

COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS: TRANSFORMAÇÕES E EFEITOS NOCIVOS

VILLA JUNIOR, José

vmtl@uol.com.br

Centro de Pós-Graduação Oswaldo Cruz

Resumo: A troposfera é a camada da atmosfera que se estende a uma altitude de até 15 km. Por ser aquecida por raios infravermelhos provenientes da superfície da Terra, a sua temperatura diminui a uma taxa de 5 a 7 K.km⁻¹. Nesta camada da atmosfera ocorrem as transformações dos compostos orgânicos voláteis (COV), que podem ser gerados por fontes antropogênicas e biogênicas. Os COV, constituídos principalmente por alcanos (exceção do metano), alcenos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos orgânicos oxigenados, são oxidados pelo radical hidroxila (OH•), ozônio (O₃), radical nitrato (NO₃) e o radical hidroperoxila (HO₂•). Os alcanos reagem principalmente com o radical OH•, levando à formação de radicais intermediários, que possibilitam a formação de dióxido de nitrogênio (NO₂), nitratos de alquila (RONO₂), hidroperóxidos (ROOH), alcoóis e aldeídos. As reações mais importantes dos alcenos envolvem o radical hidroxila e o óxido nítrico, levando à formação de hidroxinitratos e aldeídos. Na transformação dos COV aromáticos também predominam as reações com o OH•, formando-se cresóis, compostos nitroaromáticos e butenodial. Os aldeídos são transformados por fotólise ou reagem com o OH• e dióxido de nitrogênio, dando origem aos nitratos de peroxiacila, que desempenham um importante papel na química troposférica. Os alcoóis também reagem com o radical hidroxila, para formar radicais hidroxialquila, que podem levar à formação de hidroxinitratos, na presença de NO, ou, por decomposição, formar aldeídos. Os efeitos nocivos dos COV e seus poluentes secundários estão relacionados à leucemia e ao desenvolvimento ou intensificação de doenças respiratórias.

Palavras-Chave: COV, oxidação, antropogênica.

Abstract: The troposphere is the region of the atmosphere that rises to the altitude of until 15 km. Because of being heated by infrared rays coming from the Earth's surface, its temperature decreases at a range from 5 to 7 K.km⁻¹. In this region of the atmosphere it happens the transformations of volatile organic compounds, that can be generated by anthropogenic and biogenic sources. VOCs, that are mainly composed by alkanes (exception to methane), alkenes, aromatic hydrocarbons and oxygenated organic compounds, are oxidized by hydroxyl (OH•) radical, ozone, nitrate (NO₃) radical and the hydroperoxyl (HO₂•) radical. Alkanes mainly react with the OH• radical, taking to the intermediate radicals formation, that can generate nitrogen dioxide (NO₂), alkyl nitrates (RONO₂), hydroperoxides (ROOH), alcohols and aldehydes. Alkene major reactions happen with OH• radical and nitric oxide, taking to the hydroxy nitrates and aldehydes formation. Within the aromatic VOCs transformations, the one with OH• radical is the most important and it is possible to be formed cresols, nitroaromatic products and butenedial. Aldehydes undergo photolysis or react with OH• radical and nitrogen dioxide, originating peroxyacyl nitrates, that play an important role in the tropospheric chemistry. Alcohols also react with OH• radical and form hydroxyalkyl radical that goes to hydroxyl nitrate, when NO is available, or undergoes decomposition to form aldehydes. The harmful effects of VOCs and their secondary pollutants are related to leukemia and respiratory disease development or aggravation.

Keywords: VOCs, oxidation, anthropogenic.

1 INTRODUÇÃO

A atmosfera tem sido separada pelos cientistas em quatro regiões, muito diferentes em suas estruturas, aspectos termodinâmicos e reações fotoquímicas. A variação do perfil vertical da temperatura atmosférica é usada para distinguir as quatro regiões. Partindo do nível do solo, estas regiões são chamadas de troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera, e os limites entre elas são chamados de tropopausa, estratopausa e mesopausa.¹

A troposfera é aquecida pelo solo, que absorve radiação solar e libera calor na forma de raios infravermelhos. Consequentemente, a temperatura desta região decresce linearmente com a altitude, a uma taxa de 5 a 7 K.km⁻¹. A tropopausa, situada a 8 km (em elevadas altitudes) e 15 km (no equador) marca o fim deste decréscimo linear e o começo da estratosfera, onde se localiza a camada de ozônio, que absorve a parte perigosa da radiação ultravioleta e causa o aquecimento desta região, que tem um gradiente positivo de temperatura. A temperatura máxima é atingida na estratopausa, a uma altitude de aproximadamente 50 km e, então, diminui linearmente na mesosfera, devido à redução do aquecimento proveniente do ozônio. A região da atmosfera acima da mesopausa, chamada de termosfera, é radicalmente diferente das outras três regiões. Ela não pode ser tratada como um meio eletricamente neutro porque a radiação solar ioniza moléculas e átomos para formar um plasma de íons e elétrons livres que interagem com o campo magnético da Terra.

Na troposfera predominam os processos convectivos de transferência de massa e calor. Como a pressão diminui exponencialmente com a altitude, esta região contém 75 % da massa da atmosfera e interage com a biosfera, hidrosfera, criosfera, litosfera e com os seres humanos.

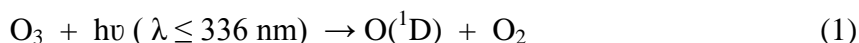
Os compostos orgânicos voláteis (COV) são emitidos na atmosfera por fontes antropogênicas e biogênicas e também podem ser gerados na atmosfera, a partir da transformação de outros COV. As emissões provenientes de fontes biogênicas são dez vezes maiores que aquelas geradas por fontes antropogênicas, porém estas últimas predominam em áreas urbanas. Os COV emitidos são constituídos principalmente por alcanos (com exceção do metano), alcenos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos orgânicos oxigenados.² As emissões antropogênicas são provenientes de veículos, aterros industriais, refinarias de petróleo, indústrias petroquímicas e evaporação de solventes.

Na atmosfera, os COV são transformados pela radiação solar ($h\nu$), em reações de fotólise que ocorrem em comprimentos de onda maiores que 290 nm (comprimentos de onda menores são absorvidos pelos gases O₂ e O₃ na estratosfera), por reações com o radical hidroxila (OH•) durante o dia, com o radical nitrato (NO₃) no início da noite e, à noite, ocorrem reações com o O₃. Em áreas costeiras ou marítimas, durante o dia também ocorrem reações com o cloro atômico (Cl•).

2 FONTES DE OXIDANTES NA ATMOSFERA³

2.1 Radical hidroxila (OH•)

A maior fonte de OH• é a fotólise do O₃ a oxigênio excitado, no estado metaestável, O(¹D), seguida pela sua reação com vapor d'água:



Apenas uma parte do O(¹D) formado gera o OH• via reação (2a); o restante transforma-se em oxigênio fundamental O(³P), por meio de colisões com um terceiro corpo M, que podem ser moléculas de N₂ ou O₂, ou outra molécula que absorva o excesso de energia. O oxigênio fundamental

reage rapidamente com o oxigênio molecular, restaurando a molécula de ozônio. A importância da reação (2a) decresce em elevadas altitudes, devido à diminuição da quantidade de vapor d'água.

Em áreas poluídas, o OH• também pode ser gerado a partir da fotólise do ácido nitroso (HONO) e do peróxido de hidrogênio (H₂O₂):



Além das fontes citadas acima, na presença de concentrações de NO maiores que 10 ppt, fontes do radical hidropéroxido, HO₂•, também são fontes de OH• :



Como a maioria das reações que geram o OH• são fotolíticas, ele é o mais importante oxidante durante o dia.

2.2 Ozônio (O₃)

O ozônio troposférico é formado a partir da fotólise do NO₂ no ar:



Embora a fotólise do NO₂ seja a maior fonte de O₃, este gás tem um período de vida suficientemente longo, o que possibilita que ele seja também encontrado na atmosfera no período noturno.

2.3 Radical nitrato (NO₃)

O radical nitrato é formado pela reação do NO₂ com o O₃.



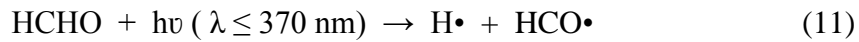
O radical nitrato somente existe em concentrações significativas no período noturno, pois a intensa fotólise do NO₂ impossibilita a reação (8).

2.4 Radical hidropéroxido (HO₂•)

Qualquer reação que produz H• ou HCO• na troposfera constitui uma fonte do radical hidropéroxido, HO₂•:



Portanto, a fotólise do formaldeído é a maior fonte de HO₂• durante o dia:

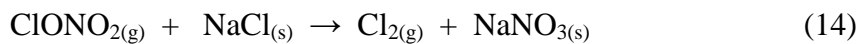
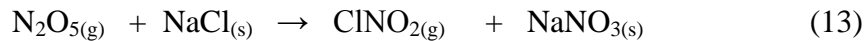


As reações de alguns radicais alcóxi, gerados na oxidação dos COV, também geram HO₂•:

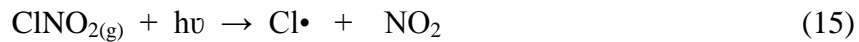


2.5 Cloro atômico (Cl•)

Em áreas marítimas, o movimento das ondas gera gotas de água do mar e a evaporação da água destas gotas leva à formação de partículas suspensas no ar. Por isso, o NaCl é a principal fonte de formação de cloro atômico, em reações com espécies gasosas como N₂O₅ e ClONO₂:



Por fotólise, é gerado o cloro atômico:



3. PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO DOS COV NA ATMOSFERA³

3.1 Reações dos alcanos

Na reação com os alcanos, o radical hidroxila (OH•) tem uma forte tendência a retirar o hidrogênio atômico para formar um radical alquila e água.



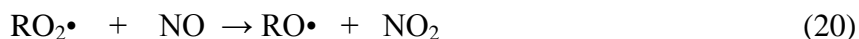
Assim como o radical hidroxila, o radical nitrato também reage com alcanos, formando um radical alquila e ácido nítrico.



Os radicais alquila reagem no ar com o O₂, formando radicais alquilperoxila, RO₂•:



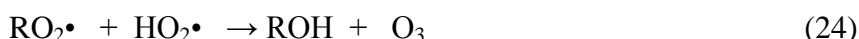
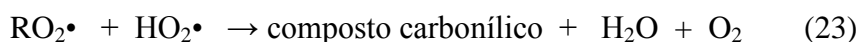
Os radicais alquilperoxila reagem na atmosfera com NO, HO₂•, outro RO₂• e NO₃. As reações com NO são muito rápidas e podem seguir duas rotas. A principal rota produz radicais alcóxi e dióxido de nitrogênio:



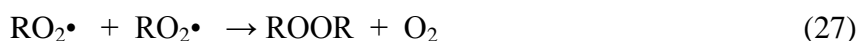
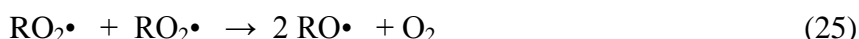
Uma segunda rota, que envolve radicais alquilperoxila maiores, corresponde à adição de NO, seguida por isomerização para formar um nitrato de alquila:



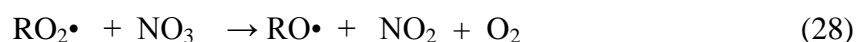
As reações do RO₂• com HO₂• podem produzir hidroxiperóxidos, compostos carbonílicos ou alcoóis.



As reações entre radicais alquilperoxila podem seguir três rotas diferentes, podendo levar à formação de radicais alcóxi, alcoóis, aldeídos e peróxidos orgânicos:



As reações do RO₂• com o radical nitrato são muito importantes à noite e levam à formação de um radical alcóxi, NO₂ e O₂:

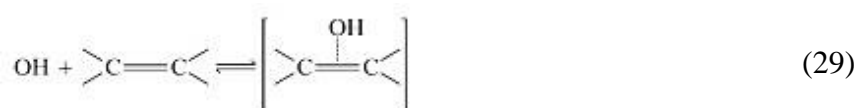


Os radicais alcóxi (RO•) reagem principalmente com o O₂, produzindo aldeídos e radicais hidroperoxido (HO₂•), conforme equação (12).

3.2 Reações dos alcenos

O radical hidroxila é o mais importante oxidante dos alcenos. O mecanismo desta reação consiste na adição do OH à ligação dupla, para formar um composto intermediário, que pode se decompor nos reagentes ou gerar um radical hidroxialquila.

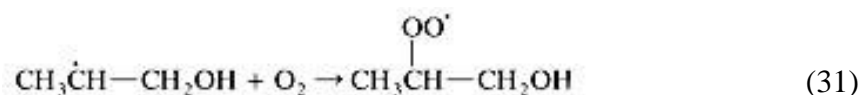
Figura 1: Reação de oxidação de alcenos pelo radical hidroxila



Fonte: Finlayson-Pitts, 2000

Nas reações dos alcenos assimétricos, o OH adiciona-se à ligação dupla para formar, preferencialmente, um radical secundário. Os radicais β-hidroxialquila formados reagem com O₂ para formar radicais hidroxialquiperoxila:

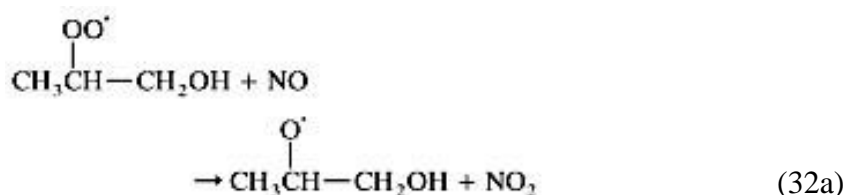
Figura 2: Reação de oxidação do radical β-hidroxialquila



Fonte: Finlayson-Pitts, 2000

Estes radicais β -hidroxialquiperoxila reagem principalmente com NO, para formar hidroxinitratos:

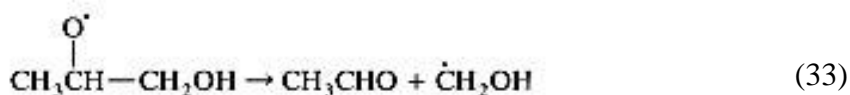
Figura 3: Reações envolvendo o radical β -hidroxialquiperoxila



Fonte: Finlayson-Pitts, 2000

Os radicais β -hidroxialcói formados conforme equação (32a) podem reagir com O_2 e sofrer decomposição ou, para radicais maiores, sofrer isomerização intramolecular. Para alcenos menores ($\leq \text{C}_4$), a decomposição parece ser o processo mais importante, gerando a formação de aldeídos e um radical hidroxialquila.

Figura 4: Reação de decomposição do radical β -hidroxialcói



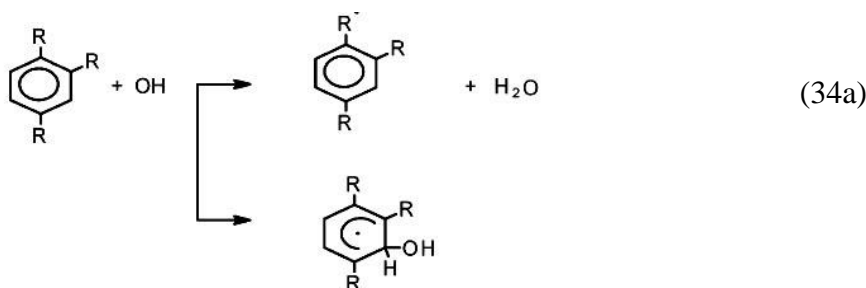
Fonte: Finlayson-Pitts, 2000

3.3 Reações dos compostos aromáticos⁴

Os compostos aromáticos existem em grande quantidade na troposfera, correspondendo a aproximadamente 20% dos COV.⁵ São compostos encontrados em quantidades significativas nas emissões veiculares e vários estudos de amostras do ar têm identificado a presença destes compostos. As principais reações dos compostos aromáticos na troposfera são aquelas com o radical hidroxila.

A reação entre um aromático e o radical hidroxila pode ocorrer pela remoção de um hidrogênio ou pela adição do OH ao anel aromático. Nas reações, o grupo “R” refere-se tanto a um hidrogênio, quanto a um grupo alquila.

Figura 5 : Reações envolvidas na oxidação do COV aromático pelo radical hidroxila

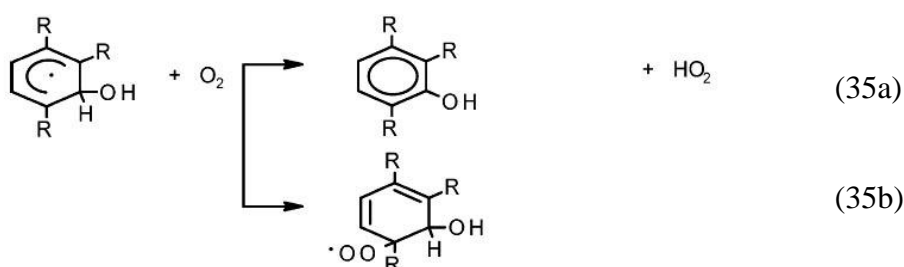


(34b)

Fonte: Andino, 2008

Sob condições atmosféricas, o O_2 reage rapidamente com o intermediário formado pela adição do OH ao anel aromático, formando um fenol ou um radical peróxi.

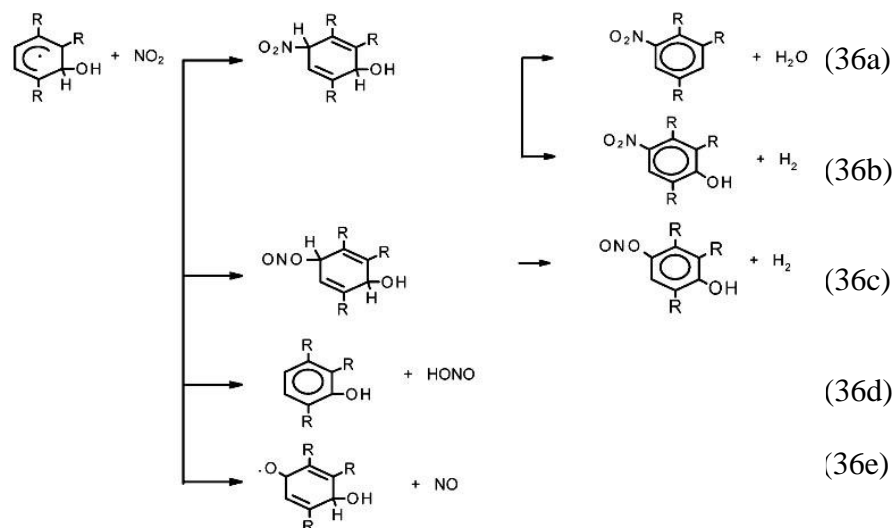
Figura 6: Reações do radical aromático intermediário com o oxigênio



Fonte: Andino, 2008

O composto intermediário formado na reação (34b) pode reagir com NO_2 para formar diferentes produtos.

Figura 7: Reações do radical aromático intermediário com NO_2

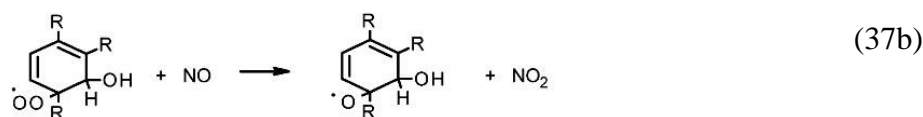
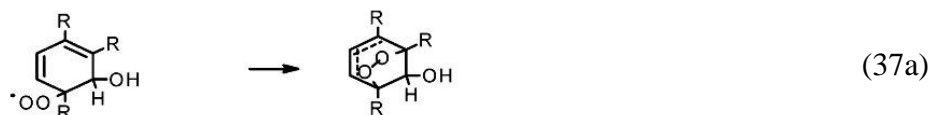


Fonte: Andino, 2008

Dados experimentais mostram que os produtos nitroaromáticos formados na reação (36a) são os mais estáveis.

O radical peróxi formado na reação (35b) pode sofrer ciclização, formando um radical bicíclico ou reagir com óxido nítrico, por um mecanismo de abstração, para formar radicais oxiaromáticos.

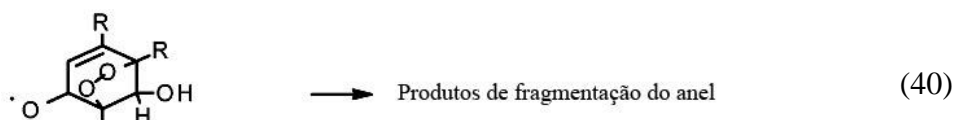
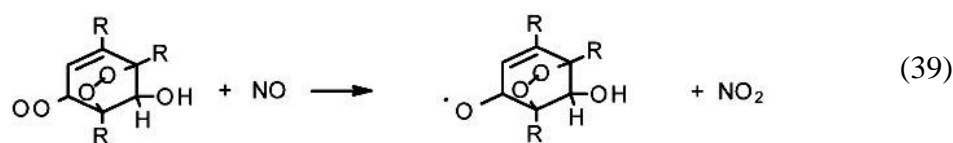
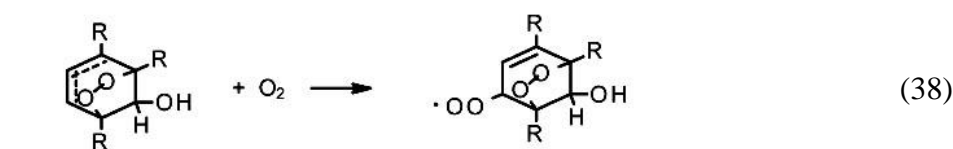
Figura 8: Reações envolvendo o radical peroxiaromático



Fonte: Andino, 2008

Os radicais bicíclicos formados na reação (37a) reagem rapidamente com o O₂, para formar radicais peroxibicíclicos, que reagem com NO para formar radicais oxibicíclicos, que levam à formação de produtos de fragmentação do anel, como o butenodial e o metilglioxal.

Figura 9: Reações envolvendo o radical aromático bicíclico



Fonte: Andino, 2008

Observa-se nas reações (37b) e (39) a formação de NO₂. Portanto, a oxidação dos aromáticos leva à formação de ozônio.

3.4 Reações dos COV oxigenados

Na troposfera, os aldeídos podem sofrer fotólise, reagir com radicais OH• ou com radicais NO₃. Nenhuma reação com O₃ tem sido observada. O formaldeído é transformado principalmente por fotólise, enquanto que os aldeídos maiores reagem predominantemente com radicais OH•.

As reações dos radicais OH• com o formaldeído, acetaldeído e propanal são precedidas pela remoção do hidrogênio atômico do grupo CHO.

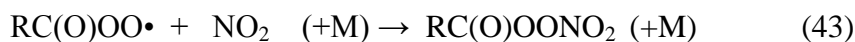


Para aldeídos maiores, além da remoção do hidrogênio atômico do grupo CHO, também ocorre a remoção do hidrogênio de várias outras ligações C-H.

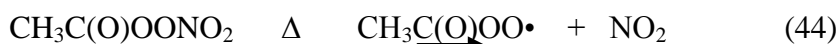
Os radicais acila (RC•O) reagem com O₂ para formar radicais peroxiacila, que podem reagir com NO, NO₂, HO₂•, NO₃ e outros radicais peroxiorgânicos.



Nas reações dos radicais peroxiacila com NO_2 são formados os nitratos de peroxiacila, $\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2$.



A substância mais simples da série homóloga dos nitratos de peroxiacila é o nitrato de peroxiacetila (PAN), que desempenha um importante papel na química troposférica. Ele se decompõe termicamente com um tempo de vida de 22 minutos a 30°C e de 1,7 horas a 20°C .⁶ Como na sua decomposição há formação de NO_2 e um radical orgânico, o PAN pode atuar como um reservatório de No_x e, portanto, como uma fonte de OH^{\bullet} .



Na troposfera, as reações das cetonas são similares às das alcanos, ocorrendo abstrações pelo radical OH^{\bullet} e, em menor extensão, pelo radical NO_3^{\bullet} .

O uso de metanol, etanol e gasolina C (gasolina com 22% de etanol) determina que os motores dos veículos emitam álcool não queimado e os aldeídos correspondentes (formaldeído e acetaldeído). O principal processo de transformação dos alcoóis na atmosfera é a reação com radicais OH^{\bullet} .



O radical hidroxialquila reage com oxigênio para formar acetaldeído e o radical HO_2^{\bullet} :



4 EFEITOS NOCIVOS DOS COV E SEUS POLUENTES SECUNDÁRIOS

Em muitas grandes cidades, a qualidade do ar é afetada por materiais particulados e perigosos poluentes. Entre estes poluentes, os COV têm um importante papel, uma vez que podem causar riscos à saúde humana e atuam como precursores de poluentes secundários. As emissões veiculares, associadas a um tráfego intenso e condições adversas de dispersão, têm sido consideradas como uma das maiores fontes antropogênicas destes poluentes em áreas urbanas.

Análises das concentrações de COV na atmosfera de Hong Kong mostram que os BTEX, grupo formado pelos compostos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, constituem cerca de 60 % dos COV encontrados.⁷

Estudos envolvendo a atmosfera da cidade do México mostram que os COV encontrados em maior quantidade são o propano (28,7 %), n-butano (13,7 %), isopentano (5,8 %), tolueno (5,4%), isobutano (5,2%), etano, etileno e acetileno (4,6%) e m,p-xileno (2,3 %).

A análise da atmosfera de 39 cidades norte-americanas mostra que, em média, os COV produzidos em maior quantidade são: etano, etileno e acetileno (13,1 %), isopentano (10,3 %), n-butano (9,2 %), tolueno (7,7 %), propano (5,4 %), n-pentano (5,0 %) e m,p-xileno (4,5 %). Tanto na cidade do México, quanto nas cidades norte-americanas, foi detectada a presença do benzeno na atmosfera, em quantidades de 1,0 % e 2,9 %, respectivamente.⁸

Estudos realizados na cidade de São Paulo, de 1994 a 2001, mostraram que os oito hidrocarbonetos mais abundantes na atmosfera eram: tolueno, n-butano, m,p-xilenos, etilbenzeno, n-pentano, benzeno, buteno e 1,2,4-trimetilbenzeno. Também foram identificados compostos orgânicos oxigenados provenientes de emissões veiculares: etanol, metanol e propan-2-ol.⁹

Os COV podem acarretar uma série de prejuízos à saúde.

O benzeno, por exemplo, é um composto carcinogênico e causa leucemia. Nos últimos anos, a incidência de leucemia infantil em áreas urbanas da China tem aumentado significativamente e, anualmente, cerca de 350 crianças têm desenvolvido leucemia na cidade de Guangzhou.¹⁰

O sistema nervoso é a parte do corpo humano afetada pelo tolueno. Em concentrações de 75 a 150 ppm, são observadas discretas alterações das funções neurológicas. Concentrações de 200 a 800 ppm podem produzir euforia, alteração do nível de consciência e, em concentrações maiores, as habilidades intelectuais, psicomotoras e neuromusculares ficam prejudicadas, podendo ser atingido o estado de narcose. Estudos envolvendo trabalhadores, expostos frequentemente ao tolueno, mostram que estes apresentam um menor desempenho em testes neurocomportamentais, perda de audição e redução da capacidade visual. Também é atribuído ao tolueno, em concentrações de aproximadamente 100 ppm, irritações do trato respiratório. Há evidências de que esta substância pode causar problemas de reprodução, especialmente quando inalado em concentrações acima de 200 ppm durante a gravidez e aumenta o risco de abortos espontâneos.¹¹

O etilbenzeno, quando inalado em concentrações ≥ 1000 ppm causa irritação, ardência e lacrimejamento dos olhos, em concentrações ≥ 2000 ppm, irritação na garganta e congestão no peito e, em grandes quantidades, afeta o sistema nervoso central. Não há estudos conclusivos sobre a carcinogenicidade desta substância.

Estudos mostram que a inalação de uma mistura de xilenos, em concentração de 100 ppm, prejudica a memória de curto prazo, o tempo de reação e a habilidade numérica das pessoas, além de afetar o equilíbrio corporal. Em concentrações maiores, os efeitos respiratórios adversos podem variar desde uma irritação do nariz e garganta, até a dificuldade em respirar, congestão e edema pulmonar. Trabalhadores expostos à inalação de elevadas quantidades de solventes contendo xilenos, podem apresentar disfunções renais. Os dados relacionados à carcinogenicidade dos xilenos não são conclusivos.

Os poluentes secundários, ozônio, dióxido de nitrogênio e nitrato de peroxiacetila, provenientes da oxidação dos COV na troposfera, também causam efeitos nocivos ao ser humano e ao meio ambiente.

O ozônio atinge principalmente o sistema respiratório, causando uma redução da função pulmonar e agravamento de doenças respiratórias pré-existentes, tais como asma, o que leva a um aumento de atendimentos hospitalares e da taxa de mortalidade. Quatro grupos são particularmente sensíveis ao ozônio quando em atividades ao ar livre: crianças, adultos saudáveis, pessoas com doenças respiratórias e idosos. As crianças e os adultos saudáveis são os mais sensíveis ao ozônio, porque as atividades físicas levam as pessoas a respirarem mais rápida e profundamente, permitindo que o ozônio penetre mais profundamente nos pulmões. Um outro fator que aumenta os fatores adversos do ozônio são as condições socioeconômicas. Pessoas com baixa renda têm menor probabilidade de ter aparelhos de ar condicionado em suas casas e, desta forma, há maior probabilidade delas manterem as janelas de suas casas abertas durante o verão, quando os níveis de ozônio são os mais elevados.¹²

O dióxido de nitrogênio é um poderoso agente oxidante e pode destruir o tecido do pulmão. Ele atua nos alvéolos pulmonares, danifica sua estrutura e, em casos extremos, pode causar enfisema pulmonar. O NO_2 tem efeito citotóxico nos macrófagos alveolares. A destruição lenta dos macrófagos enfraquece as defesas naturais do corpo, levando a outras complicações, como infecções. Em doses elevadas, o dióxido de nitrogênio atua como um potente iniciador de inflamação pulmonar, afetando principalmente as vias aéreas inferiores, onde ocorrem as trocas gasosas. Estudos têm mostrado que as pessoas que têm problemas respiratórios, como rinite alérgica e asma, têm seus sintomas intensificados, quando expostos a ambientes com quantidades elevadas de NO_2 associado a outros poluentes, principalmente os particulados.¹³

O nitrato de peroxiacetila (PAN) causa intensa irritação dos olhos dos seres humanos, mutação genética em algumas bactérias e prejudica ou interrompe o crescimento de plantas, por interferir no processo de fotossíntese.^{14,15}

5 CONCLUSÃO

Dentre os agentes oxidantes formados na troposfera, o radical hidroxila é o mais importante, por ser o precursor das reações de oxidação dos alcanos, alcenos, aromáticos e reagir com aldeídos, possibilitando a formação dos nitratos de peroxiacetila (PAN).

Dos radicais formados nas reações de oxidação dos COV, destacam-se os radicais alquilperoxila ($\text{RO}_2\bullet$), que podem levar à formação do dióxido de nitrogênio, dos hidroperóxidos, compostos carbonílicos, alcoóis e, indiretamente, aldeídos e ozônio.

Grandes cidades como São Paulo e Cidade do México, devido à grande frota de veículos, apresentam significativas quantidades de COV aromáticos em suas atmosferas. Em São Paulo, em função dos carros a álcool, na atmosfera também são encontrados o metanol, o etanol e o propan-2-ol.

Quanto aos efeitos nocivos dos COV ao meio ambiente, o associado ao benzeno parece ser o de maior gravidade.

No tocante aos efeitos nocivos causados pelos poluentes secundários, produzidos a partir da oxidação dos COV, são mais preocupantes aqueles associados ao dióxido de nitrogênio e ao ozônio.

São necessários estudos mais conclusivos a respeito dos efeitos dos nitratos de peroxiacetila, hidroxinitratos e nitratos de alquila nos seres humanos.

6 REFERÊNCIAS

(1) TORONTO UNIVERSITY, *Methane and Carbon Monoxide in the Troposphere*. Toronto: c 1997. Disponível em: <<http://www.atmosph.physics.utoronto.ca/people/loic/chemistry.html>> Acesso em 26 ago. 2012.

(2) ATKINSON, R; AREY, J. *Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds*. California:c2003.Disponível em <http://www.cee.mtu.edu/~reh/papers/pubs/non_Honrath/atkinson03_cr0206420.pdf>. Acesso em 14 jul. 2012.

(3) FINLAYSON-PITTS, B.J; PITTS JR, J.N. *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. 1.ed. San Diego: Academic Press, 2000, p 179-221.

(4) ANDINO, J.M; VIVIER-BUNGE, A. *Tropospheric Chemistry of Aromatic Compounds Emitted from Anthropogenic Sources*. Waltham: c 2008. Disponível em: <<http://docencia.izt.uam.mx/annik/revistas/troposferic.pdf>>. Acesso em 03 set. 2012.

(5) CALVERT, J.G; ATKINSON, R; BECKER, K.H; KAMENS, R.M; SEINFELD, J.H; WALLINGTON, T; YARWOOD G. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*. 1.Ed.New York: Oxford University Press, 2002, p 3-40.

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

(7) LEE, S.C; CHIU, M.Y; HO, K.F, ZOU, S.C; WANG, X. *Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong*. Waltham: c 2002. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653502000401>>. Acesso em 12 ago. 2012.

(8) VELASCO, E. et al. *Ambient VOC Measurements in Mexico City*. Pullman:2004. Disponível em:

<<http://www.google.com.br/search?q=%22ambient+voc+measurements+in+mexico+city%22&ie=utf-8&oe=utf-8&aq=t&rls=org.mozilla:pt-BR:official&client=firefox-a>> . Acesso em 15 ago. 2012

(9) ALBUQUERQUE, E.L.DE. *Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera Urbana da Região Metropolitana de São Paulo*. 2007. 547 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Unicamp, Campinas.

(10) ZHAO, L et al. *Exposure to hazardous volatile organic compounds, PM10 and CO while walking along streets in urban Guangzhou, China*. Waltham: 14 jul. 2004. Disponível em:

<<http://www.sklog.labs.gov.cn/atticle/A04/A04016.pdf>>. Acesso em 30 jul. 2012.

(11) U.S DEPARTMENT OF HEALTH. *Interaction profile for: benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX)*. mai.2004. Disponível em:

<<http://www.atsdr.cdc.gov/interactionprofiles/ip-btex/ip05.pdf>>. Acesso em 10 set. 2012.

(12) FIERRO, M. *Ozone Health Effect*. Arizona: dez. 1999. Disponível em:

<[http://coep.pharmacy.arizona.edu/air/air quality/ozone.pdf](http://coep.pharmacy.arizona.edu/air/air%20quality/ozone.pdf)>. Acesso em 10 set. 2012

(13) KEBIN, H.E et al. *Point sources of pollution: local effects and it's control*. Paris: c 2003. Disponível em: <<http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C09/E4-11-01-03.pdf>> . Acesso em 18 ago. 2012.

(14) ENVIRONMENT PROTECTION AUTHORITY. *Photochemical smog – what it means for us*. mar. 2004. Disponível em:

<http://www.epa.sa.gov.au/xstd_files/Air/Information%20sheet/info_photosmog.pdf> . Acesso em 1 set. 2012

(15) ZHANG, J.B. et al. *Peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) in urban and suburban atmospheres of Beijing, China*. Göttingen: 10 mar. 2011. Disponível em:

<<http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/11/8173/2011/acpd-11-8173-2011-print.pdf>>. Acesso em 02 set. 2012.