

# AGM5823 – Tópicos em Química atmosférica

## **Ozônio troposférico smog fotoquímico (processos com interferência humana)**

Profa. Adalgiza Fornaro

São Paulo, setembro – outubro 2022

# Como ozônio é produzido na troposfera?

Na troposfera superior → entrada de O<sub>3</sub> estratosférico

Lembrar: O<sub>3</sub> é uma molécula com 3 átomos de oxigênio.



Composição do ar seco: 21% oxigênio molecular, O<sub>2</sub>,

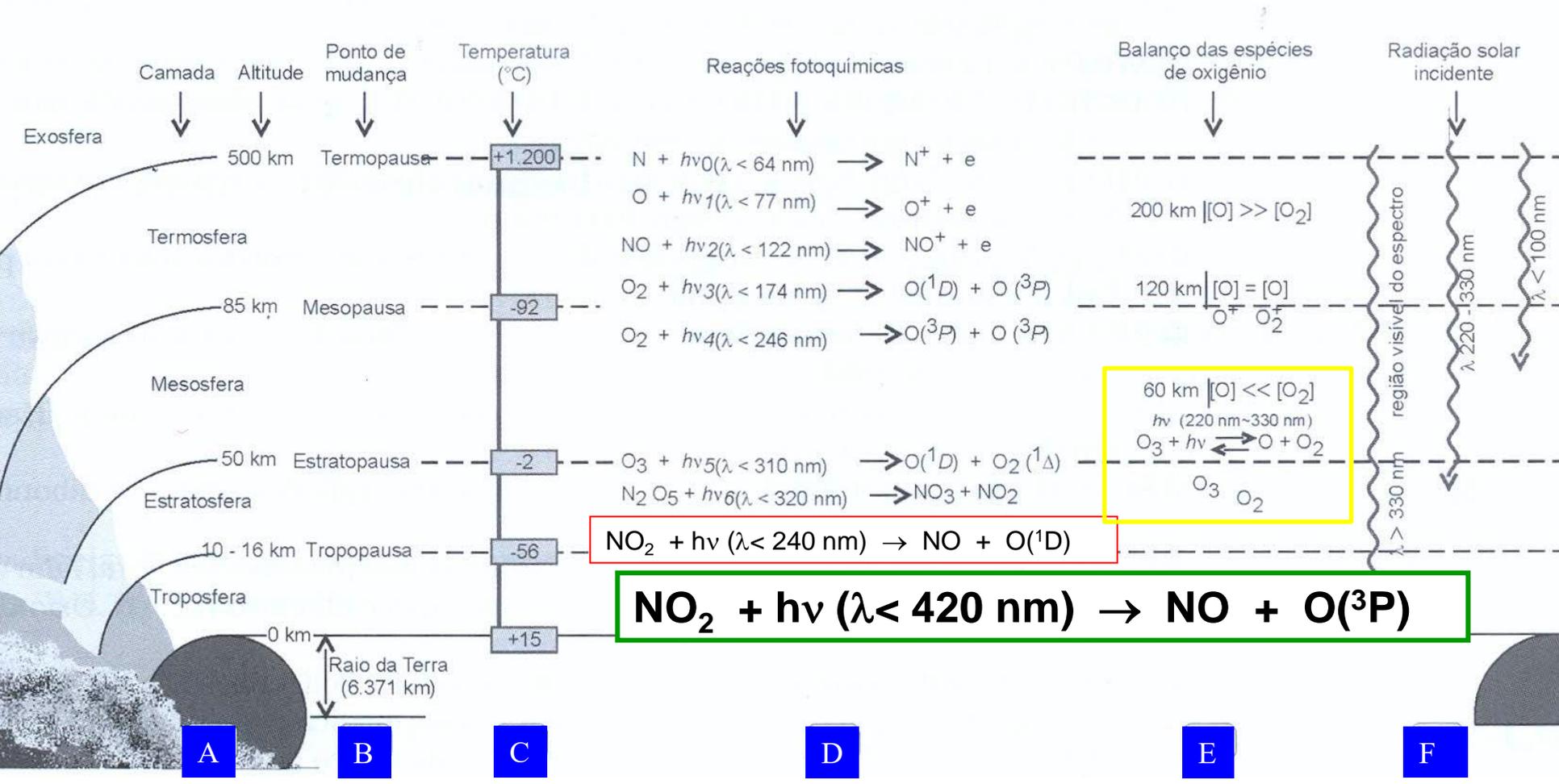
Então:

na troposfera de onde vem oxigênio atômico?

**Resposta: fotólise de NO<sub>2</sub>**



# Estruturas da atmosfera



A) Camadas atmosféricas e respectivas altitudes;

B) região de mudança da camada;

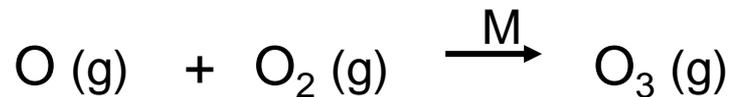
C) temperatura na região de mudança da camada;

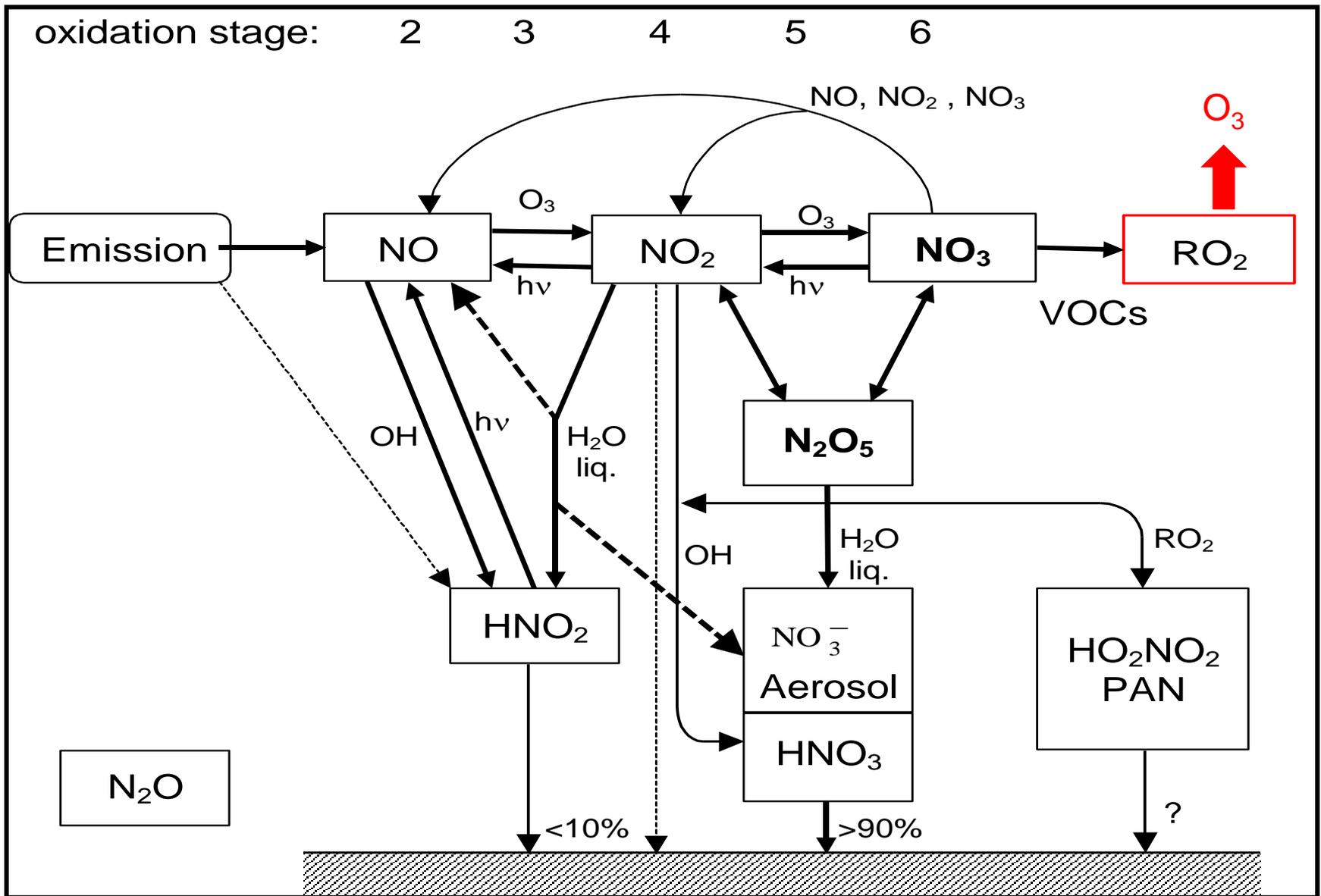
D) reações fotoquímicas;

E) balanço das espécies de oxigênio;

F) radiação solar que chega à superfície da Terra.

# Formação de ozônio troposférico: NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>)





Esquema simplificado dos ciclos do NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) e NO<sub>y</sub>



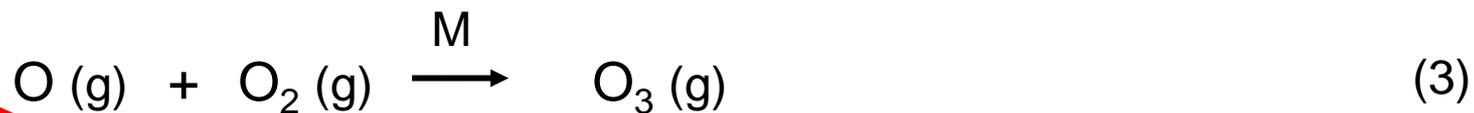
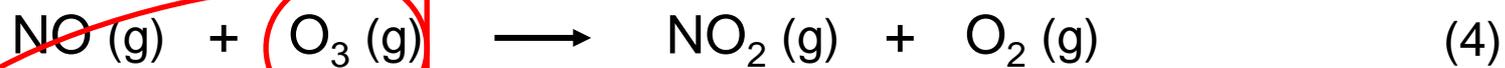
$\text{NO}_y$ : todas as espécies listadas acima podem ser consideradas como “nitrogênio reativo total”, “nitrogênio excedente total = *total odd nitrogen*” ou simplesmente  $\text{NO}_y$ .

Porém,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$  não são considerados componentes do  $\text{NO}_y$ .

O conceito de nitrogênio reativo total é útil nas estimativas de reservatórios e fluxos, assim como na avaliação da partição entre as diferentes espécies.

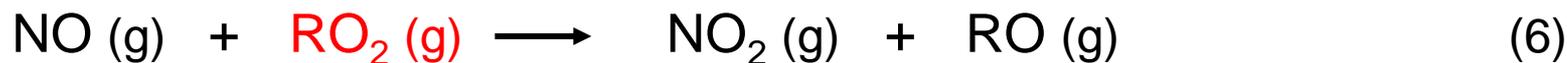
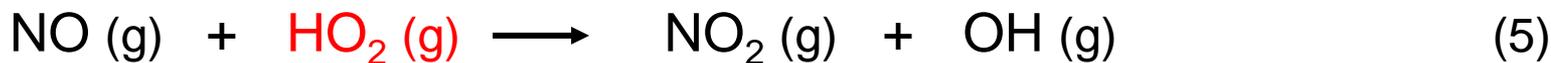
É soma das concentrações (ou razões de mistura) dos compostos de nitrogênio "reativos" na atmosfera  $\rightarrow [\text{NO}_y] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2] + [\text{NO}_3] + 2[\text{N}_2\text{O}_5] + \{[\text{NO}_3^-] + [\text{HNO}_3]\} + \{[\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2]\} + [\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2] + [\text{HO}_2\text{NO}_2] + [\text{outros nitratos orgânicos}]$ .

- As fontes de  $\text{NO}_x$  são, principalmente, antropogênicas (p. ex., motores a diesel).
- A maior parte do  $\text{NO}_x$  é emitida como  $\text{NO}$ .
- Relâmpago é uma fonte natural importante.



Estado foto estacionário

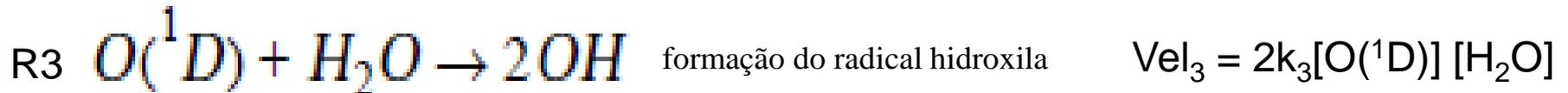
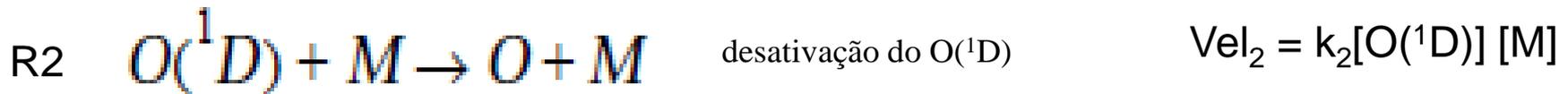
Essa reação pode acontecer com outros oxidantes do tipo radicais peroxila  $\text{RO}_2$ , portanto sem consumo de  $\text{O}_3$ .



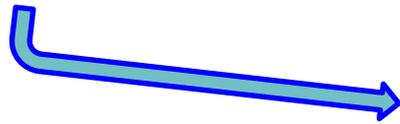
$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] - k_4 [\text{NO}] [\text{O}_3] + k_5 [\text{NO}] [\text{HO}_2] + k_6 [\text{NO}] [\text{RO}_2] + \dots$$

# Produção de radical hidroxila, OH•

Uma expressão simples para produção de radical OH ( $P_{OH}$ ) a partir das reações (R1)-(R3) pode ser obtida assumindo a condição de estado estacionário para  $O(^1D)$ . Estudos de laboratório mostram que (R2) é muito mais rápido do que (R3) nas proporções de mistura de H<sub>2</sub>O encontradas na atmosfera



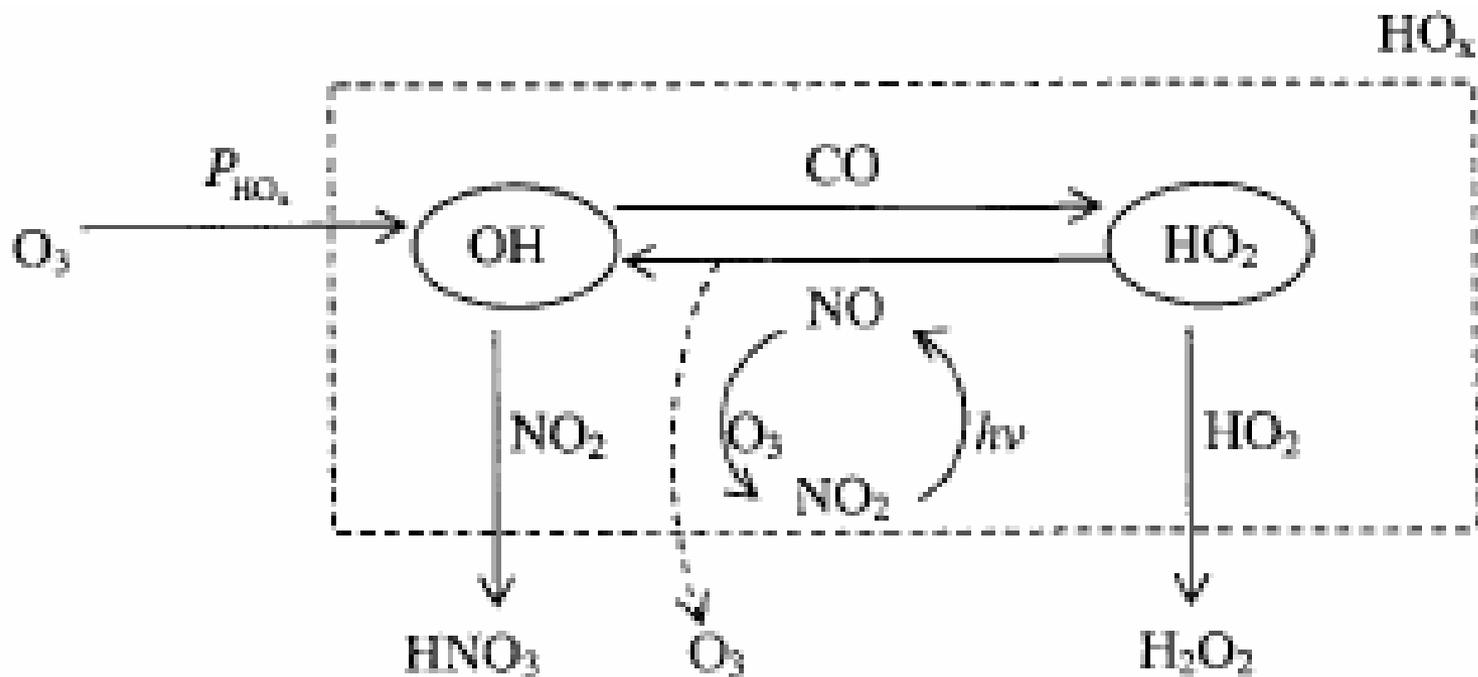
$$P_{OH} = 2k_3[O(^1D)][H_2O] = \frac{2k_1k_3}{k_2[M] + k_3[H_2O]} [O_3][H_2O]$$



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

Estado estacionário = a velocidade de produção é igual a velocidade de consumo, ou seja a variação da quantidade do composto ao longo do tempo é zero.

$$\left. \begin{array}{l} A \rightarrow d[O(^1D)]/dt = 0 = vel_1 - vel_2 - vel_3 \\ B \rightarrow d[OH]/dt = 0 = 2vel_3 \end{array} \right\} \text{O processo global é a soma da produção de } O(^1D) \text{ e } OH \rightarrow A + B$$



Reações envolvendo a família dos radicais HO<sub>x</sub> (OH, HO<sub>2</sub>) na oxidação do CO.

# Importância da quantidade de NOx

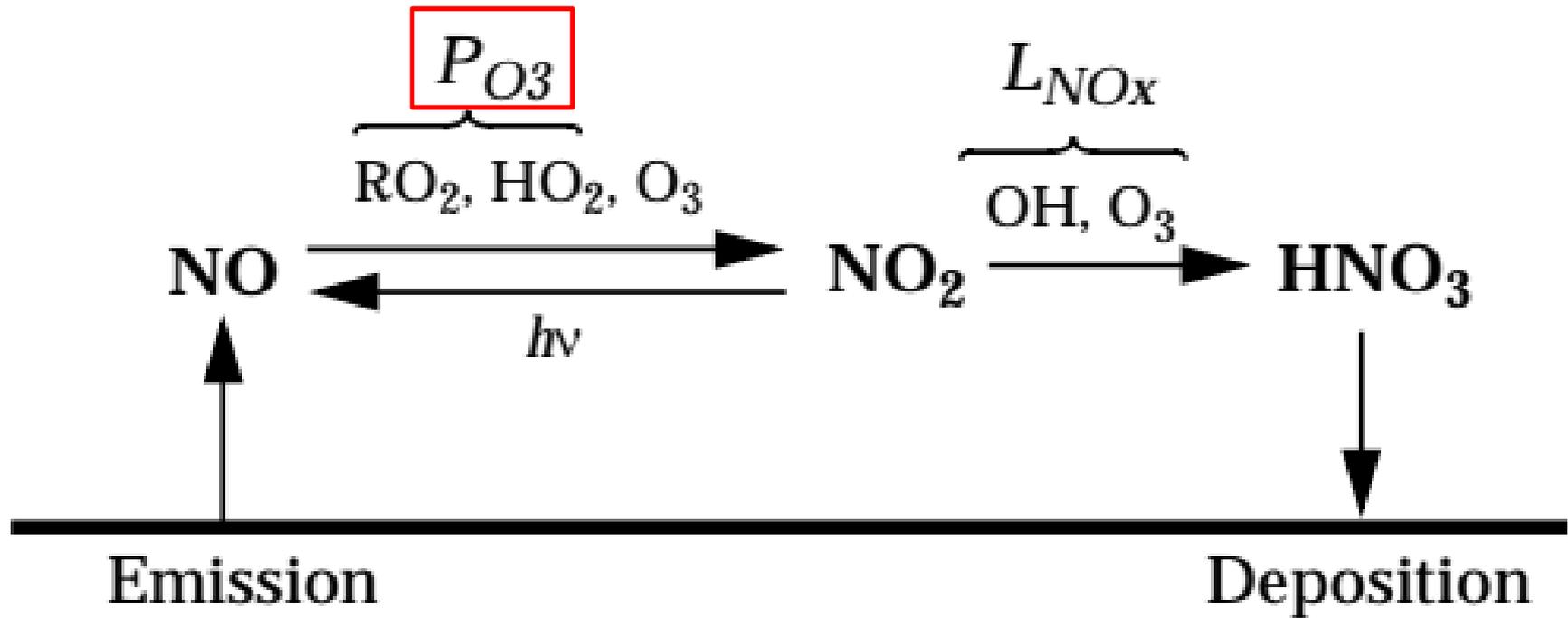


Figure 12-6 Ozone production efficiency  $\varepsilon = P_{O_3}/L_{NOx}$

Jacob, 1999 (capítulo 11)

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

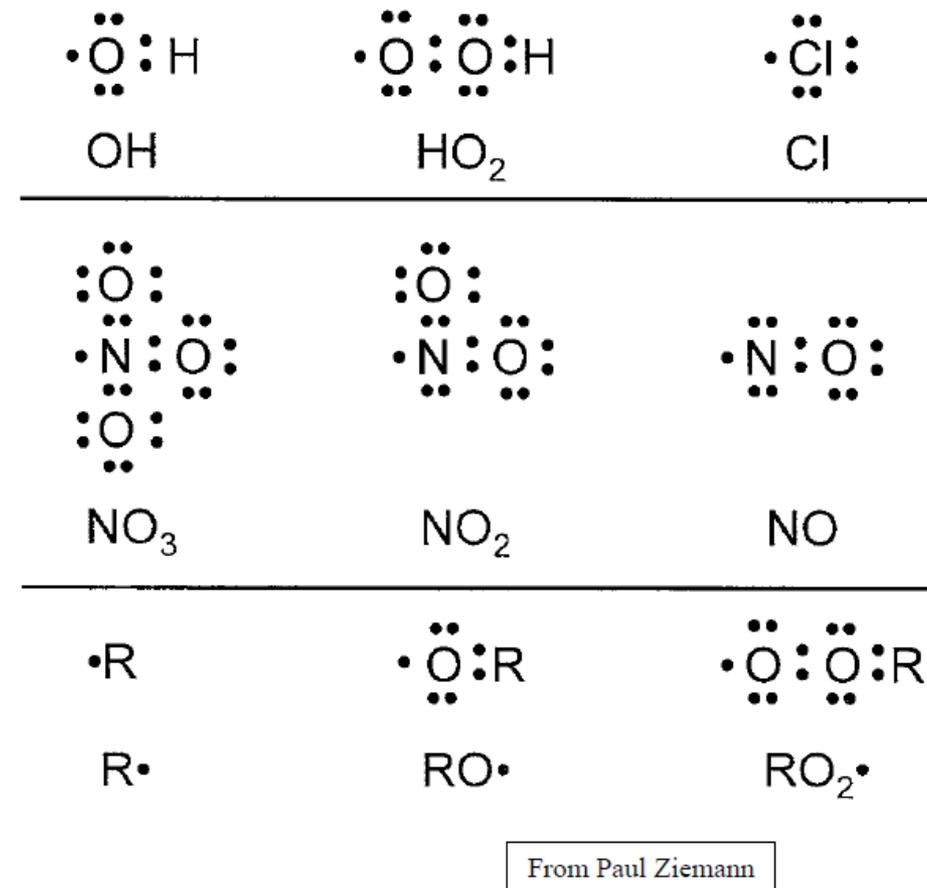
Metano ( $\text{CH}_4$ )	10 anos
Metilclorofórmio ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ )	5 anos
Hidrogênio ( $\text{H}_2$ )	2 anos
Monóxido de carbono ( $\text{CO}$ )	2 meses
Propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )	2 semanas
Dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ )	2 dias
Dimetil sulfeto ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ )	0,5 dia
Isopreno ( $\text{C}_5\text{H}_8$ )	1 hora

# Radical =

espécie com um elétron  
desemparelhado

– Alta energia, alta tendência  
para emparelhar o elétron  
para reduzir a energia livre

– Reações frequentemente  
rápidas



# Oxidantes

OH·

– Velocidades de reação rápidas, concentrações muito baixas

– H-abstração:



• Ataca a maioria dos orgânicos

- Principalmente durante o dia

O<sub>3</sub>

– Velocidades mais lentas, mas altas concentrações

– Ávido por elétrons

– Ataca ligações duplas C=C

- Dia e noite

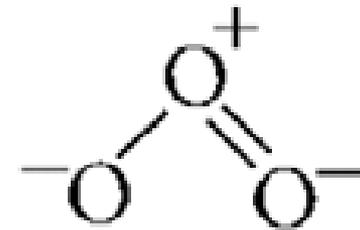
NO<sub>3</sub>·

– Fotólise rápida durante o dia, importante à noite

- "Conde Drácula"

HO<sub>2</sub>· e Cl

O<sub>3</sub>



## Fontes de oxidantes na troposfera I

### Hydroxyl Radical (OH)

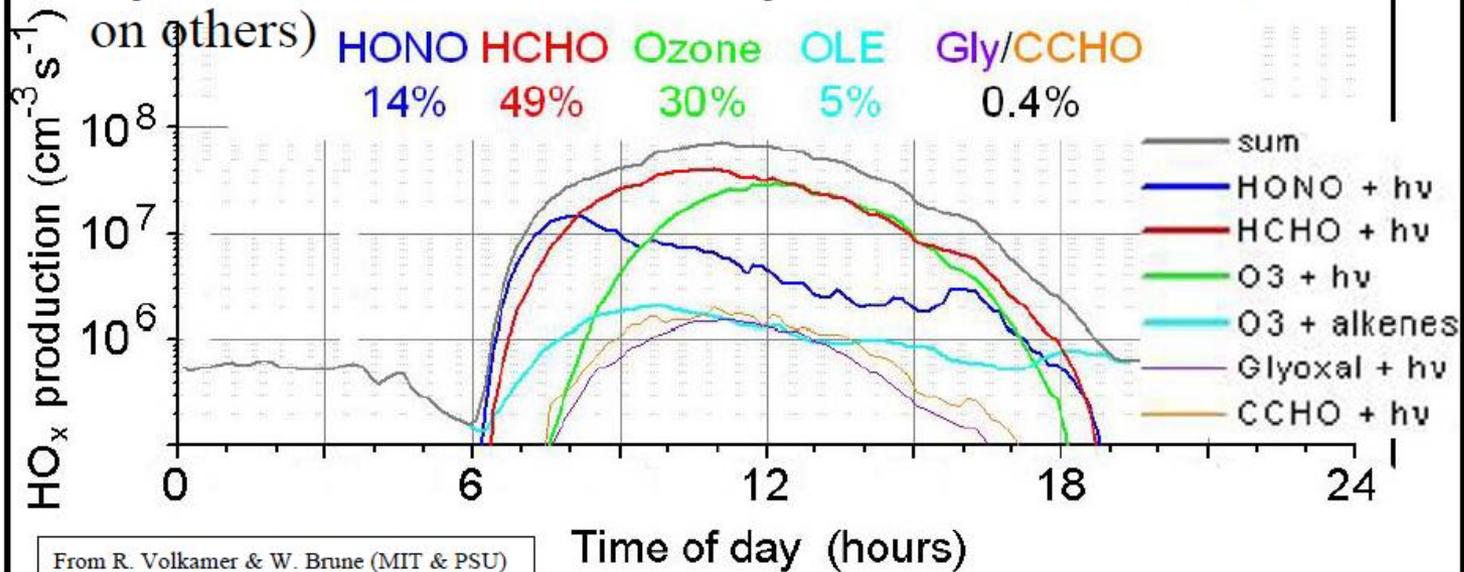
- Photodissociation of O<sub>3</sub>  
$$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$$
$$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}\cdot$$
- Photodissociation of HONO and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
$$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{NO}$$
$$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{OH}\cdot$$
- Alkene oxidation  
$$\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{prod.}$$
- From HO<sub>2</sub>·
  - $\text{NO} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}\cdot$

### Hydroperoxyl Radical (HO<sub>2</sub>)

- Photodissociation of CH<sub>2</sub>O  
$$\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}\cdot + \text{HCO}\cdot$$
$$\text{H}\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M}$$
$$\text{HCO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{CO}$$
- From alkoxy radical reactions  
$$\text{RCH}_2\text{O}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RCHO} + \text{HO}_2$$
  - Byproduct of oxidation of organics

# A Sources of $\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$ in Mexico City

- $\text{HO}_x$  drive smog and secondary aerosol chemistry
- HONO photolyzes at long  $\lambda$ , very important in early morning
- HCHO (formaldehyde) is dominant source
- $\text{O}_3$  source needs to wait for  $\text{O}_3$  to be produced! (depends on others)

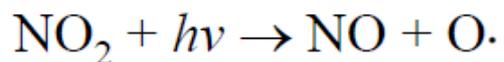


From R. Volkamer & W. Brune (MIT & PSU)

## Fontes de oxidantes na troposfera II

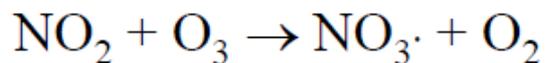
### Ozone (O<sub>3</sub>)

- Photodissociation of NO<sub>2</sub>



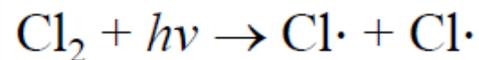
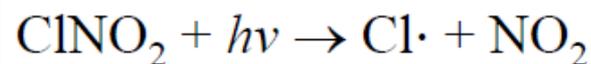
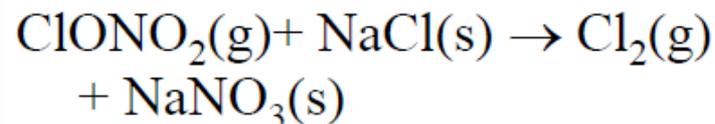
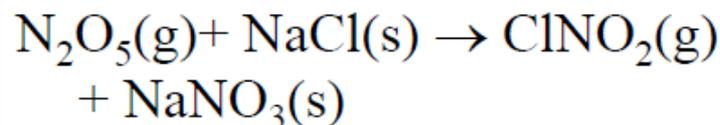
### Nitrate Radical (NO<sub>3</sub>·)

- Oxidation of NO<sub>2</sub>



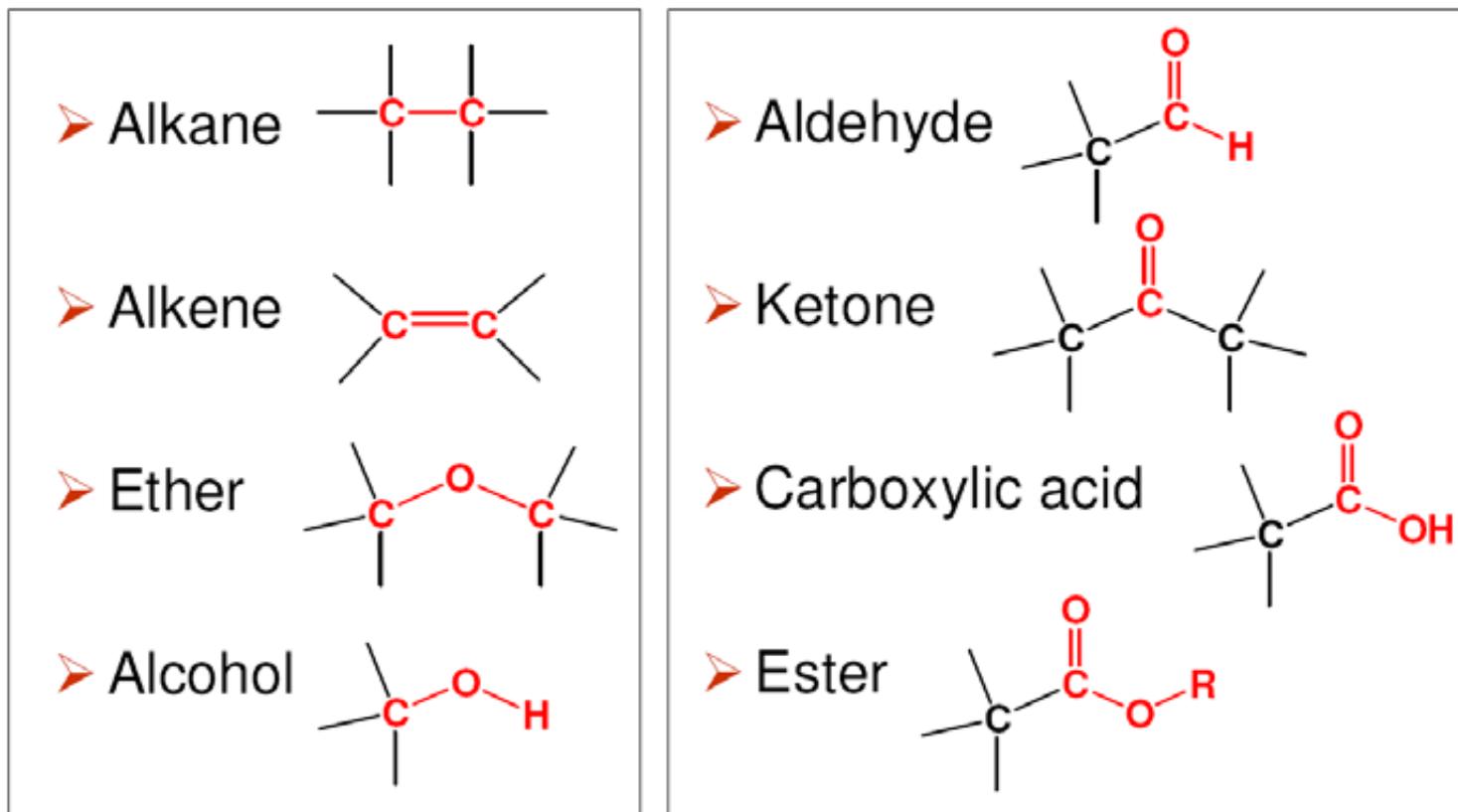
### Chlorine (Cl)

- Sea-salt chemistry



## Grupos funcionais orgânicos

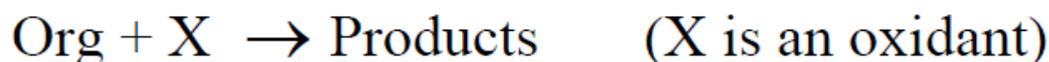
Grupo funcional: átomo ou grupo de átomos com estrutura e reatividade específicas



B

# Lifetimes of Organics

- As always: enormous number of possibilities, *but what is important?*



$$d[\text{Org}]/dt = -k[\text{X}][\text{Org}] ; \text{lifetime: } \tau = 1/k[\text{X}]$$

TABLE 6.1 Estimated Lifetimes of Representative Organics in the Troposphere<sup>a</sup>

Organic	OH ( $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ )	O <sub>3</sub> (100 ppb)	NO <sub>3</sub> (50 ppt)	HO <sub>2</sub> ( $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ , 8 ppt)	Cl ( $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ )
<i>n</i> -Butane	5 days	≥ 1300 yr	205 days		5 days
<i>trans</i> -2-Butene	4.3 h	36 min	35 min		~4 days
Acetylene	14 days	≥ 400 days	≥ 188 days		~22 days <sup>c</sup>
Toluene	2 days	≥ 400 days	138 days <sup>d</sup>		20 days
HCHO	1.2 days	≥ 463 days	16 days	18/h <sup>b</sup>	16 days

<sup>a</sup>  $\tau = 1/k_p[\text{oxidant}]$  = time for the organic to fall to  $1/e$  of its initial value; except as shown here, rate constants are found in text.

<sup>b</sup> Note: This is only for the forward reaction. Since the adduct decomposes back to reactants under most atmospheric conditions. The effective atmospheric lifetime is much longer.

<sup>c</sup> Based on  $k(\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_2) = 5.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  from  $k_0 = 5.7 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_x = 2.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $F_c = 0.6$  (Atkinson *et al.*, 1997a).

<sup>d</sup> Using  $k = 6.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson, 1994).

From F-P&P

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

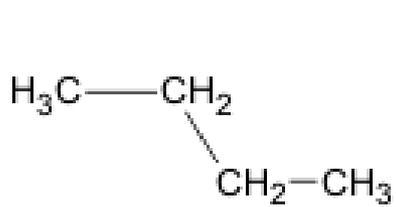
Lifetime in free-tropospheric air at sea level

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

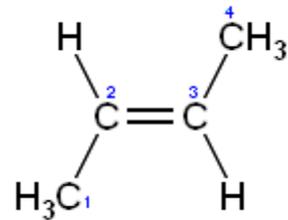
# Estimativas de tempo de vida de alguns COVs representativos na troposfera.

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

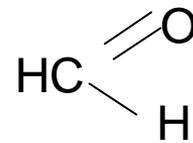
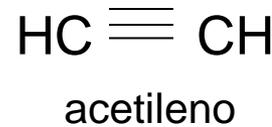
Pg. 181, Finlayson – Pitts & Pitts, 2000



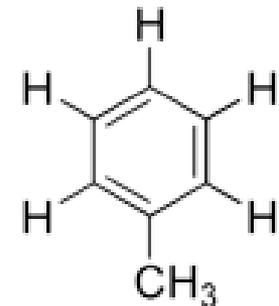
*n*-butano



*trans* 2-buteno



formaldeído



tolueno

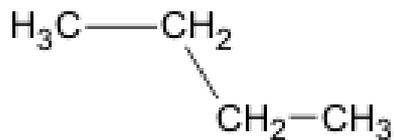
Principal oxidante de COVs

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

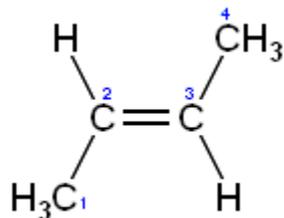
Organic	OH ( $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ )	O <sub>3</sub> (100 ppb)	NO <sub>3</sub> (50 ppt)	Cl ( $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ )
<i>n</i> -Butane	5 days	≥ 1300 yr	205 days	5 days
<i>trans</i> -2-Butene	4.3 h	<b>36 min</b>	35 min	~4 days
Acetylene	14 days	≥ 400 days	≥ 188 days	~22 days <sup>c</sup>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

Importante na MBL (marine boundary layer)

Pg. 181, Finlayson – Pitts & Pitts, 2000

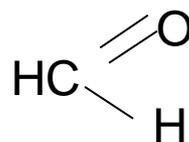


*n*-butano

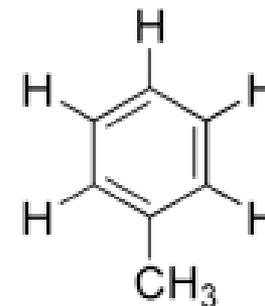


*trans* 2-buteno

Importante: reações de ozônio com alcenos!!!



formaldeído

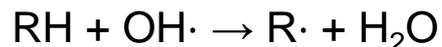


tolueno

## Constantes de velocidade ( $k$ ) para reações de alcanos com radical $\text{OH}\cdot$

Alcanos +  $\text{OH}\cdot$

- $\text{OH}\cdot$  tem forte tendência a abstrair H



– Vamos nos concentrar em  $\text{R}\cdot$  em breve

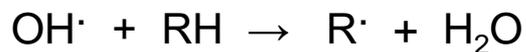
- constante de velocidade aumenta com tamanho e complexidade

– Taxa máxima?

- $\text{CH}_4$  é muito mais lento que outros

– Foco em Hidrocarbonetos menos o Metano (NMHC) para poluição atmosférica urbana

– Assim, o  $\text{CH}_4$  sobrevive e se torna um gás de efeito estufa



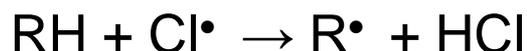
cadeia carbônica  $\uparrow$                       valor de  $k \uparrow$

ramificação da cadeia  $\uparrow$                       valor de  $k \uparrow$

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

## Constantes de velocidade ( $k$ ) para reações de alcanos com radical $\text{Cl}\cdot$

$\text{Cl}\cdot$  também gosta de abstrair H



- Também forma um radical alquil
- Reações comparadas com a taxa de colisão?
- Importância vs. química OH?

<b>Alkane</b>	<b><math>k^{298\text{K}}</math> (<math>10^{-11} \text{ cm}^3</math> <math>\text{molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}</math>)</b>
Methane	0.010
Ethane	5.9
Propane	13.7
<i>n</i> -Butane	21.8
Isobutane	14.3
<i>n</i> -Pentane	28
<i>n</i> -Hexane	34
<i>n</i> -Heptane	39
<i>n</i> -Octane	46
<i>n</i> -Nonane	48
<i>n</i> -Decane	55

<sup>a</sup> From Atkinson (1997a); temperature dependence given by  
 $k = Ae^{-E_a/RT}$ .

# Destinos de radicais alquil (R·)

- Nomenclatura do radical:

- Alquil: R·

- Peróxido de alquil (ou alquilperoxi): R-O-O· ou RO<sub>2</sub>·

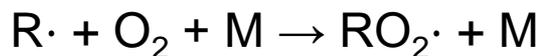
- Alcóxi: R-O· ou RO·

- R· resultado da oxidação de alcanos

- Gerado com todos os oxidantes

- O destino é semelhante para radicais de abstração H de outros orgânicos

- Apenas o destino é a reação com O<sub>2</sub>



- $k \sim 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

- Vida útil de R· ao nível do solo?

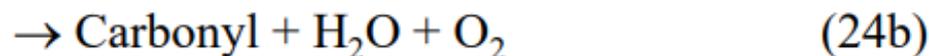
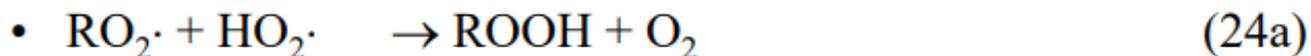
# Radicais Alquilperoxi (RO<sub>2</sub>·) - I

- Reage principalmente com NO, HO<sub>2</sub>·, RO<sub>2</sub>· e NO<sub>3</sub>
- RO<sub>2</sub>· + NO →
  - Rápido:  $k \sim 8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
  - Não varia muito com R
  - Produtos
    - Principalmente → RO· + NO<sub>2</sub>
    - Mais uma vez: produção de O<sub>3</sub> na troposfera
    - Também → RONO<sub>2</sub> (nitrato de alquila)
    - Os rendimentos aumentam com o tamanho do RO<sub>2</sub>·.
- CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>· + NO<sub>3</sub>· → CH<sub>3</sub>O· + NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>
  - Rápido  $k \sim 2 \times 10^{-12}$ , importante à noite

TABLE 6.5 Yields of RONO<sub>2</sub> in RO<sub>2</sub> + NO Reactions at Room Temperature and 1 atm<sup>a</sup>

R	Branching ratio = $k_{23b} / (k_{23a} + k_{23b})$
Ethane	
Ethyl	≤0.014
Propane	
1-Propyl	0.020
2-Propyl	0.05
<i>n</i> -Butane	
1-Butyl	≤0.04
2-Butyl	0.083
Isobutane	
2-Methyl-1-propyl	0.075
<i>tert</i> -Butyl	0.18
<i>n</i> -Pentane	
1-Pentyl	0.06
2-Pentyl	0.13
3-Pentyl	0.12
Isopentane	
2-Methyl-1-butyl	0.040
2-Methyl-2-butyl	0.044–0.056
2-Methyl-3-butyl	0.074–0.15
3-Methyl-1-butyl	0.043
<i>n</i> -Pentane	
<i>n</i> -Pentyl	0.51
<i>n</i> -Hexane	
1-Hexyl	0.12
2-Hexyl	0.22 <sup>b</sup>
3-Hexyl	0.22 <sup>b</sup>

## Radicais Alquilperoxi (RO<sub>2</sub>·) - II



– ROOH is hydroperoxide R-O-O-H

– Mostly by (24a) for small R, other channels contribute for larger R

–  $k \sim 6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  @ room T

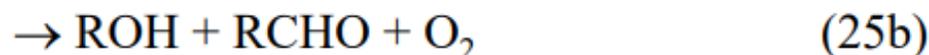
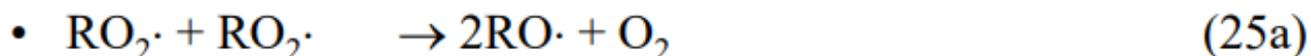


TABLE 6.6 Recommended Rate Constants and Branching Ratios at Room Temperature for the Self-Reactions of Some RO<sub>2</sub> Radicals<sup>a</sup>

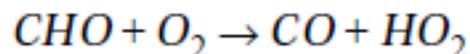
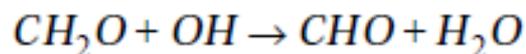
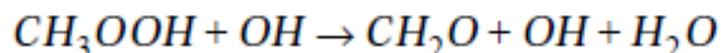
RO <sub>2</sub>	$k_{25}^{298\text{K}}$ (cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Branching ratios		
		(25a) (2RO + O <sub>2</sub> )	(25b) (ROH + RCHO + O <sub>2</sub> )	(25c) (ROOR + O <sub>2</sub> )
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$3.7 \times 10^{-13}$	$0.33 \pm 0.05^b$ $0.30 \pm 0.08^c$ $0.41 \pm 0.04^d$	$\sim 0.67^f$ $\sim 0.70^f$	Minor  < 0.006 <sup>d</sup>
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2.3 \times 10^{-12}$	0.50 <sup>e</sup>	0.50	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	$6.4 \times 10^{-14}$	$0.63 \pm 0.06^{b,c}$	0.32 <sup>g</sup>	0.05 <sup>c</sup>
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	$3 \times 10^{-13}$			
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-15}$	0.56	0.44	0
HOCH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )O <sub>2</sub>	$6.7 \times 10^{-13e}$	$\sim 0.2^e$		
<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-17}$			
HOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$4 \times 10^{-15e}$	1.0 <sup>e</sup>		

Na troposfera e superfície

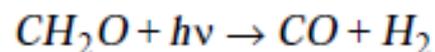
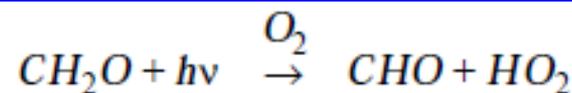
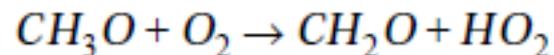
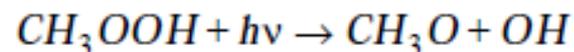
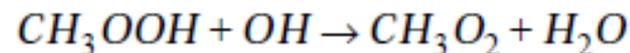
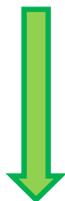
As reações de oxidação dependem da disponibilidade de radical OH, que por sua vez depende da presença de ozônio e radiação solar.

E a produção de ozônio depende da presença e quantidade de NO<sub>x</sub>, além de radiação solar.

# Mecanismo de oxidação do $\text{CH}_4$ (metano)

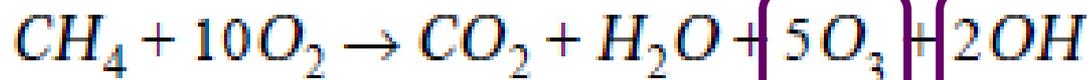


Em condições de  
“pouco”  $\text{NO}_x$

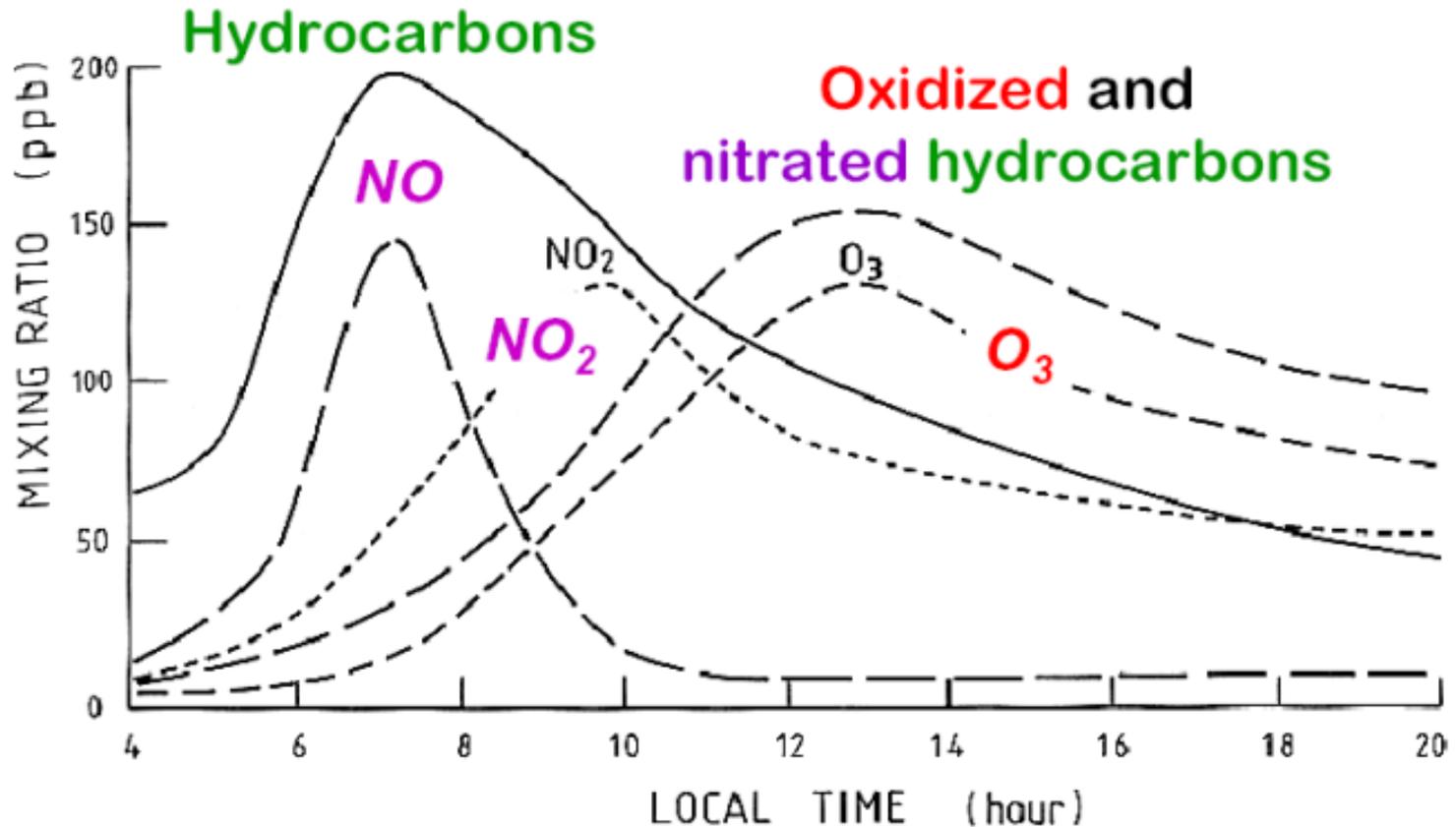


formaldeído

Em condições de  
“muito”  $\text{NO}_x$



Para um dia típico de smog de ozônio, a variação diurna de poluentes seguem um certo padrão:



- picos de NO e hidrocarbonetos pela manhã
- formação de  $\text{NO}_2$  às custas de NO
- formação de aldeídos às custas de hidrocarbonetos
- formação de ozônio
- redução das concentrações à noite

# Reações de hidrocarbonetos na atmosfera

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

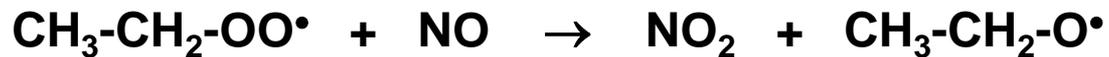
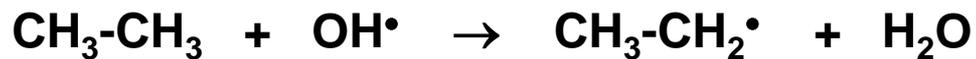
Material orgânico na atmosfera é decomposto principalmente via radical hidroxila, que em atmosfera não poluída é formado através da reação de decomposição do ozônio pela radiação UV, formando oxigênio atômico e oxigênio singlete, que é extremamente reativo:



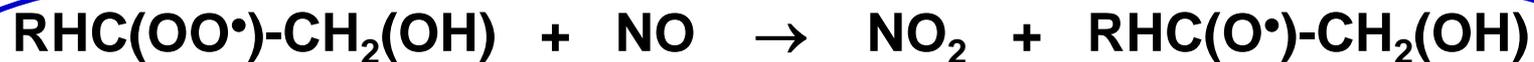
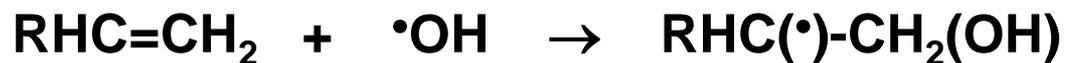
A alta reatividade do radical hidroxila justifica sua baixa concentração na atmosfera.

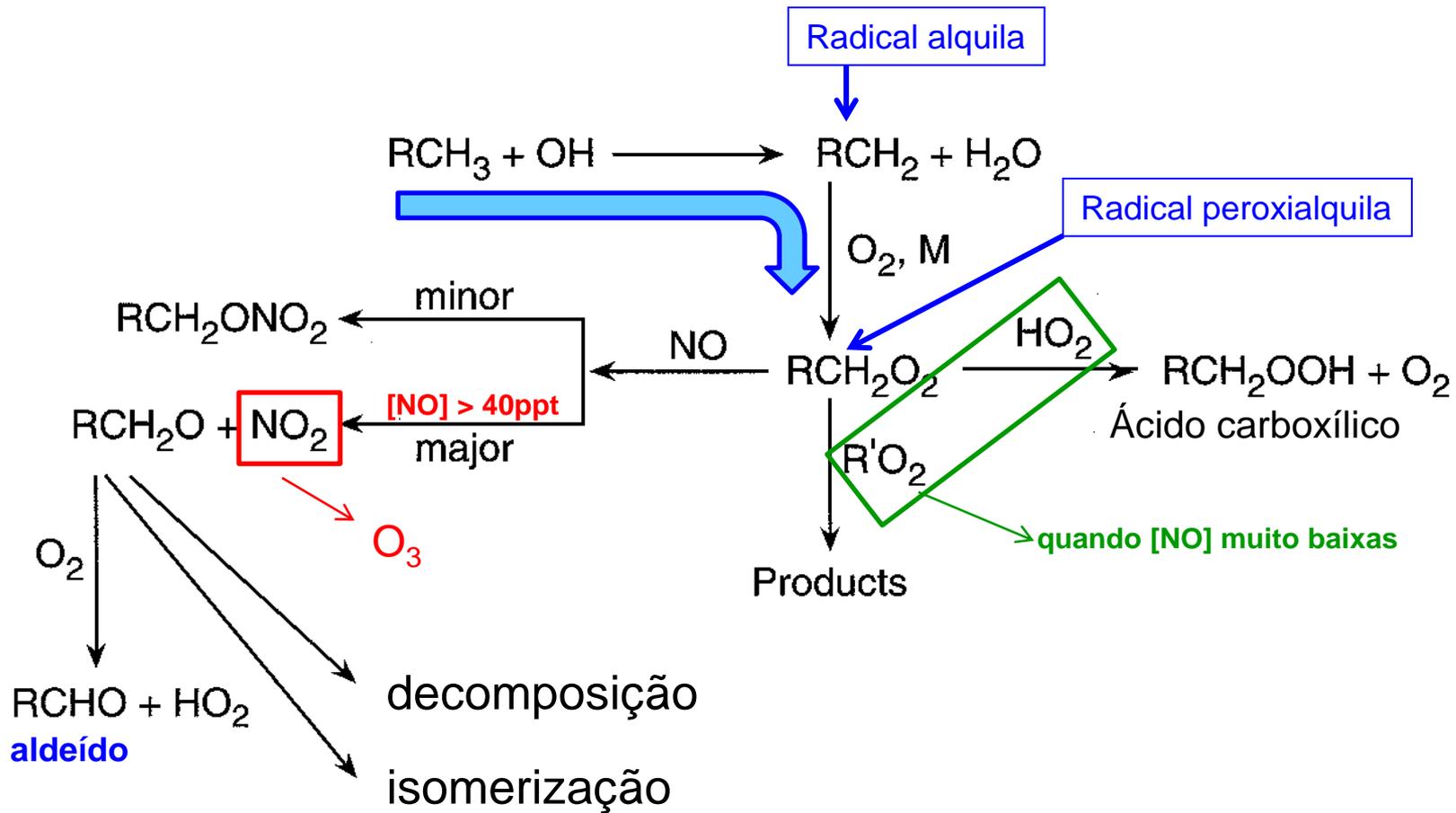
Áreas urbanas com muita vegetação apresentam altos níveis de aldeídos atmosféricos.

Hidrocarbonetos alifáticos reagem com radical hidroxila com perda de hidrogênio:



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





Resumo da oxidação dos alcanos pelo radical OH no ar.

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



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

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

## Reações do radical OH

⇒ fato: responsável por processos que “consomem” a maioria dos hidrocarbonetos, produzindo mais radicais livres ( $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$ ) que oxidam NO para  $\text{NO}_2$ , causando mais formação de  $\text{O}_3$ .

TABLE 16.8 Typical Calculated Incremental Reactivities and Maximum Ozone as a Function of the VOC/NO<sub>2</sub> Ratio<sup>a</sup>

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

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

<sup>b</sup> Peak ozone predicted from photolysis of initial base case mixture with the specified VOC/NO<sub>2</sub> ratio.

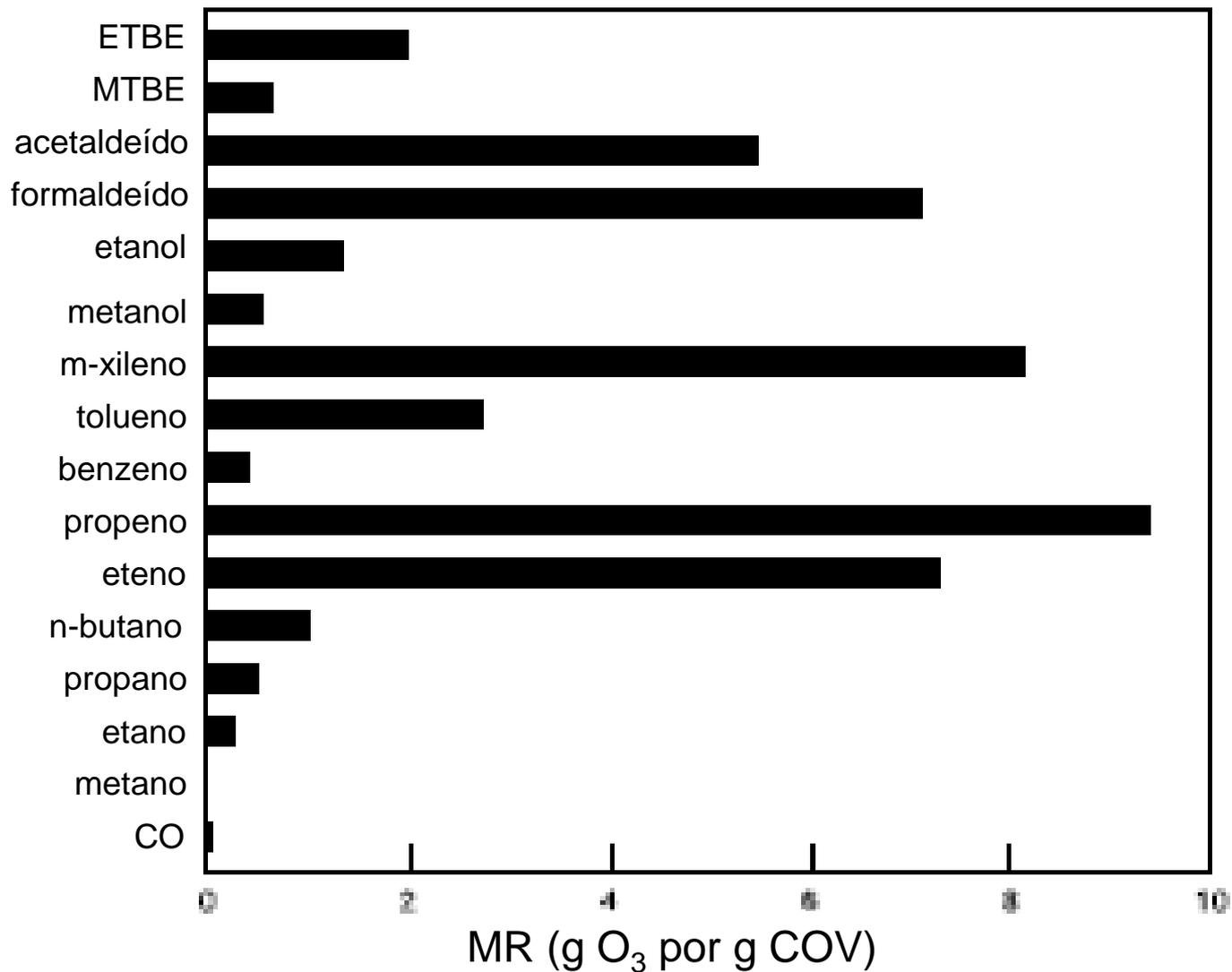
<sup>c</sup> Rate constants for reaction with OH at 298 K in units of cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> taken from Atkinson (1989, 1994) and Atkinson *et al.* (1997a, 1997b).

TABLE 16.9 Maximum Incremental Reactivities (MIR)  
for Some VOCs

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

<sup>a</sup> From Carter (1994).

# Incremento máximo de reatividade (MR) de alguns COVs (massa de O<sub>3</sub> produzido por massa de COV)

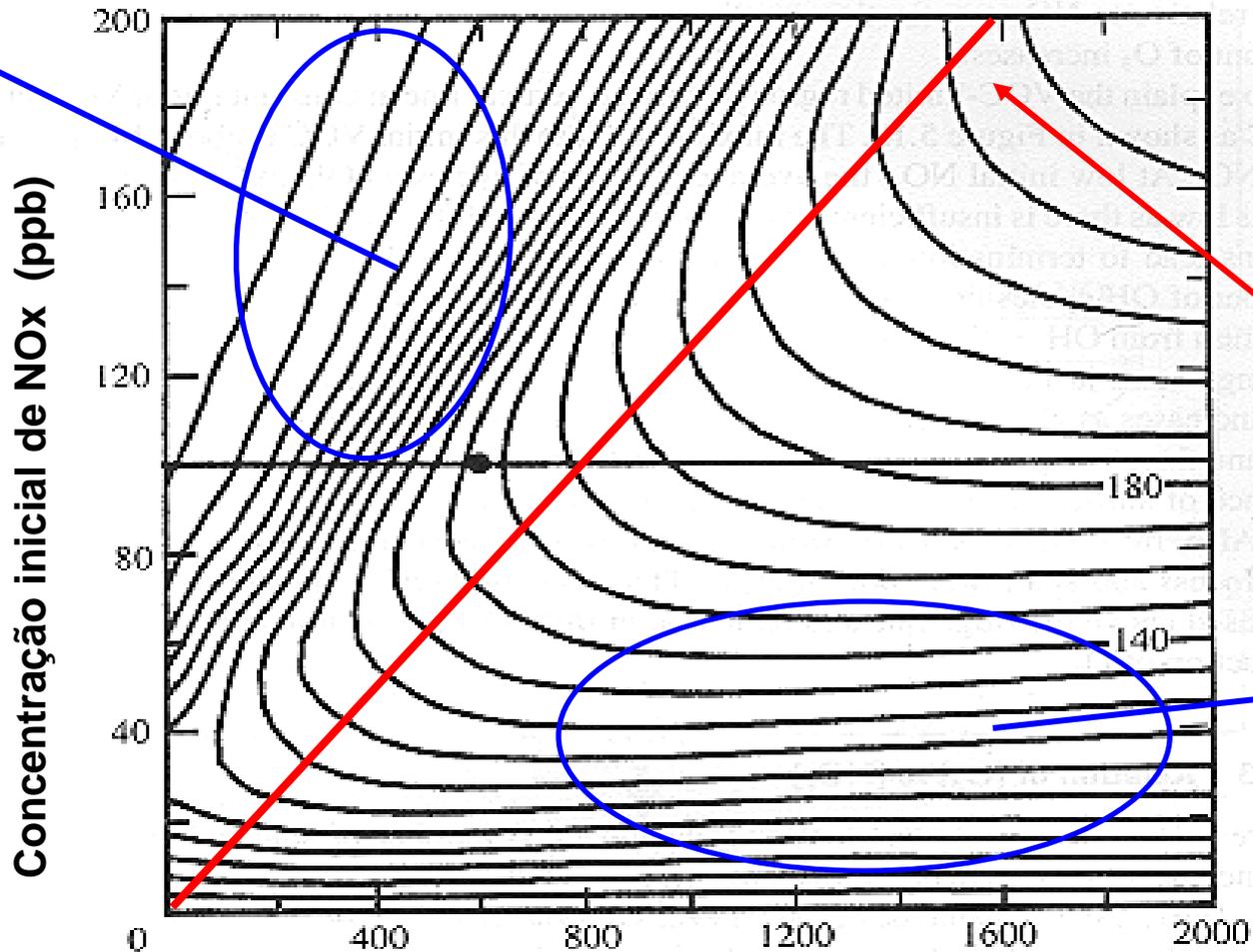


(pg. 912, cap. 16, Finlayson-Pitts & Pitts, 1999)

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

NO<sub>x</sub> = (NO + NO<sub>2</sub>) e COVs = compostos orgânicos voláteis (pg. 237, Seinfeld & Pandis, 2006)

Região  
NO<sub>x</sub>  
saturada



razão  
COV:NO<sub>x</sub> ~ 8:1

Região  
sensível  
ao NO<sub>x</sub>

Concentração inicial de COVs (ppbC)

**TABLE 6.3 Generalized VOC/NO<sub>x</sub> Mechanism**

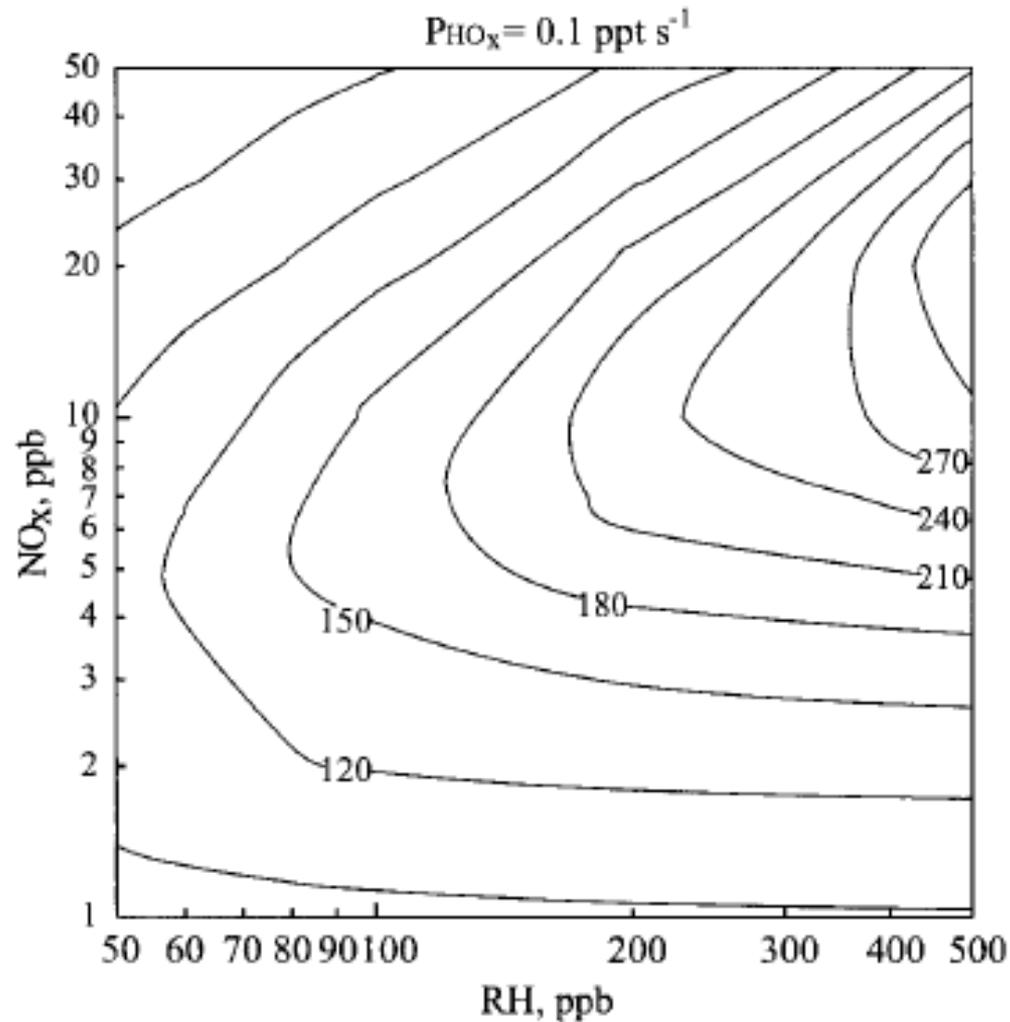
Reaction	Rate Constant (298 K)
1. $\text{RH} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{RO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$26.3 \times 10^{-12}{}^a$
2. $\text{RO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_2 + \text{R}'\text{CHO} + \text{HO}_2$	$7.7 \times 10^{-12}{}^b$
3. $\text{HO}_2 + \text{NO} \longrightarrow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

<sup>a</sup>Rate coefficient for propene (Table B.4). Other reactions consider R equal to CH<sub>3</sub>. Propene is selected because it is a relatively important constituent of the urban atmosphere. Even though OH-propene reaction proceeds by OH addition to the double bond of propene (Section 6.10.2), the net result after O<sub>2</sub> attack on the initial radical formed is a peroxy radical.

<sup>b</sup>Rate coefficient for CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + NO.

<sup>c</sup>Rate coefficient for CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>.

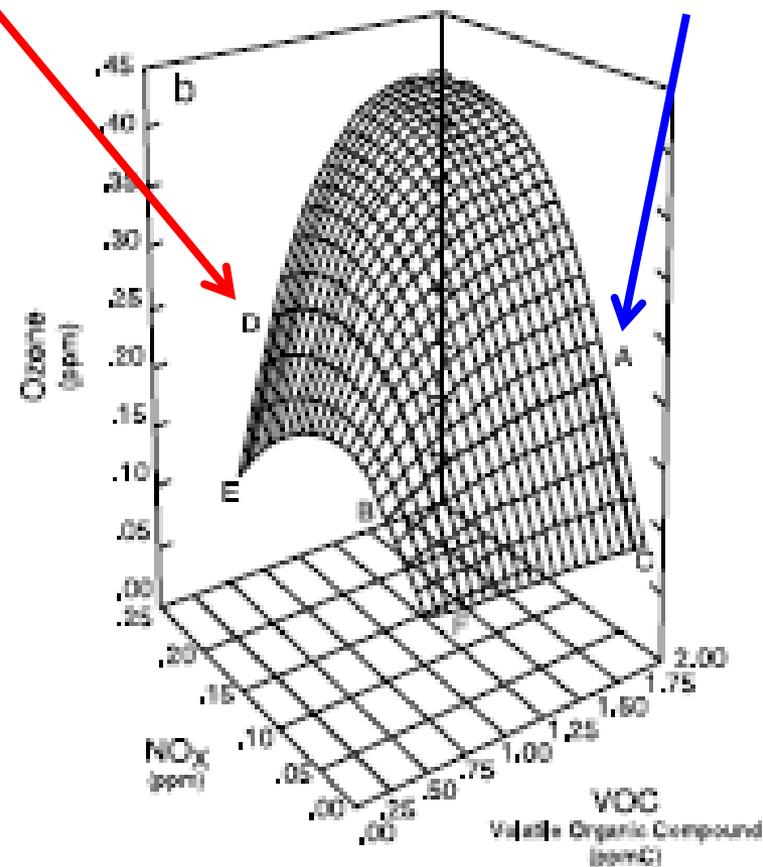
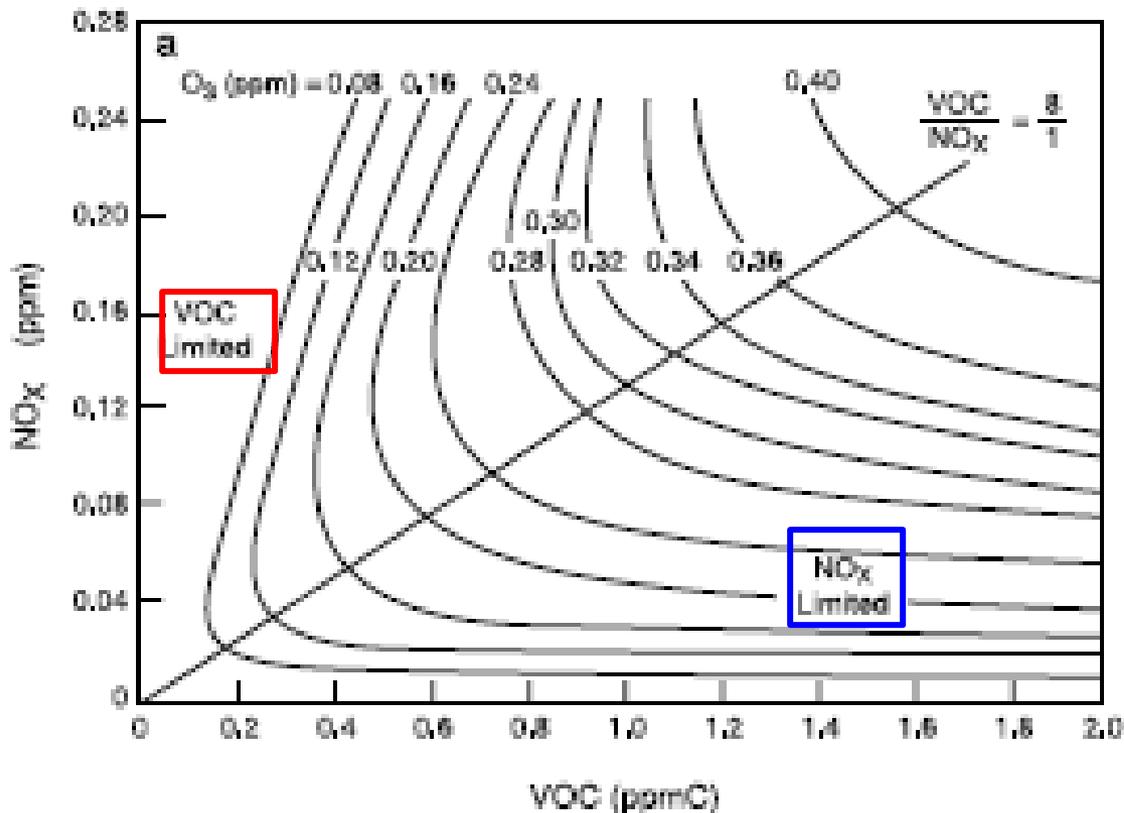
<sup>d</sup>Typical photolysis rate coefficient for NO<sub>2</sub> is  $j_{\text{NO}_2} = 0.015 \text{ s}^{-1}$ .



**FIGURE 6.12** Isopleths of maximum  $\text{O}_3$  mixing ratio achieved over a 10-h period by integrating the rate equations arising from the mechanism in Table 6.3.

COV-limitada, região urbana altamente poluída

NOx-limitada, região suburbana ou rural



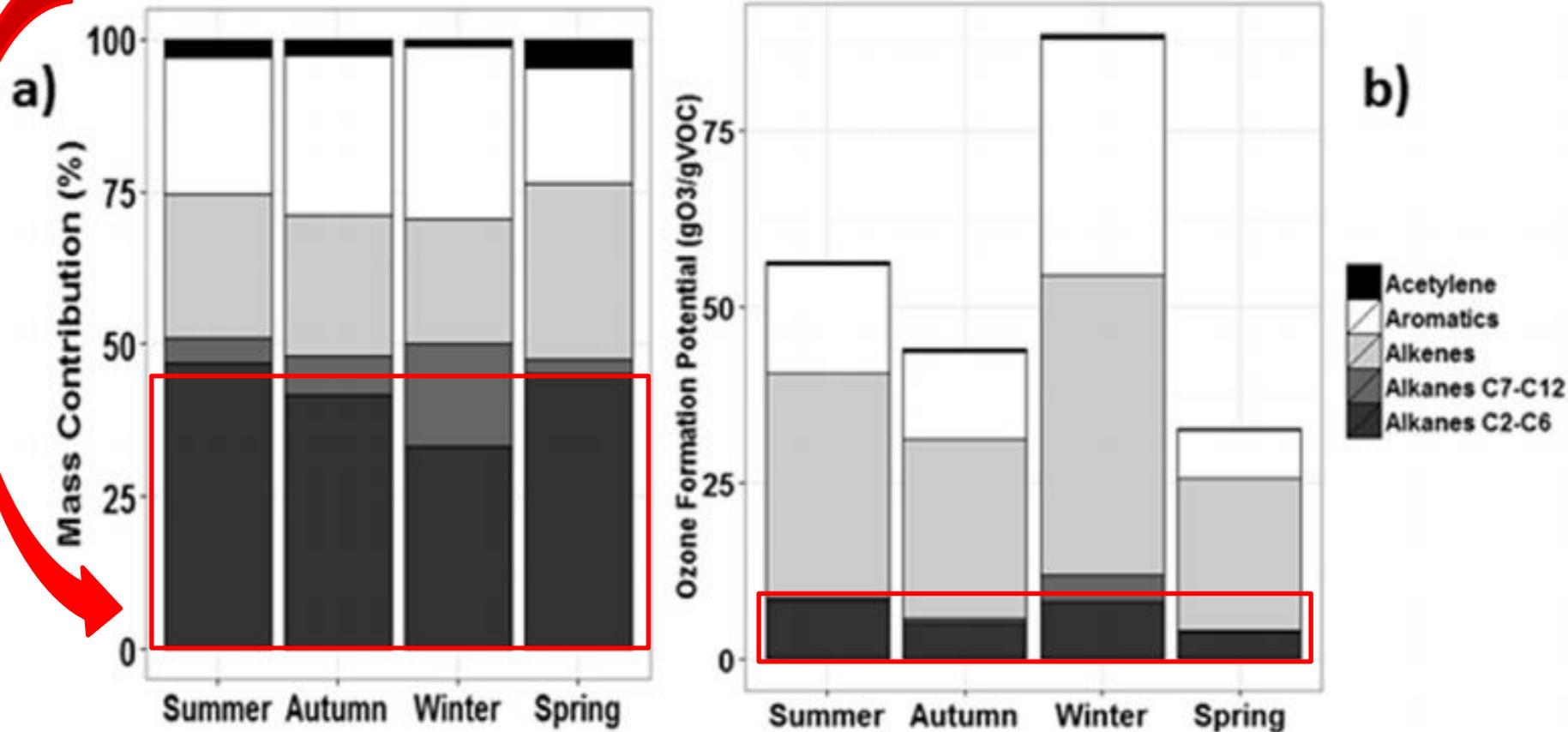
Isopletas típicas de picos de ozônio geradas a partir de misturas iniciais de COV e NOx no ar:

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

# Atenção aos tipos de estudos:

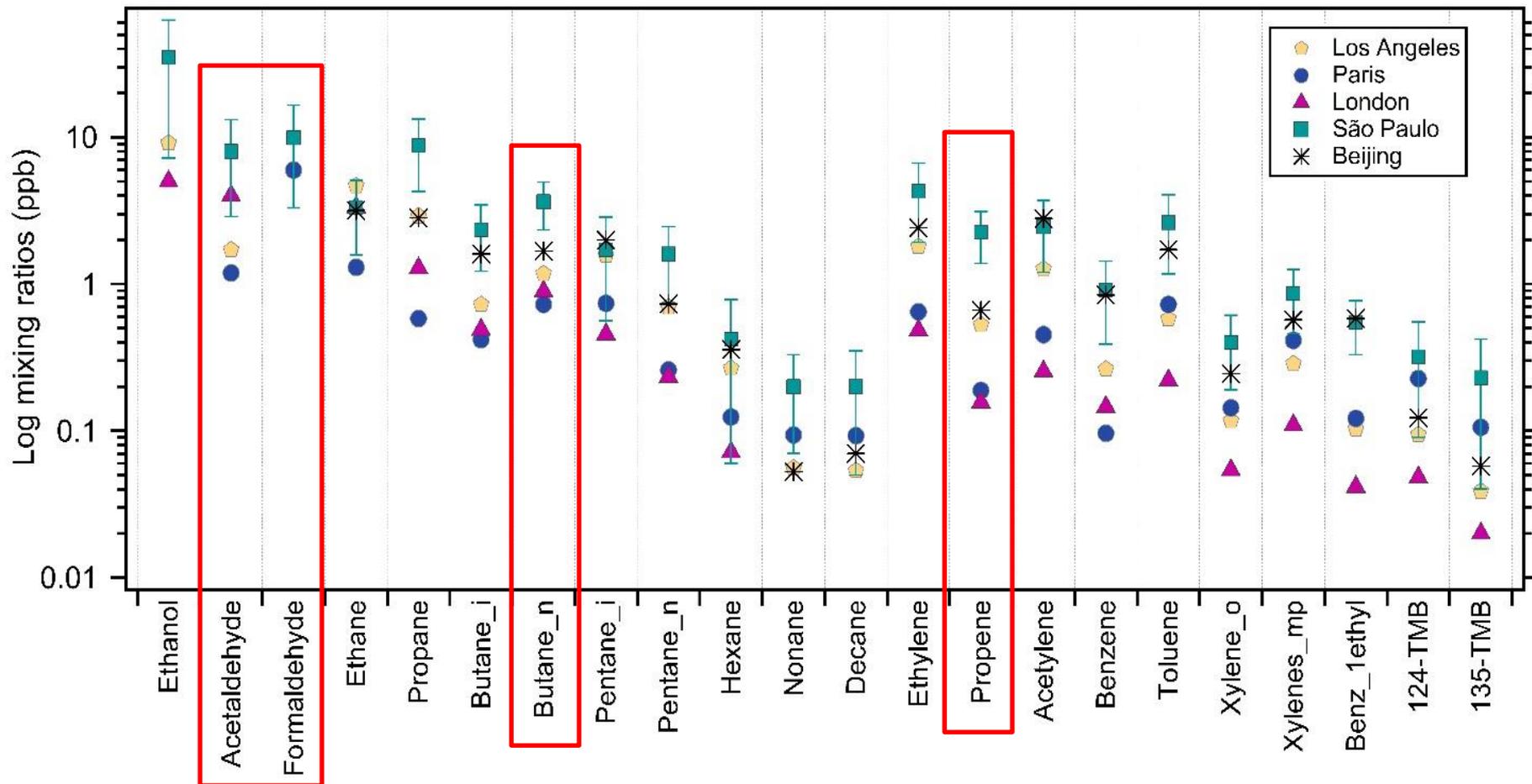
- concentração atmosférica e inferências a partir deste tipo de dado;
- fatores de emissão (dinamômetro, túnel, câmara, etc.);
- medidas de fluxos (*eddy* covariância);
- reações em câmaras (condições controladas).

Alcanos C2-C6 = maior quantidade, porém menor potencial de formação de O<sub>3</sub>



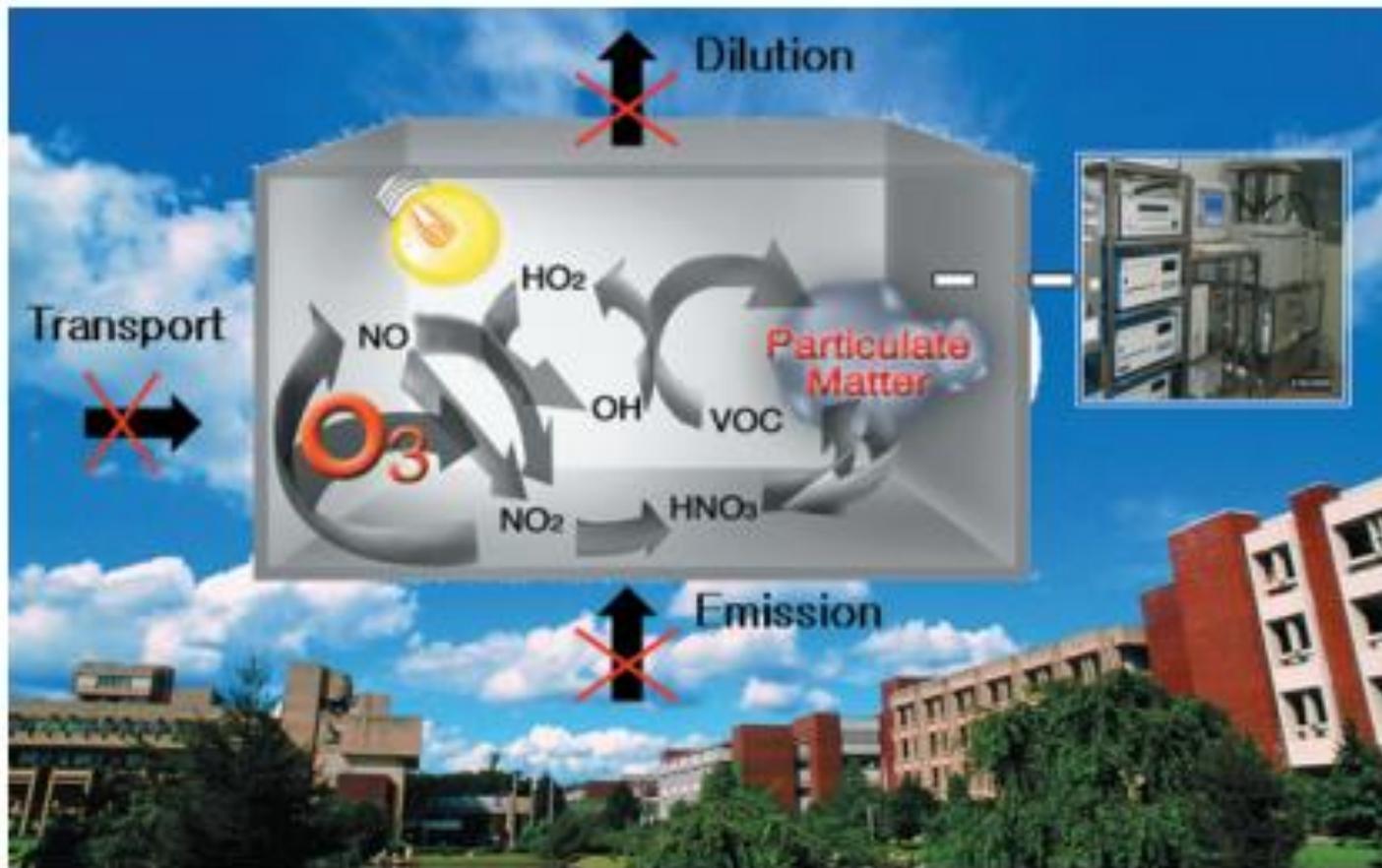
**Medidas de concentrações atmosféricas:** Variações sazonais por famílias de compostos: a) contribuição de massa relativa calculada em base ppbC, b) potencial de formação de ozônio relativo calculado a partir da escala MIR (Carter, 2010), ambos calculados a partir de dados medidos entre 6 e 9 da manhã no MASP durante 2013.

Dominutti et al., One-year of NMHCs hourly observations in Sao Paulo megacity: meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context, Atmospheric Environment 142 (2016) 371-382.



**Medidas de concentrações atmosféricas: Média e desvio padrão para as concentrações de COVs observadas por medições de longo prazo em São Paulo e comparadas com os níveis em outras cidades do mundo.**

Dominutti et al., One decade of VOCs measurements in São Paulo megacity: composition, variability, and emission evaluation in a biofuel usage context, *Science of The Total Environment*, 738, 2020, 139790.



Conceito de experimentos de *smog* fotoquímico em câmaras (*smog chamber*).

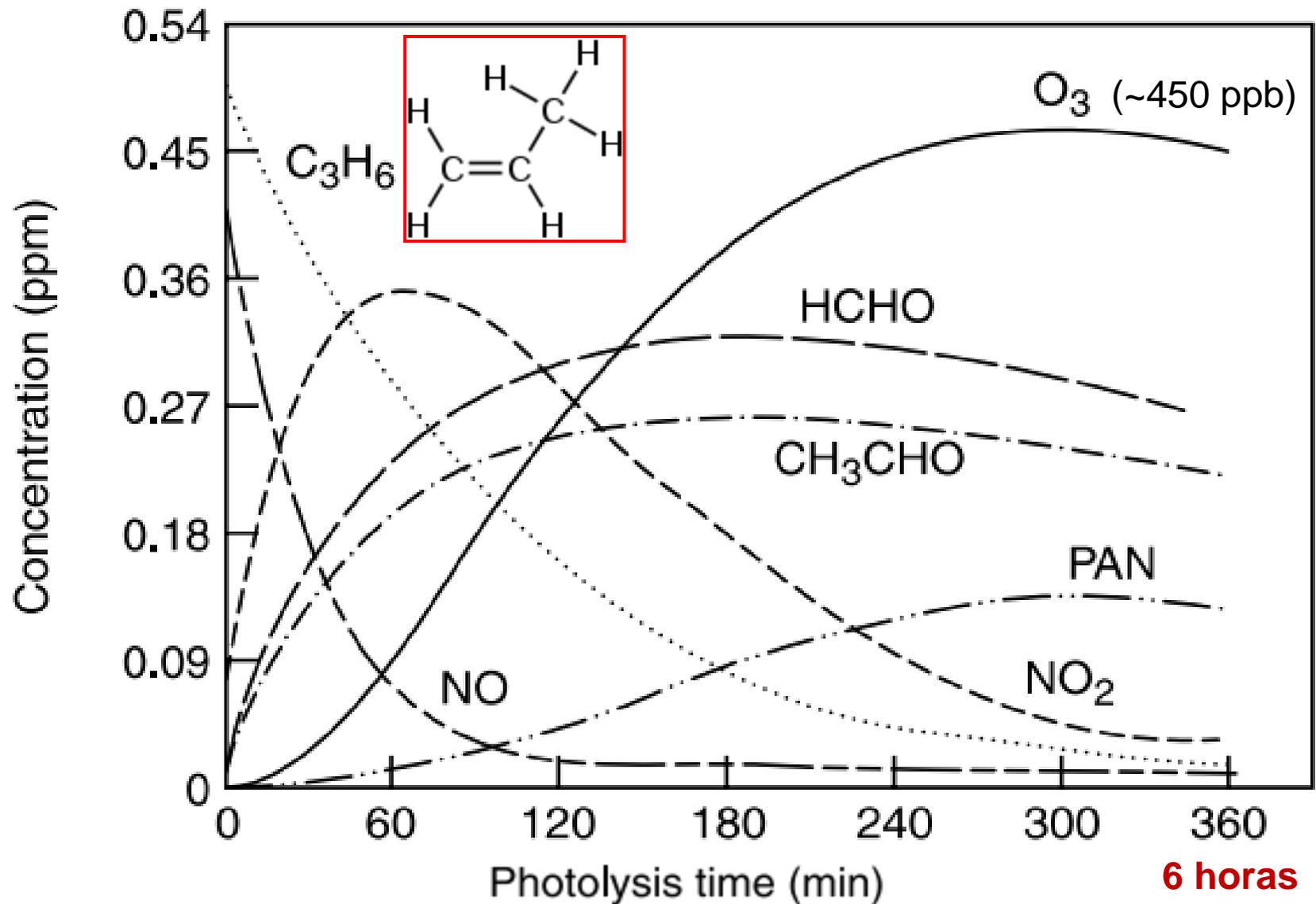
## Exemplo de câmara: European PHOtoREactor (EUPHORE)



EUPHORE é uma das principais instalações internacionais de câmara de simulação externa para pesquisar processos químicos atmosféricos. A instalação possui duas câmaras gêmeas de simulação atmosférica externa (cada uma com volume  $\sim 200 \text{ m}^3$ ), equipadas com grande número de instrumentos analíticos para medir parâmetros físicos, bem como uma ampla variedade de compostos biogênicos e antropogênicos e seus intermediários e produtos nas fases de gás e partículas.

Ao longo dos seus 20 anos de existência, sua localização na Espanha (Valência), com elevado número de dias de sol, permite que as câmaras sejam utilizadas em cerca de 2/3 dos dias de trabalho por ano.

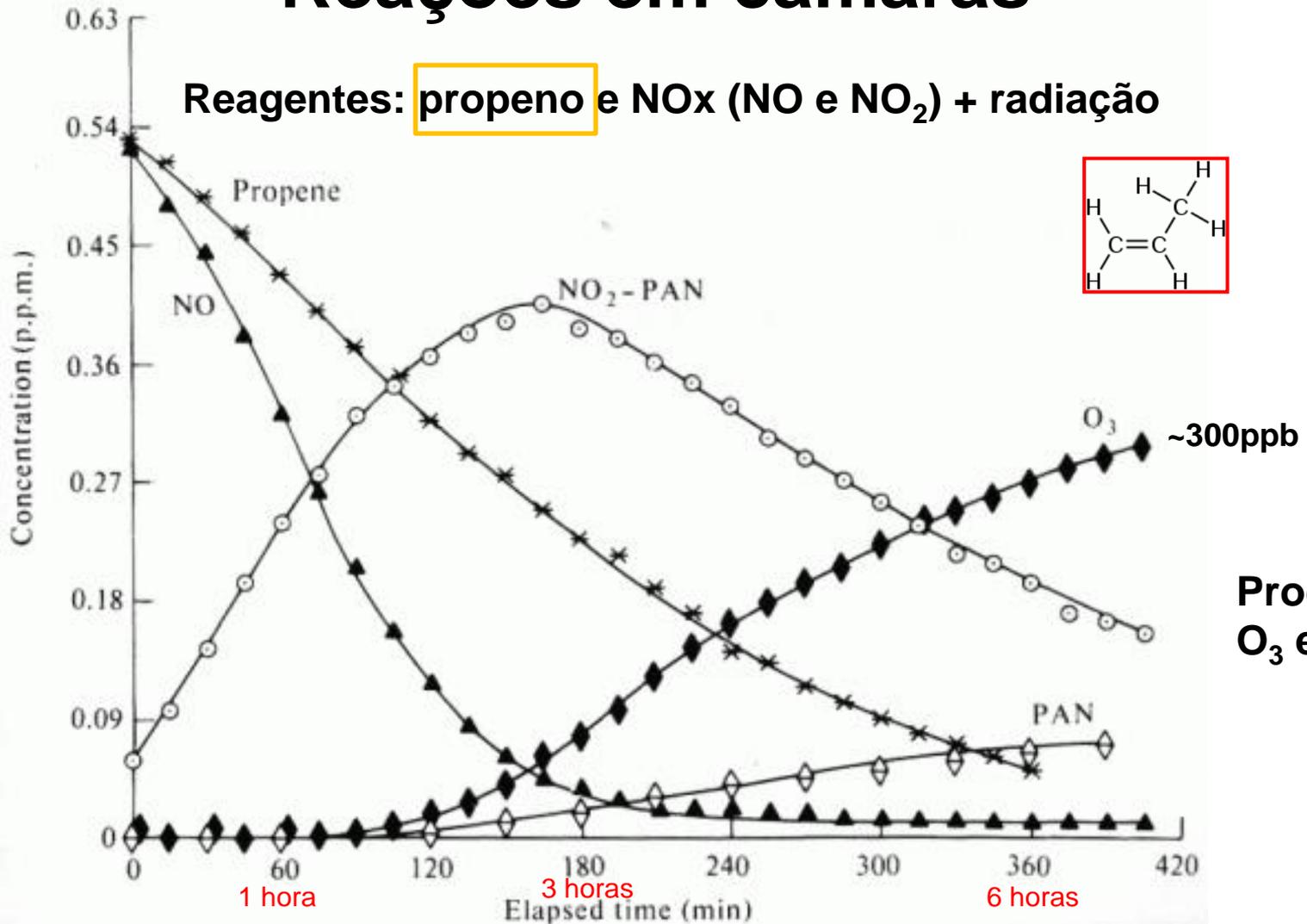
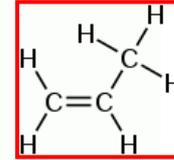
<http://www.ceam.es/WWWEUPHORE/home.htm>



Perfis de poluentes primários e secundários típicos em irradiação de propeno e NO em uma câmara de *smog* (Fig. 16. 7., pg. 878, cap. 16, Finlayson-Pitts & Pitts, 1999).

# Reações em câmaras

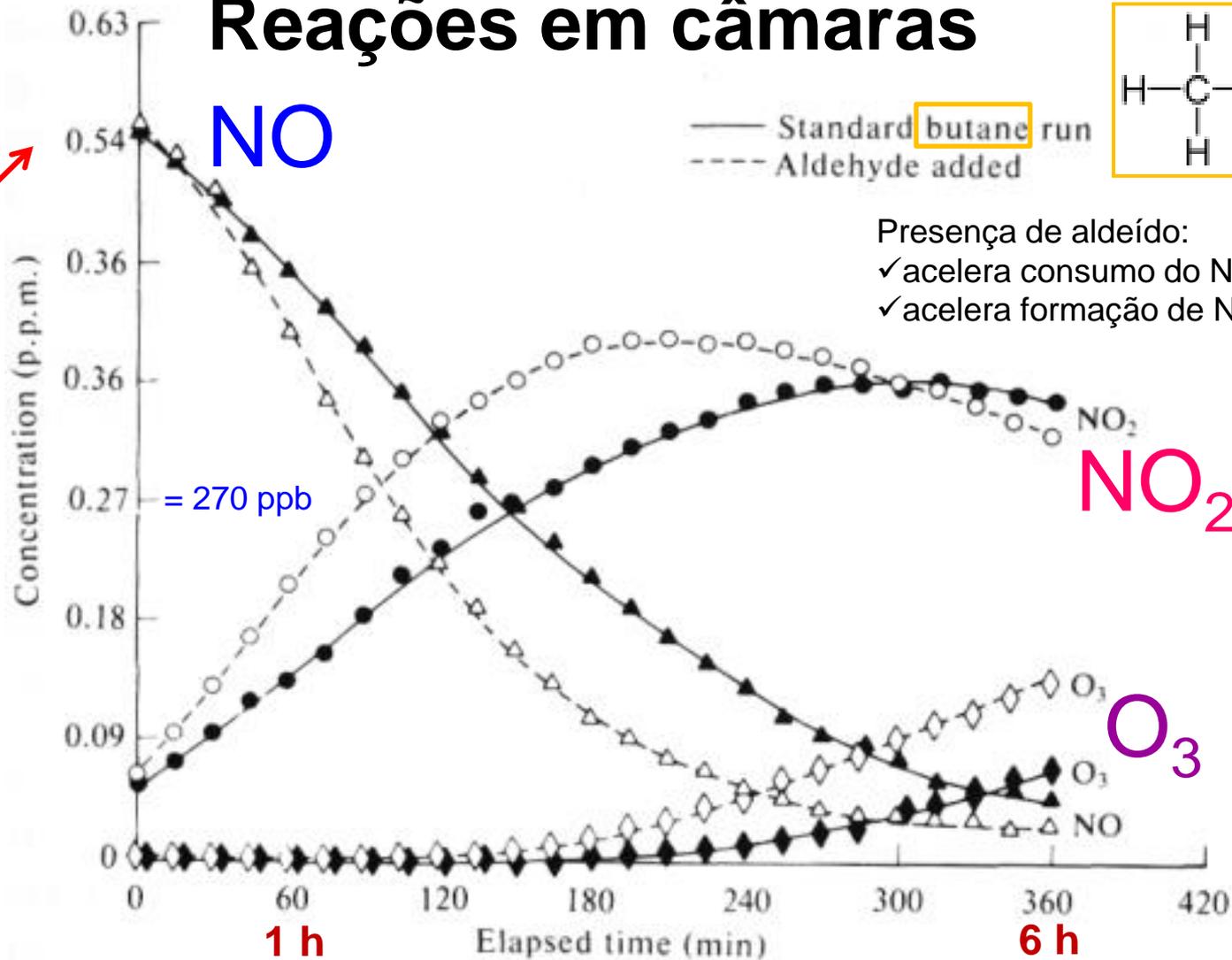
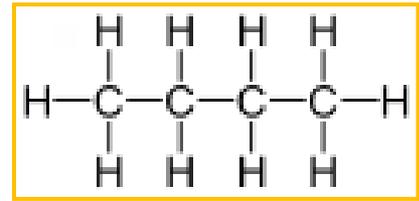
Reagentes: **propeno** e NOx (NO e NO<sub>2</sub>) + radiação



Prestar atenção nas unidades da razão de mistura!!!!  
0,54 ppm = 540 ppb

Perfis de concentração-tempo dos principais poluentes primários e secundários **durante irradiação** de 0,53 ppm de propeno e 0,59 ppm de NOx em 1atm de ar purificado em uma câmara evacuável de smog.

# Reações em câmaras

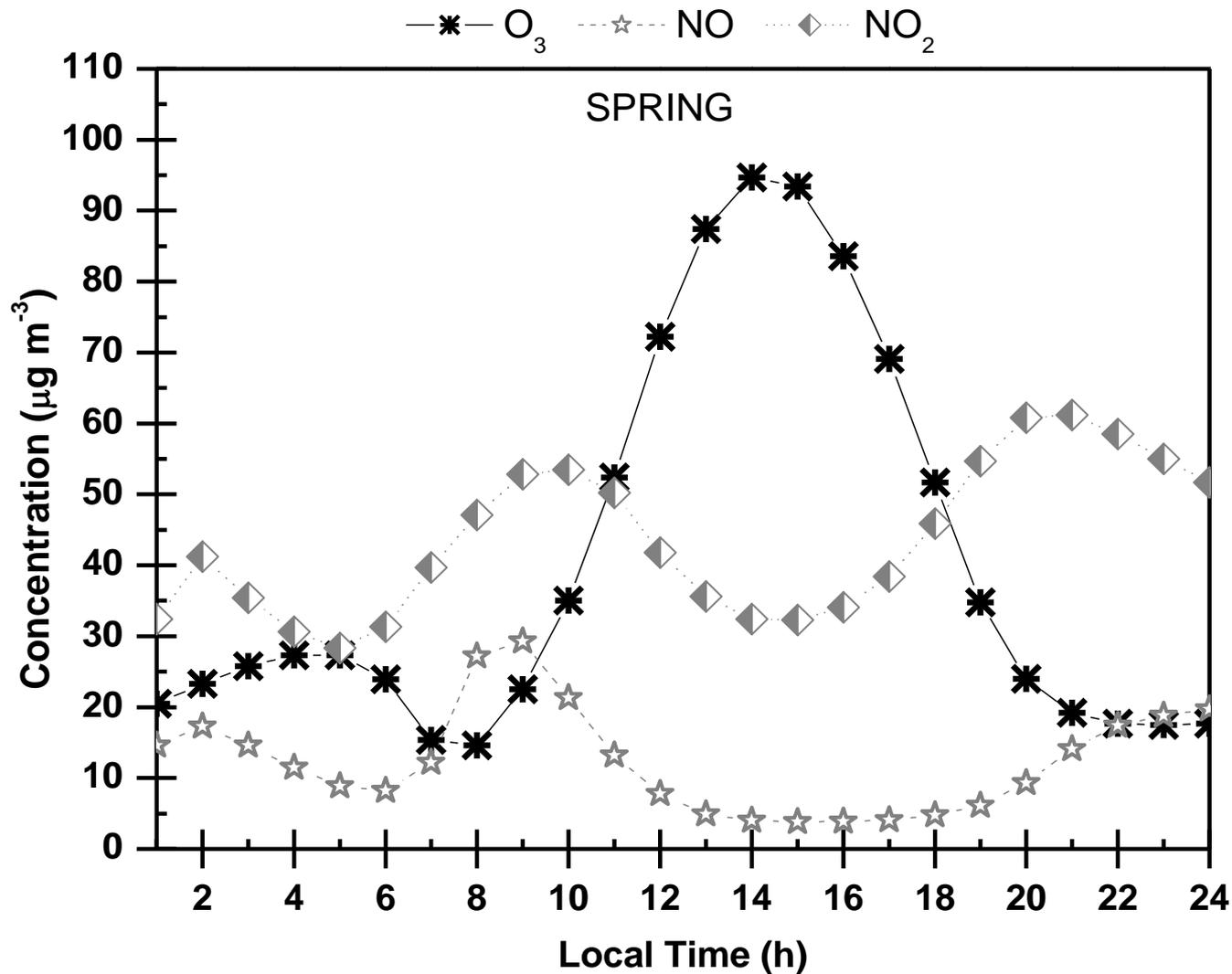


Presença de aldeído:  
 ✓ acelera consumo do NO;  
 ✓ acelera formação de NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>.

Prestar atenção nas unidades da razão de mistura!!!!

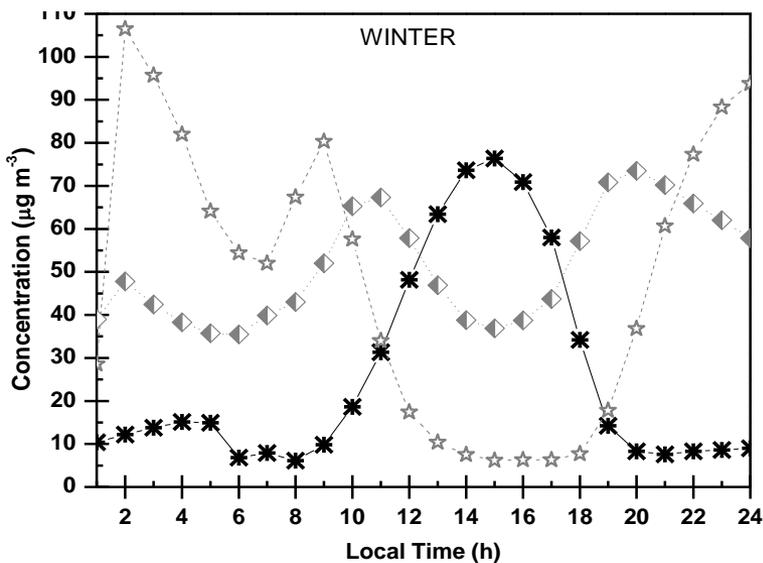
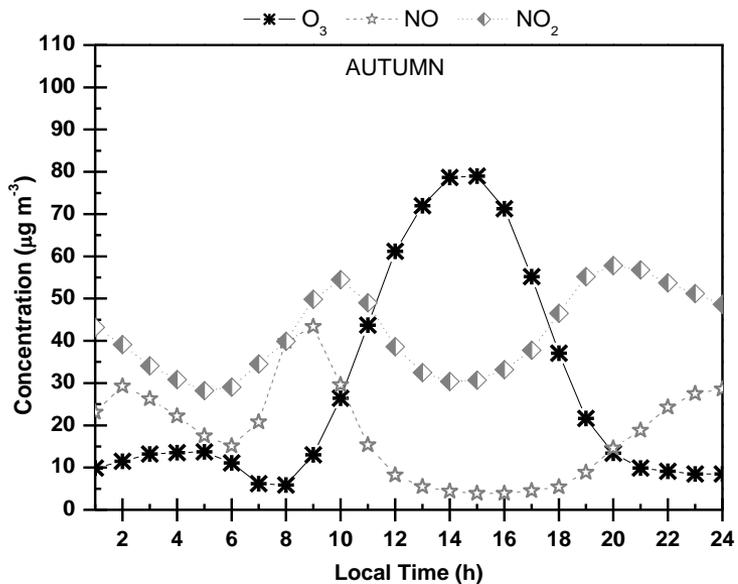
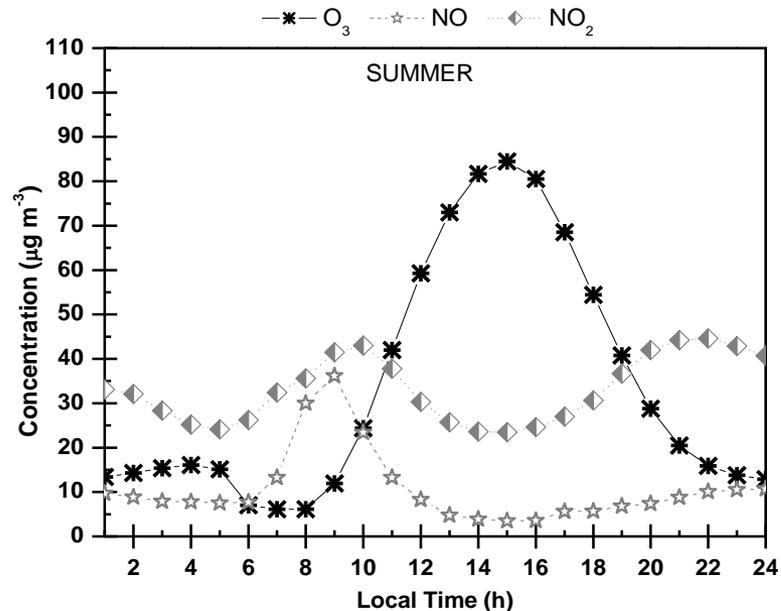
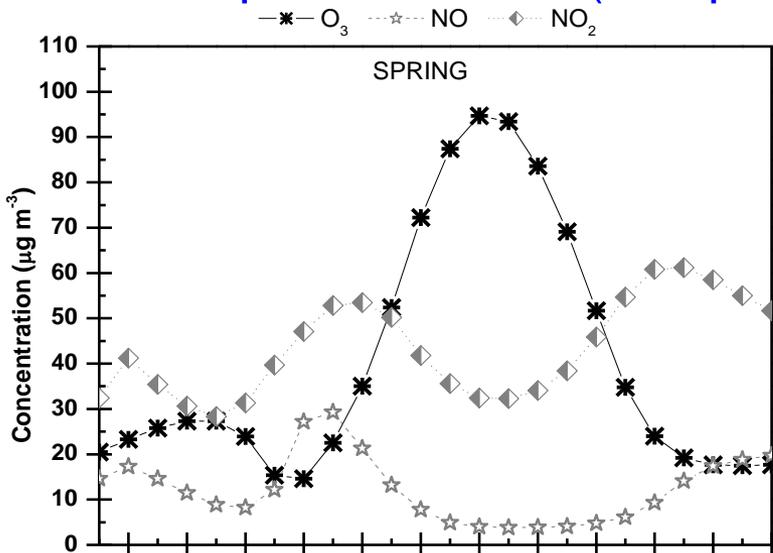
Perfis de concentração em função do tempo para alguns poluentes primários e secundários **durante irradiação** de 2,2 ppm de n-butano e 0,61 ppm de NO<sub>x</sub> em uma câmara de smog evacuável **sem** (—) aldeído e **com** (---) 0,13 ppm aldeído.

Perfil horário da concentração horária na primavera para NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> medidos pela CETESB (Ibirapuera: janeiro de 2002 a dezembro de 2007).



Lembrar:  $37,6 \mu\text{g m}^{-3}$  de NO<sub>2</sub> = 20 ppb  
ou  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  de NO<sub>2</sub> = 27 ppb

# Perfil horário da concentração horária sazonal para NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> medidos pela CETESB (Ibirapuera: ja)



Importância para produção de ozônio troposférico:

Razão COV/NO<sub>x</sub>

Especiação dos COVs

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

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

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

## Definições de COVs

A definição de COVs varia de acordo com o contexto. Uma definição muito geral é “COVs são substâncias orgânicas que são voláteis e são fotoquimicamente reativas”. Abaixo estão as definições de VOCs usadas por várias organizações.

UNECE (Comissão Económica das Nações Unidas para a Europa):

Todos os compostos orgânicos de natureza antropogênica, com exceção do metano, que são capazes de produzir oxidantes fotoquímicos reagindo com óxidos de nitrogênio na presença de luz solar são COVs.

OMS (Organização Mundial da Saúde):

A Organização Mundial da Saúde definiu COV com base na faixa de 'Ponto de ebulição', "qualquer composto orgânico" será denotado como composto orgânico muito volátil (VVOC) se o ponto de ebulição estiver na faixa de  $< 0^{\circ}\text{C}$  a até  $50^{\circ}\text{C}$ ; e será denotado como composto orgânico volátil (COV) se o ponto de ebulição estiver na faixa de  $50^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$  até  $240 - 260^{\circ}\text{C}$ .

ASTM (organização internacional de desenvolvimento de padrões):

Qualquer composto de carbono evaporando sob condições de teste específicas; água e solventes voláteis isentos (cloro de metileno, p-clorobenzotrifluoreto, acetona, metil siloxanos voláteis) não estão incluídos como VOC.

ISO 16000-6 (Organização Internacional para Padronização):

Qualquer composto orgânico no ar interno de residências, escritórios e prédios públicos, bem como compostos orgânicos, emitidos a partir de materiais de construção e são detectados na câmara de teste”. **Esta definição refere-se à Qualidade do Ar Interior.**

União Europeia (Diretiva 2001/81/EC):

"compostos orgânicos voláteis" e "COV" significam todos os compostos orgânicos resultantes de atividades humanas, com exceção do metano, que são capazes de produzir oxidantes fotoquímicos por reações com óxidos de nitrogênio na presença de luz solar".

Definição da EPA dos EUA de Compostos Orgânicos Voláteis

"Compostos orgânicos voláteis (COVs)" significa qualquer composto de carbono, excluindo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbonetos ou carbonatos metálicos e carbonato de amônio, que participa de reações fotoquímicas atmosféricas.

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

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

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

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

# Hidrocarbonetos

1 a 4 carbonos  $\Rightarrow$  gases

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

< 8 carbonos  $\Rightarrow$  são os mais abundantes

> 12 carbonos  $\Rightarrow$  pequenas quantidades na atmosfera

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

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

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

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

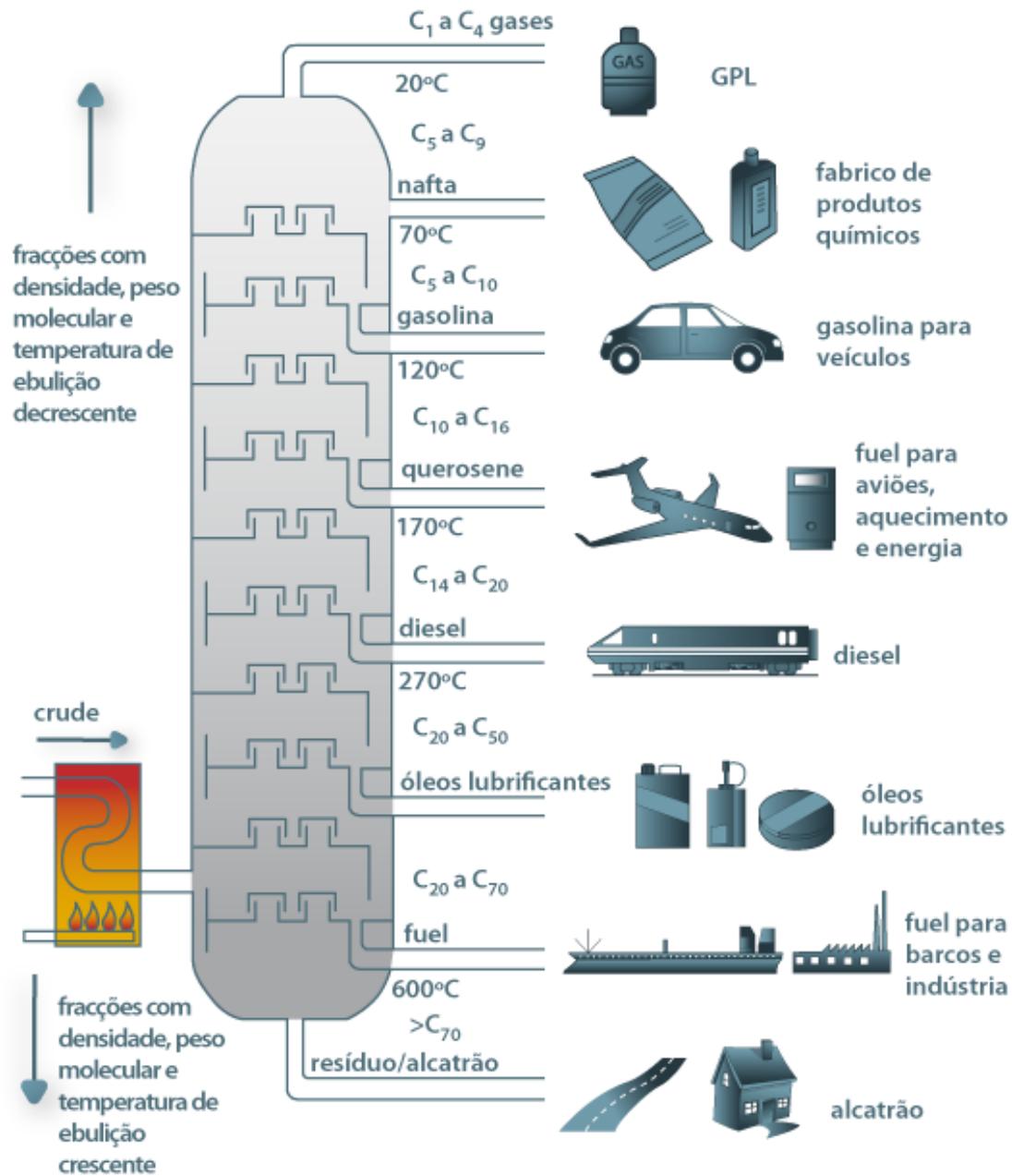
## Hidrocarbonetos

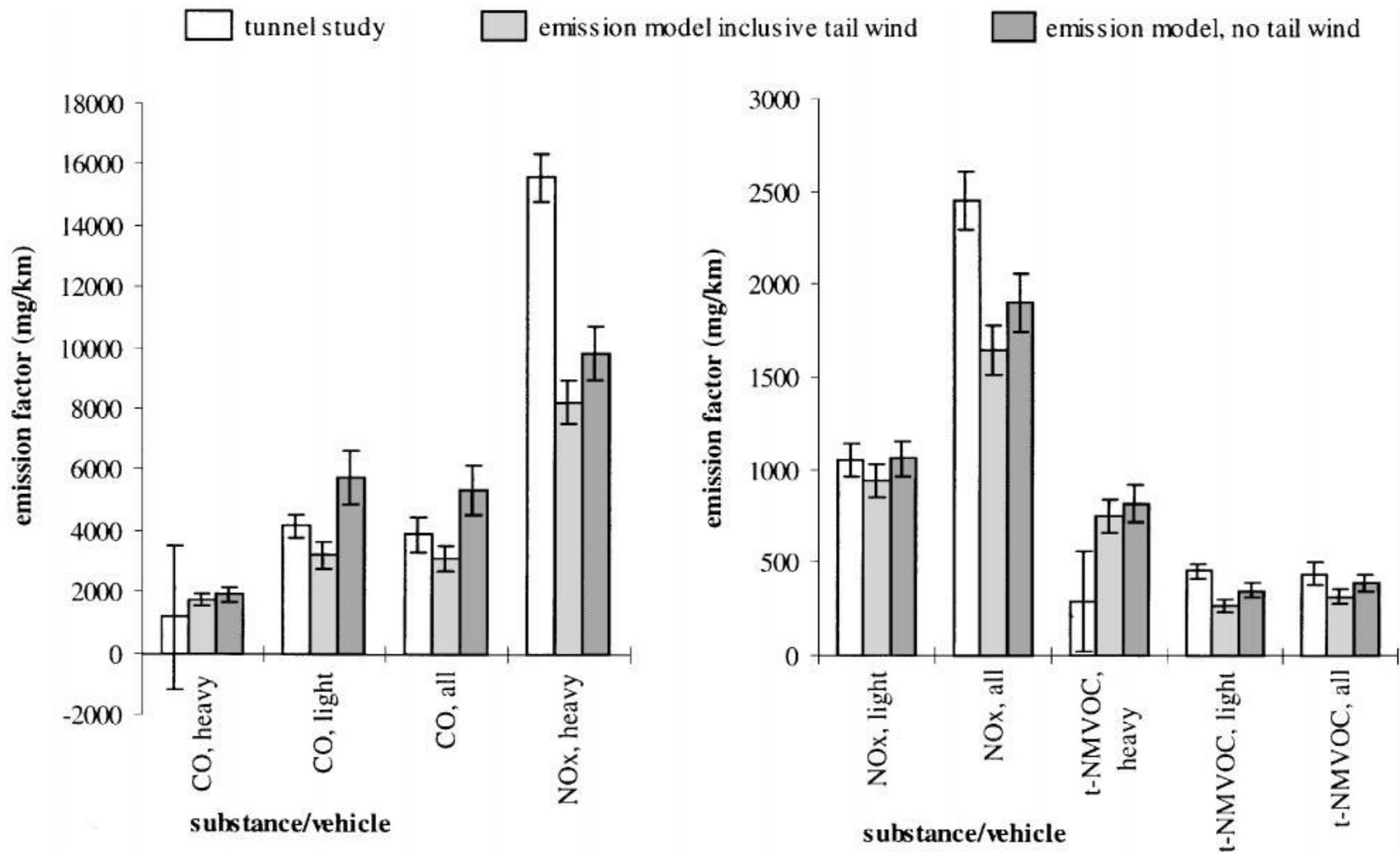
## Produtos do Petróleo

Metano	$\text{CH}_4$	Gás natural
Etano	$\text{C}_2\text{H}_6$	
Propano	$\text{C}_3\text{H}_8$	GPL
Butano	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	
Pentano	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	Éter de petróleo
Hexano	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	
Heptano	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	Gasolina
Octano	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	
Nonano	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	
Decano	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	
Undecano	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	
Dodecano	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Querosene
Tridecano	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	
Tetradecano	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	Diesel
Pentadecano	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	
Hexadecano	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Óleos lubrificantes
Heptadecano	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	
Octadecano	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	Petrolatum
Nonadecano	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	
Ecosano	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Alcatrão

O Éter de Petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos pentano ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) e hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), utilizado como solvente em laboratórios, indústrias, tinturarias, em lavagens a seco, como desengraxante e na remoção de adesivos.

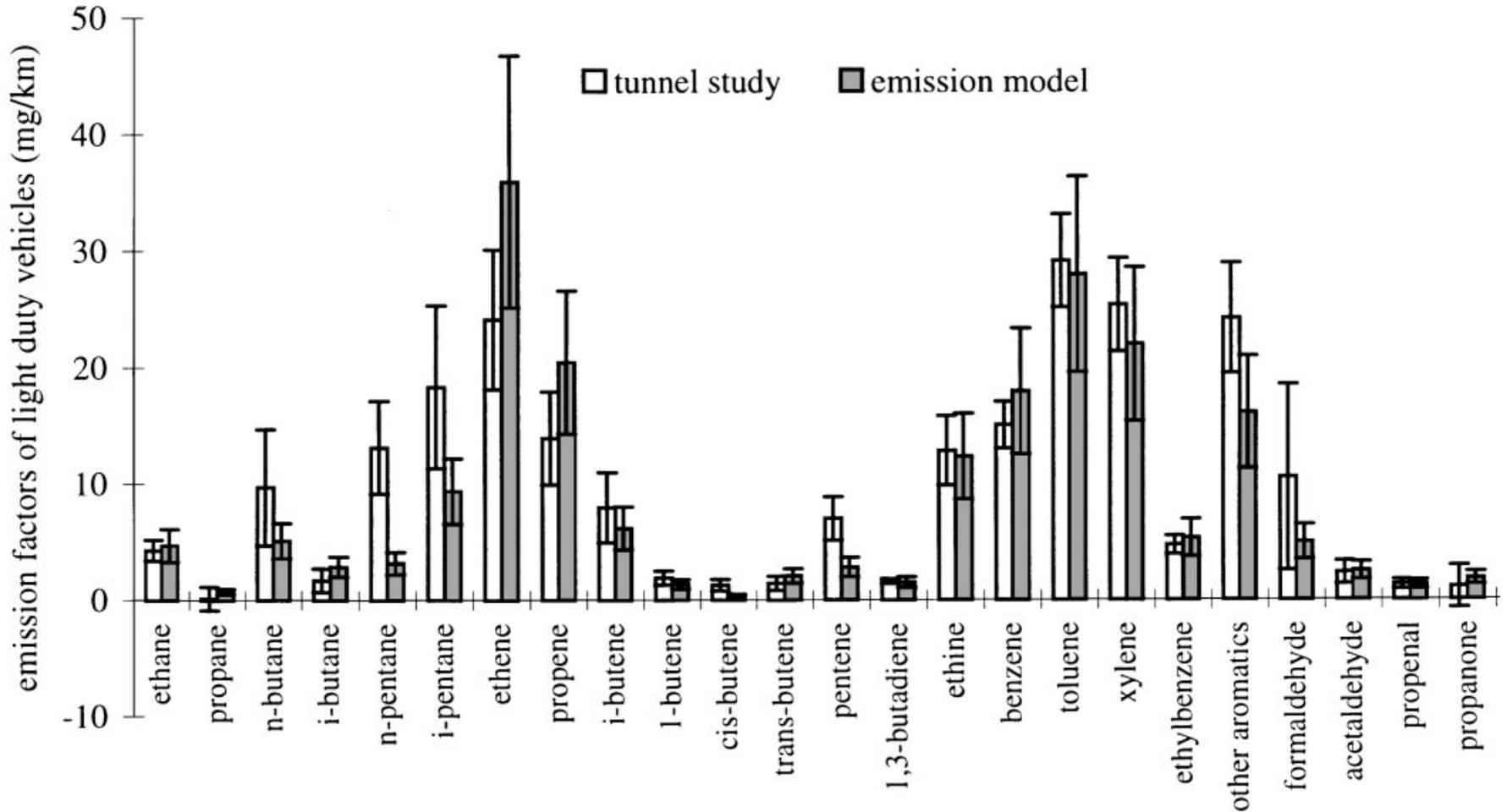
Não é Éter Etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--C}_2\text{H}_5$ ). A coincidência de nomes é devida à alta volatilidade desses hidrocarbonetos (semelhante a do Éter Etílico).





Comparação de EF de NO<sub>x</sub>, NMVOC total e CO. O modelo de emissão utiliza resultados de testes dinamométricos. Os testes em túnel de vento é simulado reduzindo a inclinação da subida.

## Exemplo de emissão de hidrocarbonetos por queima de gasolina

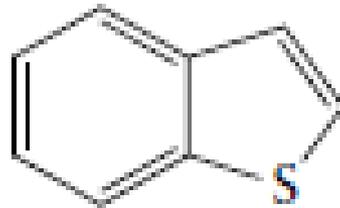


Comparação dos fatores de emissão de veículos leves para hidrocarbonetos individuais (John et al., Comparison of emission factors for road traffic from a tunnel study (Gubrist tunnel, Switzerland) and from emission modeling, Atmospheric Environment 33,1999, 3367-3376).

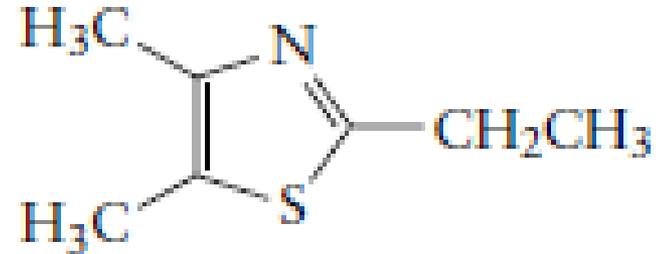
Petróleo contém enxofre (0,1 até 3,7% em peso) em compostos chamados tiofenos. Quando os derivados de petróleo são queimados o enxofre é emitido na forma de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>).



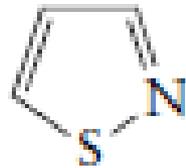
Thiophene



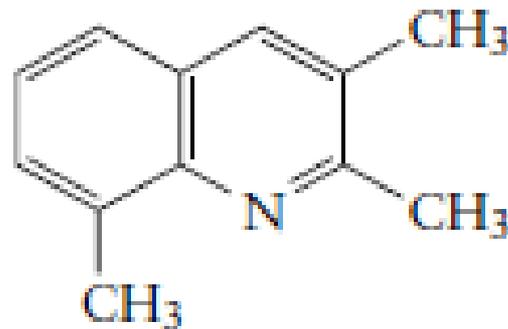
2,3-Benzothiophene



2-Ethyl-4,5-dimethylthiazole

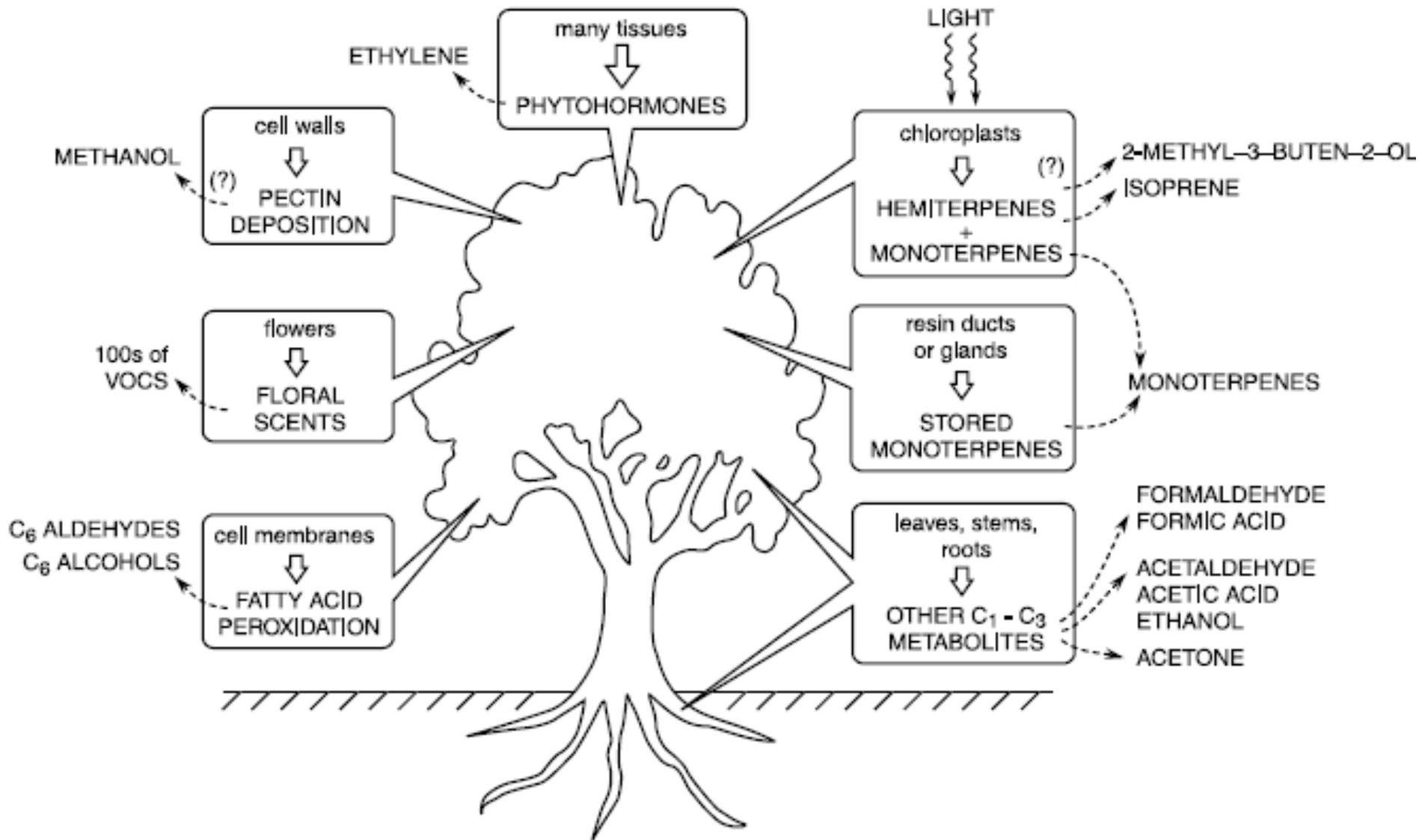


Thiazole



2,3,8-Trimethylquinoline

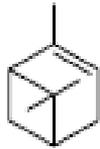
# COV – emissões biogênicas



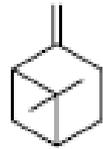


Isoprene

Hemiterpeno C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>

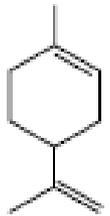


α-Pinene



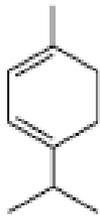
β-Pinene

## Estrutura química de alguns hidrocarbonetos originados da emissão biogênica

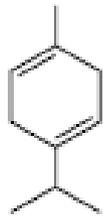


Limonene

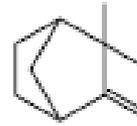
Monoterpenos C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>



α-Terpinene



γ-Terpinene



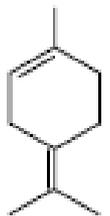
Camphene

TABLE 6.24 Estimated Global Annual Biogenic VOC Emissions (Tg yr<sup>-1</sup>)<sup>a</sup>

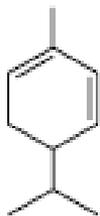
Source	Isoprene	Monoterpenes	Other VOCs <sup>b</sup>
Canopy foliage	460	115	500
Terrestrial ground cover and soils	40	13	50
Flowers	0	2	2
Ocean and freshwater	1	<0.001	10
Animals, humans, and insects	0.003	<0.001	0.003
Anthropogenic (including biomass burning)	0.01	1	93
<b>Total</b>	<b>~500</b>	<b>~130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

<sup>a</sup> From Guenther (1999) and references therein.

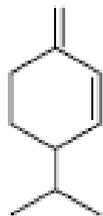
<sup>b</sup> Other VOCs include all volatile organic compounds other than methane, isoprene, and monoterpenes.



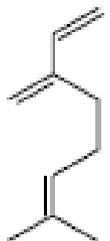
Terpinolene



α-Phellandrene



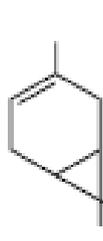
β-Phellandrene



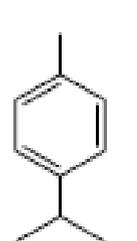
Myrcene



Ocimene



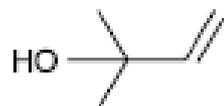
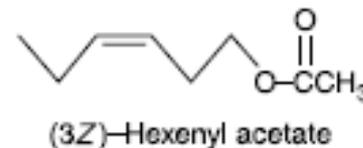
Δ-Carene



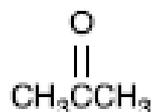
p-Cymene

Cimeno é um alquilbenzeno relacionado aos Monoterpenos C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>

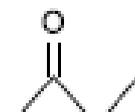
# Estrutura química de alguns compostos oxigenados orgânicos originados da emissão biogênica



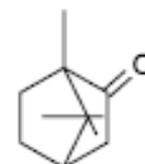
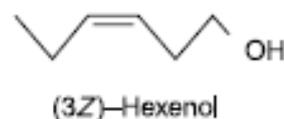
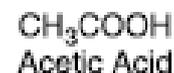
2-Methyl-3-buten-2-ol



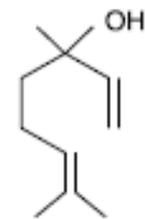
Acetone



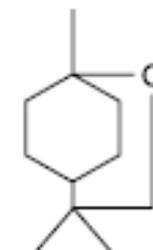
Butanone



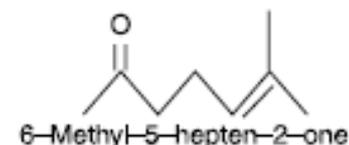
Camphor



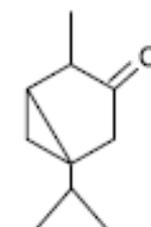
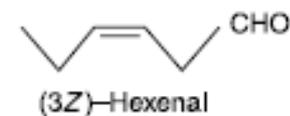
Linalool



1,8-Cineol



6-Methyl-5-hepten-2-one



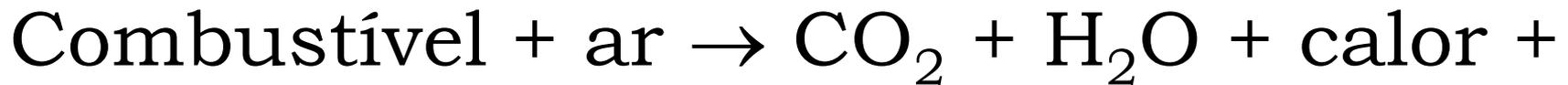
Thujone

# Combustão

- Idealmente



- Realidade



+ combustível não queimado (hidrocarbonetos)

+ COVs (compostos orgânicos voláteis)

## **Bibliografia:**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Martins, L.D.; Andrade, M.F.; Freitas, E.D.; Pretto, A.; Gatti, L.V.; Albuquerque, E.L.; Tomaz, E.; Guardani, M.L.; Martins, M.H.R.B.; Junior, O.M.A., 2006. Emission factors for gas-powered vehicles traveling through road tunnels in São Paulo, Brazil, *Environ. Sci. Technol*, 40, 6722-6729.

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