Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Faculdade de Engenharia

Bárbara Prestes de Castro

Determinação de compostos monoaromáticos voláteis provenientes de emissões de veículos leves, em estacionamentos subterrâneos

Rio de Janeiro
2011

Bárbara Prestes de Castro

Determinação de compostos monoaromáticos voláteis provenientes de emissões de veículos leves, em estacionamentos subterrâneos

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Controle de efluentes líquidos e emissões atmosféricas.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins

Coorientador: Prof. Dr. Júlio Domingos Nunes Forte

Rio de Janeiro

2011

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

C355 Castro, Bárbara Prestes de.
Determinação de compostos monoaromáticos voláteis provenientes de emissões de veículos leves, em estacionamentos subterrâneos / Bárbara Prestes de Castro. - 2011.
95 f.

Orientador: Eduardo Monteiro Martins.
Coorientador: Júlio Domingos Nunes Fortes.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Poluição atmosférica – Teses. 2. Automóveis – Teses. 3. Engenharia Ambiental. I. Martins, Eduardo Monteiro. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 62:502.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

_____ _____

Assinatura Data

Bárbara Prestes de Castro

Determinação de compostos monoaromáticos voláteis provenientes de emissões de veículos leves, em estacionamentos subterrâneos

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Controle de efluentes líquidos e emissões atmosféricas.

Aprovado em: 25 de fevereiro de 2011.

Banca Examinadora:

_____

Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins – (Orientador)
Faculdade de Engenharia - UERJ

_____

Prof. Dr. Júlio Domingos Nunes Fortes (Coorientador)
Faculdade de Engenharia - UERJ

_____

Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa
Faculdade de Tecnologia Ambiental - UERJ

_____

Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ
Instituto de Ciências Exatas

Rio de Janeiro

2011

DEDICATÓRIA

À Deus,

Ao meu pai, grande incentivador de todos os meus projetos.

À minha família, principio e fonte de toda minha realização.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Mauro e minha madrasta Mônica pelo apoio sempre;

À minha filha Camila, por ser a motivação das minhas realizações;

Ao meu marido Osmani, pela paciência quando eu não podia estar junto e por sempre me incentivar;

Ao meu orientador Prof Eduardo, pela paciência e perseverança;

Ao meu co - orientador Prof Júlio Fortes, pelo incentivo;

As amigas do mestrado, Sarah e Mônica pela ajuda sempre;

Ao amigo Maurão, por ser o grande incentivador inicial desse trabalho e por acreditar em mim;

Ao amigo Guilherme, pelas dispensas do trabalho, pelo carinho, incentivo e por acreditar sempre;

Aos amigos, Carol, Karina, Jailton, Vanessa, Ana, Rose, Leandro, Núbia, Luciane por me motivarem sempre e principalmente por não me deixarem desistir;

Aos amigos da Analytical Solutions, Fábio, Monique e Thiago “gagoto” por me ajudarem na extração e injeção das amostras;

Aos amigos da CRONOLAB, por cederem o espaço para a finalização das analises;

Ao “bagulhão” pelas orientações nas horas vagas;

Às professoras Sandra, Valéria e Raquel pela paciência e pela compreensão em esperar minha defesa;

Aos novos amigos do LETC em especial Isabel, Simone, Lais que na etapa final me apoiaram e orientaram.

RESUMO

Castro, Bárbara Prestes de. *Determinação de compostos monoaromáticos voláteis provenientes de veículos leves em estacionamento subterrâneo*. Rio de Janeiro 2011.95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). PEAMB, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Este trabalho visa determinar a contribuição das emissões evaporativas provenientes dos veículos leves de passageiro, para a degradação da qualidade do ar atmosférico. O objetivo principal é avaliar as concentrações compostos monoaromáticos voláteis Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX) em ambientes confinados, sendo este realizado em um local que caracterize a realidade da frota veicular da Região metropolitana do Rio de Janeiro. As amostras foram coletadas em um estacionamento subterrâneo de um *Shopping Center* da zona norte do Rio de Janeiro, através do sistema de amostragem ativa, utilizando cartucho de carvão ativo como adsorvente. As amostras foram extraídas com solvente orgânico e analisadas posteriormente por Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CGEM). As médias dos resultados obtidos foram 52,7 $\mu g.m^{-3}$ para o benzeno, 203,6 $\mu g.m^{-3}$ para o tolueno, 44,6 $\mu g.m^{-3}$ para o etilbenzeno, 115,7 $\mu g.m^{-3}$ para os xilenos, sendo o tolueno o composto encontrado em maior abundância. Esses resultados foram comparados com resultados encontrados na literatura de emissões veiculares em ambientes confinados como garagens e túneis. Foi investigada a correlação com as emissões do veículo em movimento, obtidas através de estudos previamente realizados em um túnel de grande circulação e as emissões obtidas no estacionamento subterrâneo. Através desses dados ficou demonstrada diferença das fontes de emissão.

Palavras chave: BTEX, Emissões veiculares, poluição atmosférica, ambientes confinados.

ABSTRACT

This study aims to determine the contribution of evaporative emissions from light passenger vehicles to the degradation of the air quality. The main objective is to evaluate the concentrations volatile monoaromatic compounds benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) indoors, in a site that represents the reality of the vehicular fleet of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro. The samples were collected in an underground parking lot of a shopping mall in the northern zone of Rio de Janeiro, by a system of active sampling using charcoal cartridge as the adsorbent. The samples were extracted with organic solvent and subsequently analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GCMS). The average results were 52.7 $\mu g.m^{-3}$ for benzene, toluene to 203.6 $\mu g.m^{-3}$, 44.6 $\mu g.m^{-3}$ for ethylbenzene, 115.7 $\mu g.m^{-3}$ for xylene, toluene and the compound found in majority. These results were compared with results from the literature of vehicular emissions in confined spaces such as garages and tunnels. We investigated the correlation with emissions from a moving vehicle, obtained from previous studies in a tunnel of large circulation and emissions obtained in the underground parking. The results demonstrate demonstrated different emission sources.

Keywords: BTEX, Vehicle Emissions, Air pollution, indoor pollution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Smog fotoquímico em Londres, reperesentando a baixa visibilidade local 17
Figura 2 - Smog fotoquímico em Londres, representando a qualidade do ar local. 18
Figura 3 - Representação das Sub-regiões da RMRJ 20
Figura 4 - Municípios que formam a RMRJ 21
Figura 5 - Aumento dos últimos 10 anos dos veículos leves no Rio de janeiro 22
Figura 6 - Aumento percentual dos veículos leves no Rio de janeiro 22
Figura 7 - Distribuição dos veículos leves por Região 24
Figura 8 - Distribuição dos veículos leves na Região Sudeste 24
Figura 9 - Esquema fotoquímico da formação do Ozônio 31
Figura 10 - Principais pontos de emissão de poluentes dos veículos automotores. 42
Figura 11 - Entrada do estacionamento subterrâneo do *Shopping Center* 54
Figura 12 - Saída do estacionamento subterrâneo do *Shopping Center* 54
Figura 13 - Bomba amostradora da marca SKC utilizada nas coletas de ar 55
Figura 14 - Esquema do cartucho de carvão ativo utilizado na coleta das amostra. 56
Figura 15 - Etapas realizadas para a extração das amostras e análise cromatográfica 59
Figura 16 - Cromatográfo à gás modelo 6890 acoplado a espectrômetro de massas 5973 da marca Agilent 60
Figura 17 - Curva de calibração do benzeno 63
Figura 18 - Curva de calibração do tolueno 64
Figura 19 - Curva de calibração do Etilbenzeno 64
Figura 20 - Curva de calibração do m,p xilenos 65
Figura 21 - Curva de calibração do o-xileno 65
Figura 22 - Cromatograma referente ao leito de segurança da amostra 01 69
Figura 23 - Cromatograma referente ao leito de principal da amostra 01 70
Figura 24 - Espectro de massas do Benzeno da amostra 01 71
Figura 25 - Espectro de massas do benzeno do padrão analítico utilizado 71
Figura 26 - Espectro de massas do Tolueno da amostra 01 72
Figura 27 - Espectro de massas do Tolueno do padrão analítico utilizado 73
Figura 28 - Espectro de massas do Etilbenzeno da amostra 01 74

Figura 29 - Espectro de massas do Etilbenzeno do padrão analítico utilizado.....74
Figura 30 - Espectro de massas do m,p xilenos da amostra 01.....75
Figura 31 - Espectro de massas do m,p xilenos do padrão analítico utilizado 76
Figura 32 - Espectro de massas do o- xileno da amostra 01.....76
Figura 33 - Espectro de massas do o- xileno do padrão analítico utilizado.....77
Figura 34 - Cromatograma do branco de análise 78
Figura 35 - Gráfico da distribuição da concentração do Benzeno em µg.m^{-3} nos 37 dias de amostragem.....79
Figura 36 - Gráfico da distribuição da concentração do Tolueno em µg.m^{-3} nos 37 dias de amostragem.....80
Figura 37 - Gráfico da distribuição da concentração do Etilbenzeno em µg.m-3 nos 37 dias de amostragem. 81
Figura 38 - Gráfico da distribuição da concentração do m,p xilenos em µg.m-3 nos 37 dias de amostragem. 82
Figura 39 - Gráfico da distribuição da concentração do o-xileno em µg.m-3 nos 37 dias de amostragem.....83
Figura 40 - Concentração média dos BTEX's ao longo das 37 coletas.....84
Figura 41 - Distribuição percentual dos compostos encontrados no estacionamento subterrâneo.....85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição dos veículos automotores leves no Brasil.....23
Tabela 2 - Poluentes atmosféricos de origem Natural.....26
Tabela 3 - Propriedades físico químicas dos BTEX 38
Tabela 4 - Padrões de qualidade do ar estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/1990 47
Tabela 5 - Limite máximo de emissão de CO (%) para veículos automotores leves.....49
Tabela 6 - Limite máximo de hidrocarbonetos totais para veículos automotores leves expressos em ppm de hexano. 49
Tabela 7 - Limites máximos de emissão de poluentes por classe de veículos segundo o PROCONVE 51
Tabela 8 - Fases de implementação dos limites máximos permitidos de emissão de poluentes por veículos automotores leves de passageiros 52
Tabela 9 - Resultados das concentrações de BTEX obtidos nas 37 coletas.....67
Tabela 10 - Médias, desvio padrão, desvio padrão percentual, valores máximo e mínimo das concentrações encontradas.....68
Tabela 11 - Concentrações de BTEX em $\mu g.m^{-3}$ obtidas na literatura de estudos realizados em áreas urbanas, comparadas aos dados deste trabalho ..86
Tabela 12 - Concentrações de BTEX em $\mu g.m^{-3}$ obtidas na literatura de estudos realizados em túneis, comparadas aos dados deste trabalho.....87
Tabela 13 - Concentrações de BTEX em $\mu g.m^{-3}$ obtidas na literatura de estudos realizados em estacionamentos, comparadas aos dados deste trabalho. 87
Tabela 14 - Razão dos compostos em relação ao tolueno expressos em $\mu g.m^{-3}$ 88

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Agência brasileira de Normas técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
C_6H_6	Benzeno
C7H8	Tolueno
C_8H_{10}	Etilbenzeno
C_8H_{10}	Xilenos
CETESB	Companhia Estadual de Saneamento Básico do Estado de SP
CGEM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CH_3Br	Brometo de metila
CH_3Cl	Cloreto de metila
CH_3I	Iodeto de metila
CH_4	Metano
CO	Monóxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Ambiente
CONTRAN	Conselho Nacional de Trânsito
COV’s	Compostos Orgânicos voláteis
DCM	Diclorometano
DENATRAN	Departamento Nacional de Transito
DETRAN RJ	Departamento de Trânsito do Estado do Rio de Janeiro
EPA	US Environmental Protection Agency
FRR	Fator de resposta relativo
H_2S	Sulfeto de hidrogênio
H_2SO_3	Ácido sulfídrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HC’s	Hidrocarbonetos
HCl	Ácido clorídrico
HCNM	Hidrocarbonetos não metano
HNO_3	Ácido Nítrico
I/M	Programas de Inspeção e Manutenção de Veículos em Uso
IBAMA	Instituto brasileiro de Meio Ambiente

IBGE	Instituto brasileiro de Geografia Estatística
INEA	Instituto Estadual do Ambiente do Rio de Janeiro
LCMV	Licença para uso de configuração de veículo automotor
M.P	Material particulado
N_2	Gás Nitrogênio
NBR	Normas brasileiras
NH_3	Amônia
NIOSH	National institute for occupational safety and health
NO	Óxido nítrico
NO_2	Dióxido de Nitrogênio
NO_x	Óxidos de Nitrogênio
O_2	Oxigênio
O_3	Ozônio
PCPV	Planos de Controle de Poluição Veicular
PFTBA	Perfluorotributilamina
PPM	Partes por milhão
PROCONVE	Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores
PRONAR	Programa nacional de Controle da Qualidade do Ar
PTS	Partículas Totais em Suspensão
RMRJ	Região metropolitana do Rio de Janeiro
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
SO_2	Dióxido de enxofre
SOx	Óxidos de enxofre
WHO	World Health organization

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
1	**JUSTIFICATIVA DO TEMA**	14
2	**OBJETIVOS**	15
2.1	**Objetivos Específicos**	15
3	**REFERENCIAL TEÓRICO**	16
3.1	**A região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ)**	19
3.2	**Poluentes Atmosféricos**	25
3.3	**Alguns poluentes atmosféricos suas origens e seus efeitos**	27
3.3.1	Monóxido de carbono	27
3.3.2	Óxidos de Nitrogênio	28
3.3.3	Dióxidos de Enxofre (SO_2)	29
3.3.4	Ozônio (O3)	30
3.3.5	Material Particulado	32
3.3.6	Hidrocarbonetos	34
3.4	**Poluentes de Origem Veicular**	41
3.5	**Tipos de combustíveis**	42
3.5.1	Gasolina	43
3.5.2	Etanol	43
3.6	**Controle da poluição atmosférica**	44
3.6.1	A Legislação no Brasil	45
3.6.2	O Proconve	50
4	**METODOLOGIA**	53
4.1	**Escolha do local de amostragem**	53
4.2	**Amostragem**	55
4.3	**Procedimento de coleta**	57
4.4	**Extração das amostras**	58
4.5	**Procedimento Cromatográfico**	60
5	**RESULTADOS E DISCUSSÕES**	66
6	**CONCLUSÕES E SUGESTÕES**	89
	REFERÊNCIAS	91

INTRODUÇÃO

A emissão de poluentes na atmosfera é um problema para o meio ambiente e com isso o controle da poluição atmosférica vem sendo um tema bastante estudado nas últimas décadas, fato esse relacionado diretamente a preservação do ambiente e dos seres que nele vivem, pois, a poluição do ar afeta diretamente a saúde humana, o desenvolvimento do ecossistema terrestre e o clima.

Se tratando de poluição do ar é inevitável a exposição acentuada dos seres vivos e do ambiente aos gases que poluem a atmosfera, ou seja, sendo a função respiratória um ato involuntário para os seres humanos não podemos fazer distinção entre respirar ou não. A superfície pulmonar encarregada das trocas gasosas para os seres humanos possui uma área de 70 a 100m^2, sendo esta a maior área de contato do organismo com o meio ambiente, onde um ser humano adulto em repouso, em cada ciclo respiratório inspira entre 250 e 500 ml de ar (AIRES, 2008).

Os poluentes emitidos na atmosfera são classificados de acordo com a sua fonte de emissão, podendo ser classificados como emissões naturais, que ocorrem sem a interferência do homem, como por exemplo, as erupções vulcânicas ou emissões antropogênicas que são decorrentes da atividade humana, sendo as fontes dessa última origem classificadas como fontes fixas que estão diretamente relacionadas a fontes fixas de emissão, como por exemplo, atividade industrial e fontes móveis, como por exemplo, o setor de transporte.

De acordo com o relatório anual de qualidade do ar de 2009 do Instituto Estadual do Ambiente do Rio de Janeiro (INEA) e de 2010 da Companhia Estadual de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (CETESB), o principal emissor de poluentes na atmosfera em grandes centros urbanos como Rio de Janeiro e São Paulo é o setor de transportes, com forte destaque para os veículos leves de passageiro (INEA, 2009; CETESB, 2010). Com o desenvolvimento econômico do país nos últimos 10 anos houve um crescimento de aproximadamente 40% da frota desses veículos, além do aumento no setor de transportes público fato esse que merece atenção com relação aos níveis de poluição emitidos na atmosfera.

1 JUSTIFICATIVA DO TEMA

Na Região Metropolitana do Rio de Janeiro segundo o Inventário de poluição do ar emitido pelo INEA, antiga FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente) 77% da poluição do ar é proveniente das fontes móveis, a diversidade da frota contribui significativamente para esse índice (FEEMA, 2004).

Os veículos leves de passageiro emitem poluentes para atmosfera pelo escapamento, através do seu processo de combustão interna e pelo processo evaporativo dos combustíveis, que se dá no abastecimento e pelo respiro dos tanques e no processo de aquecimento do motor, além disso, sabe-se que os principais constituintes dessas emissões são os compostos orgânicos voláteis (COV's). Dentre os COV's encontram-se um grupo de compostos denominados BTEX, esses compostos não são contemplados isoladamente na legislação, no entanto quando o combustível evapora, esses compostos são dispersos na atmosfera, contribuído significativamente para a degradação da qualidade do ar e principalmente para o mecanismo de formação do ozônio troposférico[1], que é classificado pela EPA como um dos seis poluentes mais encontrados na atmosfera (EPA, 2010).

O ozônio presente no ambiente possui a mesma estrutura química do gás que forma a camada que protege a terra, no entanto esse gás, presente na troposfera, é extremamente nocivo à saúde, ao ambiente e aos materiais, por esse motivo é um poluente onde seus níveis são controlados pela legislação nacional (BAIRD, 2009).

[1] Troposfera: Camada mais baixa da atmosfera terrestre

2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho de mestrado é avaliar as concentrações do compostos orgânicos voláteis (COV"s) monoaromáticos em locais confinados do tipo, estacionamentos subterrâneos e relacionar as concentrações obtidas com as emissões evaporativas de veículos automotores leves.

2.1 Objetivos Específicos

- ✓ Selecionar o estacionamento subterrâneo que atenda as características necessárias para a obtenção representativa das amostras;
- ✓ Coletar amostras do ar do estacionamento em dias e horário de grande fluxo de veículos;
- ✓ Analisar as amostras obtidas;
- ✓ Quantificar as amostras e relacionar com os dados existentes na literatura de emissões do escapamento;
- ✓ Estabelecer uma relação entre os BTEX emitidos pela combustão dos veículos automotores leves e os provenientes da emissão evaporativa;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Desde que o homem conheceu e começou a controlar o fogo, ele começou a lidar com os subprodutos da combustão e existem relatos de que as áreas de moradias ficavam repletas de fumaça, na maioria das vezes composta de dióxido de carbono e vapor d´água (Moreira 2005, Gaffney e Marley, 2009), desde então a poluição do ar começou a ser observada. Com o passar do tempo, a poluição do ar foi classificada como um problema relacionado diretamente ao desenvolvimento urbano e local, ou seja, a poluição atingia apenas o entorno de onde era gerada.

Existem relatos antigos como no século XIII (1273) onde o Rei Eduardo da Inglaterra, assinou a primeira lei de qualidade do ar, proibindo o uso de carvão com alto teor de enxofre e proibindo a queima de carvão durante as sessões do parlamento (Freese, 2003), essa foi à primeira legislação de que se tem conhecimento, relacionada ao controle de emissões atmosféricas e a exposição dos seres-humanos.

Com o advento da revolução industrial que começou na Inglaterra por volta do século XVIII onde o combustível mais importante era o carvão, a poluição do ar aumentou significativamente. Em 1661 o rei Charles II solicitou a Jonh Evelyn, um referenciado escritor Inglês da época, que escrevesse um relatório sobre a qualidade do ar em Londres, relacionada à combustão de carvão. Ele citou em seu relatório que a fumaça deteriorava as fachadas das igrejas, e a orvalho precipitava impuro, além disso, metade das crianças nascidas em Londres morria antes dos dois anos de idade. Sendo assim Evelyn incentivou a mudança das indústrias para um lugar afastado de Londres e incentivou a plantação de árvores e pomares (Jeffrey et al., 2008).

A partir do século XIX o petróleo e o gás tornaram-se importantes fontes de energia (Loureiro 2005, Jeffrey et al., 2008) e os problemas de poluição do ar continuaram crescendo. Em 1911, ocorreu o primeiro grande *Smog fotoquímico*[2] em Londres, onde ocorreram aproximadamente 1150 mortes (Jeffrey et al., 2008).

No inicio dos anos 50 ocorreram diversos casos de *Smog* fotoquímico. Em 1942 em Donora, Pensilvânia onde 200 pessoas morreram e em 1952 ocorreu o

[2] Smog Fotoqímico: nuvem de poluição causada pela reação química de poluentes presentes na atmosfera em presença de luz

mais famoso episódio de poluição atmosférica. Em Londres, na Inglaterra, com a chegada de uma forte frente fria, houve uma intensa queima de carvão por parte da população (carvão esse de baixa qualidade e com alto teor de enxofre), o que, combinado com condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes, ocasionou os *smogs* denominados “assassinos”, onde mais de 4000 pessoas morreram (FENGER, 2009).

Este evento enfatizou a potencialidade da letalidade causada pela poluição atmosférica o que fez com que, em 1954, fosse instituído na cidade de Londres uma lei para o ar urbano limpo e, em 1955, os Estados Unidos instituísse a sua primeira legislação de controle da poluição do ar, que deu origem ao “Clean Air Act” (EPA, 2010). As Figuras 1 e 2 mostram os efeitos do *smog* fotoquímico em Londres ocorrido em 1952, onde uma das consequências foi a baixa visibilidade.

Figura 1 - Smog fotoquímico em Londres, reperesentando a baixa visibilidade local
Fonte: http://new.taringa.net/posts/info/5855924/El-Equot_Gran-SmogEquot_-de-Londres-de-1952 (Acesso jul. 2010).

Figura 2 - Smog fotoquímico em Londres, representando a qualidade do ar local
Fonte: http://new.taringa.net/posts/info/5855924/El-Equot_Gran-SmogEquot_-de-Londres-de-1952 (Acesso em: jul. 2010).

É um fato histórico geral que quando um país começa seu desenvolvimento industrial a qualidade do ar piora significativamente e assim que um determinado nível de desenvolvimento é alcançado, começam a surgir as regulamentações de controle da poluição (BAIRD, 2009).

Desde meados dos anos 70, os efeitos da utilização desenfreada de combustíveis fósseis em veículos automotores tornaram-se mais evidentes (Ribeiro et al., 2000). Assim desde o desenvolvimento e surgimento das grandes cidades, o crescimento populacional, o aumento da frota veicular e o consequente aumento no consumo dos combustíveis, a poluição atmosférica passou a ser um problema importante nos grandes centros urbanos. Nas grandes cidades, devido ao grande número de veículos, a poluição veicular é considerada como a principal fonte de emissão de poluentes para a atmosfera.

3.1 **A região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ)**

A RMRJ é formada por 17 municípios e ocupa aproximadamente 15% da área total do estado, abrangendo 6500 km^2 do território do Estado. Com 11.196.092 habitantes, segundo o censo realizado pelo IBGE em 2010, a RMRJ comporta aproximadamente 74% da população do Estado, onde 54% se encontram no município do Rio de Janeiro (IBGE, 2010). Segundo o IBGE a RMRJ ostenta o segundo maior polo de riqueza nacional, concentrando 70% da força econômica do estado e 8% de todos os bens e serviços produzidos no país (INEA, 2009). A RMRJ apresenta alta densidade demográfica, aproximadamente 2100 $hab.km^{-2}$, e um alto grau de urbanização. Devido ao alto índice de desenvolvimento a RMRJ tem apresentado sérios problemas de poluição ar, fato esse agravado pela localização geográfica da região (Martins, 2005). Os maciços da Tijuca e da Pedra Branca, paralelos à orla marítima, atuam como barreira física aos ventos predominantes do mar, não permitindo a ventilação adequada das áreas situadas mais para o interior. No período de maio a setembro, devido à atuação dos sistemas de alta pressão que dominam a região, ocorrem com frequência situações de estagnação atmosférica e elevados índices de poluição. (MARTINS, 2005)

Além desses fatores, deve ser considerado ainda que a região está sujeita às características do clima tropical, com intensa radiação solar e temperaturas elevadas, favorecendo os processos fotoquímicos e outras reações na atmosfera, com geração de poluentes secundários (INEA ,2009). Levando em consideração as influências topográficas e meteorológicas a RMRJ foi divida em 4 sub-regiões, representadas na Figura 3 e os municípios representados na Figura 4.

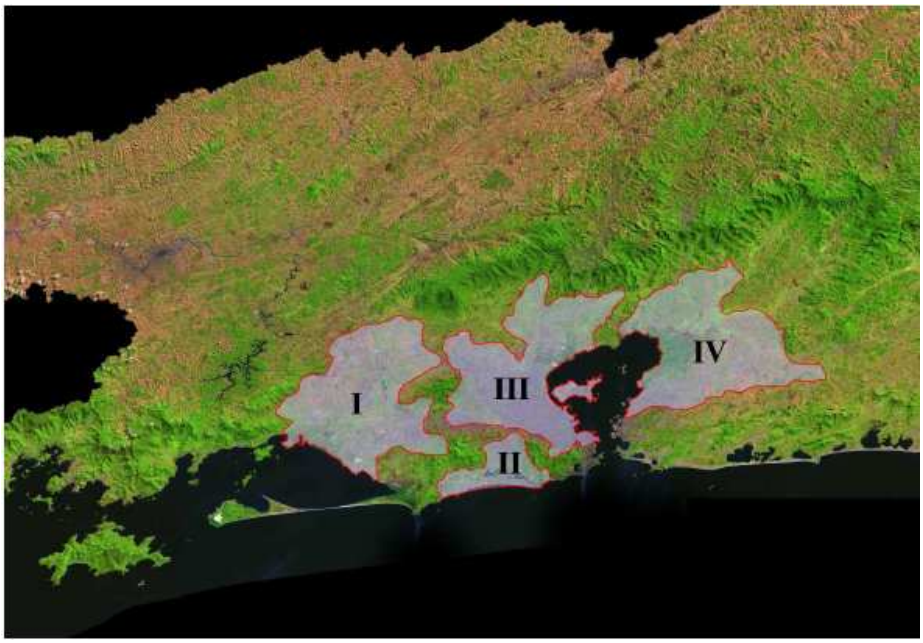


Figura 3 - Representação das Sub-regiões da RMRJ
Fonte: INEA 2009

As sub-regiões são formadas e compostas pelos seguintes Municípios:

- ✓ Sub-região I: Com uma área de 730 km^2, compreende os distritos de Itaguaí e Coroa Grande, no município de Itaguaí; os municípios de Seropédica, Queimados e Japerí e as regiões administrativas de Santa Cruz e Campo Grande, no município do Rio de Janeiro.

- ✓ Sub-região II: com uma área de cerca de 140 km^2, envolve as regiões administrativas de Jacarepaguá e Barra da Tijuca, no município do Rio de Janeiro.

- ✓ Sub-região III: ocupa uma área de cerca de 700 km^2. Abrange os municípios de Nova Iguaçu, Belford Roxo e Mesquita; os distritos de Nilópolis e Olinda, no município de Nilópolis; os distritos de São João de Meriti, Coelho da Rocha e São Mateus, no município de São João de Meriti; os distritos de Duque de Caxias, Xerém, Campos Elíseos e Imbariê, no município de Duque de Caxias; os distritos de Guia de Pacobaíba, Inhomirim e Suruí, no município de Magé e as regiões administrativas de Portuária, Centro, Rio Comprido, Botafogo, São Cristóvão, Tijuca, Vila

Isabel, Ramos, Penha, Méier, Engenho Novo, Irajá, Madureira, Bangu, Ilha do Governador, Anchieta e Santa Tereza, no município de Rio de Janeiro.

- ✓ Sub-região IV: com área de cerca de 830 km^2, abrange parte do Município de Niterói, além dos municípios de São Gonçalo, Itaboraí, Magé e Tanguá.

Figura 4 - Municípios que formam a RMRJ
Fonte: imagem Landsat-5 do mês de maio de 2010 composição RGB321 com os municípios da base de dados do IBGE.

Uma das consequências do alto índice de desenvolvimento econômico é o aumento significativo no setor de transportes e paralelo a isso um aumento significativo nos últimos 10 anos no número de veículos leves no estado do Rio de Janeiro. A figura 5 apresenta o aumento na frota de veículos leves do estado do Rio de Janeiro, onde a frota passou de 2,5 milhões de veículos leves para aproximadamente 3,5 milhões, esse aumento percentual está representado na figura 6 onde podemos observar um aumento de aproximadamente 40% em 10 anos.

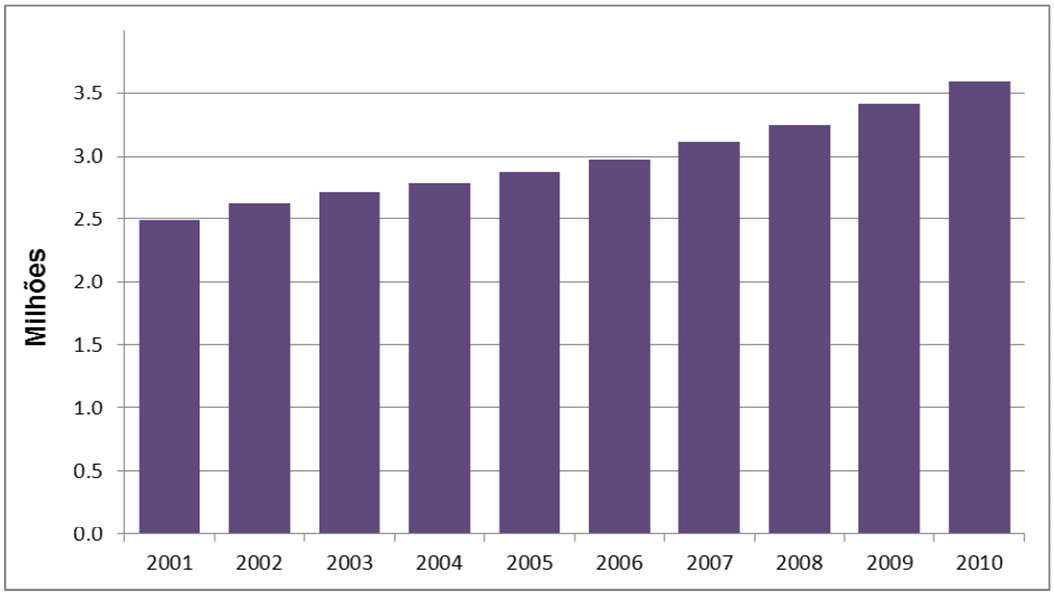


Figura 5 - Aumento dos últimos 10 anos dos veículos leves no Rio de janeiro
Fonte: Adaptado do site do DETRAN RJ (www.detran.com.br – Acesso em: set. 2010).

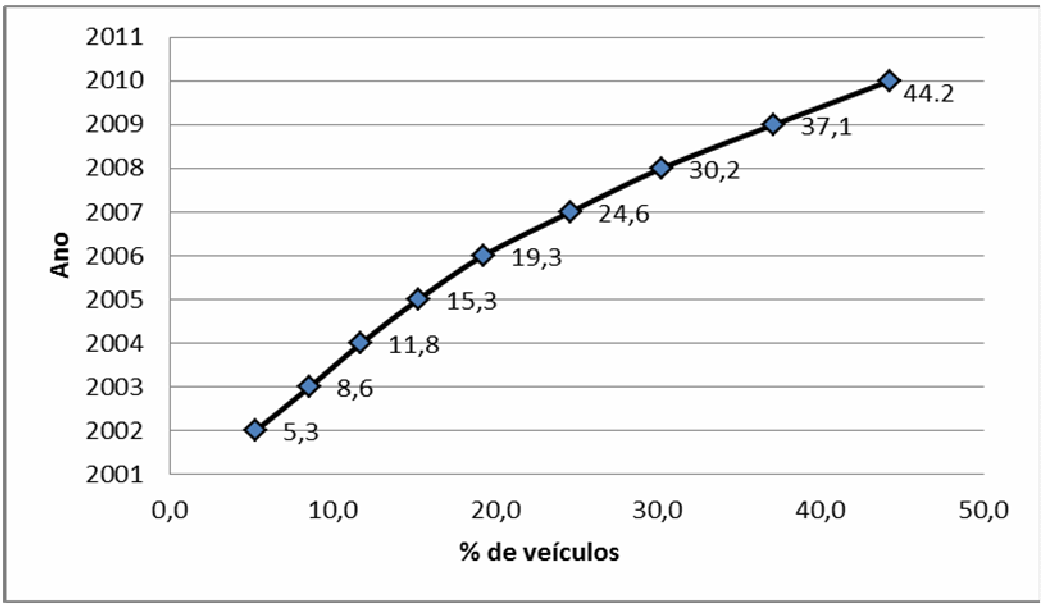


Figura 6 - Aumento percentual dos veículos leves no Rio de janeiro
Fonte: Adaptado do site do DETRAN RJ RJ (www.detran.com.br – Acesso em: set. 2010).

A frota de veículos leves do Rio de Janeiro corresponde a aproximadamente 16% de toda frota encontrada na Região Sudeste e aproximadamente 60% desses veículos encontram-se na cidade do Rio de janeiro (DENATRAN e DETRAN 2010).

A Tabela 1 apresenta a distribuição da frota de veículos automotores no Brasil, onde o Estado do Rio de janeiro apresenta a terceira maior frota veicular do país.

Tabela 1 - Distribuição dos veículos automotores leves no Brasil

Grandes Regiões e Unidades da Federação	Automóveis
Norte	**981.037**
Acre	48567
Amapá	49591
Amazonas	254061
Pará	332369
Rondônia	145048
Roraima	39000
Tocantins	112401
Nordeste	**3956031**
Alagoas	202259
Bahia	1042140
Ceará	651595
Maranhão	236254
Paraíba	303459
Pernambuco	821576
Piauí	176945
Rio Grande do Norte	323814
Sergipe	197989
Sudeste	**20592878**
Espírito Santo	636569
Minas Gerais	3794253
Rio de Janeiro	3108462
São Paulo	13053594
Sul	**7807963**
Paraná	2989208
Rio Grande do Sul	2896444
Santa Catarina	1922311
Centro-Oeste	**2851596**
Distrito Federal	900299
Goiás	1129243
Mato Grosso	391637
Mato Grosso do Sul	430417
Brasil	**36.189.505**

Fonte: Ministério das Cidades, DENATRAN - Departamento Nacional de Trânsito, RENAVAM-Registro Nacional de Veículos Automotores.

Na Figura 7 é apresentada a distribuição percentual dos veículos leves pelas diferentes regiões do país, sendo possível observar que a região sudeste comporta 57% da frota veicular nacional e a região que apresenta a menor frota é a região Norte, contemplando 3% da frota nacional.

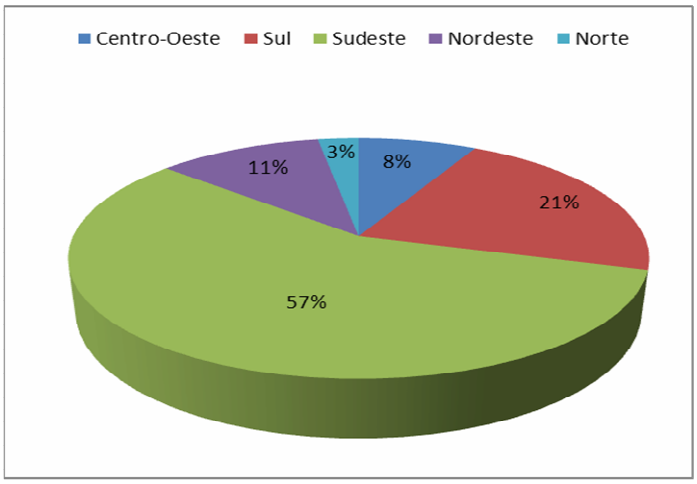


Figura 7 - Distribuição dos veículos leves por Região

Na Figura 8 está representada a distribuição percentual dos veículos leves na região Sudeste, onde o Estado de São Paulo contribui com 63% da frota nessa região, seguido pelo Estado de Minas gerais com 19% e o Rio de Janeiro com 15%.

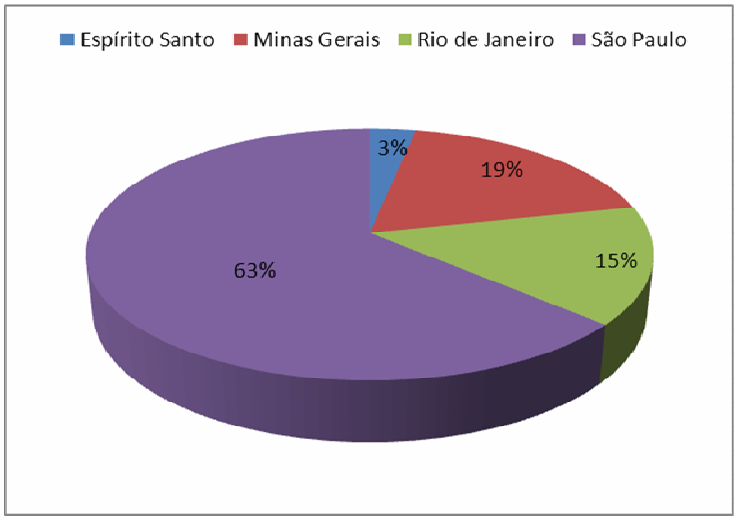


Figura 8 - Distribuição dos veículos leves na Região Sudeste

Na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), segundo o relatório anual de qualidade do ar do INEA de 2009, aproximadamente 80% dos poluentes emitidos para a atmosfera tem origem nas emissões veiculares (INEA, 2010). O mesmo perfil é apresentado na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e na maioria dos centros urbanos (CETESB, 2010). A manutenção inadequada, a baixa velocidade do trânsito e a idade da frota são fatores que contribuem para esse quadro (Loureiro, 2005; Correa e Arbilla 2007). Diversas medidas vêm sendo tomadas pelos órgãos ambientais e outros segmentos da sociedade, com o objetivo de reduzir e controlar estas emissões. É importante ressaltar que a poluição dos grandes centros urbanos, não se restringe apenas a região em que é gerada, pois, em função das condições meteorológicas e climáticas, se estendem às regiões vizinhas seja pelo transporte ou pela formação de poluentes secundários. (HANSEN, 2008).

As principais formas de poluição de origem veicular são as emissões pela descarga, originadas pelo processo de queima dos combustíveis, que dão origem aos gases queimados do veículo, e às emissões pela evaporação do combustível presente no tanque de armazenamento e no momento do abastecimento do veículo; essas emissões são chamadas de emissões fugitivas.

3.2 **Poluentes Atmosféricos**

Os poluentes emitidos na atmosfera podem ser de origem natural ou antropogênica. Os poluentes emitidos por fontes naturais são aqueles emitidos sem a interferência do homem como, por exemplo, as atividades geológicas como erupções vulcânicas, gêiseres e alguns processos biológicos que ocorrem nos solos, nos vegetais e animais, além do ecossistema marinho (Hansen, 2008). Os poluentes que são emitidos diretamente pelas fontes de emissão são chamados de poluentes primários, já os poluentes secundários são formados por reações químicas e fotoquímicas dos poluentes primários. Um exemplo de poluente secundário que é bastante comum nas principais cidades do mundo é o ozônio troposférico (O_3) (Loureiro 2005, Baird, 2002). Na tabela 2 são apresentados alguns poluentes que podem ser emitidos por fontes naturais para a atmosfera e as suas respectivas fontes de origem.

Tabela 2 - Poluentes atmosféricos de origem Natural

Composto	**Fórmula Química**	**Fonte**
Metano	CH_4	Decomposição biológica anaeróbia
Amônia	NH_3	Decomposição biológica anaeróbia
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	Decomposição biológica anaeróbia
Ácido clorídrico	HCl	Decomposição biológica anaeróbia e vulcões
Cloreto de metila	CH_3Cl	Oceanos
Brometo de metila	CH_3Br	Oceanos
Iodeto de metila	CH_3I	Oceanos
Monóxido de carbono	CO	CH4 atmosférico e incêndios não provocados pelo homem
Dióxido de enxofre	SO_2	Vulcões
Oxido nítrico	NO	Relâmpagos
Compostos Orgânicos voláteis	COV's	Decomposição de alguns tipos de plantas e matéria orgânica
Partículas Totais em Suspensão	(PTS)	Pólen, aerossol marinho e solo

Fonte: Baird 2002

Os poluentes de origem antropogênica são os poluentes diretamente relacionados ao desenvolvimento humano e ao crescimento da população, onde a presença do homem é o fator principal para a emissão destes. Essas fontes podem ser classificadas como fontes móveis ou fixas.

As fontes fixas ou estacionárias são caracterizadas por locais fixos que geram poluição, o que está diretamente relacionado à atividade industrial, o fato de que na RMRJ, o número de fontes fixas, ou seja, o número de indústrias é bem menor do que o número de veículos faz com que a atividade industrial seja considerada de menor impacto para os índices de poluição atmosférica da região, no entanto avaliando a área ocupada pela indústria isoladamente, nota-se que suas emissões

são bastante significativas, fazendo com que a atividade industrial seja caracterizada como altamente poluidora. Segundo o inventário de fontes emissoras de poluentes atmosféricos da RMRJ os principais compostos emitidos pela atividade industrial são o material particulado inalável (58%) e o dióxido de enxofre (88%) (FEEMA, 2004).

As fontes móveis são caracterizadas por máquinas, veículos e equipamentos que se movem de um local para outro, sendo o principal tipo de fontes móveis são os veículos automotores movidos a combustíveis fósseis.

Na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), a principal fonte de poluição atmosférica é dada por emissões veiculares, onde 98% do monóxido de carbono e 67% dos hidrocarbonetos emitidos têm origem nas fontes móveis (INEA, 2010).

3.3 **Alguns poluentes atmosféricos suas origens e seus efeitos**

3.3.1 Monóxido de carbono

Monóxido de carbono (CO) é um dos principais poluentes do ar urbano, é um poluente primário, sendo emitido diretamente da fonte e é produto da combustão incompleta dos combustíveis fósseis; é um gás inodoro, incolor e de extrema toxicidade (CETESB, 2010). A periculosidade associada ao monóxido de carbono se dá pela capacidade do CO reduzir a habilidade da hemoglobina do sangue de se associar ao oxigênio na corrente sanguínea, reduzindo assim a oxigenação do cérebro, podendo levar à morte (Almeida, 2004). Após a absorção do CO que se dá exclusivamente pela via pulmonar, a ação tóxica se faz por asfixia química na formação da carboxihemoglobina. A função da hemoglobina é transportar oxigênio do pulmão para os tecidos; o oxigênio se combina à hemoglobina através de uma ligação covalente com o átomo de ferro presente, no entanto essa ligação é extremamente fraca o que faz com que o oxigênio seja liberado para as células; quando em presença de CO este reage exatamente no mesmo sítio da molécula de hemoglobina, porém essa ligação é aproximadamente 210 vezes mais tenaz do que a ligação com o oxigênio (COLLACIOPO, S., 1974; GUYTON, 1988).

Existem pouquíssimas fontes naturais onde é possível encontrar esse gás. Em geral ele é encontrado em maiores concentrações nas cidades, em função da intensa circulação de veículos. Esse tipo de emissão levou a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA) a classificar o monóxido de carbono como poluente primário. Segundo o inventário de fontes emissoras de poluentes atmosféricos da RMRJ 98% do CO encontrado na atmosfera têm origem nas emissões veiculares.

3.3.2 Óxidos de Nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio podem ser de origem natural ou antropogênica e são constituídos pelo óxido de nitrogênio (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO_2) na sua maioria. Os NO_x podem ser de origem primária ou secundária, caso do NO_2, que é produto do nitrogênio e de oxigênio livres em presença de alguma energia de ativação, como calor ou luz. Os NO_x de origem natural são formados por relâmpagos, vulcões e por atividades microbiológicas (Loureiro, 2005). Os NO_x de origem antropogênica são formados quando ocorre a combustão do nitrogênio em presença de ar.

Quando submetidos a altas temperaturas o N_2 e o O_2 presentes no ar combinam-se para formar óxido nítrico (NO) e uma pequena quantidade de óxido nítrico é produzida, a partir da oxidação do nitrogênio contido no próprio combustível. O NO presente no ar é gradualmente oxidado formando dióxido de nitrogênio (NO_2).

Na atmosfera esses óxidos são extremamente prejudiciais, pois em combinação com a água formam HNO_3, causando assim chuvas ácidas e sua formação está descrita na equação 1.

$$NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^- \quad (1)$$

Outro ponto importante é que em presença de radiação ultravioleta e hidrocarbonetos são os principais catalizadores da reação de formação do *smog* fotoquímico, que tem como composto principal o ozônio (O_3) troposférico (Loureiro 2005, Seinfield 2006 e Brusseau, 2006). Esse *smog* é caraterizado pela pouca visibilidade atribuída ao ambiente e a coloração amarelada na atmosfera, uma vez que o dióxido de nitrogênio absorve um pouco de luz na região do violeta, na

camada mais baixa da atmosfera. Segundo o inventário de fontes emissoras de poluentes atmosféricos da RMRJ 66% do NO encontrado na atmosfera tem origem nas emissões veiculares, no entanto o NO de origem industrial também se apresenta bastante significativo com aproximadamente 34%.

3.3.3 Dióxidos de Enxofre (SO_2)

Igualmente aos outros gases citados, dióxido de enxofre (SO_2) também pode ter origem natural ou antropogênica. O SO_2 de origem natural é produzido principalmente a partir da decomposição de matéria vegetal e por erupções vulcânicas; no caso do SO_2 de origem antropogênica, sua geração se dá a partir de atividades em que a geração de energia é a partir da queima do carvão, e da queima de combustíveis fósseis, mais precisamente o SO_2 é emitido através de veículos movidos a diesel e da indústria petrolífera. De acordo com inventário de fontes emissoras de poluentes atmosféricos da RMRJ, 88% do dióxido de enxofre têm origem na atividade industrial (FEEMA, 2004).

O principal problema ambiental relacionado ao SO_2 são as chuvas ácidas, conseqüência da reação do SO_2 presente na atmosfera e água, dando origem ao H_2SO_4, que precipita na atmosfera, esta reação está descrita na equações 2 (JACOB, 1999).

$$SO_2 + OH + M \rightarrow HSO_3 + M \qquad (2)$$
$$HSO_3 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2 \qquad (2.1)$$
$$SO_3 + H_2O + M \rightarrow H_2SO_4 + M \qquad (2.2)$$

Além disso, o SO_2 é um gás extremamente irritante e pode causar sérios problemas respiratórios, causando irritação das mucosas e dos brônquios, em altas concentrações, além de causar sérias irritações às mucosas, pode ser fatal.

3.3.4 Ozônio (O3)

O ozônio presente na troposfera é um poluente secundário, ou seja, formado a partir de reações químicas entre outros poluentes de origem primária, sendo caracterizados como grandes precursores os compostos orgânicos voláteis (COV´s) e os óxidos de nitrogênio (NOx) (Seinfield, 2006). O ozônio troposférico é formado quando ocorre o fenômeno do *smog* fotoquímico, onde os reagentes principais são NOx e os hidrocarbonetos voláteis, que são emitidos principalmente pelos veículos movidos a combustíveis fósseis e atividades industriais. As reações de formação do ozônio ocorrem quando há forte incidência de raios ultravioletas, sendo as concentrações de ozônio mais altas com incidência no verão, ocorrendo assim a fotólise de NO_2 que volta a NO e libera o oxigênio atômico que por sua vez, estando no seu estado excitado que reage com o oxigênio molecular (O_2), formando ozônio (O_3).

O processo de formação do ozônio é dado pelo seguinte conjunto de reações:

$$NO_2 + hv \longrightarrow NO + O(^3P) \quad (3.1)$$
$$O(^1D) + O_2 + M \longrightarrow O_3 \quad (3.2)$$
$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2 \quad (3.4)$$

Onde M representa N_2, O_2 ou uma terceira molécula que absorve o excesso vibracional de energia e assim estabiliza a molécula de O_3 formada.

O equilíbrio dessas espécies NO, NO_2 e O_3, apresenta uma baixa produção de ozônio em uma atmosfera com ausência de COV, na presença desses compostos o equilíbrio desta espécie é estabilizado, onde os COV reagem através de uma sequência de reações com diferentes radicais que estão presentes na atmosfera, como por exemplo, o radical OH, sendo a seqüência das reações dos COV's representadas a seguir.

$$RH + OH \rightarrow R + H_2O \quad (3.5)$$
$$R + O_2 \rightarrow RO_2 \quad (3.6)$$
$$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2 \quad (3.7)$$
$$RO + O_2 \rightarrow R'CHO + HO_2 \quad (3.8)$$

$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$ (3.9)

$2(NO_2) + h\nu \rightarrow O(^3P) + NO)$ (3.10)

$2(O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3)$ (3.11)

$RH + 4\ O_2 + 2h\nu \rightarrow R'CHO + 2O_3 + H_2O$ (3.12)

Alguns desses radicais (HO_2 e RO_2) reagem com o NO (reações 3.7 e 3.9), convertendo NO a NO_2, sendo o ozônio formado também consumido pela reação 3.7, mas devido ao grande aumento da conversão do NO_2 ocorre alta formação de ozônio quando a taxa de fotólise do NO_2 atinge um valor máximo (Seinfield, 2006, Baird, 2002 e Martins, 2005). A figura 9 mostra o esquema fotoquímico de formação do ozônio.

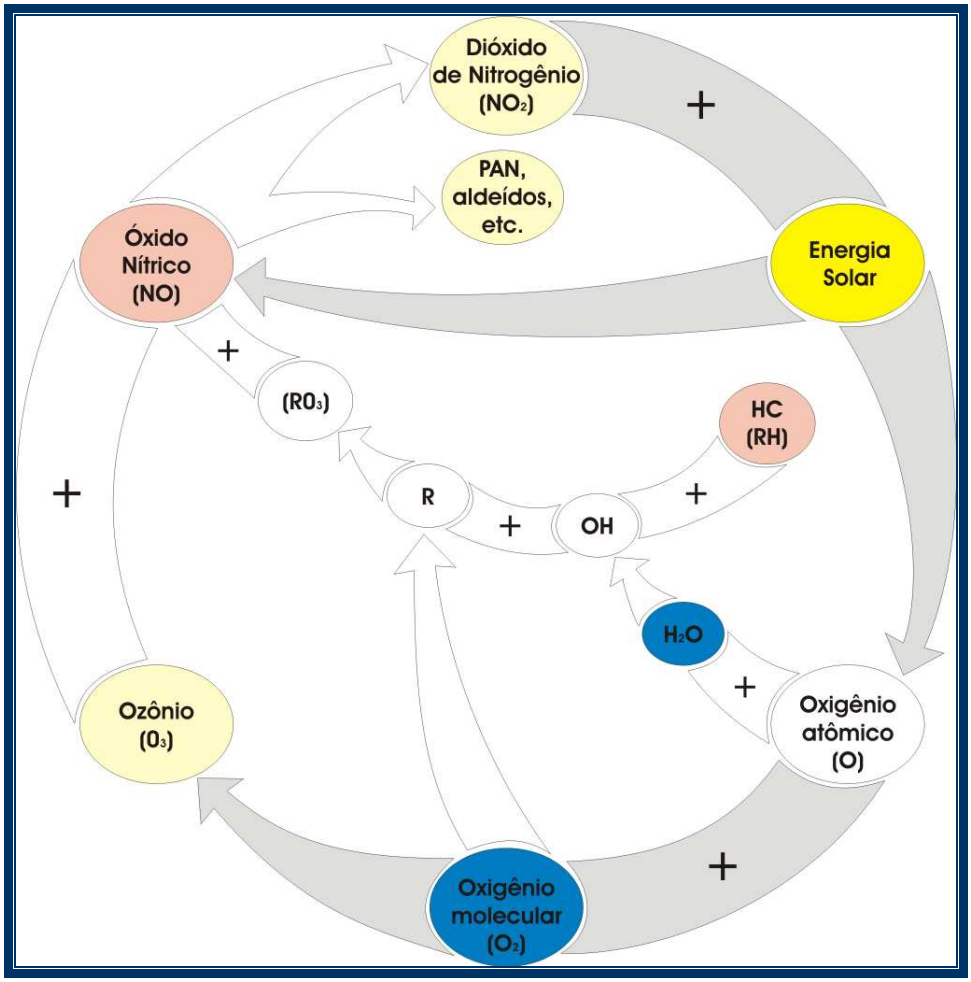


Figura 9 - Esquema fotoquímico da formação do Ozônio
Fonte: “ Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants – U.S. Department of Health, Education, and Welfare”, 1970.

Cabe ressaltar que o ozônio troposférico, desde a sua descoberta, ao contrário do mesmo gás presente na estratosfera que constitui a camada que protege a Terra contra a incidência de raios ultravioleta, é conhecido como gás tóxico, mesmo quando em concentrações inferiores a 1 ppm e dentre seus efeitos adversos podemos citar, a redução da ventilação pulmonar, da capacidade de difusão, e em concentrações de 1 a 50 ppm durante períodos prolongados causa atrofia das paredes alveolares e em concentrações acima de 9 ppm pode provocar graves pneumonias. Sendo este extremamente danoso ao meio ambiente e aos seres vivos (Aires, 2008). Nos seres vivos o ozônio pode causar prejuízo às funções pulmonares, doenças do coração, e diminuição da resistência a doenças infecciosas (Baird, 2002) e segundo a EPA (Agência ambiental Norte Americana) o ozônio pode causar dores no peito, cansaço, congestão, podendo agravar sintomas de bronquite, enfisema e asma, além de tornar o ar difícil de respirar, até para quem não possui essas patologias. Outro fato importante é que como o ozônio causa danos à vegetação, pode causar sérios danos à agricultura.

3.3.5 Material Particulado

O material particulado compreende gotículas liquidas ou partículas sólidas que devem ser pequenas o suficiente para permanecer suspensas no ar. São estruturas extremamente complexas, como exemplo podemos citar: fuligem, fumaça, poeira, fibras, resíduos de agrotóxico e alguns metais. Além disso, o material particulado serve de meio de transporte para outras substâncias podendo carregar na sua superfície substâncias químicas tóxicas, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ou metais que se agregam à superfície das partículas, o que lhe confere maior toxicidade (LAURENTINO, 2005).

Pólen e esporos e materiais biológicos também são considerados materiais particulados, porém por possuírem diâmetro entre 2.5µm e 3.0µm ficam retidos no trato respiratório superior (BAIRD, 2002).

O tamanho das partículas está diretamente associado ao seu potencial para causar problemas à saúde, sendo que quanto menores, maiores os efeitos provocados (CETESB, 2010). As partículas maiores permanecem menos tempo em suspensão, enquanto as partículas menores sofrem menos ação da gravidade e se

matem mais tempo em suspensão, tornando-as mais propensas a inalação. Outro ponto importante relativo ao tamanho das partículas é que as maiores ficam retidas nos primeiros níveis do aparelho respiratório que são chamados de mecanismo de ação e defesa das vias aéreas (Aires, 2008), onde o material fica retido na mucosa, pelos nasais, faringe, língua e laringe, enquanto as partículas menores penetram nos níveis mais profundos do aparelho respiratório podendo chegar aos alvéolos pulmonares (Baird, 2002; Aires, 2008) .

O material particulado pode ser de origem natural, proveniente dos vulcões, queimadas, pólen ou de origem antropogênica, chaminés industriais, algumas fontes residenciais e veículos movidos a combustíveis fósseis.

Os veículos movidos à gasolina geram MP_{10}, porém em quantidade menos significativa do que é gerado pelos veículos movidos a diesel. O MP particulado pode ser classificado como:

- ✓ Partículas totais em suspensão (PTS): São as partículas que apresentam diâmetro menor que 50µm, estas podem causar danos a saúde além de reduzirem a visibilidade e ao atingirem a estratosfera, podem absorver calor e diminuir a temperatura na superfície da terra.
- ✓ Partículas Inaláveis (PI ou MP_{10}): São as partículas que apresentam diâmetro interno menor que 10µm.
- ✓ Partículas Respiráveis ($MP_{2,5}$) São partículas que apresentam diâmetro aerodinâmico menor do que 2,5 µm, as partículas respiráveis são inaladas e podem chegar aos alvéolos pulmonares, causando graves doenças respiratórias, Quanto menor a partícula mais tempo elas permanecem suspensas na atmosfera e mais profundamente elas vão penetrar no aparelho respiratório podendo chegar no nível dos alvéolos pulmonares, as partículas maiores PI por serem mais pesadas permanecem menos tempo suspensas no ar uma vez que podem sofrer deposição por efeito da gravidade. Além disso, essas partículas não penetram tão profundamente no aparelho respiratório parando nos primeiros níveis como faringe e traqueia (BAIRD 2002).

As partículas podem ser removidas do ar por dois processos físicos: a deposição seca e a deposição úmida. A primeira ocorre quando por ação da gravidade as partículas se depositam em uma superfície, essa deposição pode ocorrer tanto em partículas maiores e mais pesadas quanto em partículas menores

que se aglutinam aumentando sua massa e então também se depositam. Já a deposição úmida ocorre com a chuva que “lava” a troposfera diminuindo a concentração desse material particulado (BAIRD, 2002; SEINFIELD, 2006).

Segundo o inventário de fontes emissoras de poluentes atmosféricos da RMRJ 58% do MP encontrado na atmosfera têm origem de fontes industriais.

3.3.6 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos formados por carbono e hidrogênio, o metano (CH_4) é o hidrocarboneto mais abundante na atmosfera e o principal causador do efeito estufa (Gerba et al., 2006). Por essa razão os hidrocarbonetos presentes na atmosfera são divididos em metano e hidrocarbonetos não metano (HCNM), dentre os HCNM encontram-se os COV’s. Os hidrocarbonetos de origem natural são produzidos pela decomposição de matéria orgânica e pela decomposição de algumas plantas, além dos animais ruminantes que produzem metano através do seu processo digestivo, outra fonte natural importante são as erupções vulcânicas. Os hidrocarbonetos de origem antropogênica são emitidos na atmosfera através das atividades industriais e pela queima de combustíveis fósseis do setor de transportes.

3.3.6.1 Compostos orgânicos voláteis (COV)

Os COV’s são compostos com características bastante diferenciadas do restante dos poluentes atmosféricos, esses compostos são altamente reativos. Assim existe uma variedade de compostos presentes na atmosfera como vapores e partículas (Alves et al., 2005). Estes podem ser emitidos na atmosfera por origem natural como citado anteriormente no item de hidrocarbonetos e pela evaporação ou combustão de combustíveis fósseis. Cabe ressaltar que alguns COV’s, como terpenos, isoprenos e pirenos são fortemente emitidos na atmosfera através da

vegetação, emissões estas conhecidas como biogênicas, no entanto nas áreas urbanas a principal fonte de emissão é antropogênica.

Dentre os principais COV's emitidos encontram-se os compostos monoaromático volateis denominados BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) além de, álcoois, cetonas, aldeídos, alcanos, alcenos. Estes compostos não estão contemplados na Resolução CONAMA 03/90, no entanto alguns deles apresentam limites para áreas ocupacionais e para emissões de fontes fixas (Laurentino, 2010), além disso, esses compostos possuem um papel importante na química da atmosfera, pois são os principais formadores do ozônio troposférico, e este sim é contemplado na Resolução CONAMA 03/1990.

3.3.6.2 Aldeídos

A função aldeído caracteriza substâncias químicas orgânicas que possuem, em sua estrutura, um grupamento RCHO ligado a um radical alifático, alicíclico ou aromático. São comumente obtidos através da oxidação branda de álcoois primários ou por métodos variados como a ozonólise de ligações duplas e a clivagem de glicóis, entre outros (FLORIANO, 2009).

Os aldeídos são compostos altamente reativos, por possuírem na sua estrutura três regiões de reatividade química.

Esses compostos encontrados na atmosfera podem ser de origem natural ou antropogênica, sendo que os aldeídos de uma maneira geral são produtos da oxidação de compostos orgânicos e são emitidos principalmente na atmosfera através da oxidação do etanol, presente na gasolina no Brasil, ao ser utilizado como combustível. Os principais aldeídos formados pela combustão são o acetaldeído e o formaldeído. Os dois possuem odor irritante, podendo causar sérios danos ao trato respiratório.

Os aldeídos apresentam uma considerável toxidade. Formaldeído, por exemplo, apresenta capacidade de irritar os olhos e as vias aéreas superiores podendo causar asma, além de dores de cabeça, sensação de desconforto e de irritabilidade. O formol apresenta grande toxidez por ingestão, inalação e por contato com a pele. Diversas instituições internacionais classificam o formol como

cancerígeno e teratogênico (Azevedo, 2008). De acordo com o Programa Nacional de Toxicologia dos EUA (Fourth Annual Report on Carcinogens, 1984), o formaldeído é um agente cancerígeno nas seguintes doses para ratos: por via oral, 1170 mg/kg; por via dérmica, 350 mg/kg e por via inalatória, 15 ppm/6 horas (Nascimento et al., 1997). Mais recentemente, o formol tem sido utilizado indiscriminadamente em formulações para tratamento dos cabelos, apesar dos alertas de especialistas quanto ao seu risco.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda o limite equivalente a 86,5 ppb de formaldeído, para um tempo de exposição máximo de 30 min para a população.

Além do caráter carcinogênico, alguns aldeídos também podem causar outras doenças. A dermatite axilar é um bom exemplo, pois é comum e excessiva em indivíduos com alergia de contato a fragrâncias. Num estudo multicêntrico do *University Hospital,* em Malmö, Suécia, o aldeído cinâmico presente em desodorantes foi investigado quanto ao desenvolvimento da dermatite axilar, quando usado por indivíduos com e sem alergia de contato ao aldeído cinâmico. Os autores concluíram que desodorantes contendo aldeído cinâmico, na faixa de concentração entre 0.01 % e 0.32 %, usado duas vezes ao dia sobre pele saudável, pode gerar dermatite axilar em poucas semanas (Bruze et al., 2003).

Os aldeídos, pelo seu potencial reativo, além dos danos causados à saúde, casam danos à flora e as construções.

Por serem compostos orgânicos, os aldeídos participam das reações fotoquímicas na atmosfera. Outro fato importante relativo à sua toxicidade é que os aldeídos se agregam ao material particulado participando fortemente das reações de formação de chuva-ácida.

3.3.6.3 BTEX

A sigla BTEX é formada a partir do nome das substâncias Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, essas substâncias geralmente são encontradas juntas e por esse motivo utiliza-se a expressão BTEX para referenciá-las (Mazzeo, 2009).

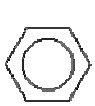
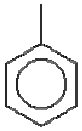
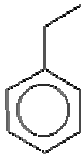
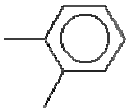
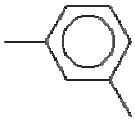
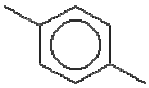
Do ponto de vista ambiental, os BTEX possuem um papel destacado como poluente primário, onde são considerados uns dos principais precursores de ozônio (Machado, 2002), além de oferecerem sérios danos à saúde.

Os combustíveis fósseis são as principais fontes de emissão desses compostos orgânicos voláteis monoaromáticos. Esses compostos são emitidos por veículos automotores leves, movidos à gasolina, e estão incluídos no objeto desse estudo.

Estudos toxicocinéticos feitos com humanos e com animais indicam que esses compostos são amplamente absorvidos por tecidos ricos em lipídios e vascularizados como cérebro, medula e tecido adiposo, no entanto são facilmente eliminados pelo metabolismo (Mazzeo, 2009).

A principal via de absorção desses compostos é a via pulmonar, com índices de retenção para o homem entre 30 a 80%. Em relação à via oral, a absorção do BTEX é rápida e eficiente, entre 80 a 97% da dose ingerida. A absorção de vapores desses hidrocarbonetos pela pele é menos significativa do que por via pulmonar e oral (Mazzeo, 2009; Chen et al., 2008).Os BTEX possuem um anel aromático como principal característica estrutura e seus pesos moleculares variam de 78,11uma para o benzeno, 92,13 uma para o tolueno e 106,17 uma para o etilbenzeno e xilenos. A tabela 3 apresenta as fórmulas moleculares e estruturais desses compostos bem como algumas das principais propriedades físicas.

Tabela 3 - Propriedades físico químicas dos BTEX

Composto	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o xileno	m xileno	p xileno
Fórmula Molecular	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}
Fórmula Estrutural						
Peso Molecular	78,11	92,13	106,17	106,17	106,17	106,17
Ponto de Ebulição	80,1	110,4	136,25	144,4	139,0	138,3
Pressão de Vapor mmHg 25°C	94,8	28,4	9,6	6,61	8,29	8,84

Benzeno:

O benzeno (C_6H_6), é um liquido incolor com baixo ponto de ebulição a 80ºC e alta pressão de vapor (94,8 mmHg a 25ºC), o que faz com que seja extremante volátil à temperatura ambiente (Who, 2010). O benzeno é um dos principais constituintes dos combustíveis fósseis, por isso é liberado para o ambiente principalmente pelo setor de transportes tanto no processo de queima do combustível quanto na evaporação nos tanques e abastecimento, no entanto também é bastante utilizado na indústria como solvente para tintas e óleos e como produto intermediário na indústria farmacêutica, além de ser liberado no processo da queima de carvão (EPA, 2010). A quantidade de benzeno na gasolina é controlada pela ANP (Agência Nacional do Petróleo) e deve ser inferior a 1,2% na gasolina comum sem adição de álcool e 1,0% na gasolina com adição de álcool.

Dentre os BTEX é o mais preocupante, pois, é classificado como um composto cancerígeno e mutagênico. O contato com o liquido e o vapor pode produzir irritações na pele olhos e sistema respiratório. Estudos mostram que a exposição aguda ao benzeno pode causar leucemia mielóide aguda, além de causar

depressão no sistema nervoso central (Chen et al., Holecková et al.,). Segundo a EPA exposição ao benzeno concomitante com etanol (por exemplo, bebidas alcoólicas) pode aumentar sua a toxicidade em humanos. Os sintomas neurológicos da exposição por inalação de benzeno incluem sonolência, tonturas, dores de cabeça e perda de consciência nos seres humanos. A ingestão de grandes quantidades de benzeno pode resultar em vômitos, tontura, e convulsões. A exposição a líquidos e vapores podem irritar a pele, olhos e trato respiratório superior e o contato com a pele pode causar vermelhidão e bolhas. (EPA,2010)

Os limites para o benzeno foram se tornando mais rigorosos com o passar dos anos, sendo em 1946 o valor recomendado como concentração máxima de exposição ocupacional pela American Conference of government industrial hyginists (ACGIH) era de 100 ppmv, esses valores foram sendo reduzidos e em 1997 a NIOSH estabeleceu um limite máximo de 0.1ppmv (Martins, 2005) Segundo a NIOSH, as principais rotas de exposição ao benzeno são, as vias respiratórias e absorção pela pele ou pelas mucosas (NIOSH, 2010). Nos dias atuais a EPA define como concentração de exposição letal para o benzeno no ar (LC_{50})[3], 32 $mg.m^{-3}$ e com isso os órgãos de saúde ocupacional Norte Americanos estabeleceram limites máximos para a exposição ao benzeno, sendo o limite estabelecido pela NIOSH para 8 a 10horas de exposição de 0,32 $mg.m^{-3}$ e a ACGIH um limite de 1,6 $mg.m^{-3}$ (EPA, 2010).

No Brasil em 1995 o Ministério do Trabalho e emprego, instituiu a portaria 14 de 20/12/1995, *considerando evitar casos de benzenismo no Brasil e considerando que o benzeno é considerada uma substância carcinogênica*, ficando proibida a utilização do benzeno, a partir de 01 de janeiro de 1997, para qualquer emprego, exceto nas indústrias e laboratórios que: o produzem, o utilizem em processos de síntese química, o empreguem em combustíveis derivados de petróleo, o empreguem em trabalhos de análise ou investigação realizados em laboratório, quando não for possível sua substituição, o empreguem como azeótropo na produção de álcool anidro, até a data a ser definida para a sua substituição, sendo o limite máximo estabelecido para essas indústrias de 3,19 $mg.m^{-3}$, para 8 horas de exposição.

[3] A concentração calculada de um produto químico no ar para que a exposição por um período de tempo específico é capaz de causar a morte de 50% de uma população animal definida experimental.

Tolueno:

O tolueno (C_7H_8) é o mais abundante entre os BTEX, pois se encontra em derivados de petróleo ou solventes para tintas e colas. Não apresenta uma toxicidade elevada como o benzeno, mas diferentemente deste, tem sido frequentemente associado com problemas do aparelho auditivo, além de atingir o sistema nervoso central (SNC) o que segundo a WHO é a maior preocupação relacionada à exposição, causando narcose e os principais sintomas da exposição aguda ao tolueno são: sonolência, fadiga, tontura dores de cabeça e náuseas, sendo a depressão do SNC relatada em usuários crônicos dessa substância (EPA, 2010) . Sua principal via de absorção é a respiratória e com isso pode causar irritação dos brônquios, laringe e edemas pulmonares (Martins, 2005). Segundo a WHO de 36 a 86% do tolueno inalado fica retido no sangue após a exposição (WHO, 2010). A NIOSH estipula um limite máximo para 8 horas de exposição ao tolueno de 375 $mg.m^{-3}$ e a ACGIH de 188 $mg.m^{-3}$ (EPA, 2010).

Devido às diversas divergências de estudos a EPA não classifica o tolueno como carcinogênico (EPA, 2010). O tolueno não é regulamentado pela ANP na gasolina como o Benzeno, sendo estabelecido apenas o limite máximo de compostos aromáticos que não devem ultrapassar 57% vv (ANP, 2010).

Etilbenzeno e Xilenos:

O etilbenzeno (C_8H_{10}) e os xilenos (C_8H_{10}), que são uma mistura de três isômeros (orto, meta e para-xilenos) possuem aplicações e toxicidade muito semelhantes entre si e com o tolueno, sendo que não há relatos de danos ao sistema auditivo causado por etilbenzeno (Wilson, 1944). A principal via de penetração é a respiratória, e estudos com voluntários humanos mostraram que por esta via cerca de 60% dos compostos são absorvidos rapidamente.

3.4 **Poluentes de Origem Veicular**

As emissões de origem veicular estão relacionadas diretamente à queima dos combustíveis fósseis, à evaporação desses combustíveis ao desgaste dos pneus, freios e embreagem e ainda de acordo com o Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores (PROCONVE) as partículas de poeira do solo que são ressuspensas são consideradas poluentes de origem veicular. Essas emissões podem ser dividas nas seguintes categorias (PROCONVE, 2006)

- ✓ Emissões de escapamento – Subprodutos da combustão incompleta lançados na atmosfera pelo escapamento do veículo (PROCONVE 2006);
- ✓ Emissões evaporativas ou fugitivas – São emissões provenientes da evaporação dos COV's do combustível, essas emissões podem ocorrer no reabastecimento dos veículos, pela evaporação do combustível presente no carburador ou no sistema de injeção eletrônica após o veículo ser desligado, pelo respiro do tanque, pela variação da temperatura ambiente ou pela evaporação do combustível durante o funcionamento do motor (HANSEN 2008).
- ✓ Emissões de gases do cárter do motor – São subprodutos da combustão que passam pelo segmento do motor e por vapores de óleos lubrificantes (PROCONVE 2006);
- ✓ Emissões de partículas provenientes do desgaste de pneus, freios e embreagem (PROCONVE 2006);
- ✓ Ressuspensão de poeira do solo (PROCONVE 2006);

Quando ocorre à queima de combustível, em presença de oxigênio, ocorre assim uma reação de combustão que libera energia, consumindo oxigênio e tendo como produto basicamente dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) (LOUREIRO 2005), no entanto o que acontece nos motores de combustão interna, é que a combustão é incompleta, ou seja, a relação ar/combustível não é estequiométrica, o que ocasiona a geração de poluentes.

Os principais poluentes emitidos diretamente pelos veículos são: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC's), dentre eles o benzeno, tolueno, etilbenzeno e

xilenos (BTEX) , óxidos de nitrogênio (NOx), óxidos de enxofre (SOx), aldeídos e material particulado (MP).

Em um mesmo veículo automotor leve, temos diversos pontos de emissões de poluentes, pelo escamento que são os produtos da combustão incompleta, pela evaporação que se dá pelo tanque de combustível, tanto no abastecimento quanto quando o carro está parado e pela evaporação pelo cárter ou carburador no caso de veículos anteriores a 1992, esses pontos de emissão estão ilustrados na figura 7.

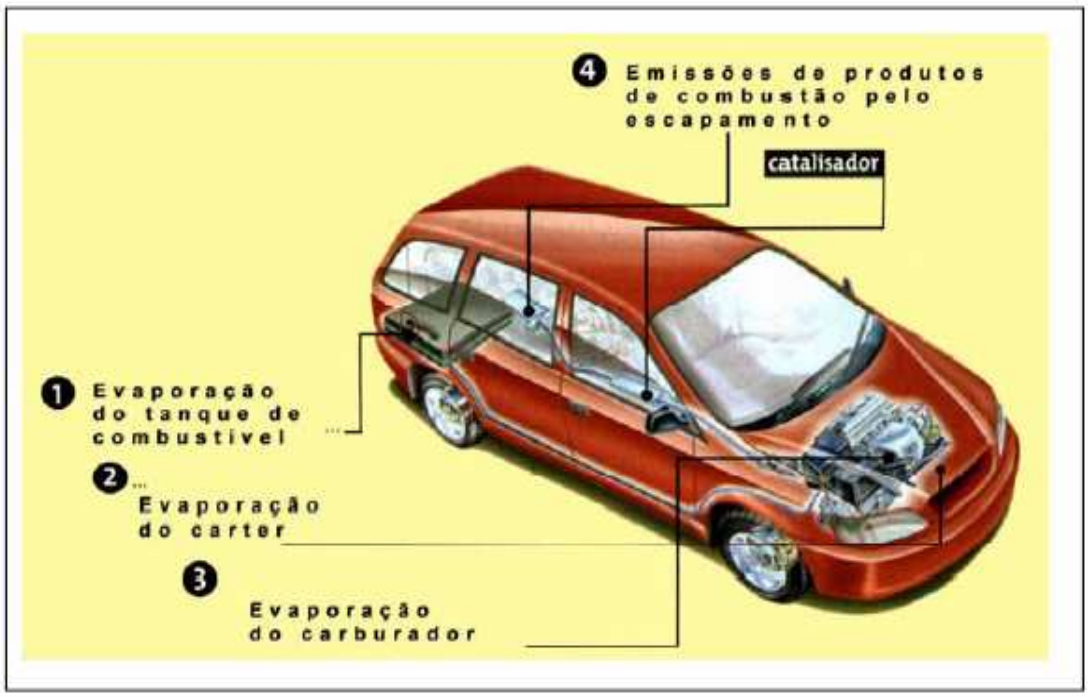


Figura 10- Principais pontos de emissão de poluentes dos veículos automotores.
Fonte: LOUREIRO 2005

3.5 **Tipos de combustíveis**

Sendo estudar as emissões provenientes dos veículos automotores leves, o principal objetivo desse trabalho, segue a descrição dos principais combustíveis utilizados para a categoria de motores do ciclo otto, que são as máquinas de combustão por centelha, onde o combustível após ser submetido a uma pressão dos cilindros é iniciado por uma centelha (HANSEN 2008) .

3.5.1 Gasolina

A gasolina utilizada como combustível para os veículos é chamada de gasolina automotiva, é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, variando de 4 a 12 átomos de carbono, onde a qualidade da gasolina é conferida principalmente pelo petróleo de onde é originada. Os hidrocarbonetos que originam a gasolina são de origem parafínica, naftênica, olefiníca e aromática.

Baseada no índice de octanagem as gasolinas podem ser classificadas como tipo A e tipo C, onde a gasolina tipo A não contem álcool e a gasolina tipo C contém o limite máximo de 25%vv de álcool, onde a gasolina fabricada no Brasil deve atender as especificações da Agencia Nacional do Petróleo (ANP).

A gasolina tipo C é a mais utilizada em veículos de passeio é a mais simples encontrada para comercialização (Laurentino, 2010), essa mesma gasolina pode receber aditivos e ser comercializada para atender veículos com maior desempenho sendo denominada gasolina premium.

Os teores de BTEX encontrados na gasolina nacional são: Benzeno 1.0%vv. Tolueno 3.0%vv, Etilbenzeno 1.3%vv e xilenos 5.3%vv (ANP, 2010)

3.5.2 Etanol

O Etanol foi o primeiro combustível a ser utilizado nos veículos automotores leves, no entanto foi rapidamente substituído pela gasolina devido ao seu alto custo produtivo e a dificuldade de transporte (Mendes, 2004). O Brasil, como grande produtor de vem utilizando o álcool como aditivo a gasolina na proporção de 20%, para a melhora da octanagem, e como combustível, principalmente a partir de 2002 com a fabricação de veículos flex fuel[4] .

Cabe ressaltar que do ponto de vista ambiental, o álcool é uma boa alternativa para o controle da poluição atmosférica, pois o alcool não possui enxofre e por isso não libera SOx para a atmosfera, tem amior tolerância ao excesso de oxigênio, o que torna sua combustão mais completa liberando menos CO, os COV's formados na combustão geralmente são os carbonílicos como formaldeído e acetaldeído, que possuem menor toxicidade, além de ser menos volátil do que a gasolina o que contribui menos para as emissões evaporativas (Mendes, 2004).

[4] Veículos com motores que podem operar tanto a álcool quanto a gasolina.

3.6 **Controle da poluição atmosférica**

Como citado no capitulo anterior, a preocupação com o controle dos gases emitidos na atmosfera começou por volta do século XVIII, onde a queima do carvão causava sérios danos à saúde da população e ao ambiente. No início da década de 50 a Europa institui a primeira legislação relacionada ao controle de emissões e em 1955 foi a vez dos Estados Unidos instituírem a primeira lei de controle de emissões atmosféricas, em 1963 foi instituído o “clean ai act” a primeira legislação federal onde foi estabelecida a obrigatoriedade de instalação de sistema de controles de emissão de hidrocarbonetos nos veículos comercializados, 1966 o Japão institui sua primeira legislação de controle. Essa tendência se estendeu a diversos países, sendo os critérios aplicados aos padrões de qualidade do ar baseados nos critérios estabelecidos pela Europa, Estados Unidos e Japão, no entanto o padrões estabelecidos apresentam algumas diferenças, pois, os países diferem em algumas características como por exemplo a qualidade dos combustíveis disponíveis.

Em 1970 a EPA, passou a ser responsável pelo “clean air act” onde o principal objetivo da agência é a proteção do ar e da camada de ozônio, e com isso foram estabelecidos os primeiros padrões de qualidade do ar ambiente e os padrões de emissões atmosféricas, cabe ressaltar a diferença entre os dois padrões, onde os padrões de qualidade do ar são as concentrações de poluentes aceitáveis na atmosfera e o padrões de emissão são as concentrações de poluentes que um fonte pode emitir na atmosfera (EPA, 2010).

O estabelecimento desses critérios de controle de emissões causou uma forte oposição da indústria automobilística (Mendes, 2004) que alegava que a principal fonte causadora da poluição atmosférica eram as indústrias e que, além disso, a indústria petrolífera produzia combustíveis de baixa qualidade.

Entretanto toda essa discussão e a insistência do governo com apoio dos estudiosos do assunto convenceu as indústrias petrolífera e automobilística da necessidade de se produzir veículos e combustíveis menos poluidores.

3.6.1 A Legislação no Brasil

Em 1976 o CONTRAN (Conselho Nacional de Trânsito) estabeleceu a resolução 507 que estabelecia critérios para as emissões de gases e vapores do cárter. Com isso na América do Sul o Brasil foi o primeiro país a adotar uma legislação para o controle de emissões atmosféricas (Mendes 2004). Ne,sse mesmo ano o Estado de São Paulo estabeleceu critérios para emissão de fumaça de veículos a diesel (CETESB, 2010).

Em 1981 foi criado o conselho nacional de meio ambiente (CONAMA) que é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), foi instituído pela Lei, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente e uma das atribuições do CONAMA é estabelecer, privativamente, normas e padrões nacionais de controle da poluição causada por veículos automotores, aeronaves e embarcações, mediante audiência dos Ministérios competentes (CONAMA, 2010).

Em 1986 foi publicada a resolução CONAMA 18 que instituiu em caráter nacional o programa de controle da poluição do ar por veículos automotores (PROCONVE), a partir daí foram fixados limites máximos de emissão de poluentes obedecendo a um cronograma específico.

Em 1989 foi instituída a resolução CONAMA 004 que dispunha sobre os níveis de hidrocarbonetos, aldeídos e álcoois emitidos por veículos movidos a álcool. Ainda em 1989, através da resolução CONAMA 05 foi instituído o PRONAR o Programa nacional de Controle da Qualidade do Ar, tendo como estratégia básica estabelecer os limites de emissão de poluentes atmosféricos e a adoção dos padrões nacionais de qualidade do ar.

Os padrões de qualidade do ar foram divididos sem duas classes:

- ✓ *Padrões primários de qualidade do ar: são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, podendo ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo. (CONAMA 05/1989).*

- ✓ *Padrões secundários de qualidade do ar: são as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e flora aos materiais e meio ambiente em geral, podendo ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo (CONAMA 05/1989).*

Em 1990 através da resolução CONAMA 003, foram estabelecidos os critérios dos padrões de qualidade do ar instituídos no PRONAR e definiu como padrões de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos que ultrapassadas podem causar danos a saúde e ao bem-estar da população, além de danos a fauna e a flora aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Ainda seguindo essa linha, esta mesma resolução definiu como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora e prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade. Estabelecendo ainda os seguintes conceitos:

- ✓ *Padrões Primários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população.*
- ✓ *Padrões Secundários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes abaixo as quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral.*

A tabela 4 apresenta de forma resumida os poluentes abordados, bem como o tempo de amostragem para curto e longo período, padrões primários e secundários e os métodos recomendados para monitoramento na resolução CONAMA 003 de 1990.

Tabela 4 - Padrões de qualidade do ar estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/1990

Poluente	**Tempo de Amostragem**	**Padrão Primário ($\mu g.m^3$)**	**Padrão Secundário ($\mu g.m^{-3}$)**	**Método**
Partículas Totais em Suspensão	24 horas	240	150	Método de Amostrador de Grandes Volumes ou Método Equivalente.
	MGA[5]	80	60	
Dióxido de Enxofre (SO_2)	24 horas	365	100	Método de Pararonasilina ou Método Equivalente.
	MAA[6]	80	40	
Monóxido de Carbono (CO)	1 hora	40000	40000	Método do Infra-Vermelho não Dispersivo ou Método Equivalente
	8 horas	10000	10000	
Ozônio (O_3)	1 hora	160	160	Método da Quimioluminescência ou Método Equivalente.
Fumaça	MAA	60	40	Método da Refl etância ou Método Equivalente.
Partículas Inaláveis	24 horas	150	150	Método de Separação Inercial/Filtração ou Método Equivalente
	MAA	50	50	
Dióxido de Nitrogênio (NO_2)	1 hora	320	190	Método da Quimioluminescênci a ou Método Equivalente.
	MAA	100	100	

Fonte: CONAMA 03/1990

[5] Média Geométrica anual
[6] Média aritmética anual

Em 2009 foi instituída a Resolução CONAMA 418 que: "*Dispõe sobre critérios para a elaboração de Planos de Controle de Poluição Veicular - PCPV e para a implantação de Programas de Inspeção e Manutenção de Veículos em Uso - I/M pelos órgãos estaduais e municipais de meio ambiente e determina novos limites de emissão e procedimentos para a avaliação do estado de manutenção de veículos em uso".*

Essa resolução considera que a inspeção veicular é de grande importância para o controle de poluição do ar e sugere que falta de manutenção e a manutenção inadequada são responsáveis pelo aumento na emissão de poluentes e do consumo de combustíveis fósseis e cita a importância da revisão e atualização da legislação pertinente à inspeção veicular ambiental.

Sendo assim a Resolução CONAMA 418/09, estabelece critérios para elaboração de planos de controle de poluição veicular (PCPV) e para a implantação de Programas de Inspeção e Manutenção de Veículos em Uso - I/M pelos órgãos estaduais e municipais de meio ambiente, determinar novos limites de emissão e procedimentos para a avaliação do estado de manutenção de veículos em uso.

O PCPV deverá ter como base o inventário de emissão de fontes móveis fornecido pelos órgãos ambientais competente de cada estado e deixa facultativa a elaboração desse inventário em regiões com número de veículos inferior a 3 milhões. Os órgãos ambientais tiveram até 25 de novembro de 2010 para implantar o PCPV, no entanto esse prazo foi prorrogado para Junho de 2011, segundo a resolução CONAMA 426/10, considerando que apenas em 2010 foi finalizado o inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários. Abaixo as tabelas 5 e 6 mostram os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos por veículos automotores leves contemplados na resolução CONAMA 418/09.

Tabela 5 - Limite máximo de emissão de CO (%) para veículos automotores leves

Ano de fabricação	Gasolina	Álcool	Flex	Gás natural
Todos até 1979	6,0	6,0	-	6,0
1980 -1988	5,0	5,0	-	5,0
1989	4,0	4,0	-	4,0
1990 e 1991	3,5	3,5	-	3,5
1992 – 1996	3,0	3,0	-	3,0
1997 -2002	1,0	1,0	-	1,0
2003 -2005	0,5	0,5	0,5	1,0
2006 em diante	0,3	0,5	0,3	1,0

Fonte: CONAMA418/09

Tabela 6 - Limite máximo de Hidrocarbonetos totais para veículos automotores leves expressos em ppm de hexano.

Ano de fabricação	Gasolina	Álcool	Flex	Gás natural
Todos até 1979	700	1100	-	700
1980 -1988	700	1100	-	700
1989	700	1100	-	700
1990 e 1991	700	1100	-	700
1992 – 1996	700	700	-	700
1997 -2002	700	700	-	700
2003 -2005	200	250	200	500
2006 em diante	100	250	100	500

Fonte: CONAMA418/09

3.6.2 O PROCONVE

Com o objetivo de reduzir as emissões de poluentes por veículos automotores o PROCONVE, segundo a resolução CONAMA 18/1986 atribui as seguintes competências:

- ✓ *Identificar e propor medidas que aperfeiçoem o Programa com base em seus resultados e em estudos realizados no âmbito do PROCONVE.*
- ✓ *Desenvolver campanhas educativas com relação à poluição do ar por veículos automotores.*
- ✓ *Atuar junto aos Governos estaduais e municipais, visando o desenvolvimento de sistemas de transportes de massa, preferencialmente os elétricos, e melhoria de tráfego.*
- ✓ *Acompanhar o estado do conhecimento das técnicas e equipamentos de controle de emissão.*
- ✓ *Organizar palestras, seminários e reuniões de cunho técnico, relacionados à poluição do ar por veículos automotores.*
- ✓ *Envidar esforços para promover o desenvolvimento de profissionais, compra de equipamentos e instalação de laboratórios.*
- ✓ *Promover a realização de estudos e pesquisas relativas à poluição do ar por veículos automotores, nacionalização e desenvolvimento de tecnologias de controle de emissão, de equipamento de ensaio e análise de emissão.*
- ✓ *Deliberar sobre a aplicação de penalidades, bem como outras ações necessárias para o acompanhamento do Programa.*
- ✓ *Supervisionar a fiscalização do atendimento ao estabelecido nesta Resolução, sem prejuízo da competência dos órgãos envolvidos.*
- ✓ *Deliberar sobre casos omissos.(*PROCONVE, 2002*)*

Os limites máximos de emissão foram fixados e distribuídos em três categorias distintas: Veículos leves de passageiros (automóveis); veículos leves comerciais (Pick-up, utilitários, vans); Veículos pesados (ônibus e caminhões), onde

os valores estão descritos na Tabela 7 e na Tabela 8 estão descritos os limites máximos para a emissão de poluentes de veículos leves dividas por fase de implementação.

Tabela 7 - Limites máximos de emissão de poluentes por classe de veículos segundo o PROCONVE

Poluente	**Veículos leves de passageiros**	**Veículos leves comerciais-massa referência para ensaio menor que 1700 Kg**	**Veículos leves comerciais-massa referência para ensaio maior que 1700 Kg**	**Veículos pesados**
Monóxido de Carbono (CO g/Km)	2,0	2,0	6,2	4,0
Hidrocarbonetos (HC g/Km)	0,3	0,3	0,5	1,1
Óxidos de Nitrogênio (NOx g/Km)	0,6	0,6	1,4	7,0
Material Particulado (MP g/Km)	0,05	0,128	0,16	0,25
Aldeído (CHO g/Km)	0,03	0,03	0,06	-
Emissão Evaporativa (g/ensaio)	6,0	-	-	-
Emissão de gás no Cárter	nula	-	-	-

Fonte: Proconve

Tabela 8 - Fases de implementação dos limites máximos permitidos de emissão de poluentes por veículos automotores leves de passageiros

Poluentes	**Fase I até 31/12/91**	**Fase II até 31/12/96**	**Fase III até 31/12/2006**	**Fase IV desde 31/12/2005**	**Fase V À partir de 01/10/2009**
Monóxido de Carbono (CO em g/km)	24,00	12,00	2,00	2,00	2,00
Hidrocarbonetos (HC em g/km)	2,1	1,2	0,30	0,30	0,30
Óxidos de Nitrogênio NOx em g/km)	2,0	1,40	0,60	0,25	0,12
Material particulado (MP em g/km)	NE	NE	0,05	0,05	0,05
Aldeídos (CHO g/km)	NE	0,15	0,03	0,03	0,02
Emissões evaporativas (g/ensaio)	6,00	6,00	2,00	2,00	2,00
Emissão de gás no cárter	nula	nula	nula	nula	nula

Fonte: Proconve

Segundo o PROCONVE é de competência do IBAMA emitir a licença para uso de configuração de veículo automotor (LCMV), licença que se faz necessária para a comercialização e circulação de qualquer veículo em território nacional, além de certificar a produção dos veículos automotores bem como as peças de reposição junto à indústria automotiva. Uma vez estabelecidas essa normas junto aos fabricantes é de competência do CONAMA estabelecer formas de implantação do controle de manutenção das emissões de poluentes, através das normas do código nacional de transito, junto aos governos estaduais emitindo o licenciamento anual dos veículos (IBAMA, 2010).

4 METODOLOGIA

4.1 Escolha do local de amostragem

Sendo o principal objetivo deste trabalho, avaliar as concentrações de BTEX e relacionar com as emissões fugitivas. Para trabalhar o problema foi escolhido um local onde as interferências meteorológicas sejam mínimas e, com pouco ou nenhum contato com o ambiente externo e onde a grande parte dos veículos circulante fosse movido à gasolina ou etanol.

Devido à necessidade de confinamento dos poluentes, o local escolhido apresenta preferencialmente ventilação forçada para a exaustão do ar. Vale ressaltar que como citado anteriormente os compostos orgânicos voláteis emitidos pelos veículos leves apresentam diferentes potenciais formadores de ozônio, porém os BTEX são, em geral, altamente reativos, portanto, o fato de ser um local confinado garante a inexistência de reações fotoquímicas durante o processo de amostragem.

Outras questões importantes, para a escolha do local, foram o acesso para a realização das coletas, e o fluxo de veículos automotores leves, que deveria ser intenso e que, além disso, esses veículos caracterizassem a realidade da frota da RMRJ.

A partir destas premissas concluiu-se que um local apropriado para a realização deste estudo seriam estacionamentos subterrâneos de grandes centros comerciais como *shopping centers* e supermercados.

Levando em consideração a localização e os fatores acima justificados, o Local escolhido foi um *shopping center* na zona norte do Rio de Janeiro que possui uma área aproximada de 77,1 mil m^2, apresenta um fluxo de aproximadamente 2,5 milhões de pessoas por mês e 4000 veículos leves nas horas de pico dos fins de semana, na área do estacionamento de aproximadamente 1000m^2 que foi escolhida para a coleta, ao todo o shopping recebe aproximadamente 500.000 veículos por mês em todo seu complexo de estacionamentos.

As coletas foram realizadas entre 17 e 19 horas nos fins de semana As Figuras 11 e 12 mostram o estacionamento subterrâneo selecionado para a realização deste trabalho.

Figura 11- Entrada do estacionamento subterrâneo do *Shopping Center*

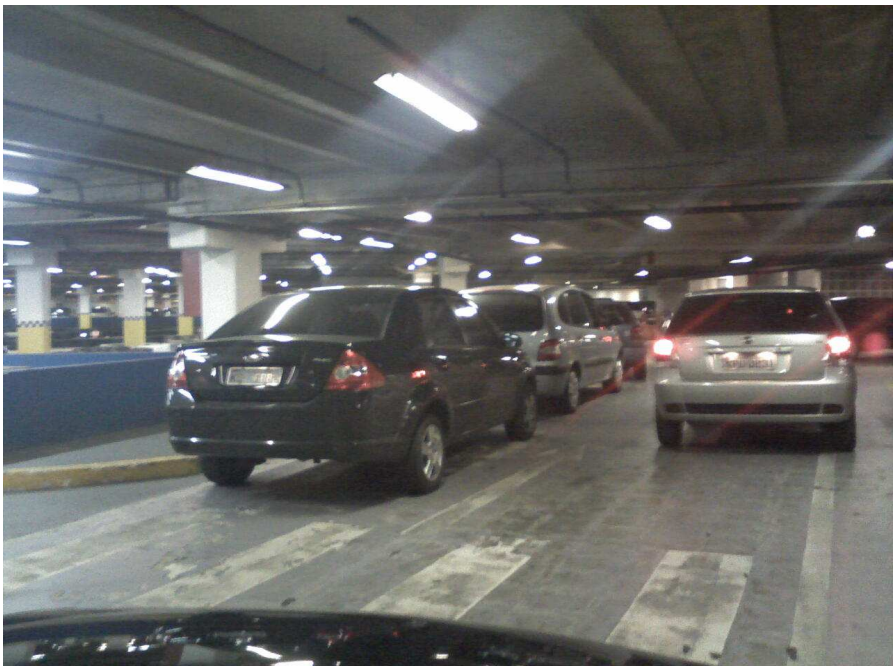


Figura 12 - Saída do estacionamento subterrâneo do *Shopping Center*

4.2 **Amostragem**

A amostragem de compostos presentes no ar atmosférico é um desafio, pelo ar ser uma matriz muito difícil de lidar, por ser composta por um sistema heterogêneo de gases, líquidos (aerosóis) e material particulado (Camel e Caude, 1995)., além dos compostos estarem presentes em concentrações muito baixas, por isso sua amostragem exige uma etapa de pré-concentração. Um dispositivo de monitoramento do ar deve cumprir pelo menos três condições: O ar amostrado deve ser representativo, ser simples de ser realizado em qualquer região e não podem haver reações entre os compostos coletados e nem perdas até a análise (LAURENTINO, 2010).

Para a amostragem do ar no estacionamento subterrâneo utilizou-se o tipo de amostragem ativa, que é caracterizada pela sucção do ar através de um equipamento para um meio adsorvente ou concentrador para posterior análise.

Nesse caso foi utilizada uma bomba amostradora da marca SKC modelo PCXR4, calibrada para um volume de 1,0L.min $^{-1}$ com tubo flexível para adaptação do cartucho de carvão ativo onde a mesma foi colocada para amostrar o ar do local selecionado (Martins et al., 2005). O equipamento citado está representado na Figura 13.

Figura 13 - Bomba amostradora da marca SKC utilizada nas coletas de ar

Como adsorvente, foi utilizado um cartucho de carvão ativo de leito duplo da marca SKC, com leito principal de 100mg e leito de segurança de 50mg. O carvão ativo possui uma grande área de superfície ativa, além de alta estabilidade térmica, por esse motivo é considerado o melhor adsorvente para compostos orgânicos voláteis, além de ser bastante eficiente na dessorção[7] desses compostos que pode sem extraídos facilmente com a adição de solventes e auxilio de banho de ultrassom. A Figura 14 apresenta o esquema do cartucho de carvão ativo com o leito principal e o leito de segurança.

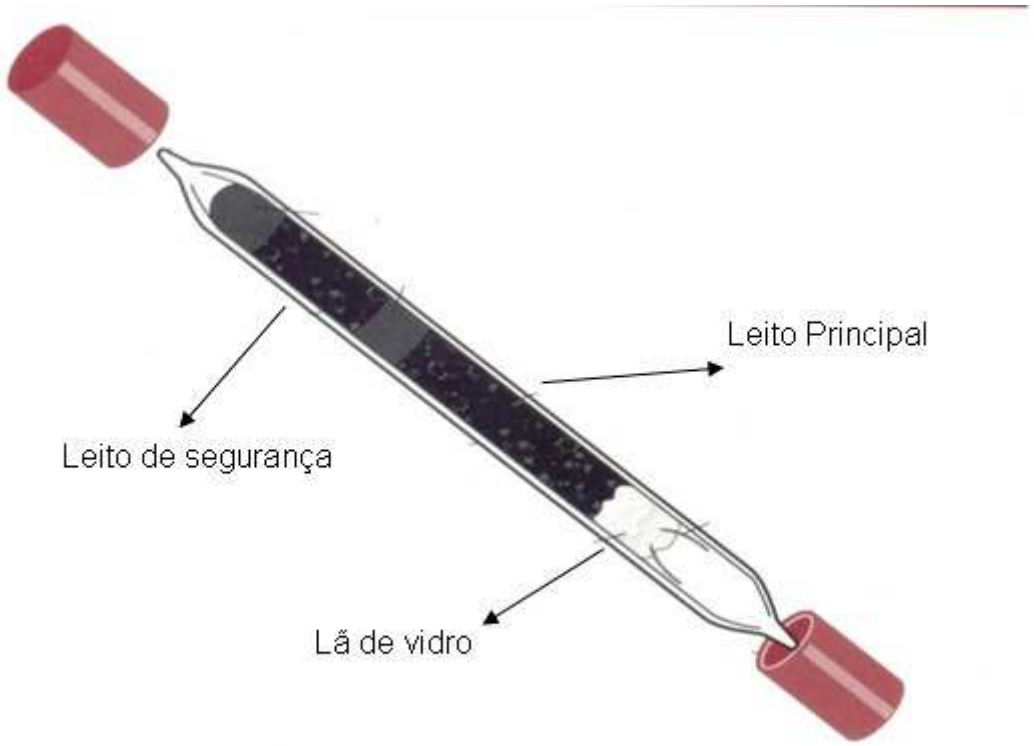


Figura 14 - Esquema do cartucho de carvão ativo utilizado na coleta das amostras

[7] Processo de desprendimento das moléculas.

4.3 **Procedimento de coleta**

O procedimento de coleta foi realizado utilizando como referência o método da NIOSH 1501 (Instituto nacional de segurança e saúde ocupacional dos Estados Unidos) (Niosh, 2010.), no entanto algumas adaptações foram feitas para melhor recuperação dos analitos e evitar perdas dos compostos de interesse.

As extremidades de vidro do cartucho de carvão ativo são quebradas e o mesmo é acoplado à bomba amostradora de ar por meio de um tubo flexível de teflon. O cartucho é acoplado com a extremidade principal sendo a receptora do fluxo bombeado, o leito com menor volume de carvão é utilizada como leito de segurança. Esse leito é utilizado para assegurar que não ocorra saturação do leito principal e com isso a perda dos compostos de interesse, caso seja encontrado no leito de segurança concentrações dos analitos que representem mais de 5% das encontradas no leito principal, essa coleta é descartada (MARTINS, 2005; MACHADO 2005; CORRÊA 2003; NIOSH 1501).

A bomba amostradora foi calibrada para funcionar com uma vazão de $1L.min^{-1}$. Para a escolha do volume coletado, foram feitas 2 coletas uma com um tempo de 1 hora, totalizando um volume de 60L de ar e outra coleta com o tempo de 2 horas totalizando um volume de 120L de ar e chegou-se a conclusão que com um volume de 120L não ocorria a saturação do leito principal e tivemos uma concentração que atendia os limites de quantificação da curva estabelecida pelo laboratório, o tempo então utilizado para a coleta das amostras foi de 2 horas totalizando um volume de ar coletado de 120 litros para cada amostra

Uma vez que as condições no interior do estacionamento não sofrem grandes modificações devido às fontes de emissões, uma vez que as fontes de emissão no local de amostragem são apenas fontes móveis, e o local não apresenta variações meteorológicas consideráveis, foi considerado que aproximadamente 40 amostras em dias diferentes seriam um número de amostras razoável para caracterizar as concentrações dos compostos de interesse e entender os fenômenos. No entanto devido, problemas na amostragem três coletas foram perdidas, assim neste trabalho foram realizadas 37 amostras.

4.4 **Extração das amostras**

Para iniciar o procedimento de extração são quebradas as extremidades de vidro dos cartuchos de carvão ativo de modo que se possa retirar o carvão quantitativamente para um vial de 2 mL.

Os vials são colocados em uma placa de petri contendo gelo para diminuir as perdas por volatilização dos compostos mais leves. Os leitos, principal e de segurança são transferidos para vials separados e devidamente identificados. Nestes vials são adicionados 25µl de uma solução 50µg.ml^{-1} de ααα – Trifluortolueno e 1-cloro-4-fluorbenzeno em diclorometano (DCM) que serão utilizados como padrão interno e recuperação. O ααα – Trifluortolueno na concentração de 1.25ng.µl^{-1} é utilizado como padrão interno, e o 1-cloro-4-fluorbenzeno utilizado como padrão de recuperação, esse último auxilia na verificação da eficiência da extração indicando assim possíveis perdas no processo . Por fim, é adicionado 1 mL de diclorometano e os vials são colocados em banho de ultrasom por 15 minutos, após esse período os vials são deixados em repouso para que ocorra a deposição do carvão suspenso na solução. Após esta etapa o sobrenadante é transferido quantitativamente para outro vial e levado para a injeção no cromatográfo (MARTINS, 2005, MACHADO 2005; CORRÊA 2003, NIOSH 1501, modificados).

A Figura 15 mostra o fluxograma de extração das amostras até a etapa de injeção no equipamento de CGEM.

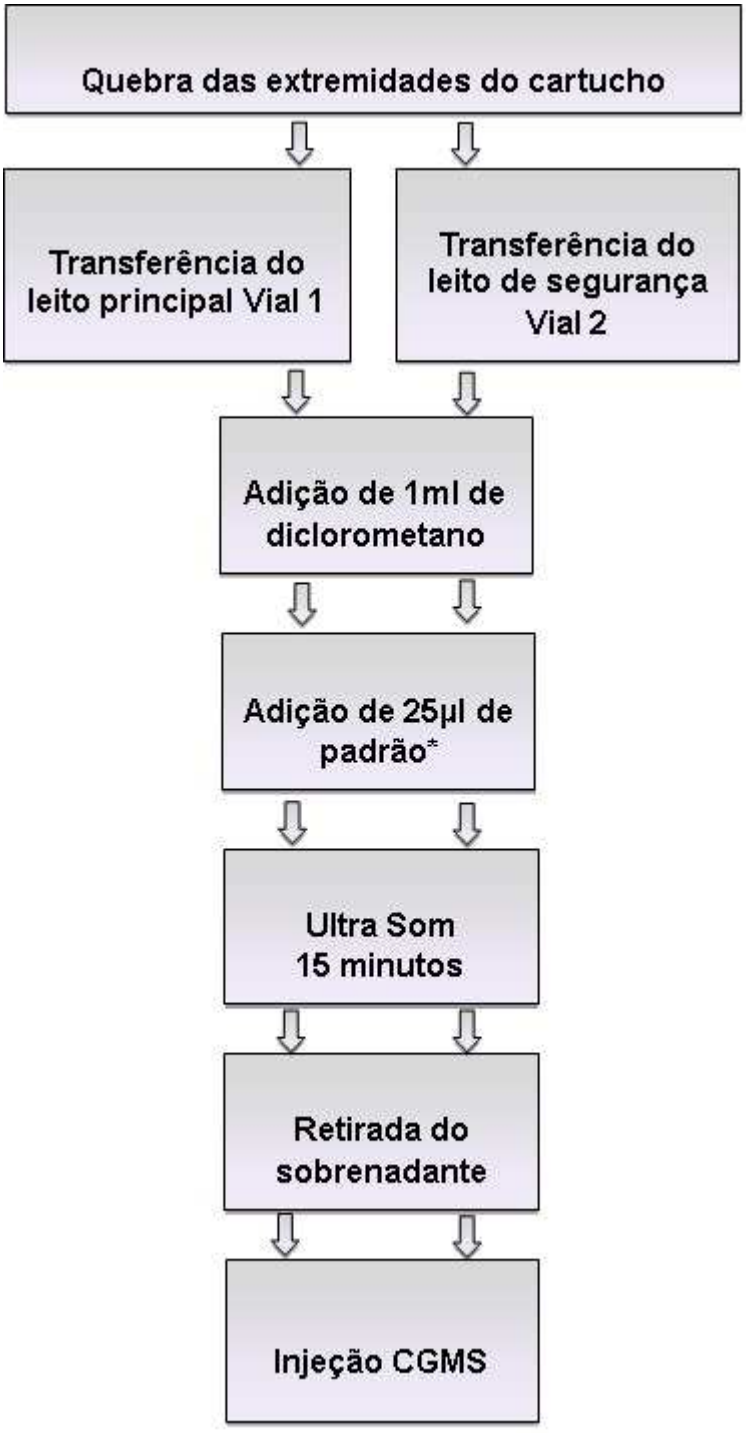


Figura 15 - Etapas realizadas para a extração das amostras e análise cromatográfica.

*Solução de 50µg.µl^{-1} de ααα Trifluortolueno e 1 cloro – 4 fluorbenzeno que são utilizados como padrão interno e de recuperação respectivamente

4.5 **Procedimento Cromatográfico**

A metodologia analítica escolhida para análise foi a Cromatografia gasosa de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa (CGEM ou GCMS sigla em inglês).

A cromatografia gasosa é a técnica analítica mais comumente utilizada para separar compostos orgânicos voláteis, onde a fase móvel é um gás não reativo, nesse caso o hélio, e a fase estacionária é o recheio da coluna cromatográfica. A fase móvel percola a coluna cromatográfica, arrastando os analitos que são separados pela afinidade com a fase estacionária, os analitos por sua vez chegam ao detector de massas, onde são ionizados e separados através da relação massa/carga (m/z) e o número de íons que corresponde a cada unidade m/z é registrado na forma de um espectro de massa. A técnica utilizada para ionização dos compostos foi a de impacto de elétrons (EI), onde o espectrômetro bombardeia com um feixe de elétrons de alta energia (70 ev) moléculas que estão no estado de vapore registra os íons positivos depois separados na base da razão m/z (SILVERSTEIN, 2006).

Para a realização das análises foi utilizado um cromatográfo a gás modelo 6890 acoplado a um espectrômetro de massas modelo 5973 da marca Agilent, como apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Cromatográfo à gás modelo 6890 acoplado a espectrômetro de massas 5973 da marca Agilent

No procedimento analítico foi utilizado como referência o método US EPA 8260, adaptado, para melhor atendimento e otimização das necessidades analíticas do laboratório, cabe ressaltar que todas as análises foram realizadas em laboratório certificado pela norma 17025.

Foi utilizada uma coluna capilar da marca RESTEK modelo RTX VRX de 20m de comprimento e 0.28µm x 1µm, o modo de injeção foi splitless, ou seja, sem divisão de fluxo, o gás de arraste utilizado foi o Hélio (He) e o volume de injeção de 1µl e a temperatura do injetor de 250ºC, com rampa de aquecimento de 40ºC em isoterma por 3 minutos seguido de uma rampa de aquecimento de 12°C.min^{-1} até 80°C, em seguida outra rampa de aquecimento de 6°C.min^{-1} até 162°C e uma ultima rampa de aquecimento de 40°C.min^{-1} até 230°C, permanecendo em isoterma por 4 minutos, o modo de aquisição do espectrômetro de massas, foi de varredura, ou seja, monitorando toda uma faixa específica de massa, nesse procedimento monitoramos uma faixa de massa de 45 a 260 (EPA 8260, 1996 modificado).

As condições do espectrômetro de massas foram otimizadas através de um recurso fornecido pela chemstation chamado “tune” que ajusta padrões específicos de massa utilizando como padrão o perfluorotributilamina (PFTBA), o tune utilizado para o ajuste do método foi o “bfb tune”.

A quantificação dos resultados foi realizada com auxilio do software fornecido pelo fabricante do equipamento a “Chemstation”. Foi realizada uma curva de calibração na faixa de trabalho de 1,0 à 15 µg.ml^{-1} , foi utilizado o procedimento de padronização interna, onde é avaliada a resposta do analito com relação ao padrão interno, o padrão interno utilizado foi o ααα – Trifluortolueno na concentração de 1,25 ng.µl^{-1} e os padrões analíticos utilizados foram “volatile organic compounds gases 8260 da marca Supelco e Volatile organic compounds liquids 8260 da marca supelco. A curva de calibração foi feita com 7 concentrações: 1 ; 2,5; 5,0; 10; 15µg.ml-1. O limite de quantificação (L.Q.) deste procedimento analítico é de 1 µg.ml^{-1} e o limite de detecção do método de 0,1µg.ml^{-1}, o limite de quantificação e de detecção foram obtidos seguindo os requisitos de validação de métodos estabelecidos pela ABNT NBR IEC/ 17025 onde nesse caso o limite de quantificação corresponde ao primeiro ponto utilizado na curva de calibração e o limite de detecção foi obtido injetando-se 7 vezes o primeiro ponto da curva, calculando o desvio padrão obtido desses pontos e utilizando T de Student tabelado para um grau de liberdade igual a 7(NBR IEC/ 17025).

Segundo os critérios de qualidade estabelecidos pelo laboratório onde foram realizadas as análises a curva de calibração possui validade de um mês, ou até que os controles de qualidade estabelecidos, nesse caso é injetado o ponto de 5,0 $\mu g.ml^{-1}$ antes da sequência de amostras, apresentem um desvio maior do que 20%.

A curva de calibração foi quantificada através da chemstation (software fornecido pela Agilent), onde a mesma utilizou como parâmetro para quantificação o Fator de Resposta Relativo (FRR). O software, também calcula a equação da reta e o coeficiente de correlação quadrático (r^2), e o desvio padrão da curva de calibração que são utilizados como critério para aprovação da curva analítica, onde os critérios para aceitação do R^2 é de 0,99 e do desvio padrão de até 25%, as fórmulas para os cálculos citados estão descritas a seguir:

- ✓ **Equação da reta:**

$Y = a + bx$ (4)

onde :

y = resposta obtida (nesse caso área do pico);

x = concentração

a = interseção com eixo y, quando x=0

b = inclinação da curva (sensibilidade)

- ✓ **Fator de resposta relativo:**

$$\left(\frac{\text{Área do analito (AA)}}{\text{Àrea do Padrão Interno}} \right) X \left(\frac{\text{Massa do Padrão Interno}}{\text{Massa do analito}} \right) \quad (5)$$

Conforme citado anteriormente a quantificação foi realizada utilizando o método de padronização interna e foi utilizado o fator de resposta relativo da curva de calibração para o cálculo das concentrações, sendo 25% o limite máximo aceito para o desvio padrão dos fatores de resposta relativo. As figuras 17, 18, 19, 20 e 21 mostram as curvas de calibração obtidas para o Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, m,p xileno e O xileno respectivamente, além disso foi utilizado um padrão de recuperação, o 1 cloro – 4 fluorbenzeno na concentração de 1,25 ng.μl^{-1}, para o acompanhamento da recuperação do procedimento analítico, onde a faixa de aceitação estabelecida pelo laboratório através de ensaios de recuperação específicos, varia de 45 a 125%.

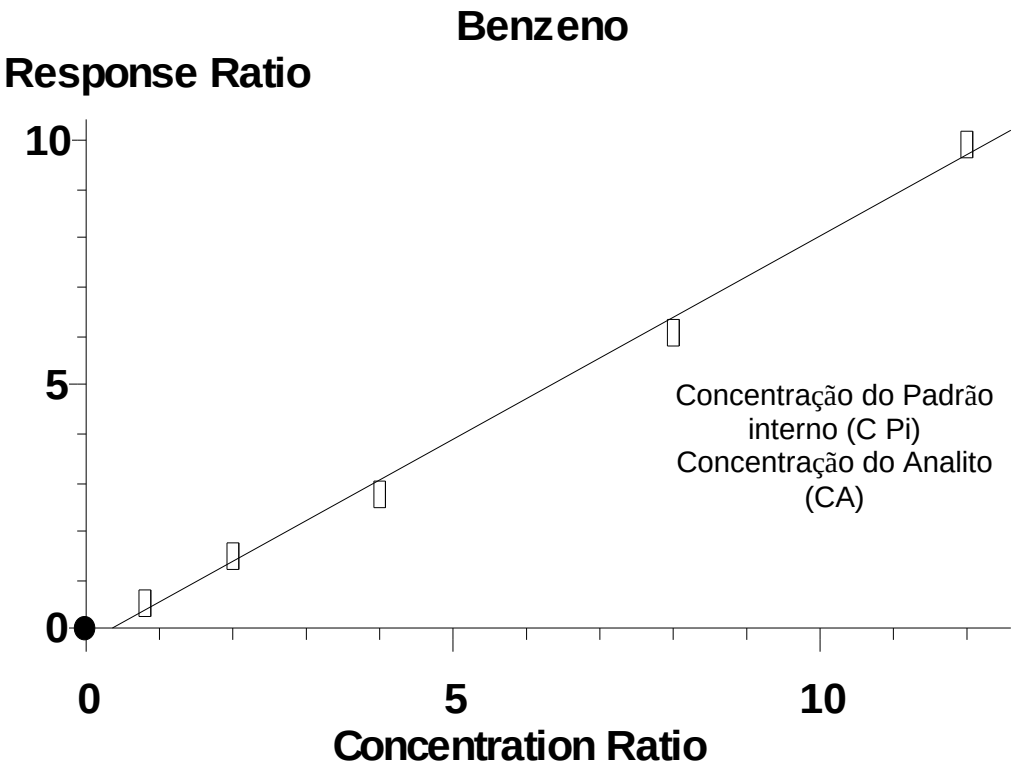


Figura 17 - Curva de calibração do benzeno

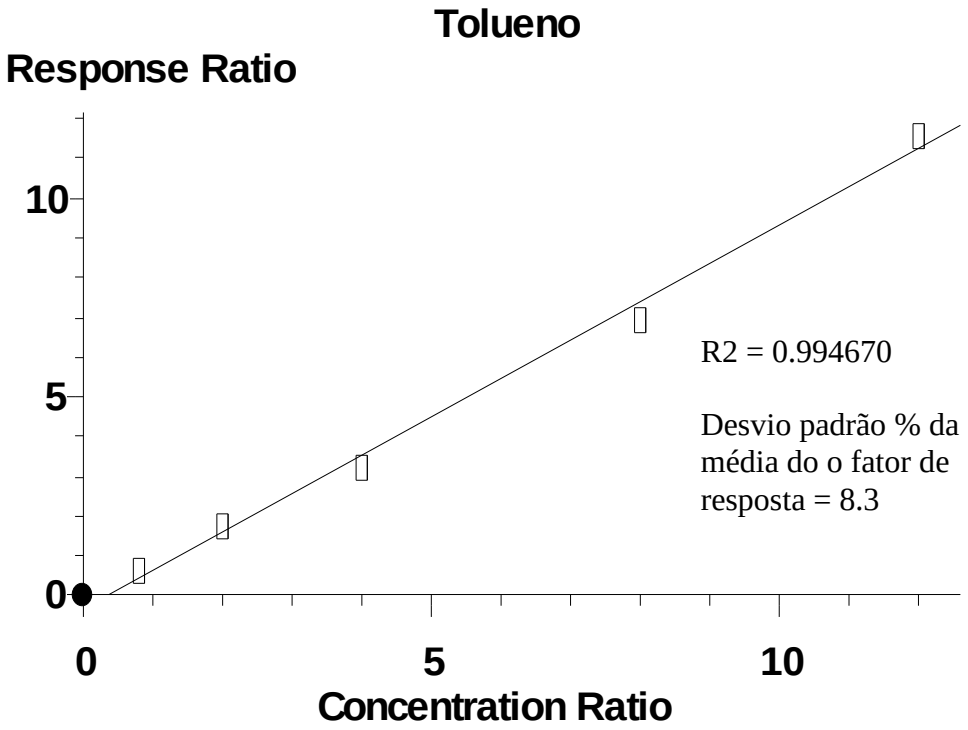


Figura 18 - Curva de calibração do tolueno

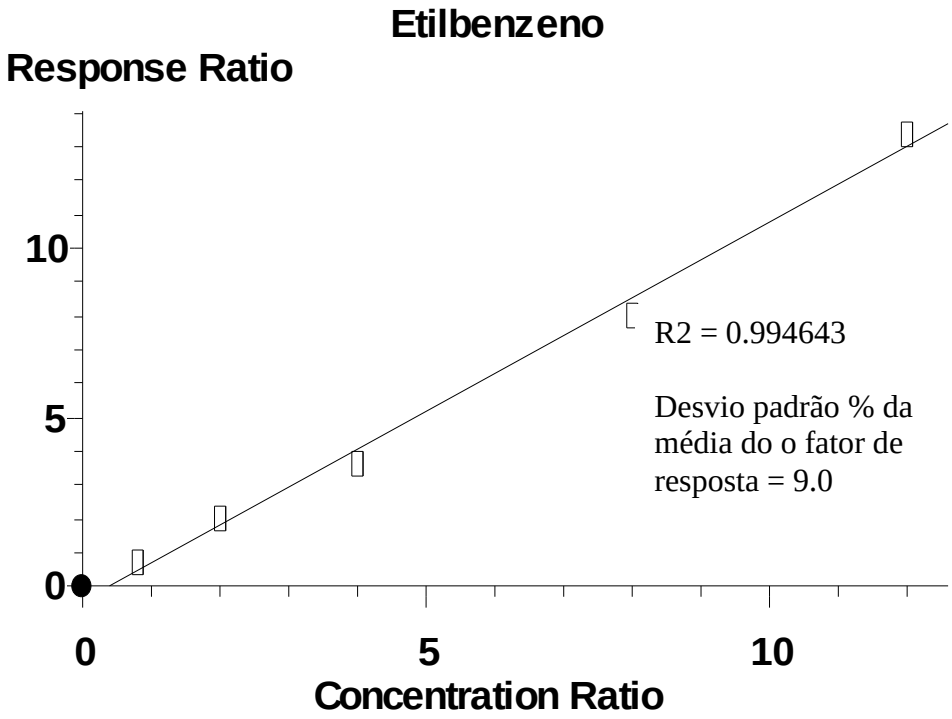


Figura 19 - Curva de calibração do Etilbenzeno

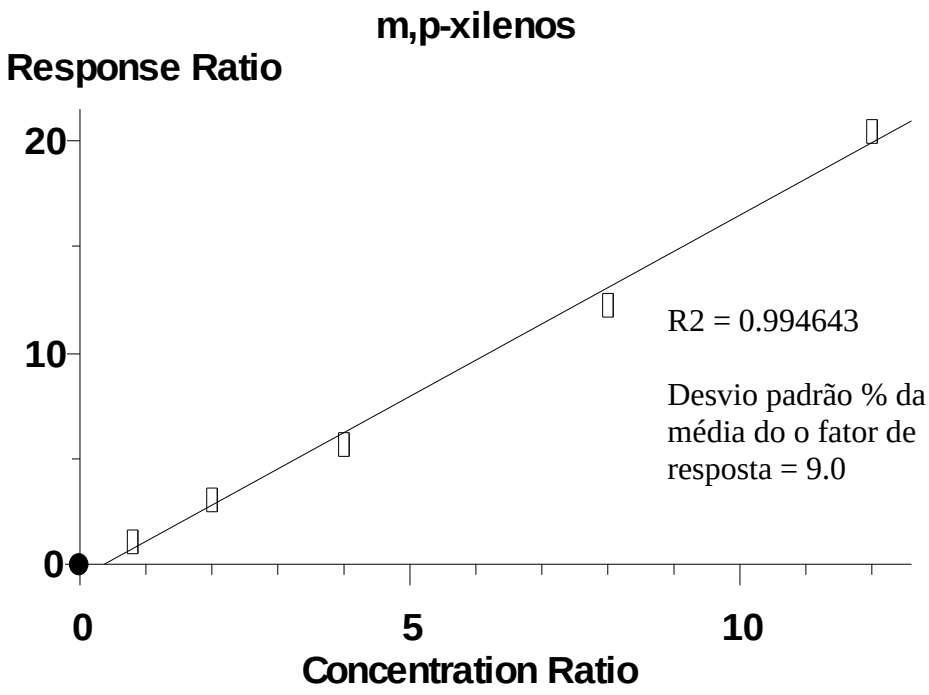


Figura 20 - Curva de calibração do m,p xilenos

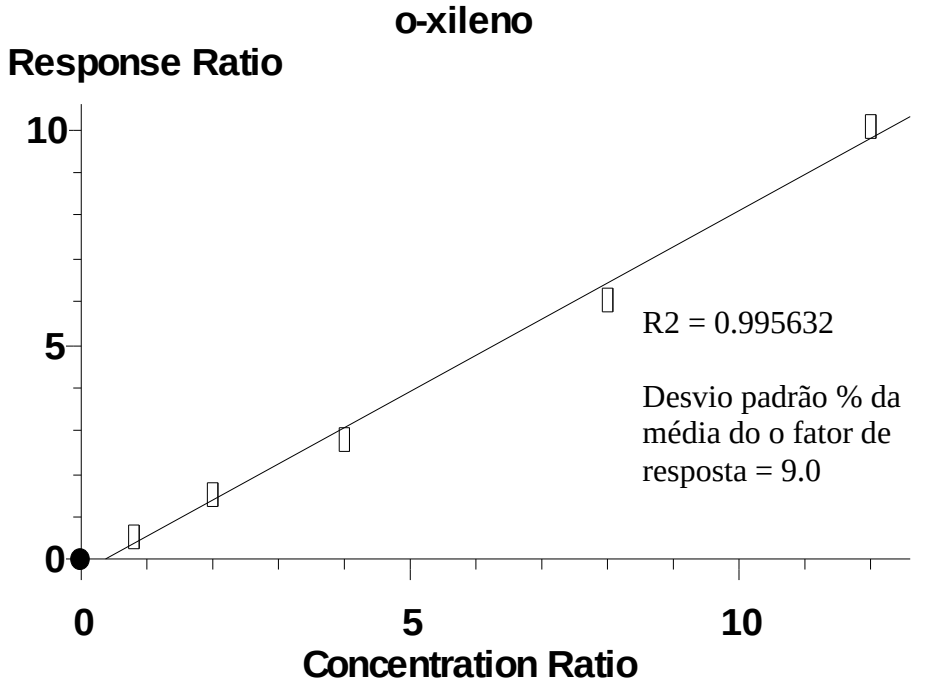


Figura 21 - Curva de calibração do o-xileno

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nas amostras coletadas são apresentados na Tabela 9.

Foram feitas 40 coletas, obtendo um total de 37 amostras analisadas, a recuperação do procedimento analítico foi avaliada e também está descrita na figura 9. Assim como a média dos valores obtidos de cada composto, seu desvio padrão, seu desvio padrão percentual e o máximo e mínimo valores de concentração obtidos que estão representados na Tabela 10. As concentrações obtidas variaram em um intervalo de: 15,9 à 10,.4 $\mu g.ml^{-1}$ de Benzeno, 90,7 à 327,8 $\mu g.ml^{-1}$ de Tolueno, 12,8 à 100,2 $\mu g.ml^{-1}$ de Etilbenzeno, 36,4 à 100,6 $\mu g.ml^{-1}$ dos isômeros meta e para xilenos e 15,8 à 61,3 $\mu g.ml^{-1}$ do orta- xileno.

A amostra de número 21 apresentou valores de recuperação abaixo do critério de aceitação estabelecido pelo laboratório, que é de 45% a 125%, por isso foi desconsiderada nos cálculos de média e desvio padrão, além de não ser considerada como valor mínimo de concentração obtida.

Tabela 9 - Resultados das concentrações de BTEX obtidos nas 37 coletas

Amostra	Benzeno ($\mu g.m^{-3}$)	Tolueno ($\mu g.m^{-3}$)	Etilbenzeno ($\mu g.m^{-3}$)	m,p-xilenos ($\mu g.m^{-3}$)	o-xileno ($\mu g.m^{-3}$)	Recuperação(%)
Branco	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	119
1	42.1	175.1	41,0	51,3	19,3	120
2	37,1	169,0	29,1	82,2	18,7	45,46
3	35,6	129,1	12,8	36,4	8,2	44,3
4	63,3	324,0	85,3	199,6	43,8	47,9
5	36,5	92,4	51,9	142,2	35,9	49,8
6	35,5	90,7	51,5	142,2	35,3	52,1
7	23,8	224,6	50,4	135,6	33,8	56,3
8	15,9	126,3	31,5	71,2	17,6	49,8
9	68,3	201,3	56,1	92,0	19,3	55,2
10	65,0	176,3	62,5	100,5	15,8	62,3
11	79,0	223,0	52,0	109,0	21,0	67,2
12	84,0	252,0	70,5	121,0	33,0	62,1
13	102,4	327,8	100,2	159,4	57,8	64,2
14	90,8	262,5	85,8	135,0	61,3	66,5
15	68,9	220,8	53,1	74,2	25,4	68
16	79,2	190,8	60,8	90,8	16,9	55,2
17	84,4	219,0	40,2	80,1	30,2	68
18	60,1	193,3	42,0	75,1	35,2	45,2
19	63,1	228,0	42,9	76,9	42,5	49,5
20	76,8	215,8	27,7	58,7	38,9	49,2
21	10,3	34,1	6,3	10,3	17,1	29,3
22	42,3	220,0	33,4	83,2	23,9	45
23	44,5	211,7	33,2	78,1	25,5	74,2
24	50,7	233,9	35,3	77,7	31,7	66,5
25	47,9	221,4	27,3	79,7	31,7	49,8
26	52,5	230,9	34,9	79,6	33,5	47,2
27	52,3	235,0	30,0	81,5	30,3	48,2
28	50,3	225,3	28,3	85,3	32,2	45,3
29	54,3	248,7	27,8	77,8	33,1	49,8
30	50,3	240,4	43,1	77,1	33,7	66,7
31	31,3	227,1	55,0	67,3	25,6	65,8
32	34,0	187,5	31,2	58,8	23,4	49,3
33	48,8	191,1	32,5	60,8	25,4	48,9
34	49,5	219,8	48,3	71,3	25,3	57,2
35	44,5	196,5	56,2	82,9	27,3	58
36	34,1	169,8	32,9	50,3	23,3	45,3
37	49,8	231,7	54,5	75,8	25,2	49,2

Tabela 10 - Médias, desvio padrão, desvio padrão percentual, valores máximo e mínimo das concentrações encontradas

	Benzeno ($\mu g.m^{-3}$)	**Tolueno ($\mu g.m^{-3}$)**	**Etilbenzeno ($\mu g.m^{-3}$)**	**m,p-xilenos ($\mu g.m^{-3}$)**	**o-xileno ($\mu g.m^{-3}$)**
Média	52,7	203,6	44,6	87,0	28,7
Desvio padrão	21,4	59,9	19,8	36,4	11,6
Desvio padrão (%)	40,6	29,4	44,4	41,8	40,6
Máximo	102,4	327,8	100,2	199,6	61,3
Mínimo	15,9	90,7	12,8	36,4	15,8

Foram injetados os extratos dos leitos de segurança e dos leitos principais, sendo que as concentrações obtidas dos extratos dos leitos de segurança foram abaixo do limite de detecção do equipamento o que validou todas as 37 coletas realizadas, a título de exemplo a Figura 22 apresenta o cromatograma de um dos leitos de segurança, em seguida a Figura 23 apresenta o cromatograma do leito principal da mesma amostra. Na Figura 22 é possível observar a ausência dos BTEX's na amostra do leito de segurança, já na Figura 23 podemos observar os picos referentes aos BTEX´s e aos padrões interno e de recuperação.

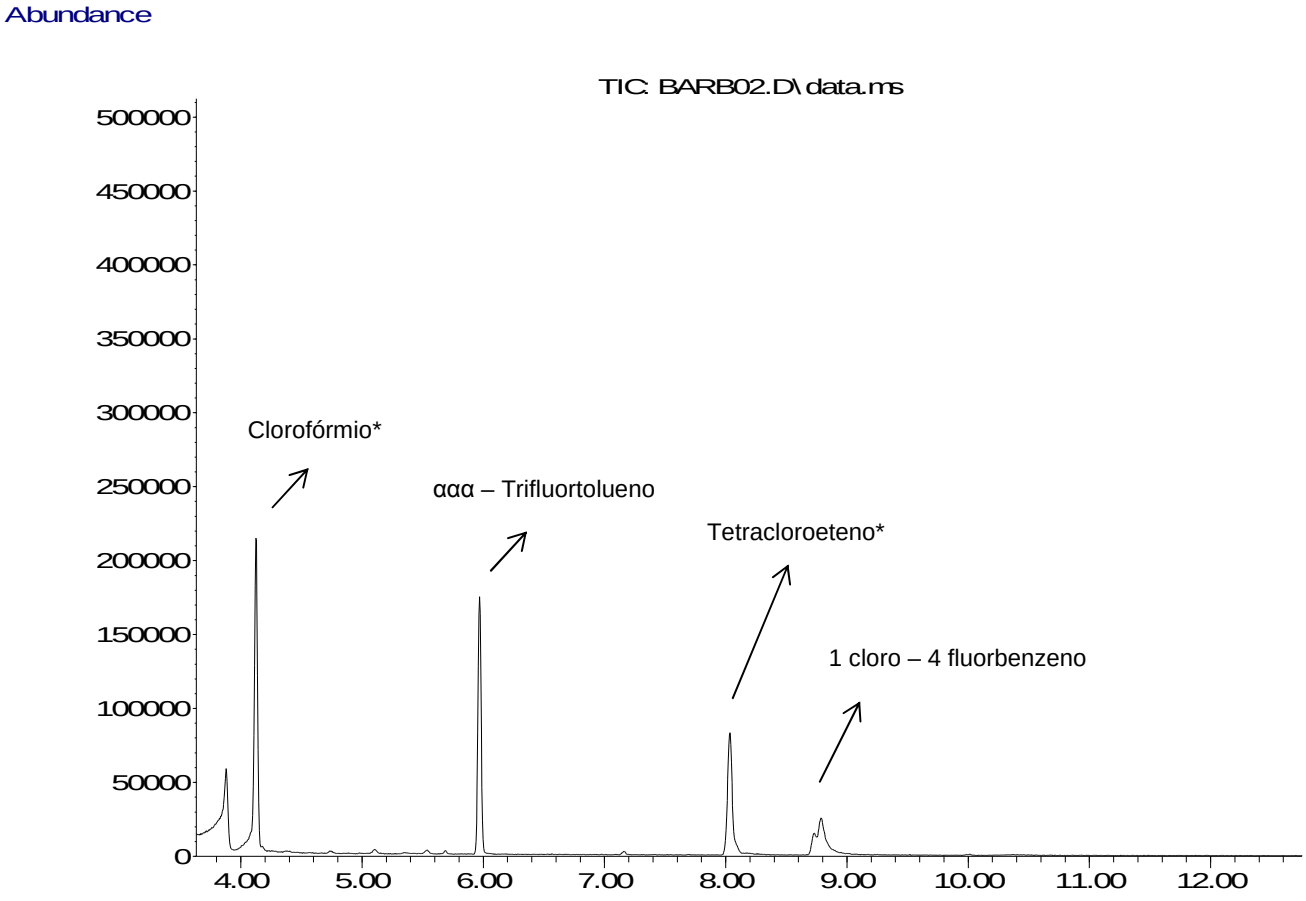


Figura 22 - Cromatograma referente ao leito de segurança da amostra 01
*contaminação do laboratório, confirmada pela análise em branco

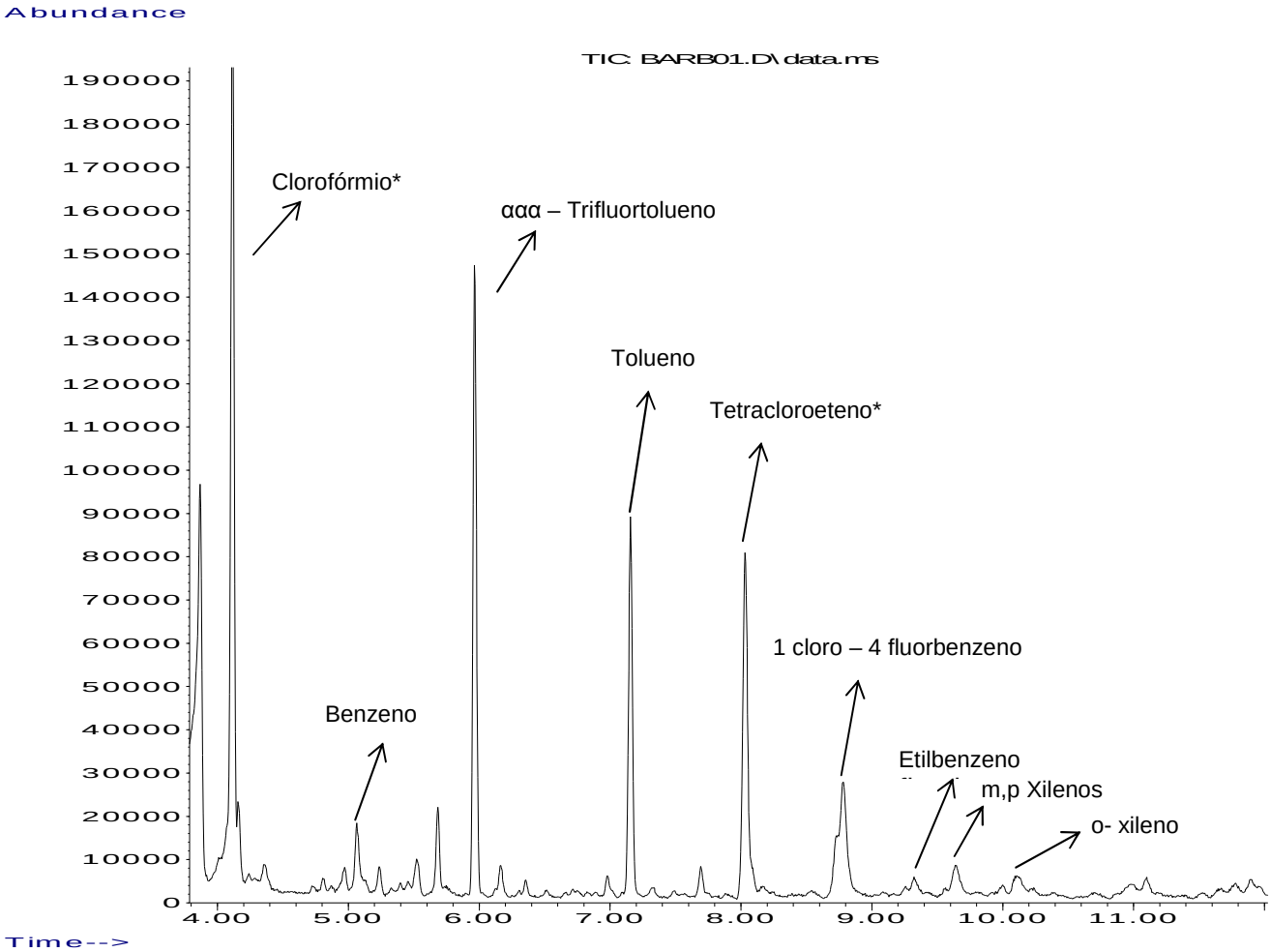


Figura 23 - Cromatograma referente ao leito de principal da amostra 01 *contaminação do laboratório, confirmada pela análise em branco.

A existência de um anel aromático na molécula geralmente estabiliza o pico do íon molecular, o que faz com que este seja suficiente intenso para permitir a medida dos picos M+1 e M+2 (SILVERSTEIN, 2006).

O benzeno possui massa 78 e por ser um hidrocarboneto aromático, o íon molecular é o mais abundante do espectro, sendo também o pico base m/z 78, aparece também numa relação de aproximadamente 10% do pico base, o fragmento m/z 79, relativo à M + 1, outra característica do espectro do benzeno é o pico M – 1 muito intenso relativo à clivagem benzilica, nesse caso de m/z 77, o fragmento m/z 51 também é característico do anel benzênico, formado pela perda do $C_2H_3^+$ que é proveniente da clivagem α e migração do hidrogênio. As figuras, 24 e 25 apresentam os espectros de massa do benzeno em uma das amostras analisadas e no padrão analítico utilizado respectivamente, nota-se no padrão analítico que o pico referente ao íon molecular é 78,1, no entanto, trata-se de um equipamento de resolução

unitária, sendo assim tratamos como sendo o peso molecular o número inteiro mais próximo ao peso molecular do composto.

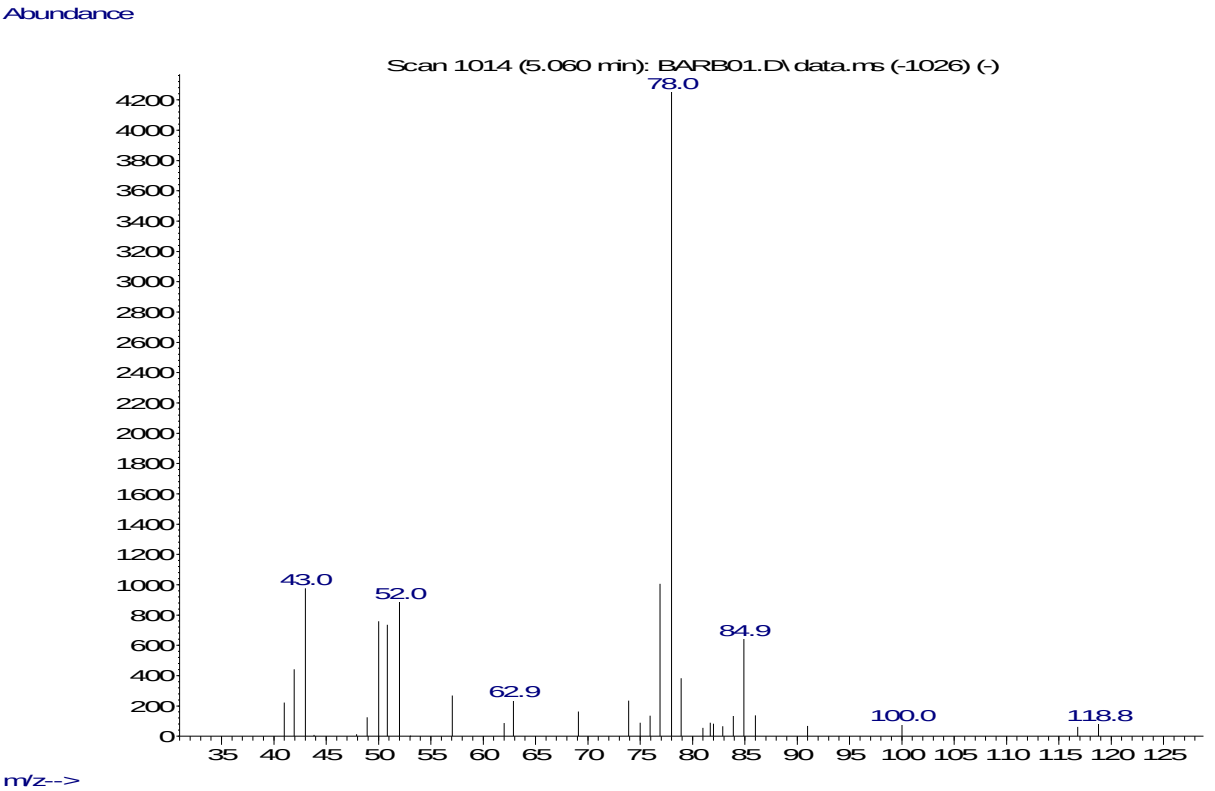


Figura 24 - Espectro de massas do Benzeno da amostra 01

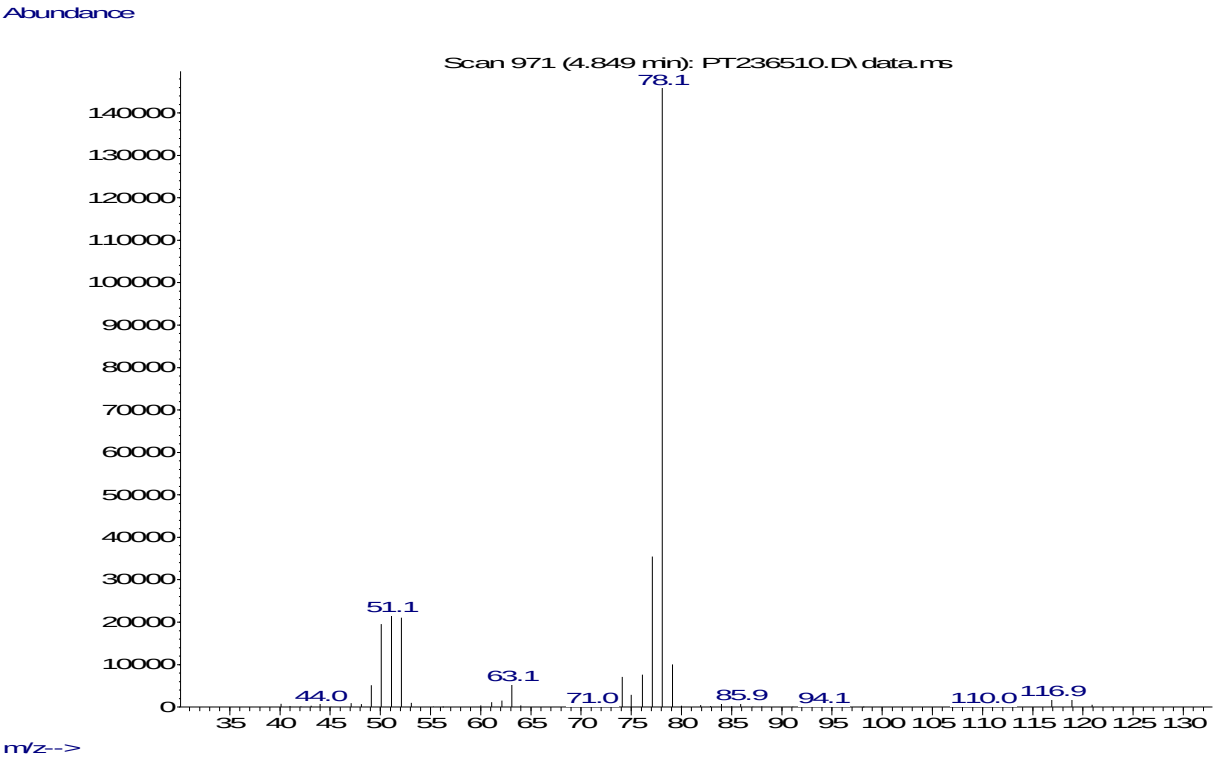


Figura 25 - Espectro de massas do benzeno do padrão analítico utilizado

Para o tolueno que possui massa 92, o pico base não é o do íon molecular, no entanto este aparece bastante intenso no espectro de massa desse composto. O pico base formado é o fragmento m/z 91, relativo à perda de 1 hidrogênio da metila, formando o cátion tropílio, o fragmento mais intenso formado no caso do tolueno é o m/z 65 formado pela perda de $C_2H_3^+$ que é proveniente da clivagem α e migração do hidrogênio, como no benzeno. O espectro de massa do tolueno na amostra analisada e no padrão analítico está representado nas figuras 26 e 27 respectivamente.

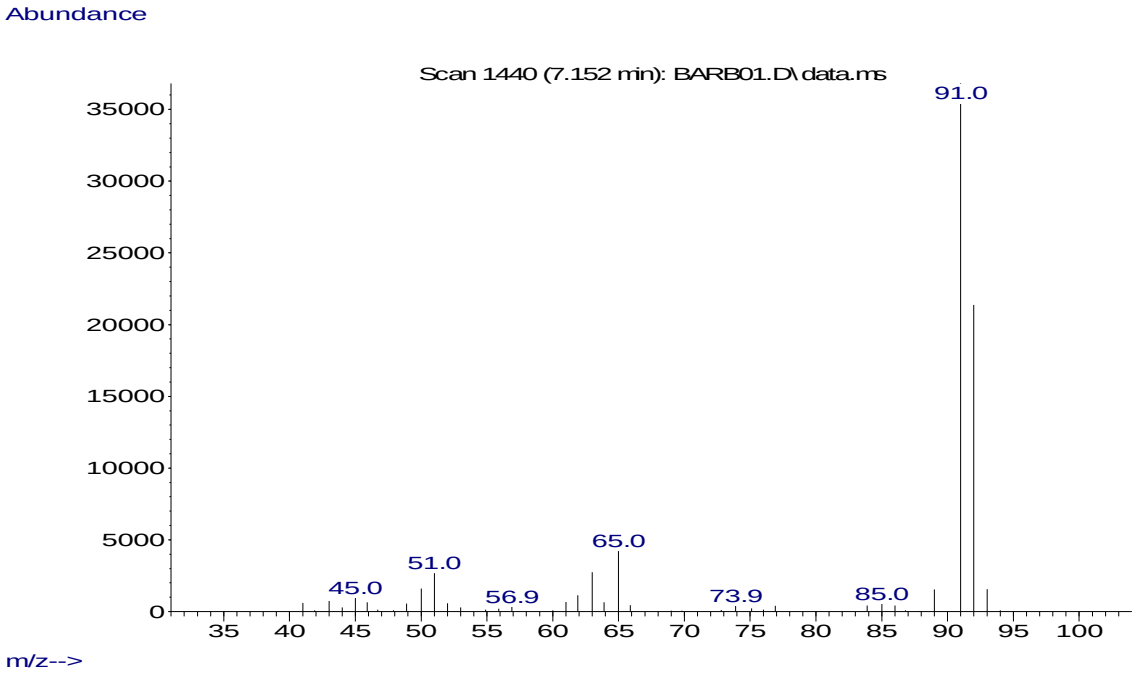


Figura 26 - Espectro de massas do Tolueno da amostra 01

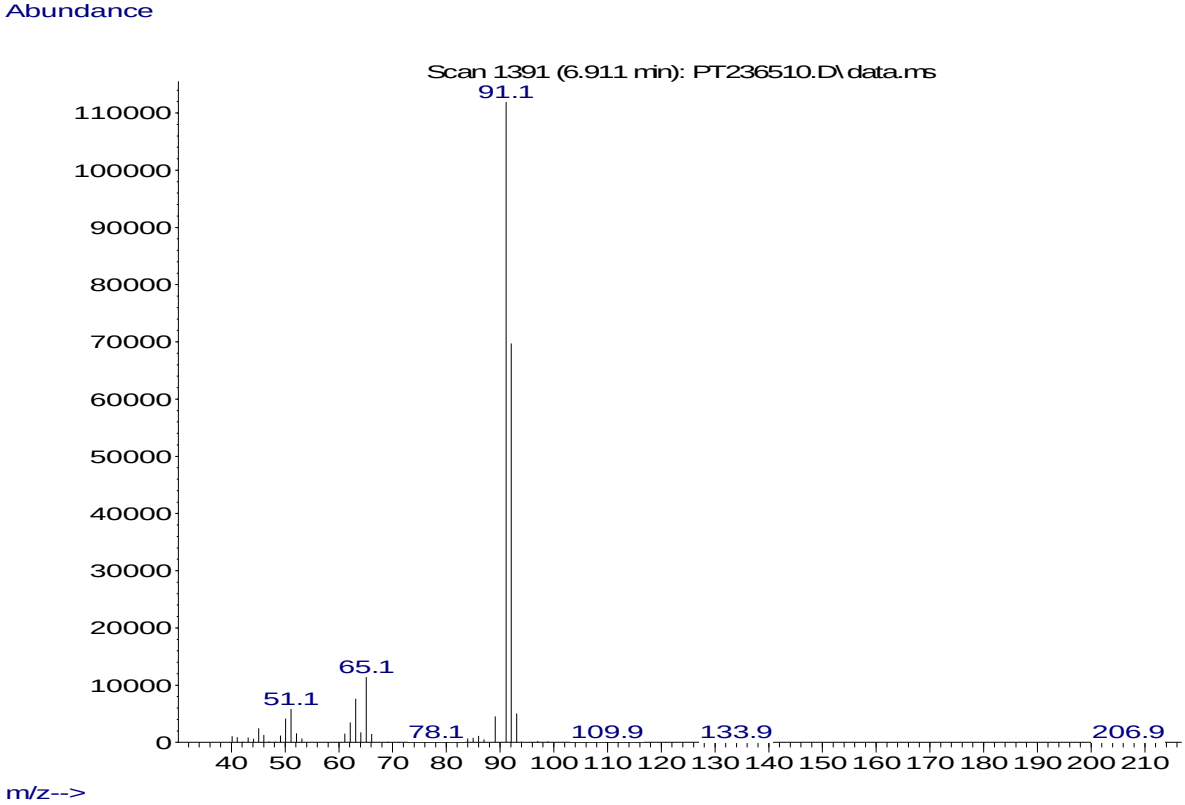


Figura 27 - Espectro de massas do Tolueno do padrão analítico utilizado

O peso molecular do etilbenzeno é 106, sendo este representado pelo fragmento m/z 106, o fragmento mais intenso é o m/z 91, facilmente sugerido pela perda da metila, os aglomerados de fragmentos em m/z 77, 78 e 79, são provenientes da clivagem α e migração do hidrogênio. O espectro de massa do etilbenzeno na amostra analisada e no padrão analítico está representado nas figuras 28 e 29 respectivamente.

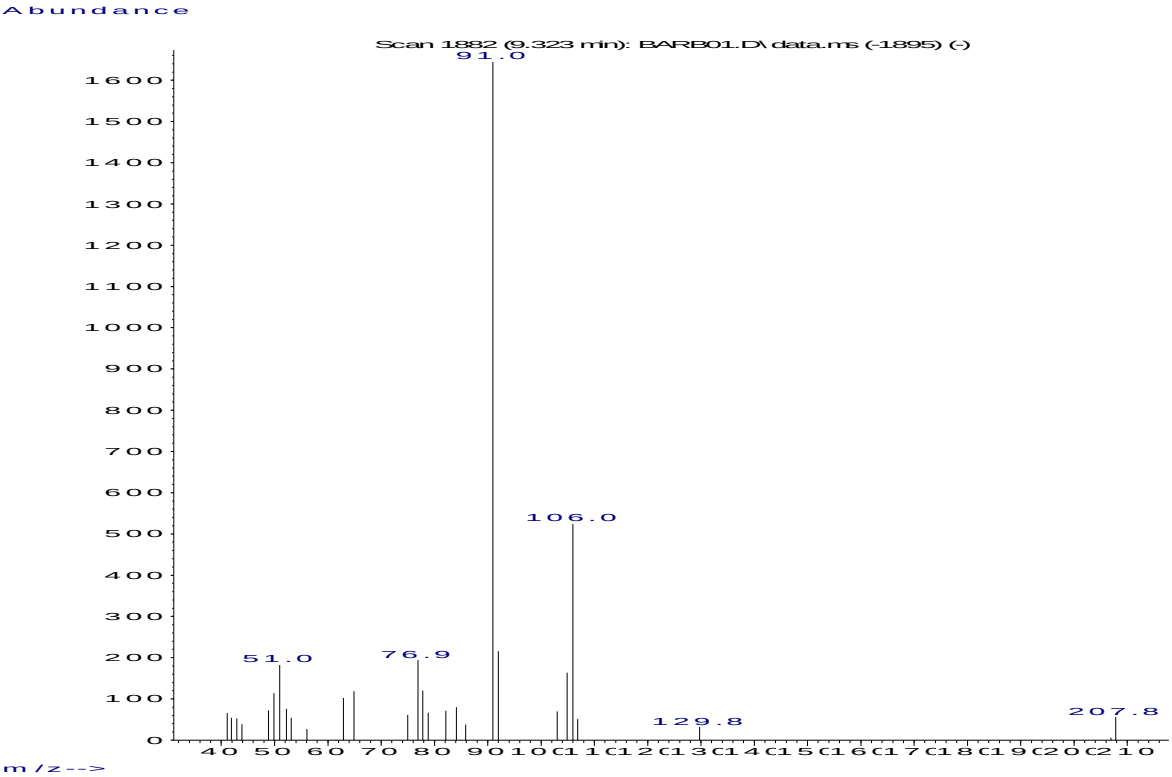


Figura 28 - Espectro de massas do Etilbenzeno da amostra 01

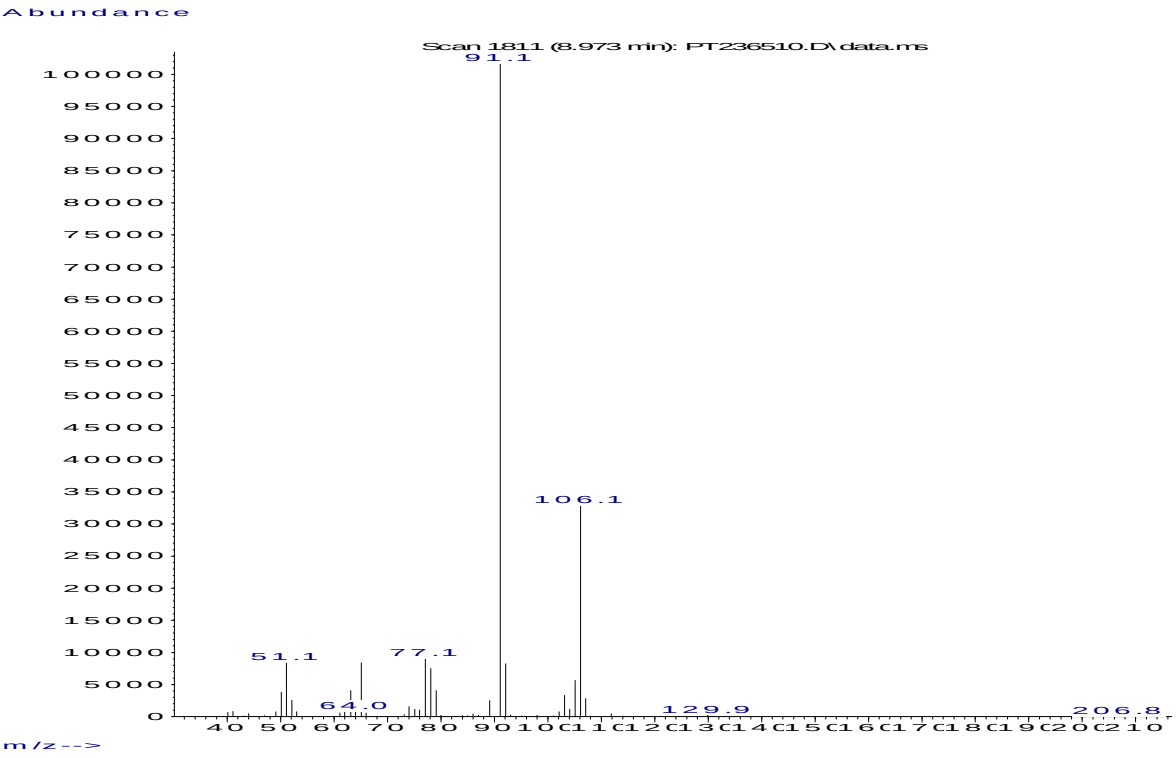


Figura 29 - Espectro de massas do Etilbenzeno do padrão analítico utilizado

Os três isômeros do xileno analisados possuem peso molecular 106, sendo apresentado no fragmento m/z 106, o fragmento m/z 91 é proposto através da formação do íon tropílio, que é formado quando o íon molecular do xileno sofre rearranjo. Os aglomerados de fragmentos em m/z 77, 78 e 79, são provenientes da clivagem α e migração do hidrogênio. O espectro de massa do m,p xileno e do o-xileno na amostra analisada e no padrão analítico está representado nas figuras 30,31,32 e 33.

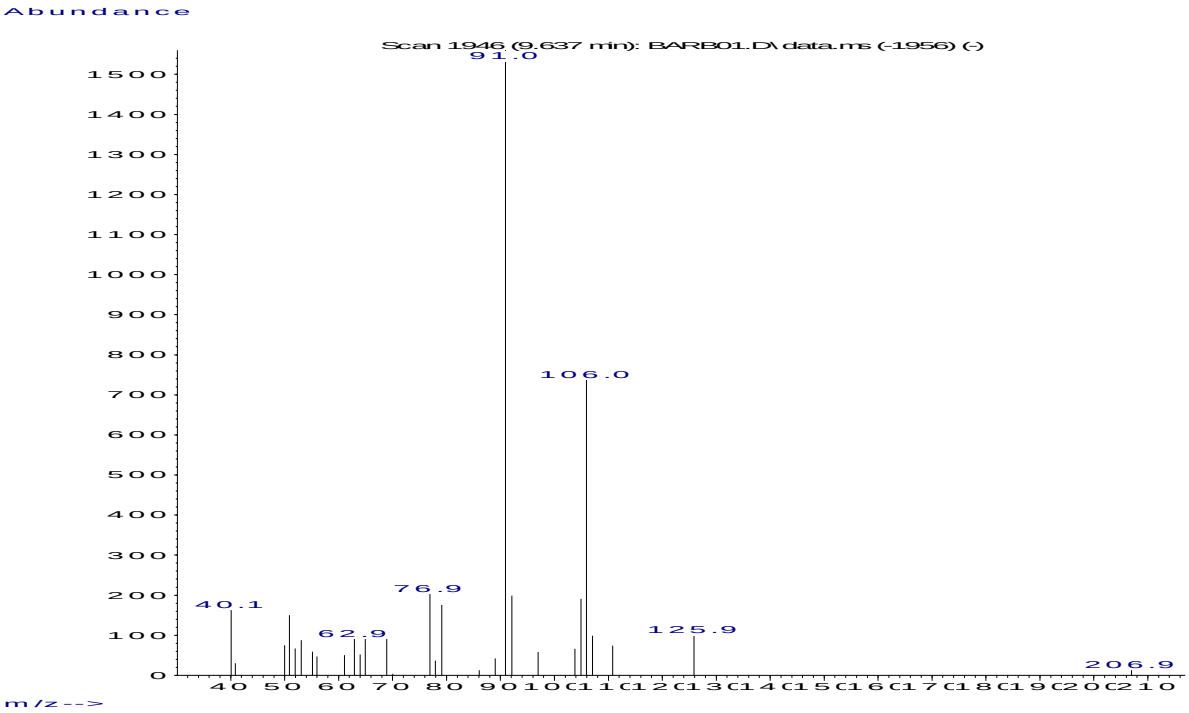


Figura 30 - Espectro de massas do m,p xilenos da amostra 01

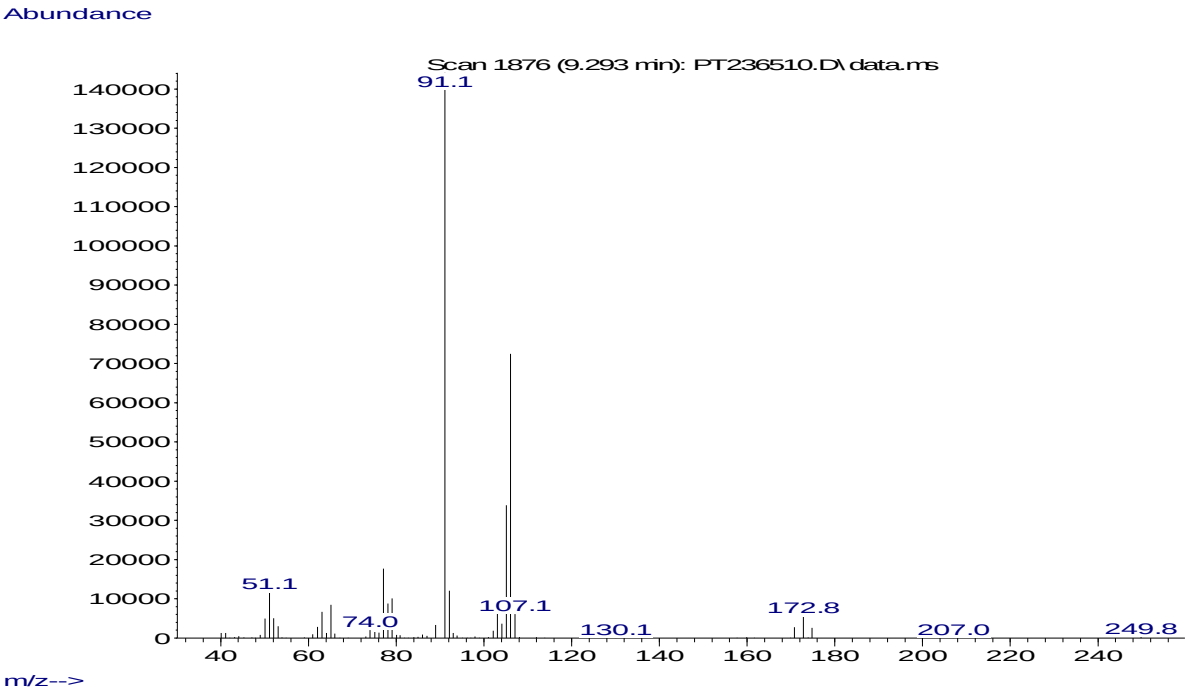


Figura 31 - Espectro de massas do m,p xilenos do padrão analítico utilizado

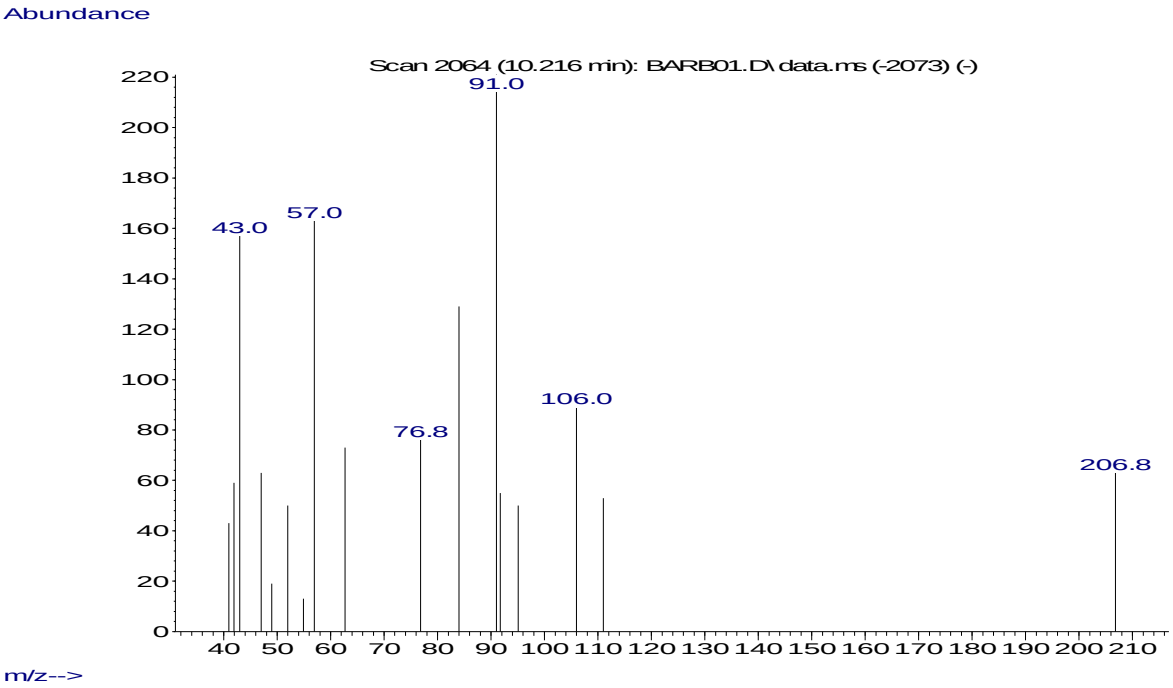


Figura 32 - Espectro de massas do o- xileno da amostra 01

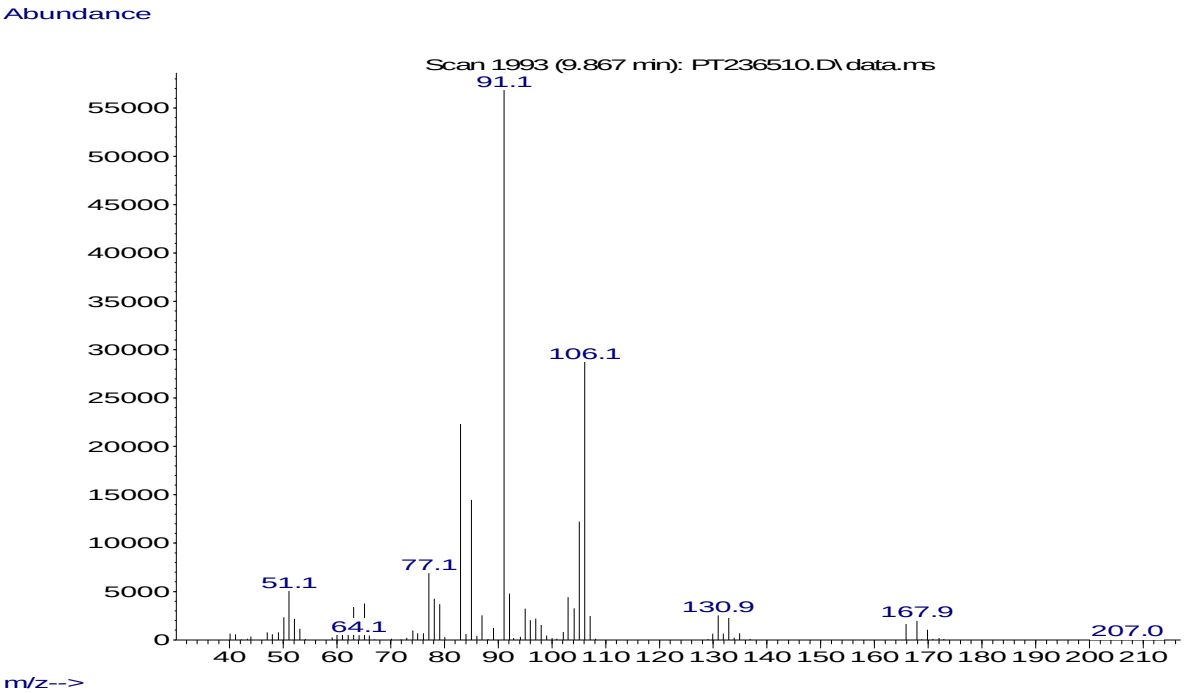


Figura 33 - Espectro de massas do o- xileno do padrão analítico utilizado

No inicio das bateladas de extração foram realizadas extrações do cartucho em branco, para um controle referente a possíveis contaminações no processo de analítico, tanto na extração, quanto no equipamento. A figura 34 mostra o cromatograma de um branco de análise onde foram detectadas uma contaminações por clorofórmio e tetracloroeteno, possivelmente proveniente do solvente utilizado para a extração, sendo a concentração encontrada de 3,94 $\mu g.ml^{-1}$ de clorofórmio e 1,29 $\mu g.ml^{-1}$ de tetracloeteno.

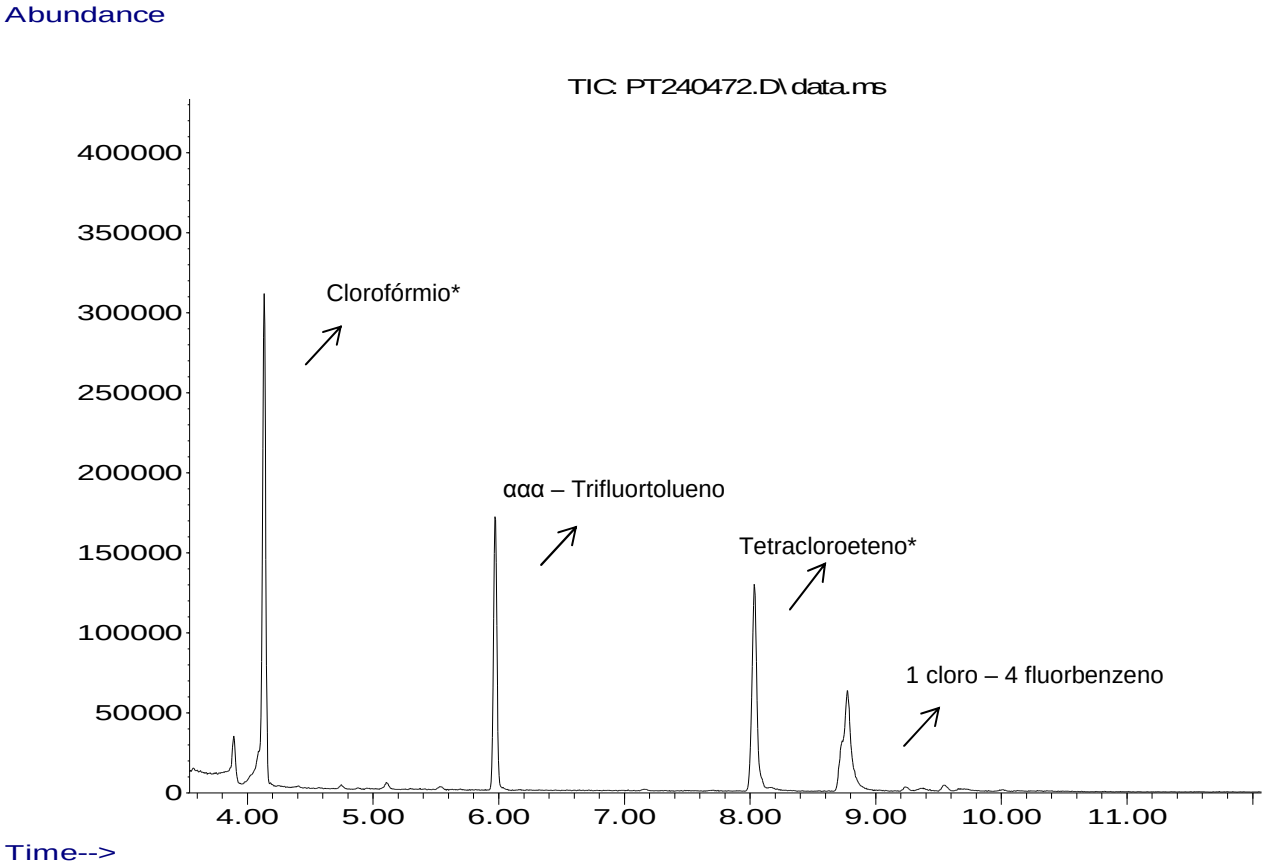


Figura 34 - Cromatograma do branco de análise

Considerando a faixa de recuperação tendo uma faixa de aceitação estabelecida pelo laboratório de 45 a 125%, 36 amostras estão dentro da faixa de aceitação, apenas a amostra 21 ficou fora dos critérios. As figuras 35,36,37,38 e 39 mostram o gráfico de distribuição das concentrações do Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, m,p xilenos e o-xilenos respectivamente, ao longo das 37 coletas enquanto a Figura 37 mostra o gráfico da distribuição média das concentrações dos compostos ao longo do período coletado

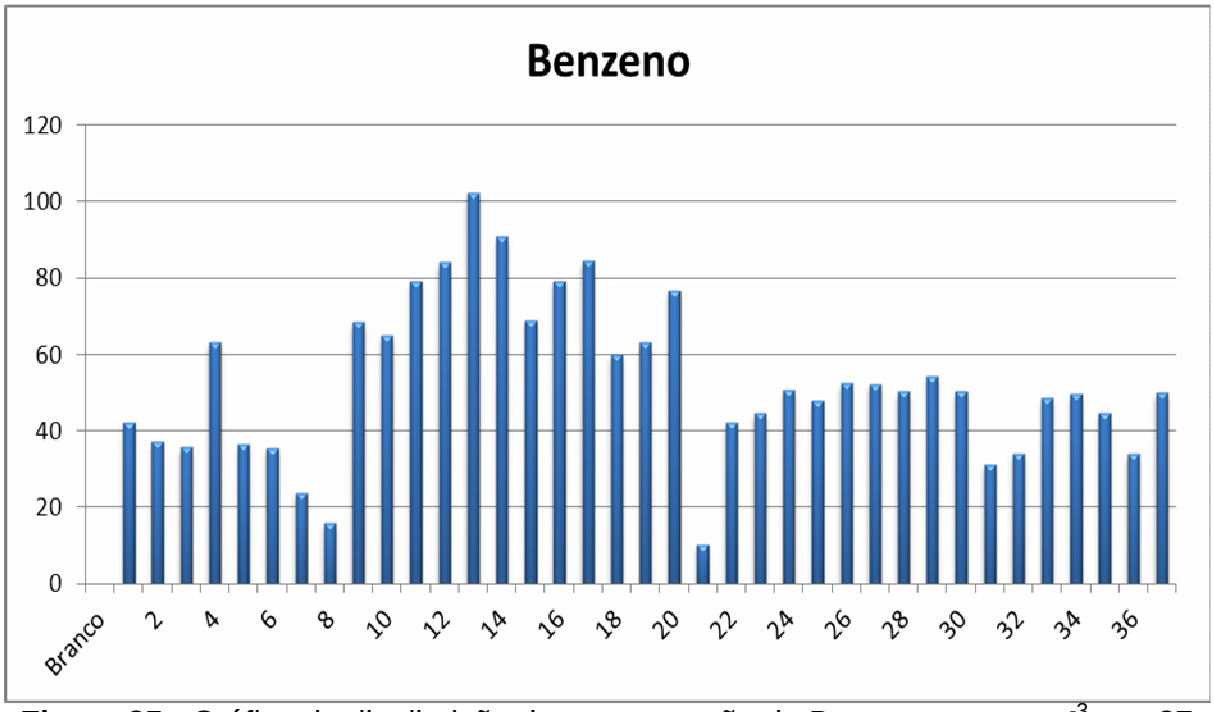


Figura 35 - Gráfico da distribuição da concentração do Benzeno em µg.m^{-3} nos 37 dias de amostragem.

Para o Benzeno a concentração média obtida nesse trabalho foi de 50,7µg.m^{-3} e a concentração mais intensa desse composto no ar do estacionamento subterrâneo foi de 102,4 µg.m^{-3}, obtida no 13º dia de coleta e o desvio padrão percentual das 36 amostras foi de 40,6%.

Sendo os valores obtidos muito superiores aos encontrados na região da Saens Pena no bairro da Tijuca no Rio de janeiro por Martins, 2005 que obteve uma concentração média de 1,13µg.m^{-3} desse poluente no ar da região (cabe ressaltar que esses dados foram utilizados como referência, pois foram obtidos em uma zona completamente urbana e longe de qualquer interferência industrial), já a concentração média encontrada no túnel Rebouças no Rio de Janeiro por Martins et al., foi de 29µg.m^{-3} , mais próximo da concentração obtida neste trabalho porém, muito maior do que a concentração obtida na área urbana de São Paulo por Cólon et al., que foi de 5,2µg.m^{-3} e no túnel 9 de Julho que foi de 10,1µg.m^{-3}. Os valores obtidos no estacionamento para o benzeno são 1,5 vezes maiores do que os obtidos no túnel Rebouças em 2005 por Martins.

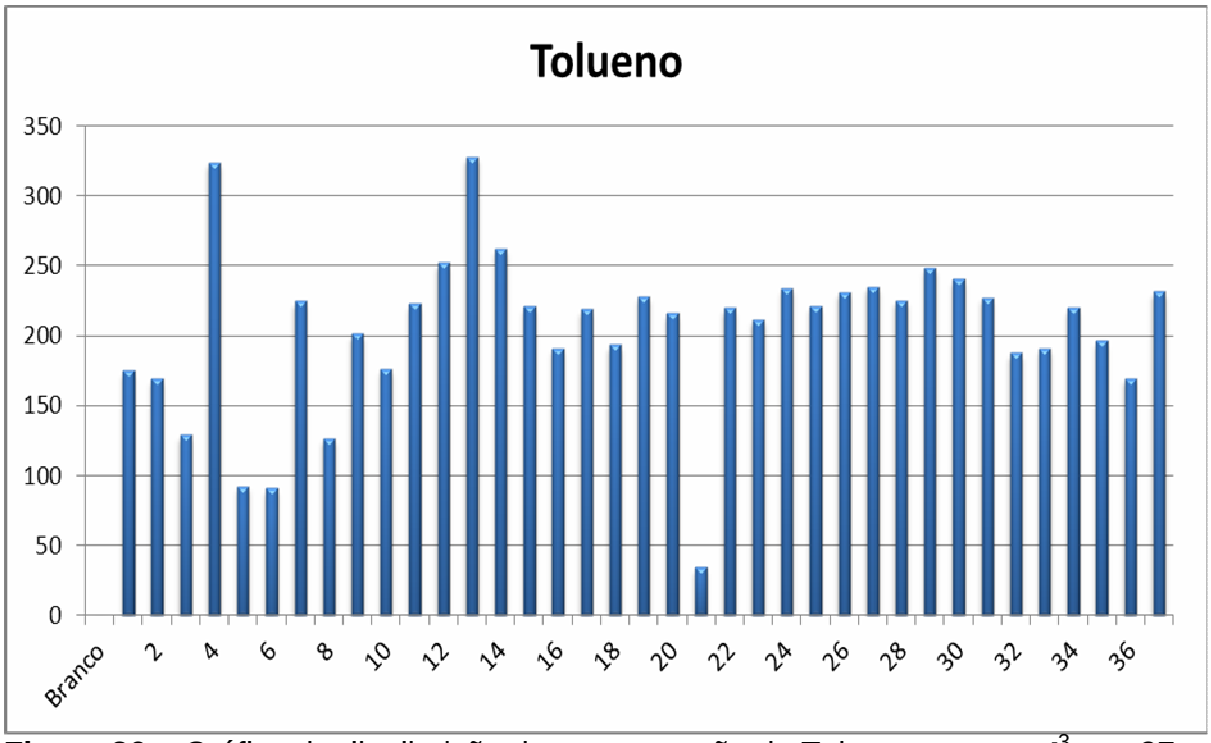


Figura 36 - Gráfico da distribuição da concentração do Tolueno em µg.m^{-3} nos 37 dias de amostragem.

Para o Tolueno a concentração média obtida nesse trabalho foi de 203.6µg.m^{-3} e a concentração mais intensa foi de 327.8 µg.m^{-3}, obtida no 13º dia de coleta sendo esse o composto encontrado em maior concentração nesse estudo. Sendo as concentrações obtidas superiores as concentrações encontradas por Martins na Saens Pena, Rio de janeiro: 4,18 µg.m^{-3}; e do que a concentração encontrada no túnel Rebouças Rio de Janeiro no trabalho de Martins et al., que foi de 120µg.m^{-3} e maior do que as concentrações encontradas no trabalho de Cólon et al., que foram de 6,5 µg.m^{-3} na região urbana de São Paulo e 4,3 µg.m^{-3} no túnel 9 de Julho em São Paulo. O tolueno apresentou concentrações 1,7 vezes maior nesse trabalho aos valores encontrados no túnel Rebouças por Martins.

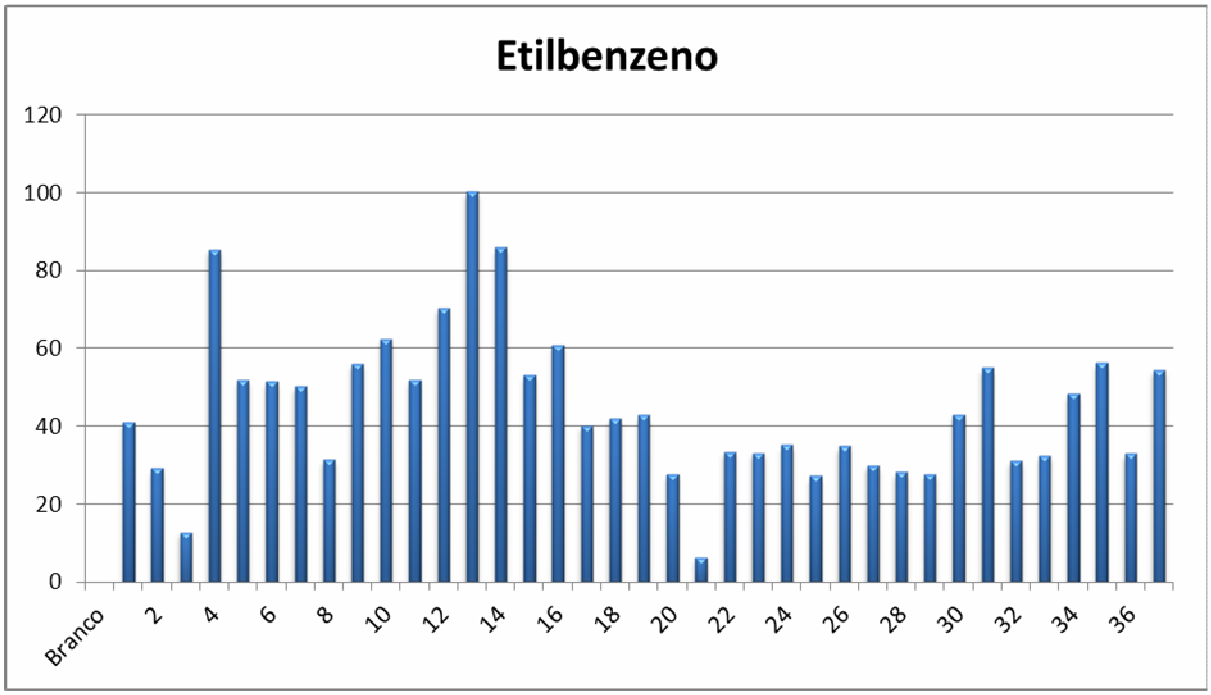


Figura 37 - Gráfico da distribuição da concentração do Etilbenzeno em µg.m-3 nos 37 dias de amostragem.

Para o Etilbenzeno a concentração média obtida nesse trabalho foi de 44.6 µg.m^{-3} e a máxima concentração obtida foi de 100,6µg.m^{-3}, também verificada no 13 dia de coleta. Sendo as concentrações obtidas superiores as concentrações encontradas por Martins na Saens Pena, Rio de janeiro: 3,61 µg.m^{-3}; e do que a concentração encontrada no túnel Rebouças Rio de Janeiro no trabalho de Marins et al., que foi de 33 µg.m^{-3} e maior do que as concentrações encontradas no trabalho de Cólon et al., que foram de 1,4 µg.m^{-3} na região urbana de São Paulo e 6,5 µg.m^{-3} no túnel 9 de Julho em são Paulo. Similar à conclusão obtida para o Benzeno e para o tolueno o etilbenzeno apresentou concentrações 1,3 vezes maior nesse trabalho aos valores encontrados no túnel Rebouças por Martins.

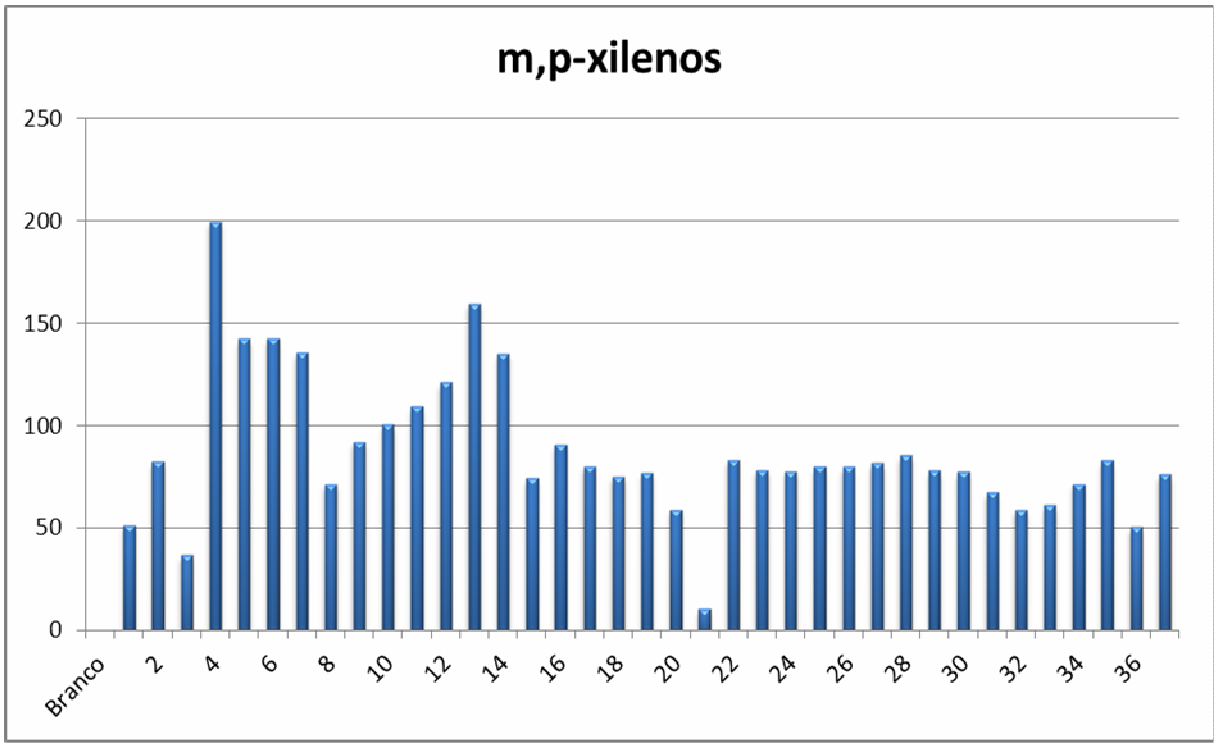


Figura 38 - Gráfico da distribuição da concentração do m,p xilenos em µg.m-3 nos 37 dias de amostragem.

Para os isômeros m, p xilenos a concentração média obtida nesse trabalho foi de 87,0 µg.m^{-3} e a máxima concentração obtida foi de 199,6µg.m^{-3}, sendo esses os compostos mais abundantes na gasolina nacional, no entanto não foram os compostos mais abundantes encontrados nesse estudo, porém o valores obtidos foram bastante significantes, sendo estes, os segundos compostos mais abundantes encontrados. Sendo as concentrações obtidas superior as concentrações encontradas por Martins na Saens Pena, Rio de janeiro: 10,42 µg.m^{-3}; e menor do que a concentração encontrada no túnel Rebouças Rio de Janeiro no trabalho de Marins et al., que foi de 97 µg.m^{-3} e maior do que as concentrações encontradas no trabalho de Cólon et al., que foram de 4,6 µg.m^{-3} na região urbana de São Paulo e 4,5 µg.m^{-3} no túnel 9 de Julho em são Paulo.

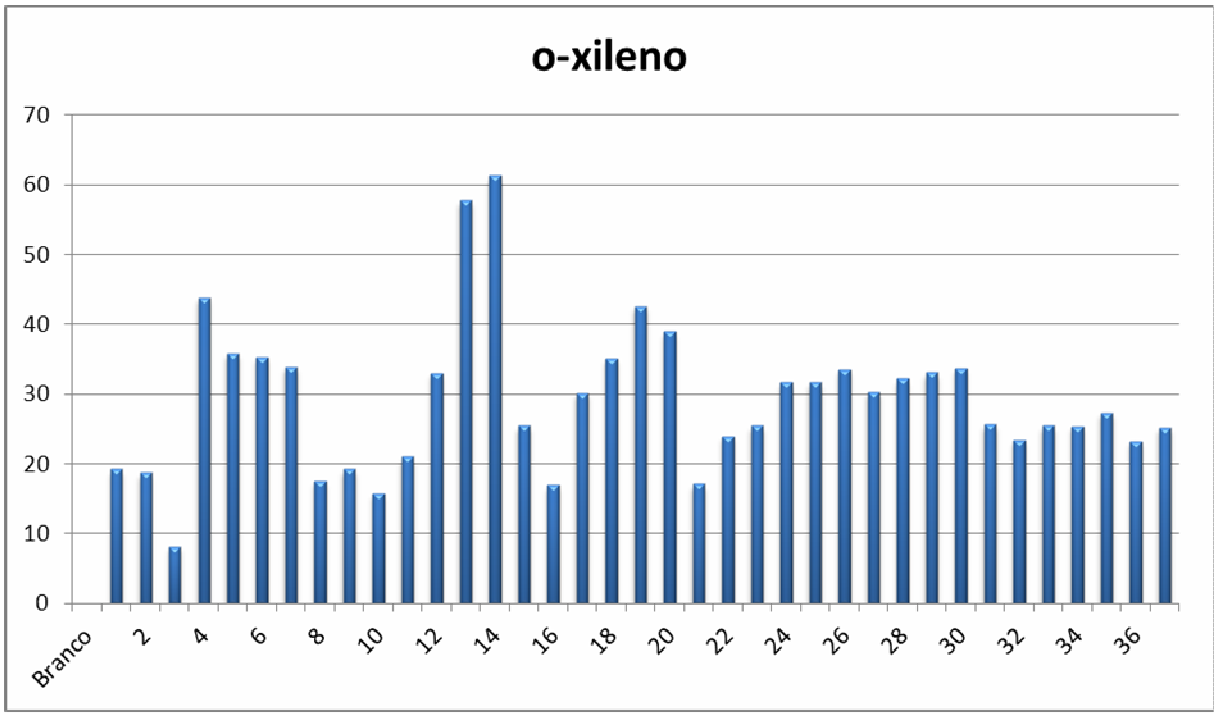


Figura 39 - Gráfico da distribuição da concentração do o-xileno em µg.m-3 nos 37 dias de amostragem.

Para o-xileno a concentração média obtida nesse trabalho foi de 28,7 µg.m^{-3} e a máxima concentração obtida foi de 61,3 µg.m^{-3} Sendo as concentrações obtidas superiores as concentrações encontradas por Martins na Saens Pena, Rio de janeiro: 2,97 µg.m^{-3}; e do que a concentração encontrada no túnel Rebouças Rio de Janeiro no trabalho de Marins et al., que foi de 23 µg.m^{-3} e maior do que as concentrações encontradas no trabalho de Cólon et al., que foram de 1,6 µg.m^{-3} na região urbana de São Paulo e 10,3 µg.m^{-3} no túnel 9 de Julho em são Paulo.

Para os isômeros do xileno a média da concentração total obtida foi de 115,7 µg.m^{-3} neste trabalho e de 100 µg.m^{-3}, a concentração obtida por Marins no túnel Rebouças, onde a relação apresentada é de 1,15 vezes maior no estacionamento aos valores obtidos no túnel.

As figuras 40 e 41 mostram a distribuição média e a distribuição total das concentrações de BTEX obtidas nesse estudo ao longo das 37 coletas.

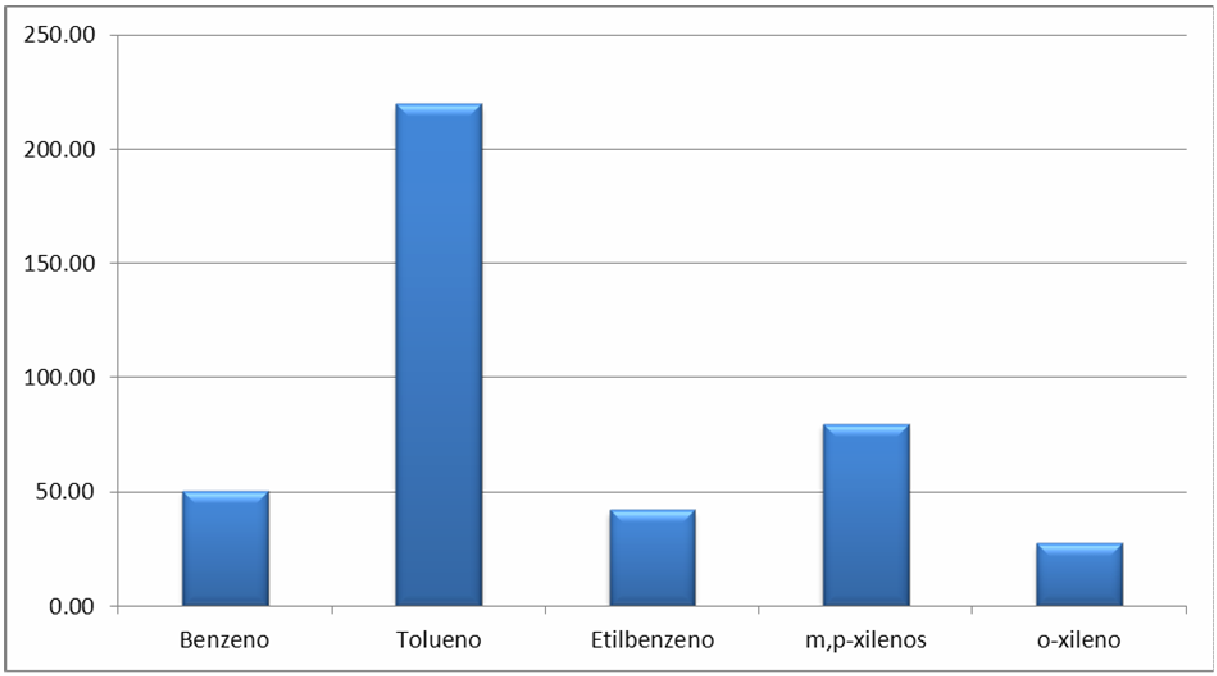


Figura 40 - Concentração média dos BTEX's ao longo das 37 coletas

A figura 40 mostra a distribuição percentual dos BTEX's encontrados neste estudo, onde o tolueno é o composto mais abundante com 44% do total dos BTEX's obtidos, seguido pelos xilenos que representam um total de 30%, o benzeno composto mais tóxico representa 15% e o etilbenzeno 11% do total desses compostos

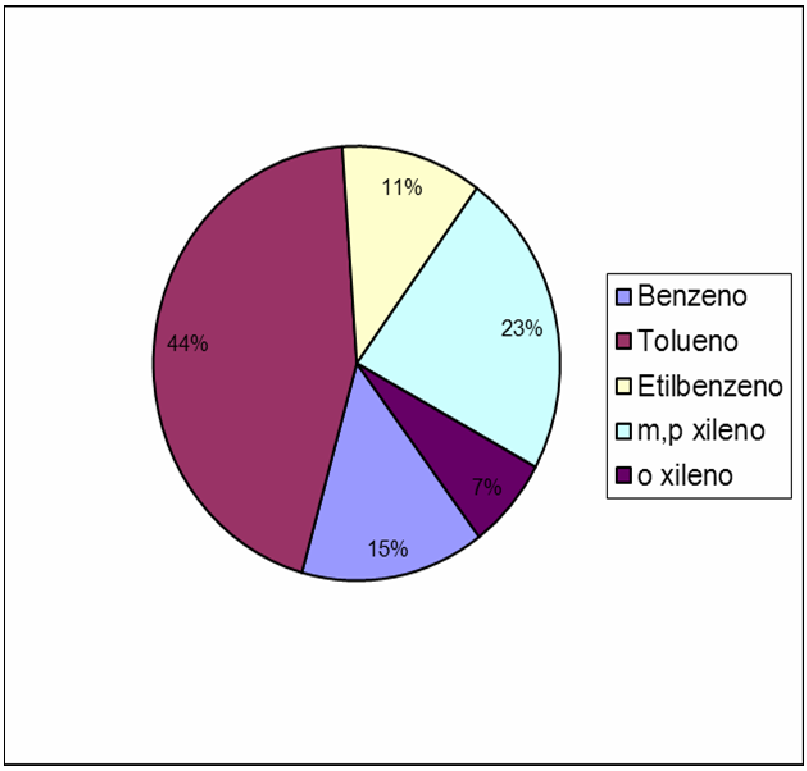


Figura 41 - Distribuição percentual dos compostos encontrados no estacionamento subterrâneo

Os resultados desse estudo foram comparados com dados obtidos na literatura e concentrações tanto em ambientes externos de áreas urbanas com alto fluxo de veículos como tuneis e estacionamentos subterrâneos e foram discutidos anteriormente. Esses dados comparativos podem ser visualizados nas tabelas 11, 12 e 13 respectivamente e foram discutidos anteriormente.

A tabela 10 ilustra a comparação feita entre os resultados obtidos nesse trabalho com dados obtidos na literatura de estudos realizados em locais abertos, como esperado as concentrações de BTEX's obtidas no interior do estacionamento são maiores do que as obtidas em locais abertos, sendo a concentração de benzeno obtida nesse trabalho 3,5 vezes maior do que as concentrações sobtidas em Honk Kong po Lee et al., e 40 vezes maiores do que as concentrações médias obitidas na Tijuca em 2005 por Martins. Para o tolueno essa relação diminui quando comparados os resultados desse trabalho com Honk Kong, dando-se os valores obtidos nesse trabalho 1,5 vezes maior, porém quando comparado com os dados obtidos na Tijuca essa relação praticamente se mantém, dando-se os valores obtidos nesse trabalho 44 vezes maior.

Tabela 11 - Concentrações de BTEX em µg.m^{-3} obtidas na literatura de estudos realizados em áreas urbanas, comparadas aos dados deste trabalho

	Área urbana				
	Honk Kong	Parque Ibirapuera (SP)	Congonhas (SP)	Seans Pena (RJ)	Este trabalho
Benzeno	15,11	1,4	3,5	1,13	52,7
Tolueno	137,15	7,4	6,5	4,18	203,6
Etilbenzeno	11,7	1,4	1,3	3,61	44,6
m, p xilenos	22,5	2,5	4,6	10,42	87
o xileno	10,6	0,9	1,6	2,97	28,7
Referências	S.C.LEE et al., 2005	CÓLON et al., 2001	CÓLON et al., 2001	MARTINS 2005	

A tabela 12 ilustra a comparação feita entre os resultados obtidos nesse trabalho com dados obtidos na literatura de estudos realizados em túneis, apresentando maiores as concentrações de BTEX's obtidas no interior do estacionamento, sendo a concentração de benzeno obtida nesse trabalho 7,2 vezes maior do que as concentrações obtidas em São Paulo no túnel 9 de Julho por Cóllon et al., e 1,5 vezes menor do que as concentrações médias obtidas no Túnel Rebouças em 2005 por Martins. Para o tolueno a relação quando, comparados os resultados desse trabalho com São Paulo no túnel 9 de Julho por Cóllon et al., dando-se os valores obtidos nesse trabalho 47 vezes maior, porém quando comparado com os dados obtidos no Túnel Rebouças em 2005 por Martins a relação, dando-se os valores obtidos nesse trabalho é 1,5 vezes maior.

Tabela 12 - Concentrações de BTEX em µg.m^{-3} obtidas na literatura de estudos realizados em túneis, comparadas aos dados deste trabalho.

	Túneis			
	Túnel 9 de julho (SP)	Túnel Rebouças (RJ)	Túnel Sagdo (korea)	Este trabalho
Benzeno	7,3	79	6,3	52,7
Tolueno	4,3	120	16	203,6
Etilbenzeno	6,5	33	1,9	44,6
m, p xilenos	4,5	97	9,1	87
o xileno	10,3	23	2,3	28,7
Referências	CÓLON et al., 2001	MARTINS et al., 2007	KWANGSAM 2006	

A tabela 13 ilustra a comparação feita entre os resultados obtidos nesse trabalho com dados obtidos na literatura de estudos realizados em garagens residenciais, onde os valores obtidos foram bastante similares, com exceção do etilbenzeno.

Tabela 13 - Concentrações de BTEX em µg.m^{-3} obtidas na literatura de estudos realizados em estacionamentos, comparadas aos dados deste trabalho.

	Estacionamentos	
	Garagem residencial (Michigan)	Este trabalho
Benzeno	36,6	52,7
Tolueno	214,3	203,6
Etilbenzeno	28,03	44,6
m, p xilenos	113,98	87
o xileno	37,7	28,7
Referência	BATTERMAN et al., 2006	

Com exceção das concentrações encontradas no túnel 9 de Julho em São Paulo, em todos os estudos realizados em ambientes confinados, a concentração encontrada de tolueno foi maior do que a dos outros compostos do grupo dos BTEX's, fato esse que pode ser sugerido pelo tolueno ser utilizado em alguns

produtos como tintas, vernizes e colas. Para se estabelecer uma relação entre essas fontes de emissão foi feita a razão de cada um desses compostos em relação ao tolueno listadas na tabela 14, nota-se que as relações obtidas neste trabalho em comparação com as razões obtidas no túnel Rebouças, sugerem uma diferença nas fontes de emissão, sendo as emissões no túnel basicamente emissões de combustão, e sabendo-se que os veículos assim que estacionados no shopping, com o motor a quente estão mais propensos ao processo evaporativo. Nota-se uma relação benzeno/tolueno de 0.3 para o estacionamento e de 0.7 para os veículos em movimento. Cabe ressaltar que os dados de maior relevância para fins comparativos são os do túnel Rebouças, pois os mesmo representa a mesma frota veicular, mesmo combustíveis, além da mesma metodologia de coleta e analítica.

Tabela 14 - razão dos compostos em relação ao tolueno expressos em $\mu g.m^{-3}$

	Túnel Rebouças (RJ)	**Túnel Sagdo (korea)**	**Garagem residencial (Michigan)**	**Este trabalho**
Benzeno/Tolueno	0,7	0,4	0,2	0,3
Etilbenzeno/Tolueno	0,3	0,1	0,1	0,2
Xilenos/Tolueno	1,0	0,7	0,7	0,6
Referências	MARTINS et al., 2007	KWANGSAM 2006	BATTERMAN et al., 2006	

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As concentrações obtidas de BTEX's no interior do estacionamento apresentaram-se bastante elevadas, o que era esperado levando-se em consideração a quantidade de veículos que circulam no local.

A diferença na relação estabelecida entre o benzeno, composto mais volátil do grupo dos BTEX's e o tolueno composto mais abundante, neste trabalho e no trabalho do túnel Rebouças, indica uma diferença nas fontes de emissão, o que nos sugere que essa fonte seja a evaporação dos combustíveis.

As concentrações desses compostos encontradas nesse trabalho indicam que a frota da RMRJ, apesar de grande empenho por parte dos fabricantes de veículos, emite uma quantidade considerável de BTEX's para atmosfera, contribuindo assim para a degradação do ar e a formação do ozônio troposférico, composto extremamente danoso ao ecossistema e a saúde da população de um modo geral. É importante citar que as emissões evaporativas, contribuem significativamente para a degradação do ar.

Sendo o Benzeno, composto encontrado em grande concentração apresenta valores estabelecidos pela NIOSH de 320 $\mu g.m^{-3}$, para 8 horas de exposição e valores estabelecidos pela EPA como letais de 320 $mg.m^{-3}$, os valores médios encontrados neste trabalho foram de 52,7 $\mu g.m^{-3}$ e o valor máximo obtido foi de 102,4 $\mu g.m^{-3}$, sendo este um composto bioacumulativo a sua exposição constante pode causar sérios danos à saúde dos trabalhadores e dos freqüentadores do local. As concentrações de tolueno também devem ser levadas em consideração, tendo em vista que esse composto, afeta diretamente o SNC, causando narcose. Os outros compostos, etilbenzeno e os xilenos apesar de apresentarem menor toxicidade, também merecem atenção, pois causam irritação no trato respiratório e alergias.

A partir desses dados cabe o questionamento com relação à legislação nacional a respeito desses compostos que não apresentam limites específicos sugeridos pelo CONAMA e nem limites para os estabelecidos para a exposição dos trabalhadores desses locais.

Cabe ainda ressaltar, que neste trabalho não foram avaliados os compostos carbonílicos como formaldeído e acetaldeído, que são subprodutos diretos da

queima do etanol utilizado como combustível principal a partir de 2002, no veículos flex fuel, o que deixa clara a necessidade de um estudo sobre esses compostos no ambiente citado.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP (BRASIL). Portaria nº 309, de 27.12.2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Disponível em: http://www.anp.gov.br. Acesso em: nov. 2010.

ALVES C.; PIO C. Determinação de Hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera. Química Nova, v.29, n. 167, p. 477-488, 2006.

ARTHUR C. Guyton, M.D. 1988. Fisiologia Humana, 6 ed, Rio de Janeiro; Guanabara Koogan.

BAIRD, C. 2002. *Química Ambiental*. 2 ed. Porto Alegre, Bookman.

BATTERMAN, S.; HATZIVASILIS, G.; CHURONG, J. Concentrations and emissions of gasoline and other vapors from residential vehicle garages. Atmospheric Environment. 2006. v. 40 p.1824 – 1844.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Portaria nº 14, de 20/12/1995.

BRASIL. Ministérios da Saúde e do Trabalho e Emprego. Portaria Interministerial nº 775/ GM, assinada em 28/04/2004.

BRASIL. http://www.mte.gov.br/seg_sau/comissoes_benzeno_regimento.asp - Acesso em: dez. 2010.

BRASIL. DENATRAN, DepartamentoNacionaldetrânsito, http://www.denatran.gov.br/frota.htm. Acesso em: dez. 2010.

BRASIL. DETRAN, Departamento de trânsito, http://WWW.detran.rj.gov.br/estatísticas. veiculos/02.asp. Acessado em Dezembro de 2010

BRASIL. Ministério da Agricultura e Pecuária. Portaria n.º 266, de 21/06/2002.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518/GM, de 25/03/2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 776/GM, de 28/04/2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 777/GM, de 28/04/2004.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Acordo coletivo e regulamentações sobre a prevenção da exposição ocupacional ao benzeno. São Paulo: MTE, p.23-24. 2001.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Instruções Normativas nº 01 e nº 02, de 20/12/1995.

BRUZE, M.; JOHANSEN J. D.; ANDERSEN K. E.; FROSCH P.; LEPOITTEVIN J. P.; RASTOGI S.; WAKELIN, S.; WHITE I.; MENNÉ T. Deodorants: An experimental provocation study with cinnamic aldehyde. *Journal of the American Academy of Dermatology*, v.48, p.194-200, 2003.

CAMEL, V.; CAUDE, M. *Journal. Chromatogr.* nº *710*, v. 3, 1995.

CANDEL, A.C.; ESTELLÉS,M.L.; AUCEJO,A.R.M. Desorption of BTEX from activated charcoal using accelerated solvent extraction: evaluation of occupational exposures. 2007 Anal Bioanal Chem.v.387, p.1517-1523. Chapman and Hall Ltd: 1986.

CETESB. http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp#mp pesquisado em: 30/04/2010

COLLON, M. PLEIL; J.D. HARTLAGE, T.A; GUARDANI, M.L; MARTINS, M.H. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in he urban airshed of São Paulo, Brazil. Atmospheric Environment. 2001. v.35 p. 4017-4031

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 03 de 1990.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 04 de 1989.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 05 de 1989.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 18 de 1986.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 418 de 2009.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 426 de 2010.

CÔRREA, S.M. Qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre simulação e monitoramento. Tese (Doutorado em Físico-química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

CÔRREA, S.M; ARBILLA, G. A. *Two-year Monitoring Program of AromaticHydrocarbons in Rio de Janeiro Downtown Area*. *J. Braz. Chem. Soc*., v. 18, n. 3, p.539-543, 2007.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem Passiva de Poluentes Atmosféricos. Aplicação ao SO_2. Química Nova, v. 25, n. 3, p.406, 2002.

EPA, 2001. Disponível em http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/toluene.html. Acesso em: dez. 2009.

EPA. Disponível em: http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/benzene.html. Acesso em: dez. 2010.

EPA. Disponível em: http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/toluene.html. Acesso em: dez. 2010.

FERON, V.J.; TIL, H.P.; WOUTERSEN, R.A.; CASSEE, F.R.; VAN BLADEREN, P. J. Aldehydes: occurrence, carcinogenic potential, mechanism of action and risk assessment. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, v.259, p.363-385, 1991.

FIELD, R. A.; GOLDSTONE, M. E.; LESTER, J. N.; PERRY, R. Atmosferic. Environment 1992, v. 26A, 2983.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N., 1986. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley & Sons, New York.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N., 1993. Volatile organic compounds: Ozone formation, alternate fuels and toxics. Chemistry and Industry (October 18), 796–800.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N., 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. Academic Press, San Diego.

FINOTTI, A.R.; TEIXEIRA,C.E.; FEDRIZZI, F. CALGLIARI,J. FILHO,I.J. Avaliação da influência do etanol sobre o grau de volatilização BTEX em solos impactados por derrames de gasolina/etanol. 2009. Eng Sanit Ambient. v.14. p. 443-448.

FLORIANO, N,C,N. *Extração reativa de aldeídos de diferentes matrizes naturais com bissulfito de sódio*. 2009 – Dissertação de mestrado - Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Freese, B.,.Coal: A Human History .Preseus Books Group, Cambridge MA. 2003
GIODA, A.; NETO, F.R.A. Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil. Química Nova, Vol.26, nº 3, Maio / Junho de 2003.

HANSEN, M. Proposição de um método para avaliação do adicional de emissões veiculares de partida à frio se de Doutorado, 2009 – Dissertação de Mestrado – Programa de Pós Graduação de Engenharia de Produção – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

HARRISON, R.M.; PERRY, R. Handbook of air pollution analysis. 2º Ed.
http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0017/123056/AQG2ndEd_5_2benzene.pdf - Acesso em: nov. 2010.

____http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0020/123068/AQG2ndEd_5_14Toluene.PDF - Acesso em: nov. 2010.

____http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf Acesso em: nov. 2010.

____http://www.recap.com.br/pdfs/portarias/309.pdf - Acesso em: dez. 2010.

INEA, “Relatório Anual da Qualidade do AR – 2009.

Jeffrey S. Gaffney*, Nancy A. Marley., 2008 – The impacts of combustion emisssions on air quality and climate – From coal to biofuels and beyond.

Kwangsan, Na - Determination of VOC source signature of vehicle exhaust in a traffic tunnel. journal of Environmental Management Dec2006, v. 81, n. 4, p392-398.

LAURENTINO, L.S. 2010. Avaliação da poluição sonora e dos teores de BTEX em kartódromos da cidade do Rio de Janeiro. Instituto de Química/UERJ.

LOUREIRO, L.N. 2005. Panoramica sobre emissões atmosféricas. Estudo de caso: Avaliação do inventário de emissões atmosféricas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro para fontes móveis. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ.

MACHADO, M. C. S. 2002. Estudo de Hidrocarbonetos Aromáticos Voláteis Precursores de Ozônio na Troposfera: Uma Visão Teórico-Experimental. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química da UFRJ.

MAJUMDAR, D.; MUKHERJEE, A.K., SEM,S. Apportionment of sourcer to determine vehicular emission factors of BTEX in Koldata, India. Water Air Soil pollut 2008 v.201 p. 379-388.

MARTINS, E. M ; MACHADO, M.C; ALMEIDA, J.C; Volatile Aromatic Compounds in a Light-Duty Vehicle Tunnel in Rio de Janeiro, Brazil, Bull Environ Contam Toxicol, 2007, 78:304-307.

MARTINS, E.M. 2005. Estudo teórico experimental de poluentes atmosféricos primários e secundários no bairro da Tijuca, Praça Saens Peña, Rio de Janeiro,Tese de Doutorado. Instituto de Química da UFRJ.

MASSOLO, L.; REHWAGEN,M.; PORTA, A.; RONCO,P.; HERBARTH, O.; MUELLER, A. Indoor–Outdoor Distribution and Risk Assessment of Volatile.

MAZZEO, D.E.C.; MORALES, M.A. Avaliação dos efeitos citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos do BTEX, antes e após o processo de bioremediação por microorganismos, utilizando os sistemas teste de Allium cepa e cultura de células de mamíferos. UNESP, 2005.

MENDES, F.E. Avaliação de Programas de Controle dePoluição Atmosférica por Veículos Leves no Brasil [Rio de Janeiro]. Tese doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2004.

MMA, LIMA/COPPE/UFRJ, FEEMA, 2002, *Avaliação do Programa de*
NASCIMENTO, R.F. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. *Química Nova*, v.21, p.735-743, 1998.

NIOSH. (1997). Hydrocarbons, Aromatic: Method 1501, Manual of Analytical methods, national institute of occupational safety and health, Cincinnati.

NIOSH. http://www.cdc.gov/niosh - Acesso em: dez. 2010.

NIOSH. http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1501. Acesso em: jul. 2010.

NIOSH. http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1501.pdf. Acesso em: abr. 2009.

NIRI, V. H.; MATHER. J.B.; MUSTEATA, M.F.; LEM. S; PAWLISZYN,J. Monitoring BTEX and Aldehyds in car exhaust from a gasoline engine during the use of differents chemical cleaners by solid phase microextraction chromatography. Water Air Soil pollut. 2009. S11270-009-0038-4.

OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH ADMINISTRATION. Occupational safety and health guideline for toluene. Washington, D.C: OSHA; 1996. . Disponível em: http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/toluene/recognition.html. Acesso em: nov. 2010.

Organic Compounds in the Atmosphere of Industrial and Urban Areas. Enviromental Toxicology. 2009. p. 339 – 349.

PINTO, P.M.G. 2005. Análise da Emissões Veiculares em Regiões Urbanas e Metodologia para Quantificação de Poluentes. Dissertação de Mestrado. PEAMB/UERJ.

RIBEIRO, S.K. 2002. *Barreiras na implantação de alternativas energéticas para o transporte rodoviário no Brasil*, Centro Clima. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. Atmospheric Chemistry and Physics. From Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, Inc. New York, 2006.

SHER, E. 1998. *Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines: Pollutant Formation and Control*. Academic Press.

SILVERSTEIN, Robert M.; Kiemle, David J.; Webster, Francis X. Ltc, 2001.

Zhang, G.-S.; Li, T.-T.; Luo, M.; Liu, J.-F.; Liu, Z.-R. e Bai, Y.-H. (2008). Air Pollution in the microenvironment of parked new cars. *Building and Environment*, 315-319.

Zhang, G.-S.; Li, T.-T.; Luo, M.; Liu, J.-F.; Liu, Z.-R. e Bai, Y.-H. (2008). Air Pollution in the microenvironment of parked new cars. *Building and Environment*, 315-319.