3} = 0.474 \cdot \text{NO2} + 0.276 \cdot \text{RO2_R} + 0.25 \cdot \text{RO2_N} + 0.75 \cdot \text{R2O2} +$
 $0.474 \cdot \text{RCHO} + 0.276 \cdot \text{RNO}_3 \# 3.66\text{e-}12@-175;$
 [t1OP] $\text{TERP} + \text{O3P} = 0.147 \cdot \text{RCHO} + 0.853 \cdot \text{PROD2} \# 3.27\text{e-}11;$
 |

