



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

Debora Bonfim Neves da Silva

**Monitoramento das concentrações de aldeídos e BTEX como
precursores de ozônio e o efeito final de semana das
concentrações de ozônio na região de Bangu**

Rio de Janeiro
2014

Debora Bonfim Neves da Silva

Monitoramento das concentrações de aldeídos e BTEX como precursores de ozônio e o efeito final de semana das concentrações de ozônio na região de Bangu

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^o Dr. Eduardo Monteiro Martins

Rio de Janeiro

2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S586 Silva, Debora Bonfim Neves da.
Monitoramento das concentrações de aldeídos e BTEX como precursores de ozônio e o efeito final de semana das concentrações de ozônio na região de Bangu / Debora Bonfim Neves da Silva. - 2014.
95 f.

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

1. Engenharia Ambiental. 2. Ar -- Poluição -- Medição – Dissertações. 3. Ozônio -- Dissertações. 4. Bangu (Rio de Janeiro, RJ). I. Martins, Eduardo Monteiro. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 504.5

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

Assinatura

Data

Debora Bonfim Neves da Silva

Monitoramento das concentrações de aldeídos e BTEX como precursores de ozônio e o efeito final de semana das concentrações de ozônio na região de Bangu

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

Aprovada em 25 de Fevereiro de 2014

Banca examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins (Orientador)

Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof. Dr. Júlio Domingos Nunes Forte

Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof^a Dr. Simone Lorena Quitério

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro-IFRJ

Dr^a. Josiane Loyola da Silva

Prefeitura do Rio de Janeiro- SMAC

Rio de Janeiro

2014

DEDICATÓRIA

À minha família, sempre minha fortaleza.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Eduardo Monteiro Martins pela calma e franqueza.

A Raquel Emerick, minha chefe no INEA, pela compreensão neste momento de muito estudo.

Aos meus pais pelo amor e o incentivo incansável pelos estudos.

A minha irmã Juliana Bonfim pelo acolhimento, pela paciência e pela ajuda neste processo.

Ao Fábio Renato de Carvalho que mais que um cunhado é um irmão e com sua calma resolveu todos os pequenos problemas elétricos que tive com as coletas.

A família Matos, Amanda Figueiredo e Leonardo Areias que me receberam um Bangu com muito carinho.

Ao amigo Gabriel Martins que mesmo do outro lado do oceano conseguiu me apresentar ferramentas que ajudaram neste trabalho.

Ao amigo Bruno Aguiar que mesmo nos dias quente e não propícios ao estudo, incentivou o meu estudo.

Aos amigos Eduardo Senna e Pedro Bernardes, pela recepção em sua residência, paciência e pelos comentários na dissertação.

Aos amigos do lado A que sempre estão por perto torcendo pela vitória individual de cada um.

A todos que de alguma forma contribuíram para realização deste estudo.

"Nunca tenha medo de tentar algo novo. Lembre-se de que um amador solitário
construiu a Arca. Um grande grupo de profissionais construiu o Titanic."

Luís Fernando Veríssimo

RESUMO

SILVA, Debora Bonfim Neves da Silva. *Monitoramento das concentrações de aldeídos e BTEX como precursores de ozônio e o efeito final de semana das concentrações de ozônio na região de Bangu*. 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

O ozônio é um poluente secundário formado pela presença de poluentes atmosféricos primários e secundários formados a partir de uma sequência de reações entre o dióxido de nitrogênio e de compostos orgânicos voláteis (COV). No grupo de compostos orgânicos voláteis estão os aldeídos e os BTEX. Os COVs são emitidos, no Rio de Janeiro, principalmente por veículos automotores. O presente estudo realizou então coletas de aldeídos e BTEX no período de 2013. Além disso, com dados de 2012 e 2013 de poluentes de uma rede automática de monitoramento analisou o possível efeito fim de semana existente na região. O efeito fim de semana é caracterizado por altas concentrações de ozônio no final de semana mesmo com a redução da frota das emissões de NOx e COVs neste período.

Palavras-chave: Monitoramento de COV's; aldeídos; BTEX; efeito final de semana.

ABSTRACT

Ozone is a secondary pollutant formed in the presence of primary and other secondary pollutants in a sequence of reactions between nitrogen dioxide and volatile organic compounds (VOC). In the chemical group of volatile organic compounds are included aldehydes and BTEX. VOC are emitted in the city of Rio de Janeiro primarily by automobile vehicles. This study performed sampling of aldehydes and BTEX in the period of the year of 2013. Besides, using data imported of an automatic pollutant monitoring net of the years of 2012 and 2013, this study analyzed the possible weekend effect in this region. The weekend effect is characterized by high concentrations of ozone in the weekends, even with the reduction of the traffic, and the consequent reduction of the emissions of NO_x and VOC in this period.

Keywords: VOC's monitoring; aldehydes; BTEX; weekend effect.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação das fórmulas estruturais dos compostos BTEX	22
Figura 2- Mapa de parte da RMRJ e em destaque em rosa da localização do bairro Bangu.....	48
Figura 3- Distância entre o local de coleta das amostras de aldeídos e BTEX e local onde se encontra o equipamento da rede de monitoramento da prefeitura que, monitora poluentes legislados, dentre eles, o ozônio.....	49
Figura 4- Praça principal do Parque Leopoldina. Onde se realizou as coletas de aldeídos e BTEX.....	50
Figura 5- Cartucho de C18 preenchido com 2,4-DPNH para realizações de coletas de compostos carbonílicos.....	53
Figura 6- Armadilha de Ozônio. Material utilizado na coleta de compostos carbonílicos. Este evita que o interferente ozônio consuma a hidrazina disponível.	54
Figura 7-Cartucho de carvão ativo com leito principal de 100mg e leito de segurança de 50mg utilizado na coleta dos BTEX.....	56
Figura 8-Gráfico das médias horárias do monóxido de carbono do período completo. Anos de 2012 e 2013.....	58
Figura 9- Gráfico das médias horárias do monóxido de nitrogênio do período completo. Anos de 2012 e 2013.....	59
Figura 10- Gráfico das médias horárias do dióxido de nitrogênio do período completo. Anos de 2012 e 2013.....	60
Figura 11- Gráfico das médias horárias dos hidrocarbonetos não metânicos do período completo. Anos de 2012 e 2013.....	61
Figura 12- Médias horárias do ozônio do período completo. Anos de 2012 e 2013..	62
Figura 13- Gráfico das concentrações de formaldeído de acetaldeído coletados na ... região do estudo.....	64
Figura 14- Distribuição percentual dos BTEX encontrados nas coletas realizadas no Parque Leopoldina em Bangu.....	67
Figura 15 - Médias horárias das concentrações do fim de semana e dias da semana, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, do poluente de NO.....	71
Figura 16- Médias horárias das concentrações do fim de semana e dias da semana, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, do poluente de NO ₂	72

Figura 17- Gráfico das médias horárias das concentrações do fim de semana e dias da semana, em ppm, do poluente de HCNM.....	73
Figura 18-Gráfico das médias horárias das concentrações do fim de semana e dias da semana, em ppm, do poluente de CO.....	74
Figura 19- Gráfico das razões NMHC/NO _x .do fim de semana e dias da semana,....	75
Figura 20- Gráfico das médias horárias das concentrações do fim de semana e dias da semana, em µg.m ⁻³ , do poluente de O ₃	76
Figura 21- Gráficos das médias das concentrações, em µg.m ⁻³ , de cada dia da semana do poluente NO.	77
Figura 22- Gráficos das médias das concentrações, µg.m ⁻³ , de cada dia da semana do poluentes NO ₂	78
Figura 23- Gráficos das médias das concentrações, em ppm, de cada dia da semana do poluente CO.....	79
Figura 24- Gráficos das médias das concentrações, ppm, de cada dia da semana dos COV's.....	80
Figura 25- Gráficos de barras das médias das concentrações, em µg.m ⁻³ , de cada dia da semana do poluente O ₃	81
Figura 26- Gráfico da razão COV/NO _x para cada dia da semana.	82
Figura 27- Dendograma dos dias da semana.	84
Figura 28- Dendograma dos poluentes analisados.	85
Figura 29- Dendograma dos horários do período completo	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Poluentes regulamentados pela Resolução CONAMA no 03/90.	42
Tabela 2- Meses do ano em que ocorreram violações da concentração máxima por hora permitida de ozônio de $160 \mu\text{g. m}^{-3}$, legislada pelo COMANA 03/90.....	63
Tabela 3-Médias das concentrações experimentais de formaldeído e acetaldeído, em ppb, razão acetaldeído/ formaldeído, no Rio de janeiro e em outras cidades do Brasil e do mundo.....	66
Tabela 4- Concentrações médias experimentais de BTEX, em $\mu\text{g.m}^{-3}$ encontradas em locais do Rio de Janeiro e em outras cidades do Brasil e do mundo, e em outras cidades.....	68
Tabela 5- Reatividade dos COVs da região de estudo em ordem decrescente de reatividade.....	69
Tabela 6- matriz de correlação referente aos dados por dias da semana do período completo.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP- Agência Nacional do Petróleo

BTEX - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

CECA- Conselho estadual de controle Ambiental

CG-EM - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

CLAE- Cromatografia líquida de alta eficiência

CO -Monóxido de carbono

CONAMA - Conselho Nacional do Ambiente

CONTRAN- Conselho Nacional de Trânsito

COV's - Compostos Orgânicos voláteis

DETRAN RJ - Departamento de Trânsito do Estado do Rio de Janeiro

EPA US - Environmental Protection Agency

FEEMA- Fundação estadual de engenharia do meio ambiente

FIOCRUZ- Fundação Oswaldo Cruz

HPLC- High-performance liquid chromatography

MIR – Maximal Incremental Reactivity

NMHC- Hidrocarbonetos Não metânicos

IARC- International agency for research on cancer

IBAMA -Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IBGE - Instituto brasileiro de Geografia Estatística

INCHEM- International programme on chemical savety

INEA- Instituto Estadual do Ambiente do Rio de Janeiro

NO₂- Dióxido de Nitrogênio

NO_x- Óxidos de Nitrogênio

O₃ –Ozônio

PPM -Partes por milhão

PROCONVE- Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores

PRONAR- Programa nacional de Controle da Qualidade do Ar

RMRJ- Região metropolitana do Rio de Janeiro

SEMA- Secretaria especial de meio ambiente

SISNAMA Sistema Nacional do Meio Ambiente

SLAP- Sistema de licenciamento de atividades poluidoras

SMAC- Secretaria municipal de meio ambiente

SO₂ -Dióxido de enxofre

US-DESA- United Nations-Department of economic and social affair

WHO World Health organization

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
Considerações iniciais	13
1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
1.1. Aldeídos e BTEX: características, fontes de emissão e efeitos na saúde ..	17
1.2. Ozônio	28
1.2.1.Reação de formação do ozônio.....	29
1.3. Reatividades do compostos orgânicos voláteis (COVs)	32
1.4. Outros poluentes precursores do ozônio	35
1.5.- Efeito Final de Semana	36
1.6. Legislação ambiental brasileira	39
1.7. Área de estudo: caracterização macro da área de estudo- região metropolitana do Rio de Janeiro	43
1.8. Histórico da poluição do ar na Região metropolitana do Rio de Janeiro: ..	44
2. METODOLOGIA	47
2.1. Local de monitoramento: Bangu	47
2.2. Metodologia utilizada para avaliação do diagnostico da qualidade do ar ..	50
2.3. Métodos de coleta e análise	51
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
3.1. Diagnóstico da qualidade do ar na região de estudo	57
3.2. Determinação de Aldeídos emitidos por fontes móveis	63
3.3. Determinação de BTEX emitidos por fontes móveis	66
3.4. Reatividades dos COVs	69
3.5. Análise do Efeito final de semana	70
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	87
REFERÊNCIAS	89

APÊNDICE A- Tabela com as concentrações de aldeídos coletados no local de amostragem com os respectivos dias e horário de coletas e a razão acetaldeído/formaldeído.....	96
ANEXO A- Descrição das etapas de recristalização da 2,4-Dinitrofenilhidrazina (2,4-DPNH) e impregnação dos cartuchos de octadecilsilano realizadas de acordo com método EPA TO-11.....	97

INTRODUÇÃO

Considerações iniciais

A humanidade vive atualmente algumas consequências dos problemas ambientais causados por ela mesma: esgotamento de recursos naturais não renováveis, destruição do meio ambiente e superpopulação. Tudo isso ocorre em prol dos desenvolvimentos e avanços tecnológicos. A degradação ambiental está relacionada com o modelo de desenvolvimento econômico não sustentável vigente, devido ao pensamento e práticas econômicas capitalistas em sua forma de produção e acumulação, utilizando energias fósseis de maneira acelerada, notavelmente após a revolução industrial iniciada no final do século XIX (SEINFELD,2006).

Apesar do capitalismo e do avanço tecnológico terem trazido inúmeros benefícios, é necessário dizer que pouco foi feito em relação aos resíduos gerados através da produção de diversos tipos de produtos em escalas industriais. Além disso, as novas tecnologias e a economia de massa permitiram acesso a uma grande parcela da população a produtos e serviços que trouxeram praticidade e conforto. Um bom exemplo são os automóveis, que, apesar de possibilitar mobilidade e rapidez aos usuários, utilizam combustíveis fósseis, importantes fontes de poluição atmosférica. Nos últimos anos o aumento da poluição atmosférica vem chamando a atenção dos governos e da comunidade científica. Isto ocorre devido ao fato deste tipo de poluição afetar diretamente a saúde dos seres vivos, causando transtornos materiais e ao meio ambiente de maneira geral (VALLERO, 2008, INEA,2013).

Convém ressaltar que no momento atual, as tecnologias disponíveis continuarão a ser utilizadas mesmo causando impactos ambientais, porém, pode-se planejar seu uso consciente. Em busca de um ambiente natural mais equilibrado que possa atender às necessidades e proporcionem um meio ambiente viável e saudável para as futuras gerações. Ou seja, deve se buscar a qualidade ambiental como instrumento necessário à preservação e gerenciamento dos recursos ambientais.

Além do mais, a qualidade ambiental é importante para todos. Destacando-se a importância de que quando se trata de meio ambiente e saúde pública, as ciências sociais não podem ser ignoradas. Certos valores sociais foram passados por

gerações, enquanto outros têm sido recentemente modificados para a realidade atual. Algumas leis ambientais já estavam em vigência desde os anos 30, como o Código de Águas e o Código Florestal, assim como o Decreto-Lei nºs 1.413 de 1975 que “dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais, assim como legislações específicas para mitigar alguns problemas de poluição causada resíduos sólidos, tal como devido a necessidade de reduzir a disposição de despejo de esgoto e de resíduos sólidos a céu aberto. Entretanto, as maiores mudanças em relação à visão de meio ambiente ocorreram a partir da década de 1960. O estudo do meio ambiente tornou-se também um foco das ciências sociais e uma causa social, semelhante a causa dos direitos civis, ocorrendo grandes manifestações públicas sobre a necessidade de proteger o planeta Terra, o que incentivou aos governantes a resolver os problemas ambientais (VALLERO, 2008).

Segundo *World Health Organization* (WHO,2000), a poluição do ar é “a contaminação do ambiente interno ou externo por qualquer agente químico, físico ou biológico que modifica as características naturais da atmosfera”. Aparelhos domésticos de combustão, veículos, instalações industriais e incêndios florestais são fontes comuns de poluição do ar. Poluentes de grande preocupação para a saúde pública incluem material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃), dióxido de nitrogênio (NO₂) e dióxido de enxofre (SO₂). A poluição do ar interior e exterior pode causar doenças respiratórias entre outras, o que pode trazer grandes prejuízos à saúde e à qualidade de vida, podendo até mesmo ser fatal em casos mais graves ou de exposição prolongada à determinados poluentes.

A preocupação com o meio ambiente tem chamando atenção nos últimos anos, porém, em relação à poluição do ar, existe um agravante em relação à falta de percepção relacionada à poluição atmosférica e suas consequências, pois o ar não é palpável, e sua contaminação na maioria das vezes não traz sinais visíveis e perceptíveis. Talvez esse seja um dos motivos para a menor preocupação por boa parte da população comparada à preocupação com a poluição da água ou do solo. A qualidade do ar pode estar bastante ruim.

Nos centros urbanos, como a região metropolitana do Rio de Janeiro, a baixa qualidade do ar é causada principalmente pela frota crescente de veículos automotivos, porém, as indústrias também possuem papel relevante. Por conta do desenvolvimento tanto dos motores de combustão interna pela indústria automotiva,

assim como os da indústria do petróleo e derivados, os combustíveis mais utilizados pelos veículos são de origem fóssil, como a gasolina, o diesel, o GNV e o querosene. O uso de combustíveis fósseis liberam uma vasta quantidade e variedade de poluentes atmosféricos como óxidos de nitrogênio (NO), óxidos de enxofre (SO₂), dióxido de carbono (CO₂) e compostos orgânicos voláteis (COV's) (como aldeídos, cetonas e benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), chamados poluentes primários pois são emitidos diretamente para o ar. Esses últimos contribuirão para a formação de oxidantes fotoquímicos, como ozônio (O₃), principal foco desse estudo (SEINFELD, 2006; INEA, 2013).

Certamente o Rio de Janeiro está em evidência mundial por conta da Copa do mundo que serão realizadas nos meses de junho e julho deste ano; e das Olimpíadas em 2016. Como consequência, a qualidade dos serviços ambientais prestados também estão mais visíveis. E com isso uma maior necessidade de estudo da dinâmica dos poluentes na cidade. Dentre eles, o mais difícil de propor soluções mitigadoras para a redução de sua concentração é o ozônio, pois não é um poluente emitido e depende da redução de outros poluentes.

Como citado, o ozônio é um poluente secundário e é formado na troposfera através de reações fotoquímicas entre alguns poluentes primários, que são emitidos diretamente na atmosfera. Seus principais precursores são os óxidos de nitrogênio, NO_x e compostos orgânicos voláteis, os COVs. Nas áreas urbanas as elevadas concentrações de ozônio (120-230 partes por bilhão) são bastante frequentes, o limite legal para as concentrações de ozônio no Brasil é de 80 ppb, e a sua química de formação é conhecida e elucidada. Entretanto, mesmo em locais sem fontes emissoras, como o meio rural, as concentrações atingem frequentemente valores de até 40 ppb de O₃ (SEINFELD, 2006). Outro fato relacionado com as altas concentrações de ozônio no ambiente é o verão, pois a sua formação depende diretamente de radiação solar. Deste modo, relaciona-se a produção e a dispersão do ozônio na atmosfera com as condições meteorológicas, tais como a estabilidade das correntes de ar, a temperatura, a intensidade da radiação solar e a emissão de seus precursores (BOUBEL, 1994, WANG, 2003, SEINFELD, 2006).

Deste modo, em virtude dos fatos acima relacionados o objetivo deste trabalho é estudar os processos de formação do ozônio a partir de seus principais precursores que são emitidos principalmente pela queima de combustíveis fósseis no meio urbano. Além disso, o trabalho também visa realizar medidas de concentrações de

Aldeídos e BTEX; determinar a reatividade individual dos COV's monitorados neste trabalho; caracterizar da qualidade do ar da região de estudo; estudar o efeito final de semana existente na região.

A apresentação do trabalho está estruturada em seis capítulos. O capítulo 1 encontram-se os aspectos gerais do tema e a estrutura do trabalho. No capítulo 2 está a fundamentação teórica que justifica e sustenta os argumentos deste estudo. O seguinte, capítulo 3, descreve e caracteriza a região de estudo. Assim como descreve os materiais e metodologias. O próximo capítulo, o 4, faz-se um diagnóstico da qualidade do ar da região de estudo, descreve os resultados e discursão das coletas e análises realizadas e também a respeito da análise dos dados do efeito de final de semana. O capítulo 5 apresenta as considerações finais e recomendações e o capítulo 6 a bibliografia utilizada.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os grandes centros urbanos estão sempre associados a questão da poluição atmosférica principalmente no que concerne às emissões industriais e de veículos automotores. Nota-se também, em todos os setores (indústria, transportes, serviços e doméstico), um grande aumento do consumo de fontes de energia proveniente da queima de combustíveis fósseis, como o carvão, o petróleo, a gasolina, e o gás natural. A queima destes combustíveis emitem diversos poluentes, sendo uma das causas da poluição atmosférica (INEA,2013). Ao discutir as causas e origens da poluição atmosférica, existe a necessidade de levar em consideração os processos de formação destes poluentes. As emissões de poluentes atmosféricos resultam de processos naturais ou de processos antropogênicos. Neste contexto, entendem-se como fontes de poluição qualquer processo natural ou antropogênico que possa liberar ou emitir matéria ou energia para a atmosfera em desconformidade com o equilíbrio natural, tornando-a contaminada ou poluída. (INEA,2013; WHO,2000).

São consideradas como fontes naturais de poluição aquelas emissões que ocorrem na natureza sem a interferência humana, como por exemplo, à decomposição de vegetais e animais, a emissão de gases provocada por erupções vulcânicas, a suspensão de poeira do solo pela ação do vento, os aerossóis marinhos, a formação de ozônio devido a descargas elétricas na atmosfera, os incêndios naturais em florestas e a liberação de pólen pelos vegetais. Fontes

antropogênicas ao contrário são aquelas que emitem poluentes a partir de processos industriais, como por exemplo: combustão industrial; a queima de combustível por veículos movidos à álcool, gasolina, diesel ou qualquer outro tipo de combustível fóssil; a geração de energia em plantas de processo movidas à diesel ou outro combustível fóssil (INEA,2013; WHO,2000).

É de conhecimento geral que esta queima de combustíveis fósseis possui uma significativa contribuição para uma grande quantidade de poluentes atmosféricos (Como exemplo, aldeídos, cetonas e compostos aromáticos). Estudos são desenvolvidos e publicados à respeito de compostos que contribuem para má qualidade atmosférica e são reconhecidamente prejudiciais a saúde e ao ambiente. Ainda assim, existem outros compostos também são emitidos durante a queima de combustíveis, com efeitos igualmente nocivos à saúde humana e à qualidade do ar. Além dos efeitos sobre a qualidade do ar, reconhecem-se também os efeitos destes compostos na saúde humana, os quais podem ser absorvidos pelo organismo por inalação de vapores, absorção cutânea ou por ingestão, podendo apresentar; dependendo do composto características tóxicas, teratogênicas e cancerígenas. De acordo com a WHO, os efeitos destes compostos na saúde humana compreendem uma gama de infecções ou inflamações do trato respiratório, irritação de olhos e pele, podendo ser ainda responsáveis por náuseas, dores de cabeça e sensação de cansaço. Na próxima seção serão abordadas as características, fontes de emissão e efeitos causadores à saúde devido a presença de aldeídos e BTEX. Já para o ozônio, além das características e efeitos na saúde, serão avaliadas as reações de formação assim como o efeito final de semana. Concluindo este item do trabalho, é apresentada uma descrição de outros poluentes atmosféricos considerados pertinentes (WHO, 2000).

1.1. Aldeídos e BTEX: características, fontes de emissão e efeitos na saúde

A USEPA define os compostos orgânicos voláteis (COV's) como um grupo de espécies químicas que incluem qualquer composto formado por carbono, excluindo deste grupo: o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO₂), o ácido carbônico (H₂CO₃), os carbonatos (CO₃⁻²) e os carbonetos metálicos.

Em outra definição, os COV's são classificados por hidrocarbonetos com cadeias menores que 20 átomos de carbono, excluindo o metano, comumente chamados de hidrocarbonetos leves (cadeia de C2 a C12), hidrocarbonetos pesados (cadeia de C12 a C20) e grupo carbonila, cadeia de C1 a C7, dentre eles os mais abundantes são os aldeídos acetaldeído e formaldeído (KHODER, 2007).

Neste contexto, os aldeídos são emitidos diretamente pelas fontes como poluentes primários, ou podem ser formados na atmosfera através de reações químicas como poluentes secundários, participam significativamente do processo de formação do ozônio e causam danos a saúde das pessoas (CORRÊA, 2003; XIAOYAN *et al.*, 2009).

Os aldeídos fazem parte de um grupo de poluentes atmosféricos chamados compostos carbonílicos. Este grupo desempenha um papel relevante na química da troposfera, pois além de serem emitidos diretamente para atmosfera são precursores importantes para radicais livres e ozônio. As medições de aldeídos em atmosferas poluídas, já algum tempo recebe muita atenção por causa de seu envolvimento em processos como *smog* fotoquímico e formação de ozônio, bem como seu potencial de toxicidade. Os efeitos mais observados são irritação dos olhos e pulmão, sendo que o formaldeído, o acetaldeído e a acroleína são potencialmente, mutagênicos e cancerígenos (MAPOU *et. al*, 2013). Em áreas urbanas, as emissões veiculares são uma importante fonte de emissão desse composto. As emissões veiculares dos aldeídos vão depender do tipo de combustível utilizado, das condições do tráfego, do estado de conservação do veículo e dos equipamentos de controle de poluentes. É possível ainda ter concentrações de formaldeído elevadas no interior do veículo causadas pelas emissões evaporativas devido aos materiais utilizados no acabamento. Considerando à importância de aldeídos na atmosfera, a determinação dos níveis destes compostos em atmosferas poluídas de grandes cidades como Rio de Janeiro é considerada importante (ZANG, 2008; FUJITA *et al*, 2011; MAPOU *et. al*, 2013).

Os aldeídos podem ser emitidos para a atmosfera a partir de diversos processos naturais assim como resultado da atividade humana, através da emissão por veículos automotores. Tanto em zonas urbanas e as áreas rurais remotas, representando 70-80% da carga total de carbonila para a atmosfera (SEINFELD e PANDIS, 2006; POSSANZINI *et al*, 2002; XIOYAN, 2010). Podem ser formados na atmosfera a partir de diversas reações químicas, como por exemplo, através da

oxidação dos compostos orgânicos voláteis. A maior fonte natural é a queima espontânea de florestas. Outras fontes naturais significativas de emissões desse composto são a degradação e respiração das plantas (CUSTÓDIO, 2010), a emissão por parte dos excrementos de animais e as emissões provenientes de gases vulcânicos, mas estas emissões são muito pequenas, mesmo em áreas com pouca atividade antropogênica (ANDRADE *et al.*, 2002). As principais fontes antropogênicas são: o uso de combustíveis fósseis e as atividades industriais como a produção de tintas, solventes e refinarias (MÜLLER *et al.*, 1997; ANDRADE *et al.*, 2002). Veículos leves com motor de ciclo diesel, ou ignição por compressão, emitem para atmosfera significativas concentrações dos dois principais aldeídos; acetaldeído e o formaldeído. O acetaldeído é emitido pelos motores em concentrações de 5,9 a 45,4 mg.km⁻¹ e de formaldeído é emitido em concentrações que variam entre 16,5 a 115,2 mg.Km⁻¹ quando comparado com as emissões de veículos de ignição por centelha (ABRANTESA *et al.*, 2005)

Os aldeídos estão presentes também em ambientes internos onde houve o uso de resinas, tintas e celulose em degradação, como por exemplo, em bibliotecas e arquivos. As concentrações encontradas nestes locais são comparáveis aos locais de emissões naturais destes poluentes (FENECH *et al.* 2009).

No Brasil, o uso de etanol como aditivo da gasolina modificou as características das emissões de aldeídos. Enquanto na maioria dos países a maior emissão é a de formaldeído, já no Brasil as maiores emissões são as de acetaldeído, devido ao aumento da razão acetaldeído/formaldeído causada pela adição de etanol à gasolina. Isto é devido ao estímulo do governo, à partir dos anos 70, com estímulo ao uso do etanol como combustível no Brasil.

Tal fato teve início na década de 1970 com o Programa Nacional do Álcool-Proálcool. O programa governamental de incentivo ao uso do álcool combustível foi criado com o objetivo de enfrentar a alta dos preços do petróleo nos anos 70 e 80, em meio a crise do petróleo no mundo. Marcado por incentivos de redução de tributos federais, a participação da indústria automobilística e o apelo ambiental, foi inevitável o sucesso do programa. O etanol é utilizado como combustível em veículos automotivos de duas maneiras: puro como combustível chamado de Etanol, ou misturado com a gasolina em uma proporção de 24% de álcool e 76% de gasolina. Nos anos 1980 a grande parte da frota brasileira era de veículos a álcool, entretanto, mais tarde, na década de 1990, o Proálcool perdeu força pois os preços

do petróleo voltaram a cair. Com isso a frota de veículos a álcool teve uma redução. Porém ainda constituem uma parcela significativa na frota do país (POWERS, 2001; ANP, 2006).

O GNV ou gás natural veicular é um combustível gasoso utilizado como alternativa à utilização do diesel, gasolina ou álcool nos veículos automotores, diferindo do GLP (gás liquefeito de petróleo) por ser constituído principalmente por hidrocarbonetos na faixa do metano e do etano, enquanto o GLP possui em sua formação hidrocarbonetos na faixa do propano e do butano (CAVALCANTI 2005).

Segundo Cavalcanti (2005), o histórico de utilização do gás natural como combustível veicular no mundo se inicia na Itália, na década de 30 e foi ganhando mais espaço até os dias de hoje. Nos anos 90, a Argentina, importante exportador desse produto, começa a incentivar a utilização deste combustível. Já no Brasil, seu uso foi iniciado na década de 60, com a descoberta de reservatórios associados aos poços de petróleo na Bahia. Em março de 2003 (ANP, 2003), o Brasil se torna o segundo maior usuário deste tipo de combustível, totalizando 400.000 veículos utilizando GNV.

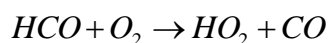
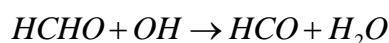
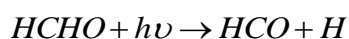
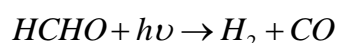
Um aspecto negativo da utilização do GNV como combustível veicular pode ser comprovada através de medições realizadas por ANDRADE *et al.* (2002) no período 1985-1995 mostraram que as relações formaldeído/acetaldéido são, em geral, maiores no Brasil (maiores que 1,0) quando comparadas à mesma relação em países como Estados Unidos (0,44) ou em cidades europeias (0,33) (GROSJEAN *et al.*, 1996). Esse fato pode ser interpretado como resultado do uso de combustíveis aditivados, etanol e GNV, indicando também que esses combustíveis podem alterar o perfil de concentração e os processos químicos atmosféricos. Segundo Côrrea *et al.* (2003), foi verificado um aumento nas concentrações atmosféricas de formaldeído juntamente com um aumento da frota de veículos movidos a gás natural veicular (GNV). Corrêa e Arbilla (2005) também fizeram um estudo da exaustão de 20 carros híbridos movidos a GNV e a gasolina. Foi possível constatar que quando o combustível utilizado é o GNV, a emissão de formaldeído é aproximadamente cinco vezes e de acetaldéido é quatro vezes maior do que quando o combustível é a gasolina (CORRÊA *et al.* 2003).

Os aldeídos são compostos que possuem elevada reatividade e baixa estabilidade, ou seja, possui grande tendência a reagir com outros elementos químicos, perdendo ou ganhando elétrons. O tempo de vida do formaldeído é de 3,5

horas e do acetaldeído é de 12 horas. Estes compostos, presentes na poluição atmosférica, tanto são emitidos para o ar como também são produtos resultantes da oxidação fotoquímica dos hidrocarbonetos presentes na atmosfera, precursores de radicais livres, de ozônio, de nitrato de peroxiacetila (PAN), de nitrato de peroxibenzila (PBN) e dos ácidos orgânicos atmosféricos que contribuem para a chuva ácida.(ANDRADE *et al.*, 2002; GIODA E AQUINO NETO, 2003).

O formaldeído desempenha um papel importante como um poluente primário, como de destruição de radicais OH. Abaixo estão as reações que envolvem estes compostos (XIOYAN, 2010).

Reações fotoquímicas que envolvem o formaldeído na destruição de radical OH na atmosfera (XIOYAN, 2010):



Por serem de grande relevância devido a sua elevada toxicidade, os aldeídos são de interesse particular devido ao seu impacto potencial sobre a saúde e a qualidade de vida das populações.

O formaldeído é o composto carbonílico que possui maior concentração na atmosfera. É também o mais estudado devido ao seu potencial papel em doenças alérgicas e propriedades carcinogênicas (XIOYAN, 2010).

Já o acetaldeído é o segundo composto carbonílico mais abundante na maioria dos países, porém, no Brasil, sua concentração após a emissão é maior do que o formaldeído devido ao uso do álcool e do GNV como combustível. No Quadro 1, são apresentados os principais efeitos na saúde humana causados pela exposição a estes poluentes (ANDRADE *et al.*, 2002):

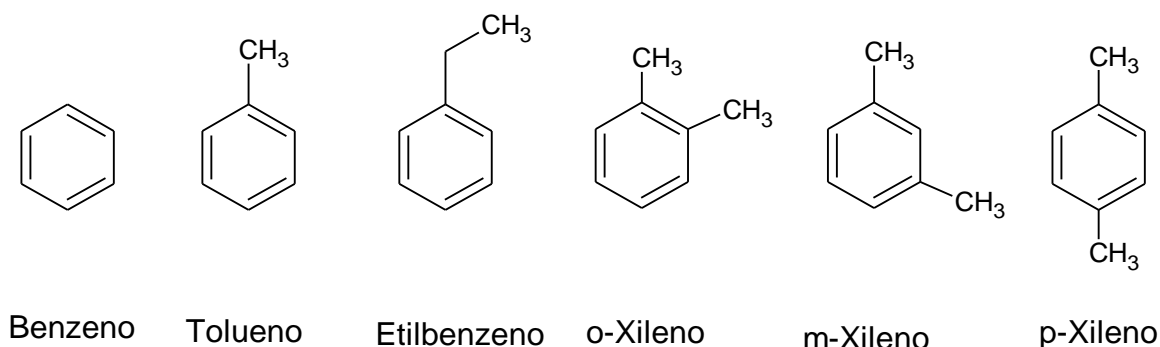
Quadro 1- Principais efeitos na saúde causados pela exposição ao formaldeído e acetaldeído.

	Formaldeído	Acetaldeído
Principais Efeitos na Saúde Humana	Tosse, dispneia, vômitos, dores de cabeça, diarreias, irritação, necrose das mucosas, palidez, dermatites. Em pessoas com predisposição, pode causar asma, dores abdominais, ardor nos olhos e na garganta, depressão do sistema nervoso central (SNC).	Irritação nos olhos e nas vias aéreas, sensação de desconforto. Em alguns casos de exposição aguda pode causar edema pulmonar, dores de cabeça, dores de garganta, dermatite e conjuntivite.

Os aldeídos contribuem no processo de formação de ozônio, pois como os demais compostos orgânicos voláteis vão reagir seguindo as reações iniciadas pelos radicais OH, causando um desequilíbrio nas reações de formação e consumo de ozônio. Com um maior número de conversões $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$, passa a ocorrer um aumento nas concentrações de ozônio e os aldeídos apresentam papel importante nessas reações (SEGUEL *et al.*, 2011).

Já os BTEX é o acrônimo que denomina os compostos formados pelos hidrocarbonetos benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros orto, meta e para xileno, que são compostos monoaromáticos cuja fonte principal nas áreas urbanas é a evaporação da gasolina e as emissões veiculares. Eles também fazem parte dos COV's. Estes estão representados na Figura 1. Por possuem baixa polaridade, são insolúveis em água e solúveis apenas em solventes apolares. Eles são líquidos a temperatura ambiente (JO, 2008; KANSAL, 2009; Yurdakul, 2012). Estes compostos possuem importância nas reações da química da atmosfera, participam dos processos de formação de ozônio, são emitidos por atividades antropogênicas e ainda são altamente tóxicos aos seres humanos. A seguir serão detalhadas as principais características de cada um deles.

Figura 1 - Representação das fórmulas estruturais dos compostos BTEX



Como resultado da atividade antropogênica, seja pelo uso de solventes em processos industriais e na queima de combustíveis fósseis, os BTEX são encontrados em maior concentração nas emissões do escapamento de veículos automotores, da evaporação da gasolina dos carros, na distribuição e armazenagem da gasolina, e no refino de óleo. Porém, os BTEX podem ser encontrados em ambientes ocupacionais como postos de revenda de combustíveis e áreas da refinaria (BUCZYNSKA *et.al.*, 2009; LIU *et. al.*, 2009; YURDAKUL, 2012).

Os hidrocarbonetos do grupo do BTEX são importantes compostos para o estudo de reações fotoquímicas com óxidos de nitrogênio, produzindo ozônio, que também oferece riscos ocupacionais (KHODER, 2007, YURDAKUL, 2012).

Convém ressaltar que, últimas décadas notou-se um crescimento significativo da frota brasileira de veículos automotores e, com isso, aumentou a demanda por combustíveis fósseis, reconhecidamente fontes importantes, ricos de BTEX e que podem causar danos severos a saúde humana devido à exposição crônica aos poluentes. Alguns estudos mostram que trabalhadores expostos a vapores de gasolina constituem um grupo vulnerável devido a períodos de exposição de 8-9h diárias de trabalho (LÜ, 2006; LEE *et al.*, 2002; CRUZ-NUNEZ *et al.*, 2003).

A adição do etanol à gasolina altera o comportamento do BTEX na questão de sua solubilidade, mobilidade em sistemas subsuperficiais, além de aumentar a sua persistência na água devido a uma maior dificuldade de biodegradação destes compostos. O BTEX é um exemplo de um grupo de compostos de grande toxicidade ao meio ambiente. Eles alteram de forma negativa a qualidade do solo afetando a vegetação dependente dele, as águas subterrâneas, além de representar um risco à saúde das pessoas que tenham em contato de forma direta ou indireta (FERREIRA, 2004). Os BTEX são encontrados em combustíveis fósseis, como óleo diesel e gasolina, sendo extremamente nocivos à saúde humana.

O benzeno é usado como solvente em laboratórios científicos, tintas industriais, adesivos, removedores de tinta, agentes desengraxantes, no beneficiamento de borracha e couro artificial, nas indústrias de calçados, dentre outros. Emissões de benzeno ocorrem durante o refino de derivados de petróleo, em coquerias e durante a produção de tolueno, xileno e outros compostos aromáticos como fenol, estireno, ácido maléico, nitrobenzeno e compostos clorados. É componente da gasolina e, assim, a evaporação da mesma aumenta as concentrações de benzeno na atmosfera (WHO, 2000; BUCZYNSKA *et.al*, 2008).

O benzeno predomina no ar na forma de vapor, com tempo de residência (quantidade média de tempo que uma molécula existe no ar antes de ser removida) variando de algumas horas até alguns dias, dependendo de condições ambientais como o clima e a concentração de radicais hidroxilas e dos dióxidos de nitrogênio e enxofre (WHO, 2000).

O tolueno é produzido em todo o mundo. É produzido tanto na forma pura como componente de misturas. É usado como aditivo da gasolina. O tolueno puro é usado na produção de outras substâncias químicas, como solvente ou removedor de tintas, adesivos, tintas de impressão, produtos farmacêuticos e como aditivo de cosméticos. O tolueno purificado possui menos de 0,01% de benzeno, mas o produto industrial pode conter mais de 25% (WHO, 2000).

As principais fontes de liberação de tolueno para o ambiente são as emissões pelos veículos automotores e sistemas de exaustão de aeronaves, manipulação de gasolina, derramamentos e a fumaça do cigarro. A vida média do tolueno varia desde alguns dias até diversos meses (BUCZYNSKA *et.al*, 2008). É tipicamente um problema de poluição atmosférica, sendo pouco representativa a contaminação das águas (PANKOW *et. al.*, 2003).

O xileno produzido é usado como aditivo à gasolina. Também é empregado como solvente, particularmente nas indústrias de fabricação de tintas para a imprensa e nos ateliês de pintura. (WHO, 2000)

A maior parte dos xilenos liberados ao meio ambiente atinge diretamente a atmosfera. Nesta, os isômeros de xileno degradam-se rapidamente, principalmente por foto-oxidação. Os três isômeros volatilizam-se rapidamente da água para a atmosfera. Na água e no solo, os isômeros *meta* e *para* degradam-se facilmente, em uma ampla variedade de condições aeróbias e anaeróbias, porém, o isômero orto é mais persistente. As evidências disponíveis são limitadas, mas parecem indicar que

a bioacumulação dos isômeros de xileno em peixes e invertebrados é baixa. A eliminação dos xilenos dos organismos aquáticos é bastante rápida a partir do momento em que a exposição é interrompida. (WHO, 2000)

As razões entre as espécies BTEX fornecem informações sobre os diferentes tipos de fontes de emissão, pois esses poluentes são bem correlacionados entre si (ZALEL *et al.*, 2007; HO *et al.*, 2004; HOQUE *et al.*, 2008; KHODER, 2007). As razões características entre Tolueno/Benzeno (T/B), m,p-Xileno/Benzeno (m,p-X/B), o-Xileno/Benzeno (o-X/B) e Xilenos/Etilbenzeno (X/EB) são portanto, considerados indicadores de fontes emissoras (ZHANG *et al.*, 2008).

Para as razões (T/B), tem sido utilizada como um indicador de emissões de tráfego, estando estes valores compreendidos no intervalo de que depende do local estudado, as diferenças se devem provavelmente aos diferentes tipos de veículos e da composição de combustível e das atividades industriais nas diferentes regiões do mundo (HOQUE *et al.*, 2008; KHODER, 2007; LIU *et al.*, 2009; ROUKOS, 2011). O razão (T/B) próximo do valor 1 indica emissões com origem no tráfego rodoviário, e este valor aumenta com a proximidade à fonte. Razões de (T/B) menores do que os índices de emissões veiculares mostram que estas espécies foram transportadas e degradadas, enquanto que razões mais elevadas de (T/B) apontam para emissões recentes de fontes de tolueno e benzeno. Valores superiores a 10 sugerem que além de emissões por veículos existem emissões industriais. (KHODER, 2007, BUCZYNSKA, 2008) e se este número for muito superior a 10, como por exemplo, 37 encontrado em Hong Kong, indicam que as fontes industriais apresentam-se como as mais relevantes do que as frotas de automóveis, principalmente no que diz respeito as nas concentrações de tolueno (HO *et al.*, 2004).

As razões (m,p-X/B) e (o-X/B) servem como um indicador da idade fotoquímica da massa de ar assim como a razão (X/EB). Para áreas urbanas estas razões são normalmente em torno de 3,6 e são removidos da atmosfera por dispersão, deposição e por reações químicas. Porém, a remoção dos xilenos através de reações químicas é aproximadamente três vezes mais rápida do que o as reações químicas de remoção envolvendo etilbenzeno. Ou seja, a razão (X/EB) tipicamente diminui com o envelhecimento fotoquímico da massa de ar. Os razão (m,p-X/B) e (o-X/B) são usadas com a mesma finalidade. Deste modo, os valores mais elevados destas razões indicam emissões recentes de fontes próximas, assim como os valores mais baixos estão associados à ocorrência de degradação

fotoquímica e, conseqüentemente, indicam que o local de amostragem é influenciado por emissões originárias de distâncias maiores (MONOD *et. al*, 2001; ZHANG *et al.*, 2008).

Os BTEX tem um importante papel na formação do ozônio, pois, são oxidados pelo radical hidroxila (OH) gerando os radicais orgânicos peróxi (RO₂). A concentração de ozônio esta relacionada com a produção do radical peróxi. A estrutura química dos compostos oxidados (BTEX) determina a quantidade e a forma dos radicais peróxi formados e, conseqüentemente, o número de conversões de NO para NO₂ durante a oxidação do hidrocarboneto (FUJITA *et al*, 2000; SEINFELD,2005; KANSAL, 2009).

Os BTEX são tóxicos, danificam o sistema nervoso central, dentre os BTEX o mais tóxico é o benzeno que é classificado como carcinogênico, ou seja, em qualquer concentração o indivíduo que entra em contato tem aumentada a possibilidade de desenvolver as mutações celulares responsáveis pela formação de um câncer. Enquanto o tolueno, etilbenzeno e o xileno são classificados como tóxicos, onde a tolerância do contato é uma pequena concentração e, além disso, podem ter efeitos neurotóxicos e/ou mutagênicos (EPA,2012 IARC,2009). O Quadro 2 mostra a classificação segundo estudos do IARC- International Agency for research on câncer.

Quadro 2 – Classificação de danos à saúde causados pela exposição aos BTEX
(Adaptado de IARC, 2006)

Grupos	Classificação	Compostos
Grupo 1	Cancerígeno para os seres humanos.	Benzeno
Grupo 2 ^a	Provavelmente cancerígeno para os seres humanos.	
Grupo 2B	Possivelmente cancerígeno para os seres humanos.	Etilbenzeno
Grupo 3	Não classificável quanto à sua carcinogenicidade para os seres humanos.	Tolueno e Xilenos
Grupo 4	Provavelmente não carcinogênico para humanos.	

Para o benzeno não existe a fixação de valores para a exposição, porém em baixas concentrações o risco de contaminação é menor, mas isso não assegura a total proteção do indivíduo. Para que não ocorra a possibilidade da incidência de desenvolvimento do câncer, essa concentração deve ser igual à zero. (IARC,2009)

O benzeno atua predominantemente sobre o sistema nervoso central. Pode causar depressão na medula óssea e possui relação comprovada entre a exposição a este composto e ocorrência de leucemia, sendo a mais comum a leucemia. A exposição de um indivíduo ao benzeno em um nível elevado, por 5 a 10 minutos, pode ocasionar sua morte. Em níveis menores causa sonolência, tontura, dores de cabeça, tremores, entre outros sintomas. Já a ingestão de alimentos contaminados com benzeno causam vômito, irritação do estômago, convulsões, coma e até a morte. A inalação causa principalmente danos à medula óssea, ficando assim, evidente que não existe um limite seguro de exposição ao benzeno. (EPA, 2006).

O benzeno, bem como os solventes, pode acarretar em distúrbios de memória de curto prazo, além de dificuldade no exercício de certas tarefas e na habilidade de planejamento (EPA, 2006).

O tolueno causa irritação ao aparelho respiratório, nos olhos e pode causar irritação e dermatites na pele, tornando a pele sensível a futuras exposições, pode causar reação alérgica respiratória. A ação tóxica ocorre no sistema nervoso central e seus efeitos da exposição a baixas concentrações do composto são: fadiga, sonolência, debilidade e náusea. Esses sinais e sintomas geralmente desaparecem quando cessa a exposição. A inalação por longo prazo pode irritar as vias aéreas superiores e olhos e causar dor de garganta, tontura e cefaléia. Nos casos mais graves pode ocorrer diminuição da capacidade auditiva e até surdez (EPA,2012). De acordo com o IARC o tolueno é classificado como não cancerígeno em humanos (Grupo 3). A inalação é a principal via de exposição humana ao etilbenzeno nas quais 40 a 60% do etilbenzeno inalado é retido no pulmão. Nos casos de exposição aguda ao etilbenzeno pode causar irritações dos olhos e garganta e constrição do tórax. E irritação aos olhos. A exposição aguda em altas concentrações de etilbenzeno pode resultar em efeitos neurológicos, tais como vertigens, tonturas ou perdas de consciência. O etilbenzeno é classificado como possível carcinógeno em seres humanos (grupo 2B) e foram baseados em estudos de exposição em trabalhadores expostos ao etilbenzeno, o qual nenhuma incidência de câncer foi verificada. (IARC,1996)

Os xilenos em concentrações altas concentrações podem causar cefaléia, náuseas, vômitos e tonturas, dificuldades respiratórias, tempo de reação deficiente e perda de memória em curto prazo. Em casos graves, a morte pode ocorrer em indivíduos que estão expostos a altos níveis de xilenos. Em baixas concentrações, vapores de xilenos são irritantes para olhos e pele (IPCS, IARC).

A exposição crônica aos xilenos pode resultar em efeitos no sistema nervoso central. Os sintomas incluem dores de cabeça, tonturas, fadiga, tremores e falta de coordenação motora. Estudos realizados pela IPCS- *International Programme on Chemical Savety* demonstraram que houve um aumento da prevalência de ansiedade, esquecimento, incapacidade de concentração e tonturas. A exposição crônica aos xilenos pode também ter efeitos adversos para à saúde na medula óssea, fígado, olhos e rins. Outros efeitos incluem dificuldades respiratórias, redução da função pulmonar e dor intensa no peito. Os xilenos não aparentam ser mutagênicos nem carcinogênicos (IPCS/INCHEM, IARC,1996).

Os xilenos são classificado como não carcinógeno em humanos (grupo 3) e tal afirmação é proveniente de estudos de exposição realizados com trabalhadores expostos aos xilenos, nos quais nenhuma incidência de câncer foi verificada. (IARC,1996)

1.2. Ozônio

Como dito anteriormente, o ozônio não é emitido diretamente na atmosfera, mas formado por reações fotoquímicas dos compostos orgânicos voláteis e dos óxidos de nitrogênio. Diferentes COV's são emitidos na atmosfera e cada um deles reage com velocidades e mecanismos de reação diferentes. É capaz de oxidar metais como ferro, chumbo e arsênio, o ozônio se torna em um elemento tóxico capaz de atacar proteínas, destruir microorganismos e prejudicar o crescimento de vegetais (SEINFELD, 2006). O ozônio é um gás que interage com muitos componentes celulares e materiais biológicos. Seus efeitos mais conhecidos estão ligados ao trato respiratório. Vale destacar que, mesmo em concentrações de 0,08 ppm (ou $160\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), o ozônio pode causar danos ao trato respiratório, inflamação dos tecidos pulmonares e comprometimento da habilidade do corpo humano em lutar contra infecções respiratórias (WANG, 2003).

Os sintomas dos efeitos pulmonares do ozônio são: dor no peito, tosse, falta de ar, irritação na garganta, e também pode agravar doenças respiratórias crônicas, como asma. A susceptibilidade às complicações na saúde causada pelo ozônio varia para cada pessoa dependendo de predisposições e histórico de saúde. Durante a atividade física ao ar livre, o período de exposição ao ozônio pode provocar a inalação de uma quantidade maior, aumentando assim, o risco de efeitos nocivos. Caso a exposição a este poluente seja em baixas concentrações e em períodos curtos os efeitos são em geral temporários e reversíveis, porém, os danos à saúde podem ser permanentes e irreversíveis caso os níveis de exposição sejam elevados e durante prolongados períodos de tempo (exposição crônica).

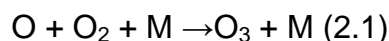
Já para o meio ambiente, o ozônio inibe o crescimento das plantas, além de reduzir a produtividade. Podendo interferir também em florestas e nos ecossistemas. Isto ocorre, pois o ozônio reage com o gás eteno emitido pelas plantas que, geram radicais livres que causam danos aos tecidos vegetais. A taxa de fotossíntese diminui pela ação do ozônio. Prejuízos de plantações agrícolas e biomas foram registrados em várias partes do mundo como EUA e China devido a atmosferas com concentrações de ozônio acima de 0,12 ppm (EPA, 2006; WANG,2003).

1.2.1. Reação de formação do ozônio

Com dito anteriormente, as reações de formação de ozônio ocorrem a partir de compostos precursores, emitidos na atmosfera, que envolvem reações fotoquímicas. A reação foi bastante estudada e explicada por alguns autores, dentre eles, Atkinson, 2000. Os principais precursores associados à formação do ozônio são os óxidos de nitrogênio (NO_x) e os compostos orgânicos voláteis (COV).

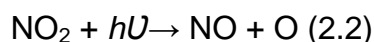
Os óxidos de nitrogênio (NO e NO_2) são emitidos na atmosfera através de processos de combustão veicular e industrial. Os COV são emitidos através de processos da queima incompleta de processos industriais, de combustíveis fósseis, de processos de abastecimento de veículos, emissões fugitivas e estocagem de solventes e volatilização de combustíveis.

A reação mais importante na produção do ozônio na atmosfera é entre o oxigênio atômico e o molecular:



Na qual M representa N₂, O₂ ou outra terceira molécula que absorva o excesso vibracional de energia e assim estabilize a molécula de O₃ formada.

Em altitudes mais baixas, onde há radiação com comprimentos de onda maiores que 280 nm, a fonte de oxigênio atômico é a fotodissociação do dióxido de nitrogênio (FINLAYSON-PITT E PITTS, 1997):

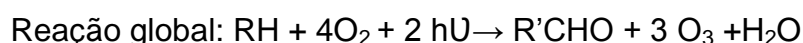
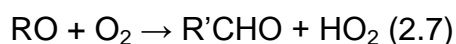
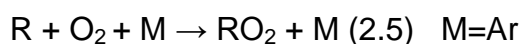


Onde o fóton $h\nu$ tem comprimento de onda entre 280 e 430 nm. Um processo de remoção do ozônio é a sua reação com o óxido nítrico:



As três reações descritas anteriormente ocorrem rapidamente, estabelecendo uma concentração estável do ozônio e não tem nenhum efeito líquido nas concentrações de ozônio encontrado em atmosferas urbanas poluídas. Na reação 2.3, uma molécula de ozônio é necessária para a geração de NO₂, consumindo uma molécula de NO.

Uma reação que converta o NO para o NO₂ sem consumir a molécula de ozônio pode fazer com que o ozônio se acumule. Tal reação acontece na presença de hidrocarbonetos (que fazem parte dos COV's), em particular, radicais peróxi (RO₂, onde R é um grupo alquil) produzidos na oxidação de moléculas de hidrocarbonetos reagem com o NO para formar o NO₂, permitindo uma maior produção do ozônio. Vale ressaltar que a razão COV/NO_x influencia na diminuição ou no aumento da concentração de ozônio (SERGUEL *et.al*, 2011).

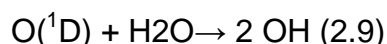
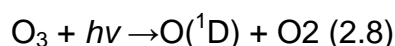


Alguns destes radicais (HO₂ e RO₂) reagem com o NO (reações 2.6 e 2.8), convertendo NO a NO₂. O ozônio formado também é consumido pela reação 2.3, mas devido ao grande aumento da conversão de NO a NO₂ ocorre alta formação de

ozônio quando a taxa de fotólise do NO_2 atinge um valor máximo (SERGUEL *et.al*, 2011).

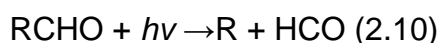
A taxa de geração de ozônio está diretamente relacionada com taxa de produção do RO_2 . A geração dos radicais orgânicos peróxi (RO_2) ocorre pelo ataque de um radical hidroxila (OH) nos hidrocarbonetos. A estrutura química dos hidrocarbonetos determina o número e a forma dos radicais peróxi e assim, o número de conversões do NO para o NO_2 as quais ocorrem enquanto o hidrocarboneto é oxidado. Na atmosfera, há três fontes principais dos radicais hidroxila formados pela radiação solar: dissociação fotoquímica do ozônio, dissociação fotoquímica dos compostos carbonílicos e dissociação fotoquímica do ácido nitroso (ATKINSON, 2000; SERGUEL *et.al*, 2011).

A dissociação fotoquímica do ozônio forma de átomos de oxigênio atômico no estado excitado singleto, $\text{O} (^1\text{D})$, que reagem com o vapor d'água formam radicais hidroxila:



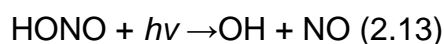
Onde, o fóton tem comprimento de onda entre 280 e 310 nm.

Os aldeídos sofrem dissociação fotoquímica (RCHO) que formam radicais que ao final de sucessivas reações rápidas, formam o OH:

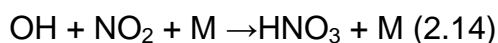


O tempo de vida do formaldeído é de 3,5 horas e do acetaldeído, de 12 horas; enquanto os tempos de vida do NO e do NO_2 é da ordem de 60 e 100 segundos respectivamente.

O ácido nitroso (HONO) é também outra fonte importante dos radicais OH. (SERGUEL *et.al*, 2011).



O processo de remoção do OH se dá através da reação com o NO_2 para formar o ácido nítrico na sua forma gasosa:



Assim, a formação do ozônio e outras espécies secundárias não ocorrem imediatamente. A maior concentração de ozônio em regiões distantes das fontes emissoras é resultado entre interação entre o transporte, a mistura turbulenta e as reações químicas que acontecem simultaneamente (SEINFELD, 2006).

Uma massa de ar que segue a trajetória determinada pelo vento horizontal, limpa inicialmente será contaminada com as emissões de COV's e NO_x ao passar pela região onde se encontram as fontes de poluentes. Após aproximadamente 1 hora, a reação dos radicais hidroxilas com os COV's é iniciada. Concentrações dos precursores: COV's e óxidos de nitrogênio atingem suas concentrações mais altas e começam a declinar com a distância, devido aos efeitos das reações químicas e da mistura. A concentração de ozônio dentro da parcela de ar continua aumentando devido à foto-oxidação dos COV's (SEINFELD, 2006, SERGUEL *et.al*, 2011).

O crescimento do nível de ozônio é possui duração de 1 a 5 horas enquanto hidrocarbonetos reativos são consumidos. Após 5 a 10 horas de trajetória da parcela de ar, COV's de reatividade média contribuem para a formação de ozônio. Neste ponto o nível de ozônio começa a diminuir, refletindo os efeitos da diluição, da conversão do NO₂ para ácido nítrico (HNO₃) e da remoção pela superfície. Com o entardecer, a produção fotoquímica do ozônio é interrompida e, à noite, quando não ocorre a regeneração do ozônio pela fotólise do NO₂, o efeito das reações do ozônio com NO e NO₂ é conduzir à conversão dos óxidos de nitrogênio em ácido nítrico.

Durante a noite, o resfriamento da superfície leva à formação de uma camada de inversão, dificultando que as emissões superficiais atinjam o ozônio preso acima. Com o sol da manhã seguinte, a inversão é destruída rapidamente, e o ozônio e outros poluentes formados no dia anterior se aproximam da superfície servindo sumidouro para o segundo dia de reações (SEINFELD, 2006).

1.3. Reatividades do compostos orgânicos voláteis (COVs)

Muito tem sido estudado a respeito da reatividade dos compostos orgânicos voláteis na formação do ozônio. Uma imensa variedade de compostos é emitida para atmosfera e cada um deles reage e possui diferentes mecanismos de reação, dessa forma possuem contribuições individuais diferentes. Dessa maneira, o estudo da reatividade dos COV's e a sua contribuição nos processos de formação de ozônio

é de fundamental importância para compreender os mecanismos e reações que ocorrem na troposfera e ajudam a formular estratégias para redução da emissão de ozônio. Na década de 90, com este objetivo, iniciaram estudos a respeito da reatividade dos COV's. O conceito de escala de reatividade é baseado na classificação dos COV's em função de seus potenciais de produção de ozônio. Vários parâmetros têm sido usados para ranquear os COV's por suas reatividades, incluindo as taxas de reação observadas, rendimento do produto e efeitos observados em misturas na razão COV/NOx na presença de luz solar (WANG, 2000).

Dentro do cenário estudado, o efeito da variação da emissão do COV na formação do ozônio dependerá da variação da emissão e se o COV está sendo somado, subtraído ou substituído de uma parte das emissões. Muito conhecido para o estudo da escala de reatividade, o "incremento de reatividade" quantifica o impacto de um COV qualquer na formação de ozônio. A definição desta técnica feita por Carter em 1994 diz que incremento de reatividade compreende como a variação na formação de ozônio, causada pela adição arbitrária de pequenas quantidades de um determinado COV dividido pela quantidade do COV adicionado. (WANG, 2000).

Em outro estudo publicado em 2003, Carter utilizou mecanismos fotoquímicos de reações atmosféricas envolvidas na formação do O₃, em diferentes condições de NOx e 39 cenários que representam áreas urbanas diferentes nos EUA (CARTER, 2000). Na tabela MIR (*Maximum Incremental Reactivity*), há 118 valores para COV.

O MIR considera condições máximas de formação de ozônio, como alto fluxo solar e condições em que a razão COV/NOx produzem o máximo de ozônio possível. Para realização do cálculo da concentração de cada COV, são considerados: a temperatura ambiente T=298 K; a constante universal dos gases perfeitos R= 8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹; a pressão atmosférica P=101350 Pa; a massa molar (MM) de cada espécie de COV e a concentração média destes COV em ppbv. O resultado encontrado deve ser multiplicado pelo valor da escala MIR, para cada espécie de COV, obtendo quantos gramas foram formados de O₃ a partir de um grama de COV (O₃ g/COV g), segundo a equação abaixo:

$$O_3 \text{ g/COV g} = \left[\frac{MM \times P}{T \times R} \times COV \div 1000 \right] \times MIR \quad (2.15)$$

Outros estudos de incremento de reatividade foram investigados em estudos de modelagem computacional e nestes estudos foram encontrados que os mecanismos de reação dos COVs são importantes e afetam o incremento de reatividade. Descobriu-se que muitos destes compostos podem causar a formação de 10 ou mais moléculas adicionais de ozônio, por átomo de carbono reagido, de maneira direta ou através de reações de outros compostos, do mesmo modo que outros compostos também podem causar a redução na formação de ozônio. Os estudos de modelagem antecipam a dependência do incremento de reatividade com condições ambientais, em particular da disponibilidade de NO_x (WANG, 2000).

A cinética e o mecanismo de reatividade, também dependem das condições ambientais onde o COV reage além da presença de outros poluentes presentes. Neste contexto, percebeu-se que as concentrações de radicais OH, no local estudado, determinam a fração de COV's que reagirá (ou seja, quais moléculas vão reagir primeiro), no caso de um composto que reage preferencialmente com o radical OH·. Outro exemplo são as concentrações de NO_x, que afetam significativamente a eficiência de formação do O₃ (CARTER, 2000).

Outra escala de reatividade é baseada na reatividade do COV com radical OH. Esta escala é baseada no consumo dos hidrocarbonetos é feita pelo ataque do radical OH e não considera alguns fatores importantes do mecanismo das reações em misturas COV/NO_x na presença de luz solar e da natureza dos produtos formados mas, para um estudo inicial pode indicar informações importantes de como cada COV influencia na formação do ozônio (WANG, 2000).

Tanto na escala MIR como na escala OH a reatividade normalmente segue a ordem: alcenos com ligações duplas internas > di e trimetil aromáticos, alcenos terminais > etileno > metil aromáticos > alcanos maiores(com mais de 5 carbonos) > alcanos (com 2 a 5 carbonos) (Finlayson-Pitts e Pitts, 1997).

Cada região, devido às diferenças geográficas; o clima; a dinâmica do trânsito e do combustível utilizados pelos automóveis, precisa de estudos específicos destas escalas, pois é um número grande de fatores a serem considerados na determinação das escalas e de um local para outro a diferenças das concentrações encontradas o mesmo COV é grande o que implica também em valores bem diferentes para a razão COV/NO_x (CARTER, 2000).

1.4. Outros poluentes precursores do ozônio

O ozônio é um poluente que depende da reação de outros poluentes que foram emitidos no ar. Alguns destes poluentes estão em um grupo que classifica a qualidade do ar. Vale ressaltar que neste grupo de indicadores da qualidade do ar, existem outros poluentes que não possuem influencia na formação do ozônio. O grupo de poluentes que servem como indicadores de qualidade do ar são em razão da sua maior frequência de ocorrência e dos efeitos adversos que causam no ambiente, são eles: o material particulado, dióxidos de nitrogênio e de enxofre, monóxido de carbono e ozônio. Uma descrição dos impactos destes poluentes, todos gerados por processos energéticos, encontra-se no relatório World Energy Assessment (WEA, 2000).

A seguir, esta a descrição de outros poluentes que contribuem para a formação do ozônio

- Compostos de Nitrogênio

As principais formas gasosas encontradas dos compostos de nitrogênio na atmosfera incluem principalmente: óxidos de nitrogênio (NO_x), a amônia (NH₃) e nitrogênio (N₂). O termo NO_x representa a combinação de monóxido e dióxido de nitrogênio NO e NO₂. Gases de exaustão resultantes da queima de combustíveis fósseis constituem-se, principalmente, de NO, que representa de 90 a 95% do total de NO_x, dadas as limitações da cinética da reação da oxidação de NO₂. O dióxido de nitrogênio (NO₂) é um gás marrom avermelhado, com odor forte e muito irritante. Conferindo a ele casos de leve irritação pulmonar em pessoas expostas à concentrações de 10 a 20 ppm, podendo levar ao óbito ,por edema pulmonar, em pessoas expostas à concentrações superiores a 150 ppm. O NO₂ pode formar formação de ácido nítrico, nitrato, este por sua vez, contribui nas reações químicas para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera e compostos orgânicos tóxicos (COOK, 2010).

- Óxidos de Carbono

Os principais óxidos de carbono encontrados na atmosfera são: monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). O monóxido de carbono (CO) é um gás poluente sem cheiro, sem gosto e sem cor. É formado na queima incompleta de combustíveis que contêm átomos de carbono. O CO é emitido anualmente para a atmosfera pelas fontes antropogênicas (motores de veículos, queima de combustíveis fósseis para gerar eletricidade e calor, processos industriais, disposição de resíduos sólidos), sendo que 60% do total são emitidos através da queima de combustíveis fósseis. O gráfico de perfil horário deste composto resulta no perfil de frota da região estudada. Já o dióxido de carbono, comumente chamado de gás carbônico encontra-se naturalmente na atmosfera e possui baixa toxicidade. Contudo, o CO₂ é considerado com um dos principais compostos que contribuem para as mudanças climáticas globais (PARRISH,2011, COOK, 2010).

- Oxidantes fotoquímicos

Oxidantes fotoquímicos são formados na atmosfera como resultado de reações químicas envolvendo compostos orgânicos voláteis, óxidos de nitrogênio, oxigênio e radiação solar. Sendo assim, os oxidantes fotoquímicos são quase todos considerados como poluentes secundários. Os principais poluentes primários envolvidos na formação dos oxidantes são os compostos orgânicos voláteis (COVs), ou hidrocarbonetos não-metânicos (NMHC) e óxidos de nitrogênio (NO_x). A expressão oxidante fotoquímico é denominada àquelas substâncias químicas que oxidam outros compostos na presença da radiação solar. Constituem esta classe de poluentes: ozônio (O₃), dióxido de nitrogênio (NO₂), peroxiacetilnitrato (PAN) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). (PARRISH, 2011; LOUIE, 2012, YURDAKUL, 2012).

1.5. Efeito Final de Semana

Formação de ozônio é um processo físico-químico contínuo de acumulação/destruição de compostos. Está intimamente relacionado a vários fatores (como por exemplo, a radiação, os precursores COV e atividades de emissão de NO_x , COV ambiente e concentrações de NO_x), uma vez que as concentrações de

ozônio são influenciadas positivamente através da emissão de precursores (SEGUEL *et al.*, 2011; MURPHY, 2007).

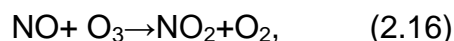
As reduções das emissões do tráfego urbano durante os fins de semana e conseqüentemente das emissões veiculares quando comparadas aos dias de semana, tem sido interpretadas como um experimento natural para avaliação das relações entre a geração antropogênica dos precursores de ozônio e a produção de ozônio. Contrariamente às expectativas, as concentrações de ozônio nos fins de semana tendem a ser maiores quando comparadas às (concentrações) dos dias de semana em algumas localidades, apesar do fato de que as emissões de COVs e NOx serem tipicamente menores durante os fins de semana. Estes aumentos das concentrações do ozônio nos finais de semana são, em média, de 15 a 25% (JIMENEZ *et al.*, 2005). Esse “efeito de fim de semana” foi verificado primeiramente no nordeste dos Estados Unidos (CLEVELAND *et al.*, 1974; LEBRON, 1975) e vem sendo tópico de discussão de diversos estudos nas últimas décadas (HEUSS, 2003).

Embora várias hipóteses tenham sido levantadas, nenhuma causa definitiva para o efeito final de semana foi identificada. As discussões a respeito do assunto se iniciaram devido a dois eventos nos EUA. O primeiro foi devido ao efeito final de semana ter se expandido na Califórnia a tal ponto que os Planos de Implementação para redução de ozônio necessitaram de alterações; e o segundo foi causado por uma preocupação crescente de que as novas regulamentações, visando as reduções das emissões de NO_x, terem resultado contrário do esperado caso a redução de NOx seja uma das causas principais do efeito de fim de semana (HEUSS *et al.*, 2003).

Seguindo uma série de pesquisas colaborativas, o Conselho de Recursos Atmosféricos da Califórnia (CARB na sigla em inglês) apontou seis principais causas potenciais do efeito de fim de semana para as concentrações de ozônio, descritas em detalhe por Heuss e seus colaboradores (2003) e por Jimenez e colaboradores (2005) e suas referências mencionadas. Resumidamente, as seis principais causas potenciais são: (1) a redução nas emissões de NOx nos finais de semana reduzem o consumo do ozônio; (2) uma mudança no *timing* do NOx aos fins de semana permitem uma produção mais eficiente de ozônio; (3) aumento da irradiação solar nos finais de semana causado por uma redução na quantidade de fuligem (material particulado) no ar; (4) transporte/transição de emissões veiculares próximas ao solo;

(5) transporte/transição de emissões veiculares das camadas superiores; (6) um aumento nas emissões nos fins de semana, particularmente devido a fontes como cortadores de grama que utilizam, em geral, gasolina como combustível.

Além disso, existe a hipótese que defende que a redução do NO_x influencia neste efeito e foi recentemente reforçada por uma análise multifatorial das diferenças entre finais de semana/dias de semana, e por uma ampla variedade de análises ambientais e alguns estudos de modelagens fotoquímicas. (BLANCHARD e FAIRLEY, 2001; BLANCHARD e TENENBAUM, 2003, HEUSS *et al.* 2003). Esses pesquisadores concluíram que a causa primária das concentrações aumentadas de ozônio nos fins de semana é a redução das emissões de NO_x em um regime de COV- limitante. Quando há um alto nível de NO nas emissões de NO_x, as seguintes reações ocorrem:



Seguidas por:



Se as emissões são reduzidas, como ocorre nos fins de semana, as concentrações de NO₂ são menores e desta forma a formação de novas moléculas de ozônio ocorre mais facilmente. Quando os COVs estão presentes, eles participam das reações químicas que convertem NO em NO₂, sem utilizar a molécula de ozônio (HEUSS *et al.* 2003). A formação de ozônio é, portanto, dependente da razão de COV/NO_x. Quando a razão COVs/NO_x é alta, a formação de ozônio é limitada pela disponibilidade de NO_x (ou seja, é considerada NO_x-limitante), porém, quando a relação COV/NO_x é pequena, é dito que a formação do ozônio é COV-limitante (HEUSS *et al.* 2003).

Em alguns trabalhos os valores das razões dizem por qual poluente a formação do ozônio é limitado. Locais onde a atmosfera são COV-limitantes apresentam a razão COV/NO_x é menor que 8 (EPA; SERGUEL *et.al*, 2011). Vale ressaltar que para alguns autores com Seinfeld (2006) os valores da razão em que são COV-limitantes são entre 4 e 5. Para as razões no intervalo de 8 a 15, são considerados como locais onde tanto o COV's quanto NO_x podem limitar a formação do ozônio. Os locais com razões acima de 15 são considerados NO_x-limitante (SEINFELD,2006).

Áreas urbanas tendem a possuir uma relação COV/NO_x mais baixa, tornando-as portanto mais sensíveis às variações nas concentrações de COV's. Nos finais de semana, se a concentração de NO_x cai mais que a concentração de COV's devido ao tráfego reduzido de veículos movidos à diesel, as concentrações de ozônio aumentam (HEUSS *et al.* 2003, SEGUEL, 2011).

O efeito final de semana é observado em grandes cidades do mundo. Na cidade de São Paulo este efeito foi investigado em 2006 por SILVA JUNIOR *et.al.* o estudo afirma que as maiores concentrações de ozônio foram observadas na marginal Pinheiros, via de grande concentração de veículos automotores, durante o fim de semana. Na cidade de Santiago, no Chile o mesmo é observado, devido a cidade estar localizada num vale em média 500 metros acima do mar, estando rodeada por uma grande cadeia de montanhas pertencentes à Cordilheira dos Andes e as gamas de montanhas litorâneas, em adição Santiago possui uma condição permanente de anticiclone que produz um vento sudoeste de baixa velocidade, o que dificulta a dispersão dos poluentes que estão na troposfera. O monitoramento durou 10 anos e o mapeamento de emissões de poluentes ajudou na constatação do efeito (FUJITA *et. al.*,2000, MURPHY,2007; SEGUEL, 2011; LEVITT, 2012; BLANCHARD,2012).

1.6. Legislação ambiental brasileira

A legislação federal brasileira, que regulamenta a poluição do ar, água e solo teve seu início em 1975 com o Decreto-Lei nº 1.413, de 14 de agosto de 1975, que *dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais* (BRASIL, 1975). Um pouco mais tarde, em 02 de julho de 1980 foi complementado pela Lei nº 6.803, que *dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial nas áreas críticas de poluição e dá outras providências* (BRASIL, 1980). Já a Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981, veio estabelecer a Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), detalhando e especificando seus fins e mecanismos. Esta Lei define poluição como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;

- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos (art. 3º, inciso III).

O poluidor é definido como a *pessoa física ou jurídica, de direito público ou privado, responsável, direta ou indiretamente, por atividade causadora de degradação ambiental* (art. 3º, inciso IV). A PNMA também define a estrutura administrativa criada para o gerenciamento das ações de utilização dos recursos naturais e proteção da qualidade ambiental está constituída pelo SISNAMA - Sistema Nacional de Meio Ambiente, que tem como órgão superior o CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente e anteriormente o órgão central a SEMA - Secretaria Especial de Meio Ambiente (atual Ministério do Meio Ambiente) constituído por todos os órgãos e entidades federais (órgãos setoriais), estaduais (órgãos seccionais) e municipais (órgãos locais) envolvidos com esse gerenciamento. Mas, atualmente, grande parte das atribuições da SEMA foram transferidas ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, criado pela Lei nº 7.735 em 22 de fevereiro de 1989 (BRASIL, 1989) A Lei nº 6.938/1981 também atribui ao CONAMA -, entre outras, a competência para estabelecer, privativamente, normas e padrões nacionais de controle da poluição por veículos automotores, aeronaves e embarcações, mediante audiência dos Ministérios competentes (art. 8º, inciso VI) e para estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente com vistas ao uso racional dos recursos ambientais, principalmente os hídricos” (art. 8º, inciso VII).

Outra lei a de nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, conhecida como Lei de Crimes Ambientais, dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Nesta Lei, foram estabelecidas e detalhadas todas as infrações e sanções previstas na legislação ambiental federal brasileira.

Em relação à legislação federal que regulamenta a qualidade do ar, existem três grupos de legislação: Qualidade ambiental e controle da poluição no sentido amplo; controle da emissão de poluentes do ar por fontes fixas e controle da emissão de poluentes do ar por fontes móveis.

A respeito da Qualidade Ambiental e controle da poluição no sentido amplo, o Decreto Lei nº 1.413, de 14 de agosto de 1975, que dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais; é uma lei que trata da poluição de nos três recursos. Ar, água e solo. Este mesmo Decreto-Lei nº 1.413/1975 que foi complementado pela Lei nº 6.803, de 02 de julho de 1980, que dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial nas áreas críticas de poluição e outras providências.

Avançando em termos de regulamentações legais de controle da emissão de poluentes do ar por fontes fixas foram estabelecidos os parâmetros para a emissão de poluentes gasosos e materiais particulados (materiais sólidos pulverizados) por fontes fixas pelo CONAMA, por meio da Resolução CONAMA nº 005/1989, que dispõe sobre o PRONAR.-Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar (BRASIL, 1989). Inspirado em programas de qualidade do Ar internacional, o PRONAR trata a qualidade do ar fixando padrões de qualidade de acordo com os usos das áreas consideradas. Tratando-se de um programa inovador no Brasil e, estabelece metas e instrumentos de ação, incluindo a elaboração de um inventário nacional de fontes de poluição do ar e de áreas onde há quadros críticos de poluição. Com isso, outras duas resoluções CONAMA complementam o PRONAR. São elas, Resolução CONAMA nº 003/1990 e Resolução CONAMA nº 008/1990, que fixam os limites para a concentração dos poluentes atmosféricos que possuem padrões e limites de emissões definidos de acordo com metodologias confiáveis internacionalmente. Esses limites tiveram como base as recomendações da Organização Mundial da Saúde (NOS), que estabelece limites e concentração de poluentes atmosféricos compatíveis com a saúde ambiental e o bem-estar humano.

Foi com a Portaria Normativa Nº 348 de 14/03/90 que o IBAMA estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar e os respectivos métodos de referência para o monitoramento e aumentou o número de parâmetros regulamentados anteriormente pela Portaria GM Nº 0231 de 27/04/76. Os padrões estabelecidos através dessa portaria foram atualizados e publicados pelo CONAMA em 28/06/90, tendo sido modificado e transformado na Resolução CONAMA Nº 03/90.

Na legislação supracitada estão previstas as concentrações máximas de curto prazo de exposição e concentrações máximas de longo prazo de exposição. Os poluentes legislados pela Resolução CONAMA no 03/90 são: monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de nitrogênio (NO₂), ozônio (O₃) e material

particulado (MP). A Tabela 1 mostra os poluentes regulamentados assim como as concentrações permitidas máximas permitidas por lei e considera, por meio do seu artigo 1º, poluente atmosférico como:

“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 à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”.

Tabela 1- Poluentes regulamentados pela Resolução CONAMA no 03/90.

POLUENTE	TEMPO DE AMOSTRAGEM	PADRÃO PRIMÁRIO (µg/m ³)	PADRÃO SECUNDÁRIO (µg/m ³)
Partículas Totais em Suspensão	24 horas ¹ MGA ²	240	150
		80	60
Partículas Inaláveis	24 horas ¹ MAA ²	150 50	150 50
Dióxido de Enxofre	1 horas ¹ MAA ³	365	100
		80	40
Dióxido de Nitrogênio	1 horas ¹ MAA ³	320	190
		100	100
Monóxido de Carbono	1 horas ¹ 8horas ¹	40.000 (35 ppm)	40.000 (35 ppm)
		10.000 (9 ppm)	10.000 (9 ppm)
Ozônio	horas ¹	160	160

1= média aritmética anual.

2= média geométrica anual.

Fonte: CONAMA 03/90.

Sobre a legislação de fontes móveis uma merece destaque. A resolução CONAMA nº18 de 6 de maio de 1986 que instituiu o PROCONVE - o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores. Com principal objetivo de reduzir a emissão de poluentes e fuligem. Os demais objetivos estão listados a seguir:

- reduzir os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores, visando o atendimento aos padrões de qualidade do ar, especialmente nos centros urbanos;
- promover o desenvolvimento tecnológico nacional, tanto na engenharia automobilística, como também em métodos e equipamentos para ensaios e medições da emissão de poluentes;
- criar programas de inspeção e manutenção para veículos automotores em uso;
- promover a conscientização da população com relação à questão da poluição do ar por veículos automotores;
- estabelecer condições de avaliação dos resultados alcançados;
- promover à melhoria das características técnicas dos combustíveis líquidos, postos à disposição da frota nacional de veículos automotores, visando à redução de emissões poluidoras à atmosfera.

Este programa tem grande importância na iniciativa de redução na emissão de poluentes atmosféricos, uma vez que comparado com automóveis da década de 80 os fabricados atualmente emitem uma quantidade muito menor de poluentes. Após esta resolução, outras foram criadas no intuito de complementar o programa e atualizar as metas de redução de emissão.

Mas não é apenas o PROCONVE que regulamenta as emissões de fontes móveis. A Lei nº 8.723, de 28 de outubro de 1993, que “dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores e dá outras providências”, reproduziu as metas estabelecidas na Resolução 18/1986 do CONAMA, que alcançavam até o ano de 2002, e o próprio CONAMA atualiza e o estabelecimento de novas metas. As Leis nº 10.203, de 22 de fevereiro de 2001, e nº 10.696, de 2 de julho de 2003, alteram a Lei nº 8.723/1993 quanto ao teor de álcool anidro que deve ser adicionado à gasolina automotiva, fixando os limites máximo e mínimo em 20% e 25%, respectivamente.

1.7. Área de estudo: caracterização macro da área de estudo- região metropolitana do Rio de Janeiro

A capital do estado do Rio de Janeiro possui grande importância econômica no Brasil, o município do Rio de Janeiro possui uma das maiores concentrações populacional do território urbano do país. Apresenta aproximadamente 6 milhões de habitantes, segundo dados do censo de 2010 (IBGE, 2011). É considerado

importante polo econômico e logístico do país devido à presença de grandes portos o porto do Rio de Janeiro e de Itaguaí que movimentam o comércio exterior. Com forte presença da indústria petroquímica, possui terminais e dutos situados em entorno da Baía de Guanabara, que escoam toda a produção da indústria do petróleo (IBGE, 2011).

Os resultados do censo de 2010 demonstram que 40% dos habitantes do estado do Rio de Janeiro vivem na capital fluminense. Este mesmo Censo informa também que há uma redistribuição espacial da população, destacando-se o crescimento em algumas áreas da capital, como a zona oeste, nos bairros da Barra da Tijuca, Recreio dos Bandeirantes e Jacarepaguá, a estabilização na zona suburbana e uma redução na população residente nas zonas central, sul e norte. Dividido em 161 bairros, o bairro mais populoso da capital fluminense é Campo Grande, tendo cerca de 330 mil habitantes. A zona oeste concentra grande parte dos bairros mais populosos do município, tendo um alto crescimento populacional, porém seu desenvolvimento social não é homogêneo, pois existem bolsões de pobreza. Além de Campo Grande, os bairros mais populosos da cidade são: Bangu, Santa Cruz e Barra da Tijuca (IBGE, 2011).

O presente estudo realizou monitoramento e avaliação da qualidade do ar no bairro de Bangu. Como dito anteriormente, é um dos bairros mais populosos e é cortada pela maior avenida da cidade, a Avenida Brasil. Esta avenida possui um grande fluxo de automóveis de pequeno e grande porte, além de servir de via arterial de acesso a outras rodovias que ligam o estado do RJ com São Paulo, Minas Gerais.

1.8. Histórico da Poluição do ar na Região metropolitana do Rio de Janeiro:

A cidade do Rio de Janeiro foi um dos pioneiros na gestão da poluição do ar iniciou-se em 1968, quando com a instalação das primeiras estações de monitoramento da qualidade do ar no extinto Estado da Guanabara. Nesta época, o objetivo era investigar a qualidade do ar respirado pela população do Estado (INEA, 2013). Mais tarde, com a criação da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA) e com o fim do estado da Guanabara na década de 70, a rede de monitoramento foi ampliada e estendida a novos municípios do Estado. Fez-se

então o mapeamento da qualidade do ar nas regiões onde existe rede e para o estabelecimento de áreas consideradas como linha de base.

Importante citar que em algumas áreas a qualidade do ar já apresentava alto grau de degradação e que ações imediatas de controle deveriam ser implementadas. A partir de então as ações, em todo o estado, foram concentradas no controle da poluição ambiental (INEA, 2013).

Em 1977 a FEEMA, criou o Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras - SLAP. Esta ferramenta serviu de apoio para o cadastramento das principais fontes de poluição do ar no estado. Além disso, foi o primeiro órgão ambiental do Brasil a utilizar este tipo de ferramenta (INEA, 2013).

A partir do conhecimento sobre a qualidade do ar, e também através da utilização do licenciamento ambiental estadual como ferramenta de gestão do meio ambiente, diversas ações foram tomadas, dentre elas: fechamentos de todos os incineradores de lixo residencial que emitiam grande quantidade de poluentes e apresentavam alto potencial de poluição do ar; determinação de substituição de combustíveis nas padarias nas quais a lenha deu lugar ao gás natural ou ao forno elétrico, e nas indústrias foi exigida a utilização do gás natural ao invés do óleo diesel. Nesta época também houve a desativação de pedreiras, fontes potenciais de emissão de poeiras e material particulado. Todas essas ações contribuíram para a redução da emissão de partículas (INEA, 2013).

Na década de 80, o Conselho Estadual de Controle Ambiental (CECA) estabeleceu diretrizes do Programa de Autocontrole de Emissões para a Atmosfera – PROCON – AR, onde as atividades poluidoras informam regularmente a então FEEMA os resultados das amostragens periódicas em chaminés e da qualidade do ar (INEA, 2013).

Mais tarde, em 1997, visando adequar-se a legislação ambiental federal que delega aos estados e municípios a inspeção de gases e ruídos, o DETRAN-RJ e a FEEMA assinaram um convênio para a cooperação técnica entre os órgãos para implantar o programa para inspeção anual veicular. Esta inspeção tem por objetivo a manutenção preventiva dos veículos, contribuindo também para a redução de emissão de poluente (INEA, 2013).

Com o crescimento da cidade e com o objetivo de diagnosticar e melhorar a qualidade do ar na região metropolitana do Rio de Janeiro tanto o Governo do

Estado, através do INEA, com a prefeitura da cidade do Rio de Janeiro montaram um rede integrada de monitoramento da qualidade do ar.

O INEA por ser um órgão estadual, monitora as principais regiões do estado, dentre elas a região metropolitana, o médio paraíba e o norte fluminense. Na região metropolitana o INEA opera uma rede monitoramento com 22 estações manuais e cinco automáticas (quatro estações fixas e uma móvel) e devidos aos eventos internacionais que irão ocorrer na cidade (Copa do mundo e Olimpíadas) esta rede está em ampliação (INEA,2013).

Seguindo os passos do Governo do Estado, a Prefeitura da cidade do Rio de Janeiro montou um programa de monitoramento do ar composto de uma rede de amostragem automática, que também monitora os poluentes legislados. O programa MonitoAR RIO (municipal). Os objetivos comparados com os do INEA são muito semelhantes. Com a amostragem de poluentes legislados, informação à população os resultados diariamente, realização campanha de educação ambiental e outras ações de conscientização à respeito do problema da poluição ambiental. Esta rede integrada é composta por 8 estações fixas distribuídas em todas as áreas da cidade, sendo uma no centro, três na zona norte, um na zona sul e três na zona oeste. (SMAC, 2013; INEA, 2013)

Assim como todo grande centro urbano, a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) apresenta problemas de poluição do ar, as concentrações de ozônio, muito frequentemente ultrapassam o padrão horário estabelecido por lei de $160 \mu\text{g.m}^{-3}$. A variedade da frota veicular e a redução da velocidade devido ao tráfego e a quantidade de veículos na rua são um dos fatores que influenciam na variedade de emissão de COVs, percussores do ozônio. Somado a tal fato, a RMRJ apresenta características físicas que potencializam os problemas relacionados à alta concentração de ozônio: topografia acidentada, influência do mar e da Baía de Guanabara na distribuição e dispersão de poluentes, altas temperaturas na maior parte do ano que favorecem a formação de processos fotoquímicos, além da ocupação desordenada do solo. Segundo dados do último relatório de qualidade do ar do órgão ambiental do Rio de Janeiro (INEA), O ozônio foi responsável por 90% total de ultrapassagens aos padrões horários ocorridas na RMRJ divulgado pelo INEA (INEA, 2013), o outro poluente que apresenta problemas em relação violação do padrão são os materiais particulados.

E justamente por estar em evidência, a RMRJ precisa do estabelecimento e consolidação de políticas públicas que reduzam a formação deste poluente, ou seja, a emissão de seus precursores, que estão intimamente relacionadas com impactos à saúde e ao meio ambiente. Portanto a regulação da redução de seus precursores e a inspeção veicular podem trazer benefícios para a população e o meio ambiente como um todo.

2. METODOLOGIA

2.1. Local de monitoramento: Bangu

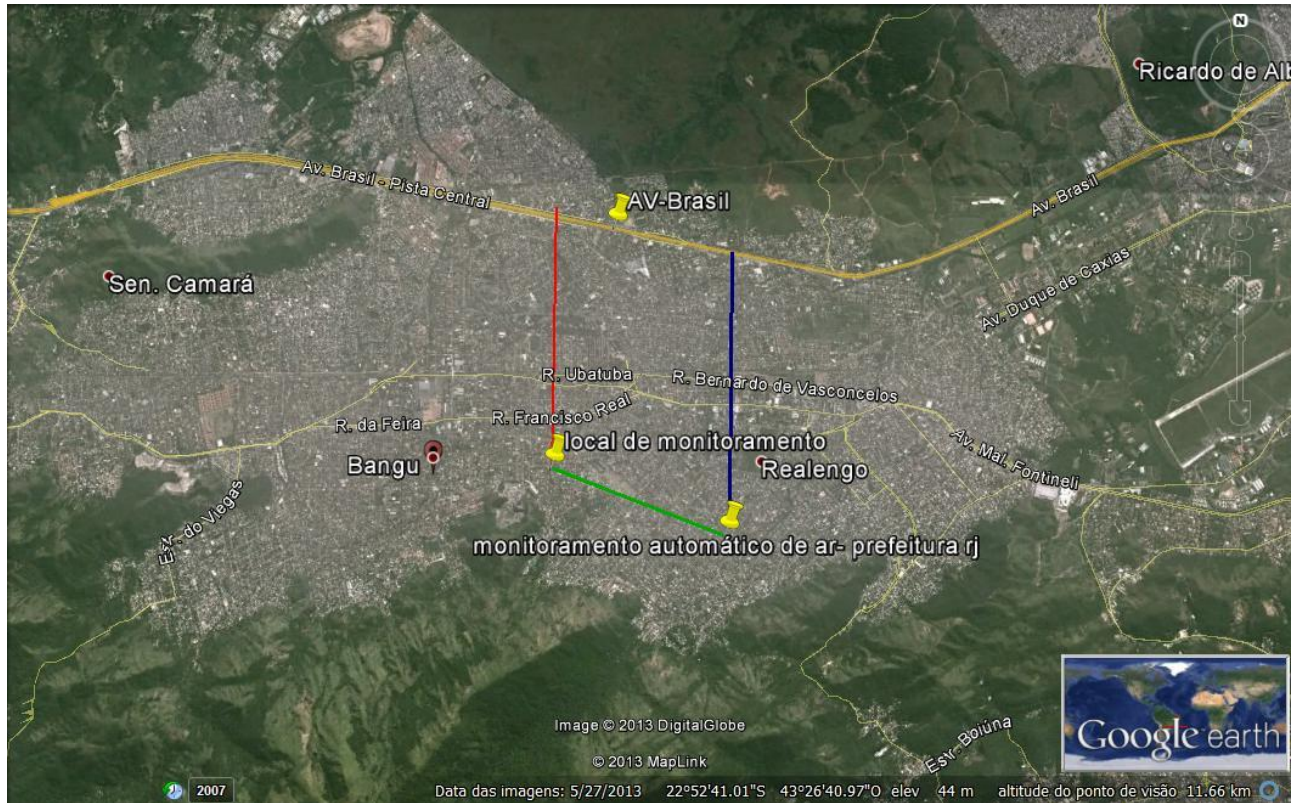
“Localizado na “latitude: -22,8742” e longitude: -43,4685” e participante da Zona Oeste da cidade, Bangu está entre um dos bairros mais populosos do município, com 244.518 habitantes, e sua extensão territorial corresponde a 4 570,69 ha. Está entre os Maciço da Pedra Branca e do Mendanha, é cercado pelos bairros de Campo Grande, Santíssimo, Senador Camará, Realengo, Padre Miguel e Gericinó, e pelos municípios de Nova Iguaçu e Nilópolis, como apresentado na Figura 2. O bairro possui divisões geográficas quanto à classe socioeconômica de seus habitantes, possuindo desde áreas de predominância de classe média até vastos bolsões de pobreza. Seu IDH, no ano 2000, era de 0,794, 96º melhor da cidade do Rio de Janeiro (IBGE, 2011). Em relação ao sistema de transporte público, Bangu é atendido por uma estação de trem e uma grande quantidade de linhas de ônibus que ligam o bairro ao Centro, Barra da Tijuca e a Zona Norte da cidade. Entretanto, como forma de suprir a deficiência dos transportes públicos, um elevado número de vans do transporte alternativo circula pelo bairro. Um importante ícone da Zona Oeste é a Fábrica Bangu, uma antiga indústria têxtil que hoje abriga as instalações do novo Bangu Shopping, inaugurado em outubro de 2007.

A estação de monitoramento automático da prefeitura está dentro do pátio do espaço de desenvolvimento infantil professora Tânia Maria Lurrubia Gomes, localizado na Rua Mongólia S/N, Bangu. As coletas de BTEX e aldeídos foram realizados na praça principal do parque Leopoldina ilustrada na Figura 4, localizado no mesmo bairro e bastante próximo da estação de monitoramento da prefeitura. A Figura 3 mostra a distância entre o local de coleta e a estação de monitoramento da prefeitura.

Figura 2- Mapa de parte da RMRJ e em destaque em rosa da localização do bairro Bangu.



Figura 3- Distância entre o local de coleta das amostras de aldeídos e BTEX e local onde se encontra o equipamento da rede de monitoramento da prefeitura que, monitora poluentes legislados, dentre eles, o ozônio.



Fonte: Google maps

Figura 4- Praça principal do Parque Leopoldina. Onde se realizou as coletas de aldeídos e BTEX.



2.2. Metodologia utilizada para avaliação do diagnóstico da qualidade do ar

O presente trabalho resulta da combinação de coletas realizadas na mesma região onde está instalada o equipamento de monitoramento automático da prefeitura do Rio de Janeiro e o tratamento e análise dos dados deste equipamento durante um período de dois anos. Os dados avaliados são dos anos de 2012 e 2013 e possuem valores de concentração dos poluentes legislados, além de dados meteorológicos. Estes dados foram fornecidos pelo Programa *Monitorar rio* que é o

programa de monitoramento da qualidade do ar da Prefeitura do Rio de Janeiro e foram entregues com frequência semestral.

Para o diagnóstico da qualidade do ar, os valores brutos eram as médias das concentrações a cada hora e, portanto, a cada dia possuíam 24 valores de concentrações. Com os dados fornecidos pela SMAC foram calculadas as médias de cada poluente e com estes foram montados os gráficos para a compreensão do comportamento médio de cada poluente (ou perfil diário), com o objetivo de fazer um diagnóstico da qualidade do ar.

Para o estudo do efeito do final de semana nos processos de formação de ozônio os dados foram separados em dias de semana e dias de final de semana. Foram considerados como dia de semana os dias entre segunda feira e sexta feira, os finais de semana foram considerados os sábados, domingos e feriados no período de 2012 a 2013.

Para facilitar a visualização dos dados foram utilizados o programa estatística *Statistic A* versão 7. Dentre as ferramentas utilizadas estão o dendograma (ou *cluster*) e a matriz de correlação. O dendograma separa os dados por semelhança. Quanto mais próximos entre si, maiores as similaridades entre os poluentes estudados. Já a matriz de correlação, indica o grau de relação linear entre duas variáveis quantitativas.

2.3. Métodos de coleta e análise

As coletas das amostras dos aldeídos e dos BTEX foram realizadas entre julho e outubro de 2013, sempre na parte da manhã, nos horários entre 8:00 e às 14:00 Os dias de coletas foram escolhidos respeitando os seguintes fatores: amostras realizadas em horários compatíveis aos demais estudos realizados para coleta de aldeídos e BTEX; foram respeitadas as condições meteorológicas apresentadas nos dias de realização de coletas, com predominância de céu claro e sem precipitações.

Para amostragem e análise de aldeídos o método utilizado foi método USEPA TO-11 (EPA) que é amplamente difundido para compostos carbonílicos é dividido em etapas dentre as quais estão o preparo da solução de impregnação (2,4-DNPH),

impregnação e secagem dos cartuchos, amostragem, extração das amostras, e análise cromatográfica das amostras.

A 2,4-Dinitrofenilhidrazina é um reagente altamente higroscópico e para a realização do trabalho o reagente utilizado deve ser uma solução que não apresenta contaminação, pois, isto causaria prejuízos ao trabalho com resultados diferentes da realidade, por este motivo, a 2,4-DPNH necessita de uma prévia purificação. A técnica utilizada foi a recristalização de uma solução supersaturada de DPNH baseada no método EPA TO-11, com descrito no anexo A.

A solução saturada foi mantida em frasco âmbar bem fechado em refrigeração de 4-10°C. A recristalização foi repetida todas as vezes que foram preparados de cartuchos para as coletas.

As etapas do preparo da solução de impregnação, com concentração de 100 mg.L⁻¹. Foram realizadas através da retirada de uma alíquota de 30 mL da solução saturada, diluída em balão de 1000 mL com acetonitrila e acidificada com 1 mL de ácido ortofosfórico.

Para a coleta foram utilizados cartuchos de sílica revestidos com octadecilsilano, comumente chamados de cartuchos de C18. Os cartuchos foram limpos e impregnados, igualmente como sugere o método EPA TO-11 e estão no anexo A. Os cartuchos foram vedados com as suas tampas e guardados em papel de filtro embebidos com solução de DNPH e armazenado em um recipiente escuro em ambiente refrigerado, para evitar a contaminação e a degradação da solução. A Figura 5 mostra o cartucho usado para as coletas.

Figura 5- Cartucho de C18 preenchido com 2,4-DPNH para realizações de coletas de compostos carbonílicos.



Realizado o preparo dos cartuchos, foi preparada a armadilha de ozônio conforme a figura 6. O ozônio é um interferente para esta análise e faz-se necessário sua eliminação do contato do ar com o cartucho. O ozônio, se não eliminado, reage com as hidrazinas disponíveis do cartucho, reduzindo a concentração para reagir com as carbonilas. O ozônio degrada também as hidrazonas formadas durante a amostragem, principalmente as de alto peso molecular e as insaturadas, e estes derivados degradados coeluem com as hidrazonas durante a análise.

Para a eliminação deste interferente, utilizou-se uma armadilha de ozônio, que consiste em um tubo de cobre em espiral, previamente lavada com solução de ácido nítrico e água destilada. Dentro deste tubo colocou-se uma solução saturada de iodeto de potássio e para a secagem lenta desta solução, levou-se a estufa a 90°C com as extremidades para cima para eliminar a água e assim o sal ficou

depositado nas paredes do tubo. Para evitar que cristais de iodeto de potássio depositassem no cartucho colocou-se um pedaço de lã de vidro nas extremidades, assim como a retenção do material particulado. A reação 3.1 apresenta a reação de eliminação do ozônio. (CORRÊA 2003, MARTINS 2004).

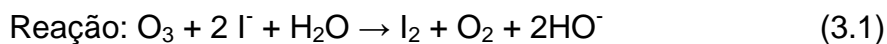


Figura 6- Armadilha de Ozônio. Material utilizado na coleta de compostos carbonílicos. Este evita que o interferente ozônio consuma a hidrazina disponível.



A coleta dos aldeídos montou-se o sistema com bomba de sucção, armadilha de ozônio e cartucho, A duração da coleta foi de 6 horas iniciando sempre às 8 horas da manhã. O fluxo da bomba de sucção foi de $0,465 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Os cartuchos foram trocados a cada 2 horas. E cada cartucho foi lacrado e colocado em refrigeração após a coleta. O tempo entre a coleta e a extração foi de no máximo 15 dias, seguindo as recomendações da EPA TO-11.

Foi feita a extração das hidrazonas formadas e hidrazinas não convertidas no cartucho, antes da análise na cromatografia líquido de alta eficiência acoplado ao detector de ultravioleta-CLAE-UV. Para a extração das hidrazonas passou-se

lentamente, com ajuda de uma seringa, acetonitrila nos cartuchos e recolheu-se a solução em um balão volumétrico de 5 mL. De acordo com o USEPA TO-11 se a análise não for feita no mesmo momento da extração, o conteúdo deve ser transferido para um frasco âmbar e mantido em local refrigerado.

Para qualificação e quantificação das carbonilas, foi usado um HPLC-UV da marca Perkin Elmer e foi por construção de uma curva de calibração, com misturas padrões que continham os principais aldeídos: formaldeído, acetaldeído e acroleína. A faixa de concentração dos padrões preparados foi de 1,0 a 20,0 mg.L⁻¹.

A análise cromatográfica foi feita em modo isocrático e como fase móvel foi utilizada uma mistura de água (55%) e acetonitrila (45%), para a separação foi utilizada uma coluna C-18 Lichrospher 100, RP18; 25cm x 4,6 mm DI x 5 µm, a vazão de 1,5 mL. Min⁻¹ e o detector ultravioleta fez a leitura em no comprimento de onda de 365 nm.

Na determinação de BTEX foram utilizados cartuchos recheados com adsorventes sólidos, isto porque estão presentes em baixa concentração na atmosfera, necessitando de um volume maior de ar para que as concentrações dos poluentes estejam dentro do limite de detecção do cromatógrafo.

Para a análise de BTEX, utilizou-se cartucho de carvão ativado que são baseados nos métodos US-EPA TO-1 e TO-2. Foi utilizado um cartucho de carvão ativo de leito duplo que foi acoplado a uma bomba própria, calibrada. O cartucho, que está representado na Figura 7, possui um leito principal de 100 mg de carvão ativo e um leito de segurança de 50mg. O objetivo do leito de segurança é evitar perdas do material coletado, causado por saturação do material adsorvente. O fluxo de ar foi puxado pela bomba passando primeiro pelo leito principal e depois pelo leito de segurança. Os cartuchos são muito parecidos com ampolas de vidro e para o início da amostragem, as extremidades dos cartuchos foram quebradas e, encaixados na bomba de sucção.

Figura 7-Cartucho de carvão ativo com leito principal de 100mg e leito de segurança de 50mg utilizado na coleta dos BTEX.



Com o sistema bomba cartuchos montados, ajustou-se o fluxo da bomba de sucção para $1,06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. A duração da coleta foi de 6 horas iniciando sempre às 8 horas da manhã. Após a coleta lacrou-se os cartucho e foram armazenados em refrigeração até o momento da extração e análise.

No laboratório esse cartucho foi quebrado cuidadosamente em um frasco de vidro e adicionou-se 1 mL de diclorometano. A extração foi feita com auxílio de um banho de ultrassom, o frasco foi colocado em repouso e posteriormente feita a análise no cromatógrafo gasoso com detector de massa. Para a realização das análises foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo 6890 acoplado a um espectrômetro de massas modelo 5973 da marca Agilent. A coluna capilar: DB-5 95% dimetilsiloxano com 5% de fenilmetilsiloxano com 60m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno. Volume de injeção $1\mu\text{L}$ da amostra sem divisão de fluxo, com abertura da válvula de divisão de fluxo com 0,40 minutos. A programação de temperatura do forno 38°C por 4min, $6^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 120°C , $35^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 200°C e isoterma por 3 minutos, a temperatura do injetor 250°C .

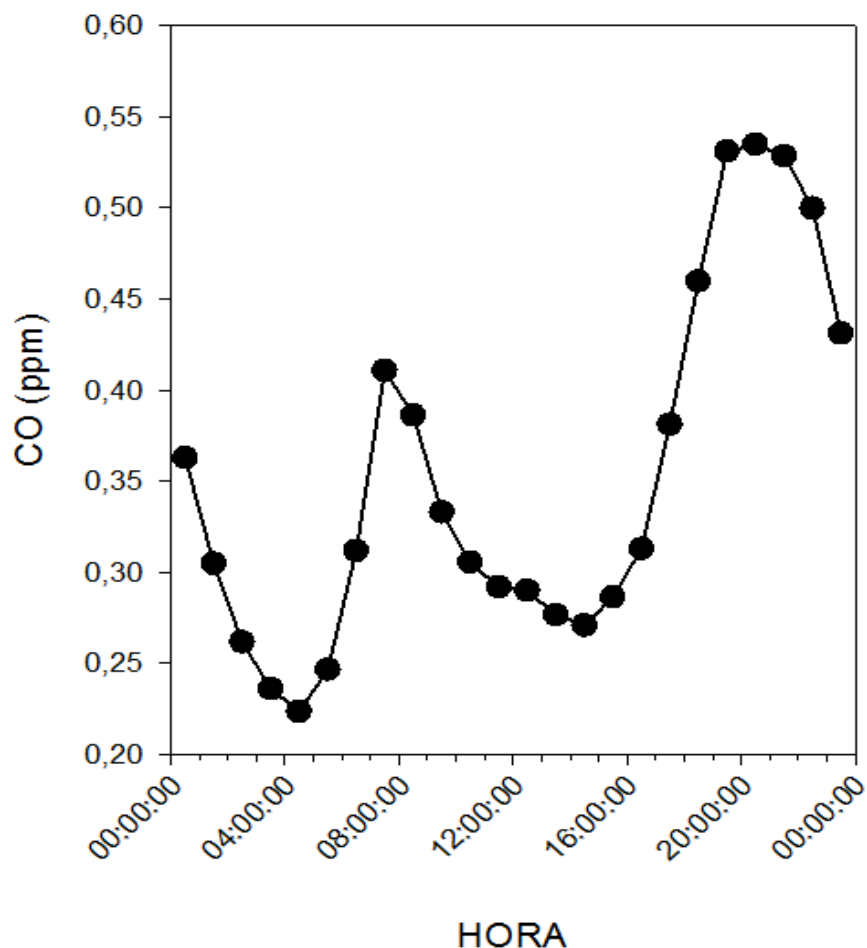
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Diagnóstico da qualidade do ar na região de estudo

Para avaliar a qualidade do ar na região, no que diz respeito aos poluentes monitorados na estação automática da prefeitura, foram montados gráficos com os perfis do comportamento diário do período estudado, anos de 2012 e 2013, de cada poluente monitorado e estão representados nas figuras a seguir.

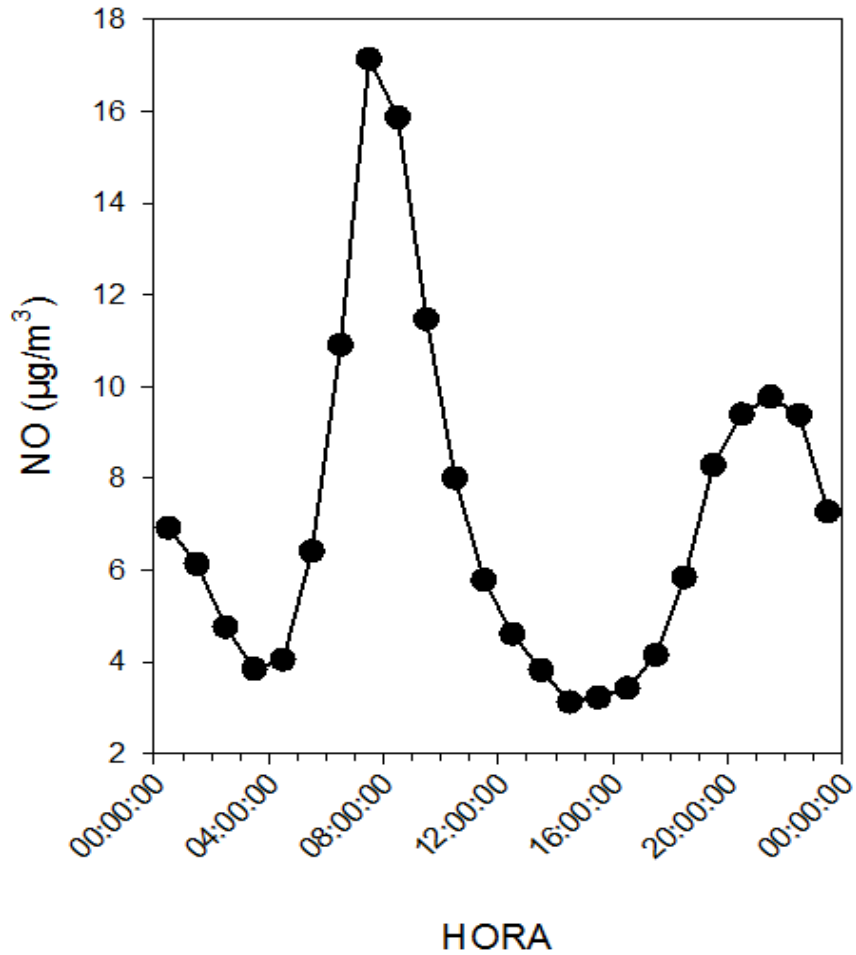
A Figura 8 representa o gráfico do perfil de comportamento diário do monóxido de carbono no período. A concentração máxima permitida (padrão primário) pelo COMANA 03/90 para o período de 1 hora é de 35 ppm. Ainda de acordo com a Figura 8, as concentrações do CO estão longe de ultrapassarem a máxima permitida pela legislação. As altas concentrações do CO estão associadas às emissões nas vias urbanas de tráfego intenso. As concentrações de deste poluente em Bangu são baixas, entretanto é possível observar que o perfil do comportamento do monóxido de carbono está associado com a dinâmica de fluxo veicular da região, proximidade ao shopping Bangu e redução da camada de mistura. Tal fato explicado pela presença de dois picos de concentração no período de maior atividade veicular, no início da manhã e no final da tarde até a noite. A concentração mais alta encontrada neste período foi de 2,78 ppm, no dia 13 de agosto de 2013 às 22:30 h e representa apenas 7% da concentração máxima permitido do padrão de qualidade do ar.

Figura 8-Gráfico das médias horárias do monóxido de carbono do período completo. Anos de 2012 e 2013.



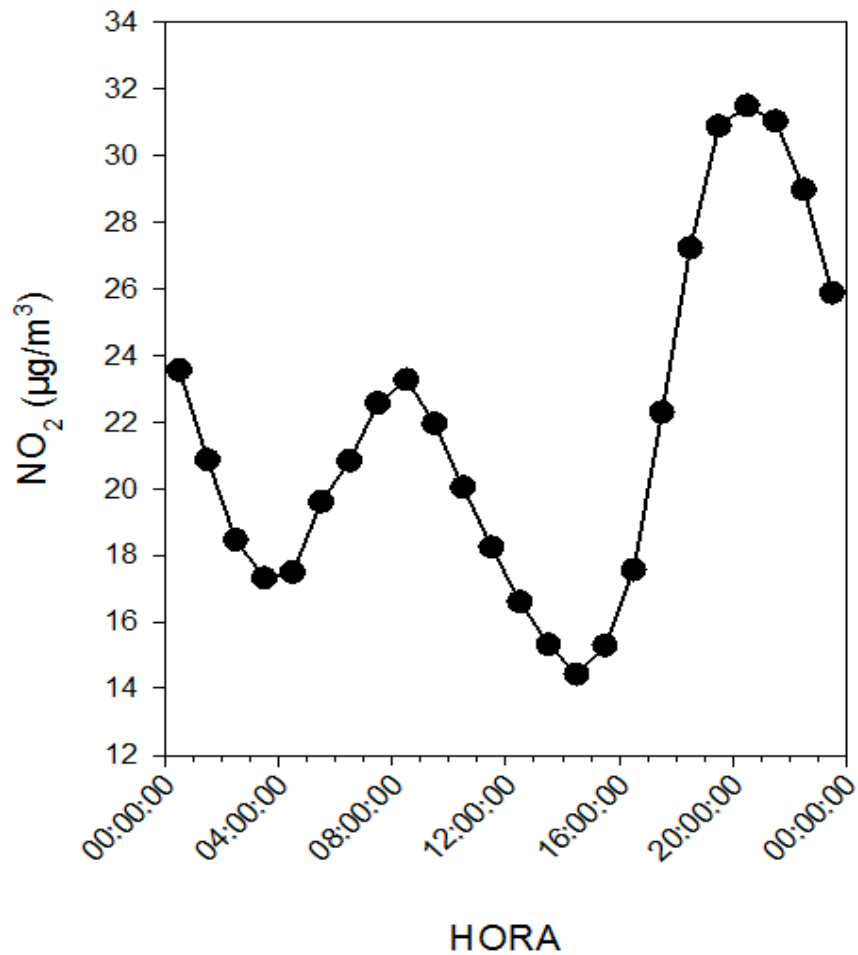
O óxido de nitrogênio não possui concentração de padrão primário legislados pelo CONAMA 03/90, porém, ele é emitido por veículos automotivos. Da mesma forma que o CO, o perfil das médias de emissões deste poluente ao longo do dia. Podem ser visualizados na Figura 9, que mostra que há dois picos de concentração e estes são no horário de grande movimento de automóveis na RMRJ, nos horário de 8:00 horas e por volta das 18:00. A maior concentração medida de NO foi de 2,73 $\mu\text{g. m}^{-3}$ no dia 05 de julho de 2013 às 20:30 horas.

Figura 9- Gráfico das médias horárias do monóxido de nitrogênio do período completo. Anos de 2012 e 2013



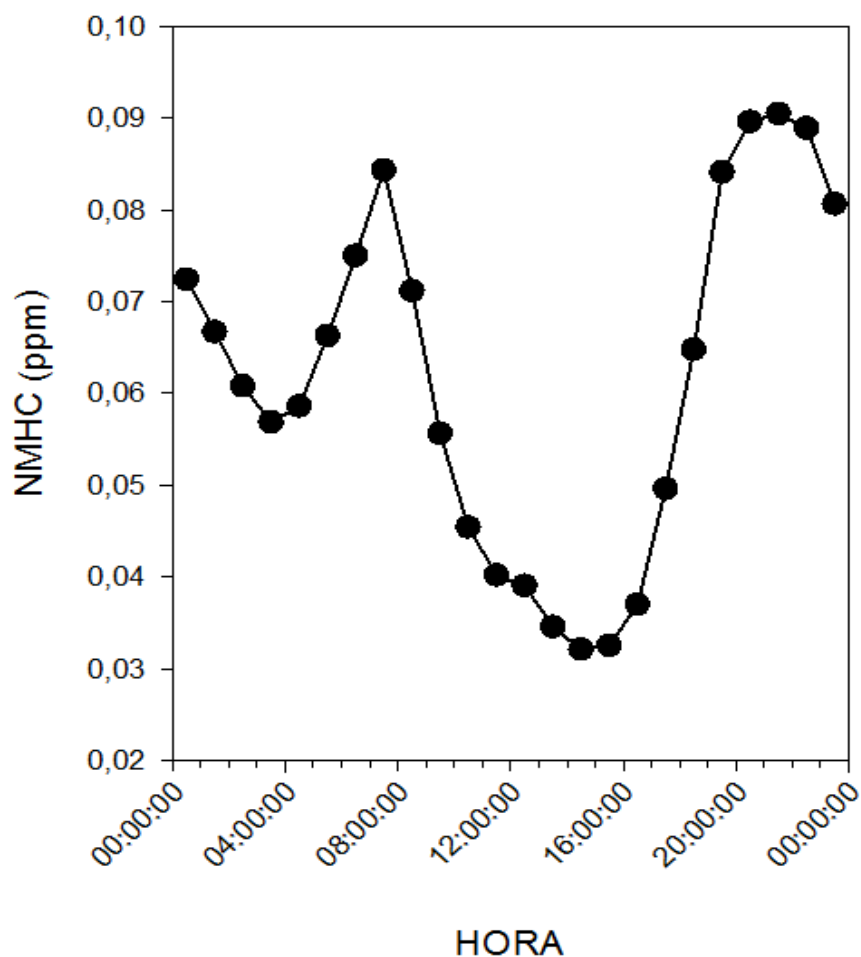
Na Figura 10 está representado o perfil diário do dióxido de nitrogênio no período de estudo. O NO_2 não ultrapassa a concentração de $320 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ legislada pelo CONAMA 03/90. A maior concentração encontrada para este poluente foi de $171,92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, às 20:30 horas, no dia 17 de outubro de 2012. Este valor representa 53% da concentração máxima permitida na legislação.

Figura 10- Gráfico das médias horárias do dióxido de nitrogênio do período completo. Anos de 2012 e 2013



Os hidrocarbonetos não metânicos (NMHC) não possuem legislação específica, a Figura 11 apresenta o perfil de concentração desses poluentes na região estudada. As maiores concentrações estão, assim como no caso do CO, NO e NO₂, estão no horário de maior intensidade de tráfego e das emissões veiculares. E as menores concentrações coincidem com o horário típico em que o ozônio apresenta altas concentrações.

Figura 11- Gráfico das médias horárias dos hidrocarbonetos não metânicos do período completo. Anos de 2012 e 2013



Para o ozônio, a Figura 12 apresenta as médias horárias do período completo do estudo. Analisando a Figura 12, o ozônio, assim como os outros poluentes, não ultrapassa a concentração de $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ das médias de 1 hora, legislado na CONAMA 03/90. Durante a manhã e a noite as concentrações de ozônio são baixas, isto porque pela manhã as concentrações de NO são mais altas e consomem as moléculas de O_3 existentes rapidamente, e a noite não há reações fotoquímicas para produção do ozônio. O pico de altas concentrações de ozônio ocorre no período da tarde quando há todas as condições para sua formação. Apesar de não ultrapassar a concentração permitida pelo CONAMA, ao analisar as concentrações

individualmente ocorrem diversas violações da concentração permitida para uma hora. No período de estudado, houve um total de 215 violações do padrão permitido para médias de uma hora e, além disso, 375 medidas atingiram 80% do valor da concentração. Tal fato, esta em desacordo com a CONAMA 03/90 que, em seu parágrafo 3º permite apenas uma ultrapassagem ao ano. Quase todas as violações da concentração limite ocorreram nas estações mais quentes, primavera e verão. Na Tabela 2 é possível observar em quais meses ocorreram estas violações nas concentrações do ozônio. Em dezembro de 2012 ocorreu o maior número de violações das, foram 21. A maior concentração encontrada no período completo foi de $280,56 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ às 15h30min horas, no dia 24 de dezembro de 2012. O que representa 75% acima do permitido.

Figura 12- Médias horárias do ozônio do período completo. Anos de 2012 e 2013

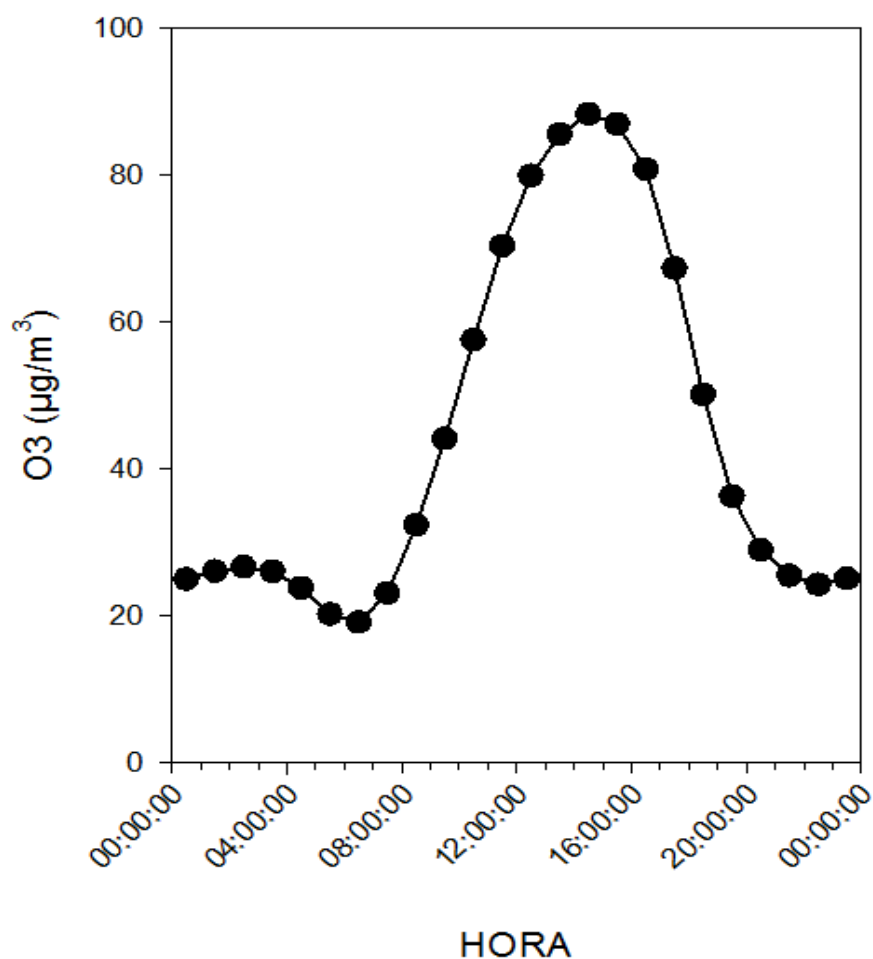
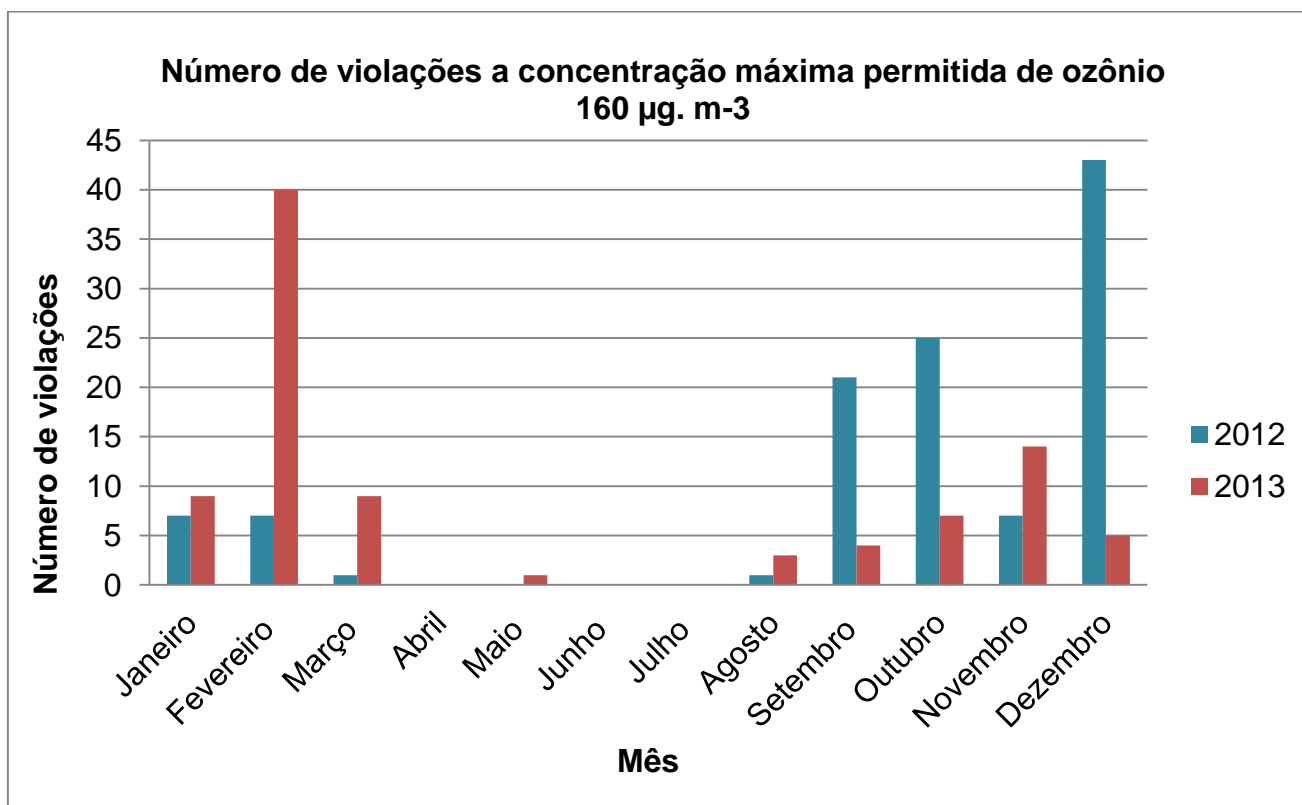


Tabela 2- Meses do ano em que ocorreram violações da concentração máxima por hora permitida de ozônio de $160 \mu\text{g. m}^{-3}$, legislada pelo COMANA 03/90.



3.2. Determinação de Aldeídos emitidos por fontes móveis

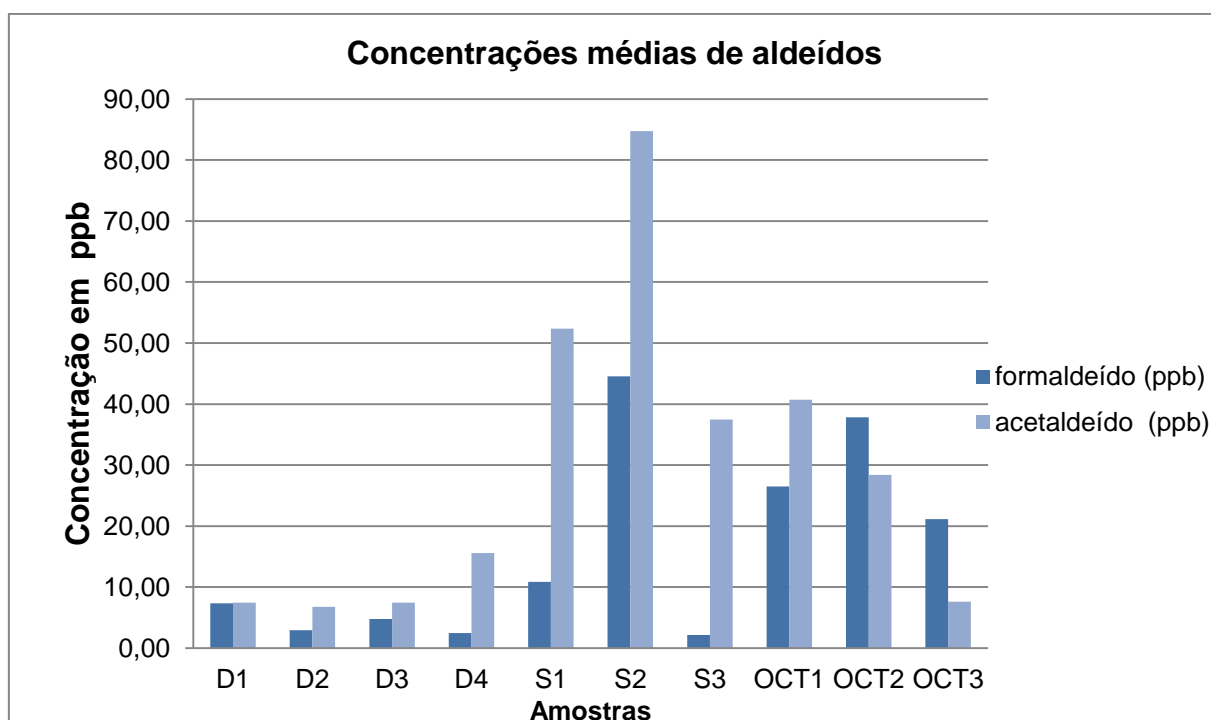
Na análise dos aldeídos só foi possível identificar e quantificar o formaldeído e o acetaldeído, sendo que o acetaldeído é o composto mais abundante. A relação entre as concentrações de formaldeído e de acetaldeído são características das emissões veiculares e dos combustíveis utilizados pela frota veicular. Como consequência dessa modificação no uso de combustíveis a relação acetaldeído/formaldeído vai sendo modificada conforme a modificação das características dos combustíveis utilizados. No início dos anos 80, em função da grande utilização do etanol como combustível essa relação era bem maior que 1. No final dos anos 90, com a diminuição do uso do etanol como combustível e o aumento dos veículos utilizando o gás natural veicular começaram a ser observadas concentrações mais altas de formaldeído, apesar destas ainda serem mais baixas

quando comparadas com as concentrações de acetaldeído, com uma razão A/F média de 1,8. Atualmente a frota de veículos leves é constituída principalmente de veículos *flex* que utilizam tanto gasolina como etanol, além do fato da gasolina conter 24% de etanol como aditivo.

Na Figura 13 estão ilustradas as informações referentes às médias das concentrações dos aldeídos coletados, no parque Leopoldina. A maior concentração encontrada foi no dia 13 de setembro entre 10:00 h e 12:00h. Nota-se, também, na mesma figura que as concentrações de formaldeído são quase todas menores do que as concentrações de acetaldeído, com exceção das amostras OCT2 e OCT3.

Importante comentar, que foi coletado um número maior de amostras, porém, algumas não foram identificadas por motivos desconhecidos, pois, não geraram respostas quando injetadas no cromatógrafo. Outro comentário importante é a respeito da concentração de formaldeído ser maior que a concentração de acetaldeído em apenas duas amostras. Para a melhor compreensão deste comportamento das concentrações de BTEX o período de amostragem deveria ser maior. As informações completas das amostras, como data de coleta, concentrações, horário e identificação das amostras, estão no apêndice A.

Figura 13- Gráfico das concentrações de formaldeído de acetaldeído coletados na região do estudo.



A Tabela 3 apresenta os resultados das concentrações médias entre o presente estudo e outros autores para efeito de comparação. Os valores médios encontrados pelo presente estudo estão em consonância com médias encontradas pelo estudo de CORRÊA *et. al*, 2003, que coletou 28 amostras na Avenida Presidente Vargas, uma avenida de tráfego intenso diariamente. Pode-se notar um aumento muito mais significativo nas concentrações de acetaldeído quando observa-se os dados de GROSJEAN *et. al*, 2002, CORRÊA, 2003 e o presente estudo, $5,8 \mu\text{g.m}^{-3}$, $13,36 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $28,86 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectivamente, quando comparadas com o aumento das emissões de formaldeído, que foi mais discreta, com valores variando entre $8,8 \mu\text{g.m}^{-3}$, $13,69 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $16,06 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectivamente. Este aumento mais pronunciado de acetaldeído entre os anos de 2002 e 2003 na mesma localidade pode ser explicado devido ao aumento da frota movido a motores bicomustíveis na cidade. Para o presente estudo na localidade de Bangu foram encontradas concentrações ainda maiores de acetaldeído, o que pode ser explicado devido ao grande fluxo de carros de passeio que utilizam etanol ou gasolina que também possui etanol em sua composição, como mencionado anteriormente, aumentando a razão A/F para 1,8.

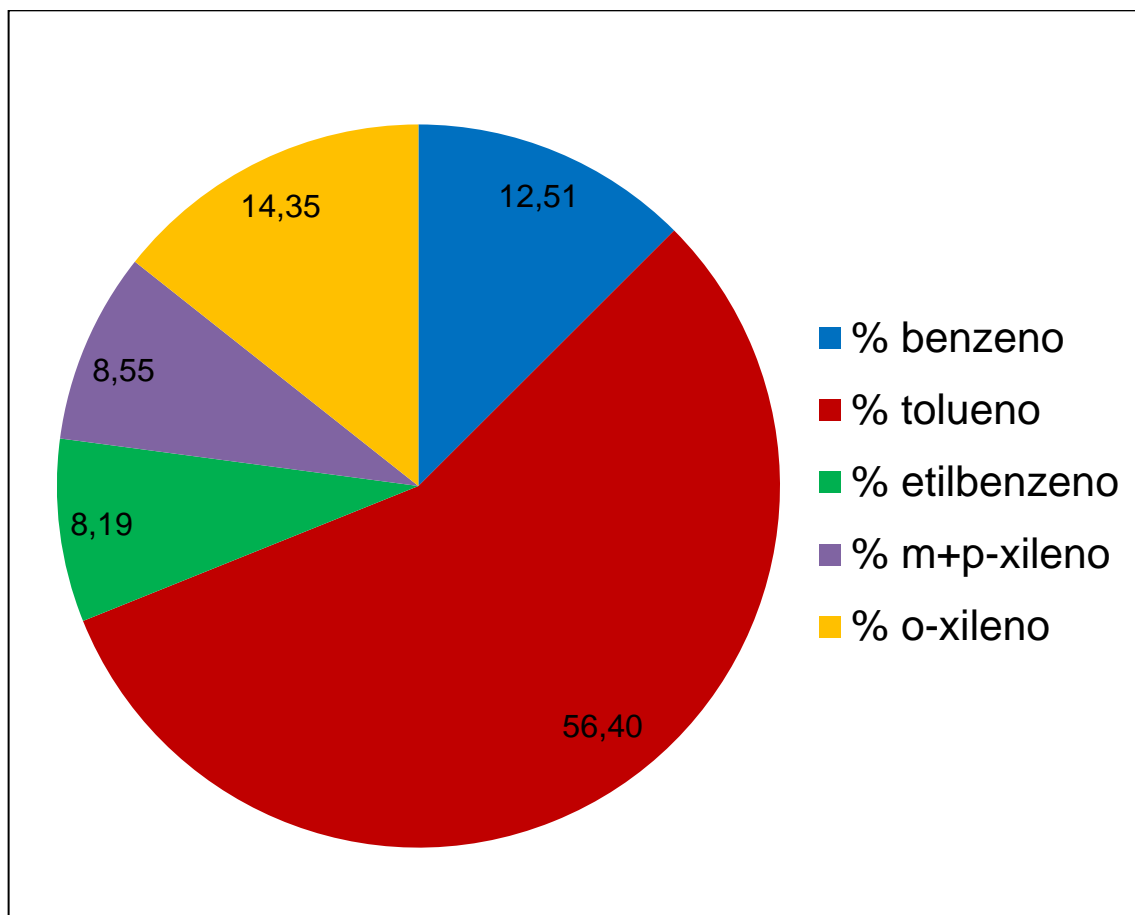
Tabela 3-Médias das concentrações experimentais de formaldeído e acetaldeído, em ppb, razão acetaldeído/ formaldeído, no Rio de Janeiro e em outras cidades do Brasil e do mundo.

Cidades	formaldeído (ppb)	acetaldeído (ppb)	Razão acetaldeído/formaldeído	Referência
Rio de Janeiro (Bangu)	16,06	28,86	1,8	Presente estudo
Rio de Janeiro (Av Presidente Vargas)	13,69	13,36	1,21	CORRÊA et.al 2003
Rio de Janeiro (Av presidente Vargas)	8,8	5,8	0,66	GROSJEAN et.al 2002
Rio de Janeiro (Copacabana)	5,5	1,9	0,34	GROSJEAN et.al 2002
Rio de Janeiro (Vila Isabel)	26,4	37,1	1,4	TANNER et.al 1998
Rio de Janeiro	11,77	9,45	0,8	BRICKUS et.al 1998
São Paulo	23,88	28,9	1,1	NGUYEN et.al 2001
Londrina	4,85	6,82	1,4	PINTO E SOLCI 2007
Los Angeles (EUA)	6,1	3,8	0,62	GROSJEAN 1991
Roma (Itália)	18	10	0,56	POSSANZINI et.al 2002

3.3. Determinação de BTEX emitidos por fontes móveis

Entre os BTEX medidos experimentalmente neste trabalho, o tolueno foi o composto mais abundante em todas as amostras e o benzeno foi o segundo composto com maior concentração. As informações completas das amostras se encontram no apêndice A. A Figura 14 demonstra a distribuição percentual de cada composto coletado. Destaca-se nesta figura, a maior presença de tolueno nas amostras coletadas.

Figura 14- Distribuição percentual dos BTEX encontrados nas coletas realizadas no Parque Leopoldina em Bangu.



A fim de comparar os valores encontrados nas coletas realizadas em Bangu, sete artigos foram escolhidos para efeito de comparação, cinco deles realizados no Brasil (nas cidades do Rio de Janeiro, Volta Redonda e São Paulo) e dois realizados em outras cidades do mundo (Roma, na Itália e outra em Antwerp, na Bélgica). Deve ser levado em conta que nesses trabalhos realizados fora do Brasil, os combustíveis, os motores dos veículos, a dinâmica do tráfego e as condições meteorológicas são diferentes dos encontrados no Brasil.

No trabalho realizado por Buczynska *et.al*, 2009, na Bélgica, o local das coletas foi dividido em áreas de tráfego intenso, tráfego moderado e tráfego leve. Houve duas campanhas de coletas de BTEX. Os valores encontrados nas áreas de tráfego intenso foram escolhidos, pois, a região estudada também a mesma intensidade de fluxo de veículos.

Ao comparar os valores dos autores com os valores encontrados nas coletas realizada em Bangu, para o benzeno há semelhanças apenas com os valores encontrados na Tijuca (Rio de Janeiro) e em Antwerp (Bélgica). Para o tolueno as semelhanças das médias encontradas neste estudo foram: Tijuca; Volta Redonda e Antwerp. Para as concentrações do etilbenzeno a maior semelhança foi com a média encontrada em Antwerp, mas o valor encontrado na Tijuca (MARTINS *et al.*, 2007) é mais próximo do que as médias dos demais locais no Brasil. No caso do m+p-xileno, Volta Redonda e Antwerp possuem valores próximos aos encontrados em Bangu. Assim como para o benzeno, as médias o-xileno são semelhantes entre Bangu, Tijuca e Antwerp.

Tabela 4- Concentrações médias experimentais de BTEX, em $\mu\text{g.m}^{-3}$ encontradas em locais do Rio de Janeiro e em outras cidades do Brasil e do mundo, e em outras cidades

Cidade	Benzeno ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Tolueno ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Etil-benzeno ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	m+p-Xileno ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	o-Xileno ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Referência
Rio de Janeiro (Bangu)	1,53	6,70	1,45	1,56	2,61	Presente estudo
Rio de Janeiro (Tijuca)	1,1	4,8	3,6	10,4	3	MARTINS <i>et.al</i> 2007
Rio de Janeiro (Av Presidente Vargas)	9,4	17	12,7	27,2	19,2	CORRÊA 2003
Rio de Janeiro (Av Brasil)	6	26,3	N/D	N/D	0,96	FERNANDES <i>et.al</i> 2002
Volta Redonda	20,3	3,3	N/D	0,96	0,18	GIODA 2000
São Paulo	4,8	45,1	15,6	30,7	7,8	CÓLON <i>et.al</i> 2001
Roma (Itália)	35.5	99.7	17,6	54,6	25,1	BROCCO <i>et. al</i> 1997
Antwerp (Bélgica)	2,1	9	1,05	3	1,05	BUCZYNSKA <i>et.al</i> 2009

3.4. Reatividades dos COVs

Com o intuito de avaliar quais os compostos que mais influenciam na formação do ozônio, utilizou-se a escala MIR, baseado no método descrito por CARTER, 2003. Onde é baseado em um cenário e o modelo de formação de ozônio é calculado sob condições máximas de formação: alta intensidade solar e razão COV/NO_x produzem quantidade máxima de ozônio. A escala é dada pela multiplicação da concentração do COV ($\mu\text{g.m}^{-3}$) pelo potencial MIR (*Maximum Incremental Reactivity*) e resulta em quantos gramas de COV produz de gramas O₃. Cada COV possui um potencial diferente na formação do ozônio. Na Tabela 7 estão os valores correspondentes aos valores de contribuição para a formação do ozônio para os poluentes coletados no parque Leopoldina em Bangu. O composto mais eficaz para a formação do ozônio na região é o acetaldeído, seguido pelo formaldeído, tolueno, m+p-xileno, o-xileno, etilbenzeno e benzeno. Vale ressaltar, que como esta escala de reatividade esta baseada nas concentrações encontradas no monitoramento, as maiores influências para a formação do ozônio são dos COVs que apresentam as maiores concentrações.

Tabela 5- Reatividade dos COVs da região de estudo em ordem decrescente de reatividade.

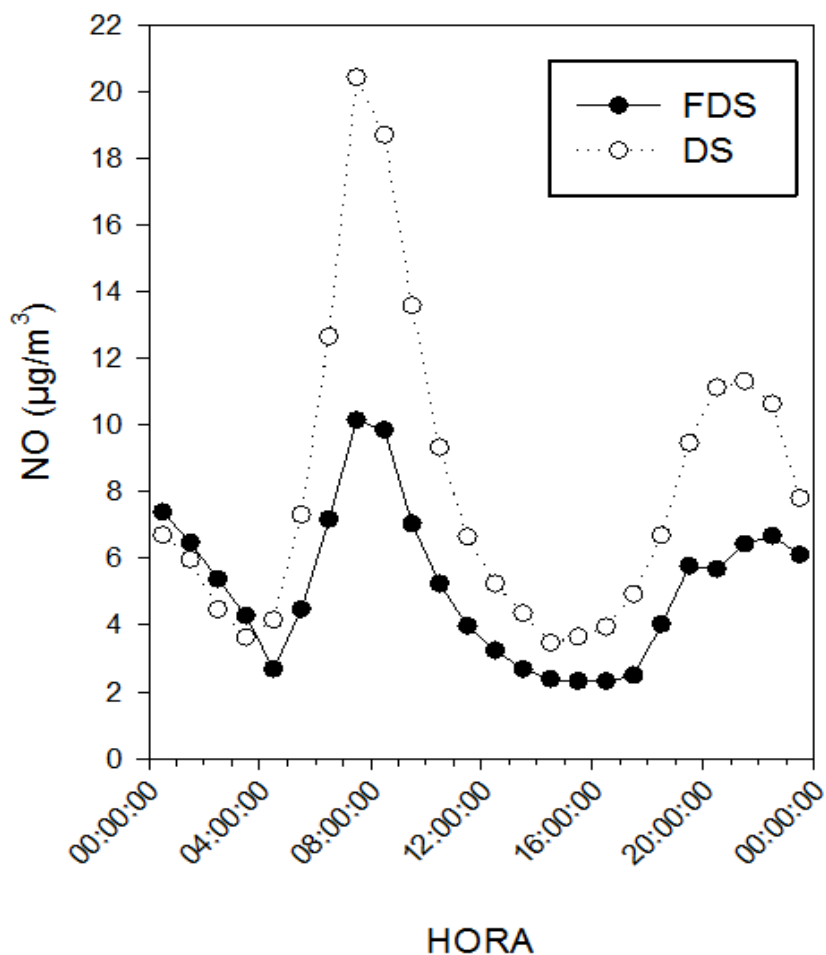
Composto	MIR
Acetaldeído	354,99
Formaldeído	176,68
Tolueno	26,58
m+p-xileno	16,53
o-xileno	8,88
Etilbenzeno	4,2
Benzeno	1,24

3.5. Análise do Efeito final de semana

As diferenças das concentrações médias do NO, NO₂, NMHC, O₃ e CO entre os dias de semana e os dias do final de semana, de cada horário podem ser observadas nas figuras desta seção. Os poluentes primários que são característicos de emissões veiculares apresentam maiores concentrações nos dias da semana quando comparadas com os dias de final de semana. Isso está de acordo com o esperado uma vez que as emissões veiculares são menores aos finais de semana devido a dinâmica do tráfego veicular, o que caracteriza uma redução das emissões, ou seja, redução da frota, na região durante o final de semana. A Figura 19 que apresenta a razão COV/NO_x, está de acordo com as explicações dadas por SEGUEL *et al.*, 2011 para a existência do *efeito final de semana* nas concentrações de ozônio. Onde as razões COV/NO_x são maiores nos fins de semanas. Neste estudo, a razão COV/NO_x baixa, ou seja, menores do que 8, sugere que os radicais irão reagir de preferência com o NO₂ também chamado de COV-limitante e remove radicais e retarda a produção do O₃. As razões de 8 a 15, caracterizam o controle de COVs quanto NO_x na diminuição do O₃. Locais com razões acima de 15 são considerados NO_x-limitante. Neste trabalho as razões COV/NO_x observadas para os dias de semana foram entre 4,88 e 8,35 e para os dias do final de semana a razão COV/NO_x variou entre 5,51 e 9,61.

Na Figura 15 estão representadas as concentrações médias diárias do NO nos dias da semana e no final de semana. Excetuando as primeiras horas do dia 0:30 h, 1:30 h, 2:30 h, 3:30 h e 4:30 h. Todas as concentrações das médias horárias dos dias da semana foram maiores do que no fim de semana. As maiores diferenças foram encontradas nos horários de 7:30 h, 8:30 h e 9:30 h, com aproximadamente 50% de redução da emissão. Nos restantes dos horários a redução média foi de 40% no final de semana quando comparado com as emissões nos dias da semana.

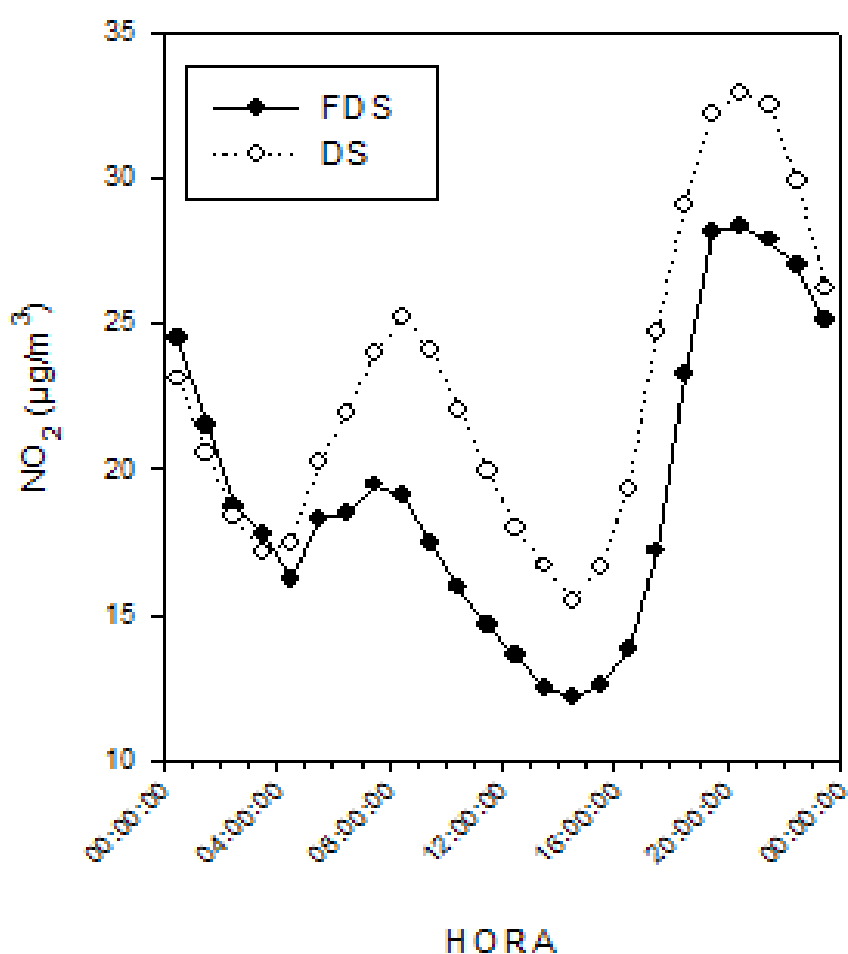
Figura 15 - Médias horárias das concentrações do fim de semana e dias da semana, em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, do poluente de NO.



Assim como o NO, as concentrações do fim de semana do NO₂, nas primeiras horas do dia, 0:30 h, 1:30 h, 2:30 h e 3:30 h são maiores do que durante o fim de semana. Já para o NO₂ as diferenças de concentrações entre o final de semana e os dias da semana são menores do que as diferenças de concentrações calculadas para o NO. Estas diferenças estão representadas na Figura 16. A redução da concentração, nos horários a partir de 4:30 h são, em torno de 30%. Importante ressaltar que não foram observadas diferenças nos horários das concentrações máximas para o NO e NO₂. Uma vez que as maiores concentrações de NO ocorrem no início da manhã, consequência da emissão direta dos veículos e as maiores

concentrações do NO_2 , normalmente ocorrem por volta de 10 horas, devido a reação do NO com o ozônio.

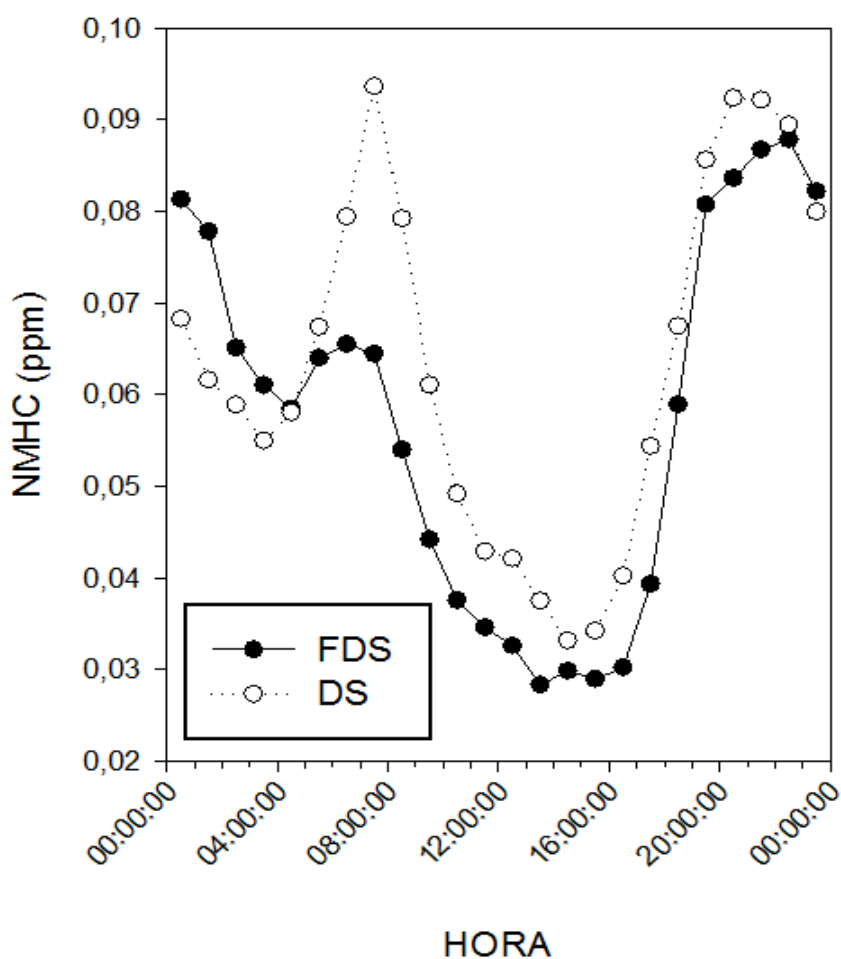
Figura 16- Médias horárias das concentrações do fim de semana e dias da semana, em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, do poluente de NO_2 .



Os hidrocarbonetos não metânicos (NMHC) ou compostos orgânicos voláteis (COV's) não apresentam grande variação entre as concentrações encontradas no final de semana e nos dias da semana. Como ilustrado na Figura 17. Apresentam concentrações maiores no fim de semana durante as primeiras horas da madrugada, 0:30 h, 1:30 h, 2:30 h e 3:30 h. Nos demais horários as maiores diferenças foram no período entre 11:30 h e 13:30 h, com 25% de redução das concentrações no fim de semana. Nos horários de 4:30 h, 5:30 h, 6:30 h, 7:30 h, 8:30 h, 9:30 h e 10:30h a

diferença foi de 12,5%. Para 14:30 h, 15:30 h, 21:30 h, 22:30 h, 23:30 h, não houve redução. Apresentando os mesmos valores no fim de semana e nos dias da semana.

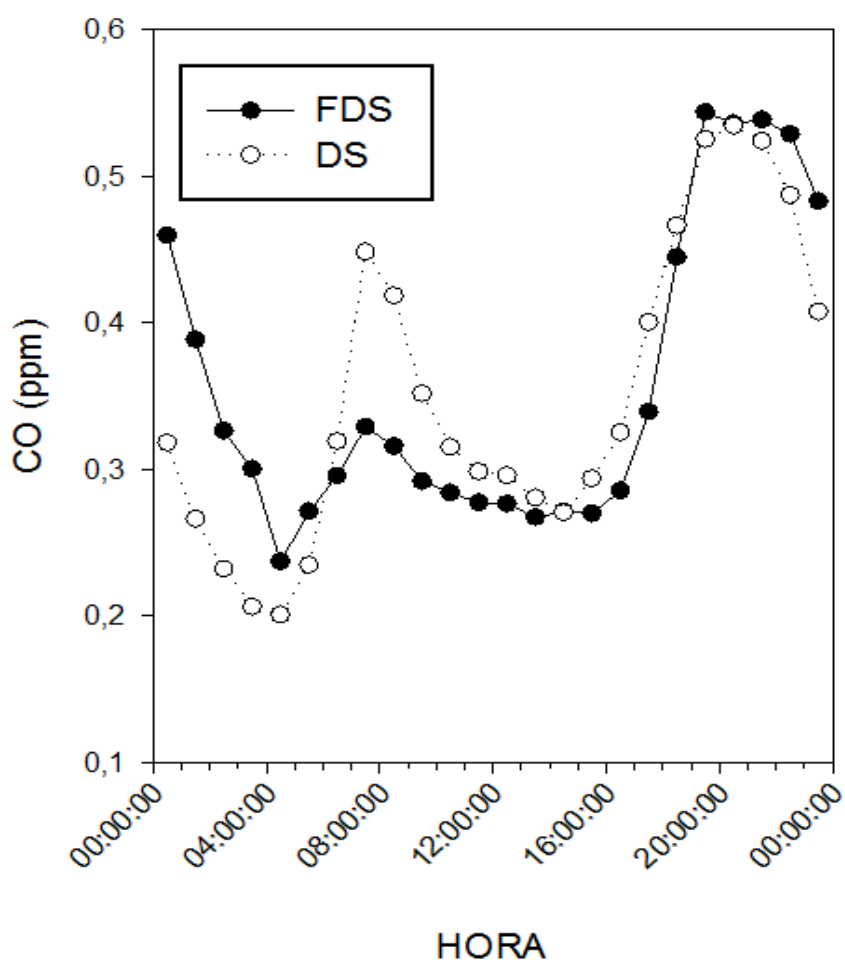
Figura 17- Gráfico das médias horárias das concentrações do fim de semana e dias da semana, em ppm, do poluente de HCNM.



Igualmente o que ocorre com outros poluentes, CO, apresentado na Figura 18 possui concentrações mais altas na madrugada no período de 0:30 h até 5:30 h. Para o período de 6:30 h às 11:30 h a redução entre as concentrações dos dias da semana e do fim de semana foi de aproximadamente 25 %. As menores diferenças foram encontradas no período de 11:30 h às 19:30 h cujo os valores foram de 10%. À noite as concentrações voltaram a ser maiores no fim de semana do que nos dias

da semana. Isto se deve ao fato da região ter uma movimentação de carros durante a noite e a madrugada, pois, possui muitos locais de entretenimento, como bares e casas de show.

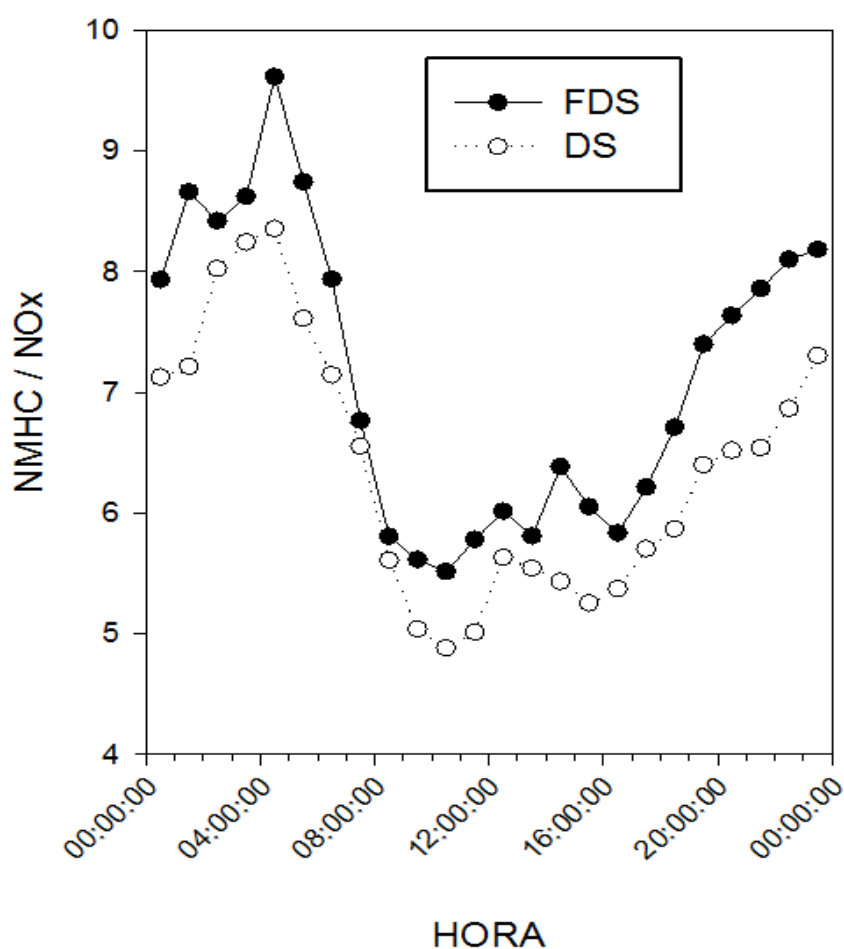
Figura 18-Gráfico das médias horárias das concentrações do fim de semana e dias da semana, em ppm, do poluente de CO.



Na Figura 19, estão representadas as razões NMHC/NO_x (COV/NO_x). Para os dias da semana a maior razão encontrada foi de 8,24 no horário de 5:30 h. Enquanto que para o fim de semana a maior razão foi de 9,61 às 4:30 h. Em todos os horários a razão NMHC/NO_x são maiores no fim de semana quando comparado com a razão NMHC/NO_x dos dias da semana. Quanto maior a razão NMHC/NO_x,

maior o favorecimento das reações de formação do ozônio. Tal fato explica o porquê o ozônio apresenta maiores concentrações no fim de semana do que durante a semana, devido ao fato de que as menores emissões de NO_x durante os finais de semana, tornarem os NMHC (COVs) mais disponíveis como precursores de formação do O₃.

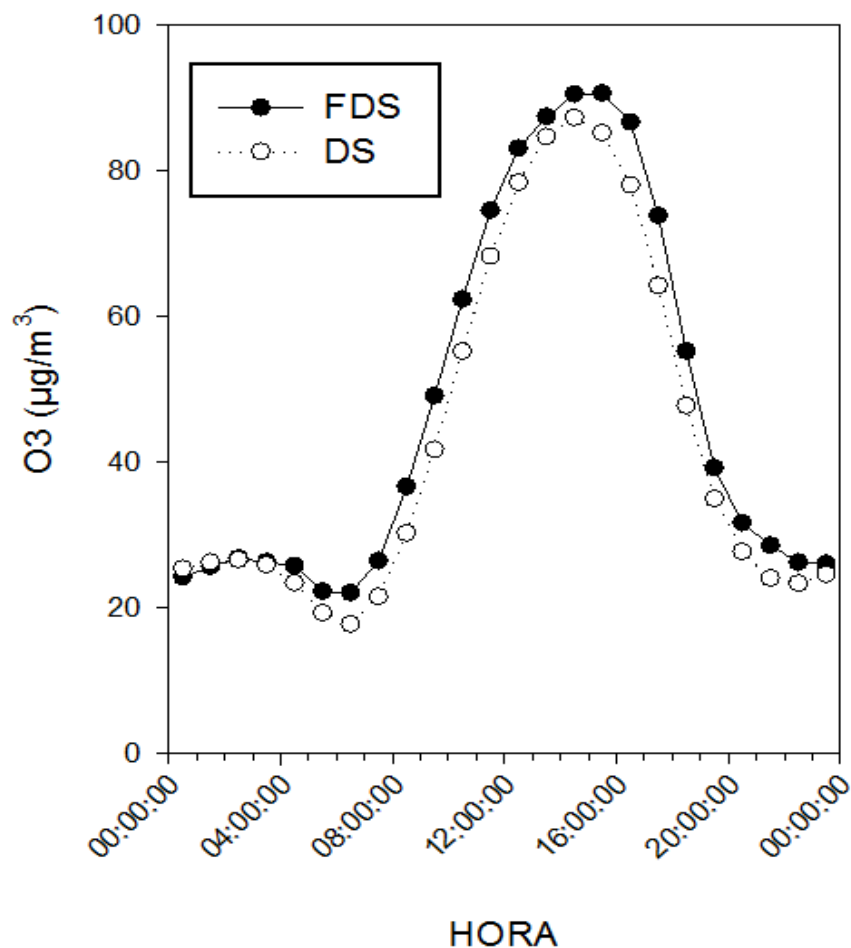
Figura 19- Gráfico das razões NMHC/NO_x do fim de semana e dias da semana,



O gráfico do ozônio da Figura 20 ilustra as concentrações de ozônio no fim de semana e nos dias da semana. Nota-se que no fim de semana em grande parte dos horários as concentrações são um pouco maiores. Na madrugada, no período que compreende entre 0:30 h e 4:30 h as concentrações do ozônio no fim de semana são menores do que nos dias da semana. Percebe-se que para os poluentes NO e NO₂ demonstrados anteriormente as concentrações são maiores no mesmo período

da madrugada nos fim de semana, o que pode indicar que estão inversamente relacionados. As maiores diferenças entre as concentrações do fim de semana e dos dias da semana foi no horário de 8:30 h e a concentração do ozônio neste horário foi 18% maior no fim de semana comparada com a concentração do mesmo horário no dias da semana. As diferenças percentuais das concentrações no período de 5:30 h às 7:30 h e 9:30 h às 23:30 h foi de aproximadamente 15%.

Figura 20- Gráfico das médias horárias das concentrações do fim de semana e dias da semana, em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, do poluente de O_3 .



As próximas figuras dizem a respeito do comportamento dos poluentes e da razão por dias da semana.

No sábado e domingo, para as concentrações de NO e NO₂, as são menores do que durante a semana. E no domingo as concentrações são muito menores do que nos outros dias da semana, tanto para o NO como para o NO₂. Vale ressaltar, que menores concentrações de NO e NO₂ (NO + NO₂ =NO_x) levam a um aumento da razão COV/NO_x que favorece a produção de ozônio.

Figura 21- Gráficos das médias das concentrações, em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, de cada dia da semana do poluente NO.

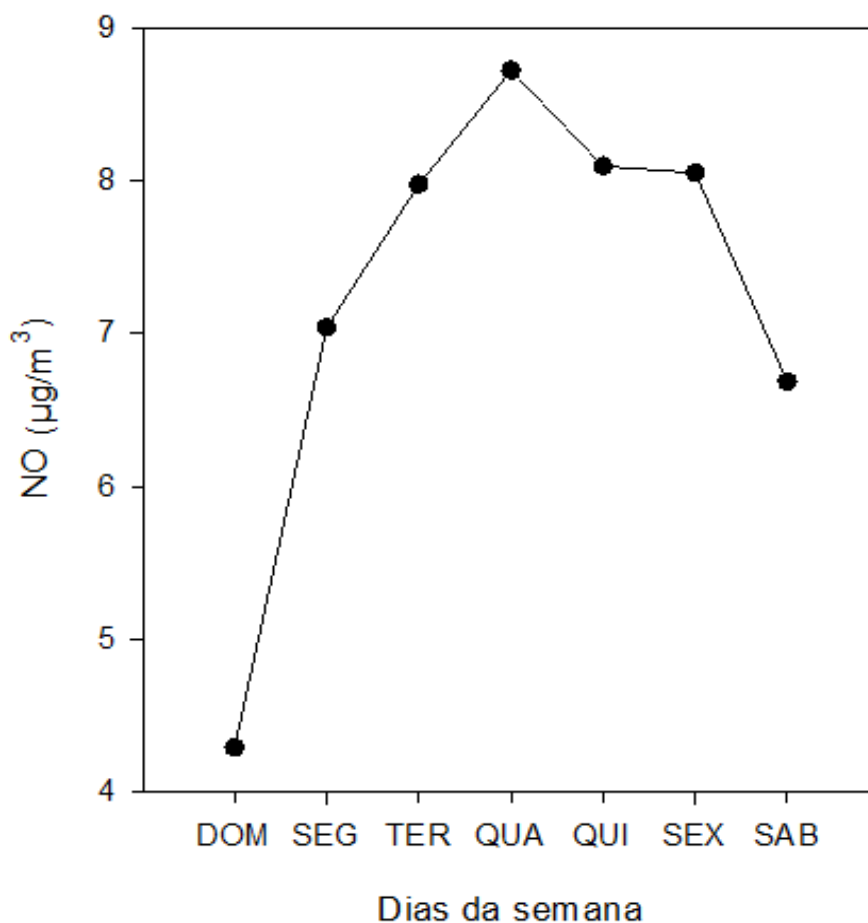
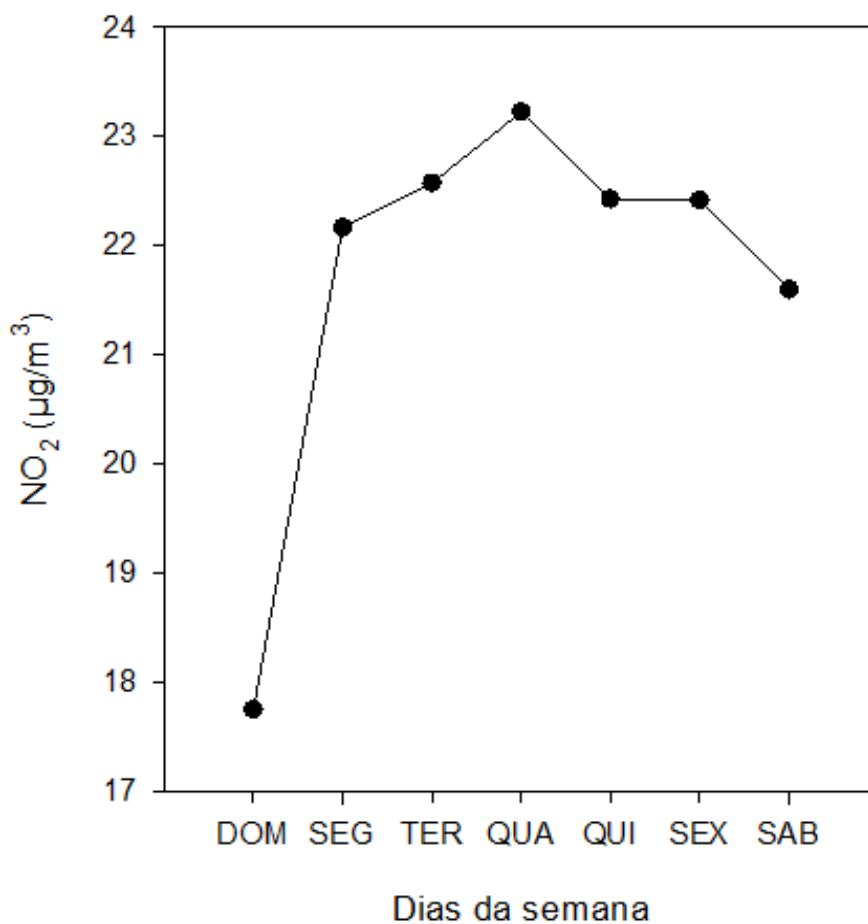
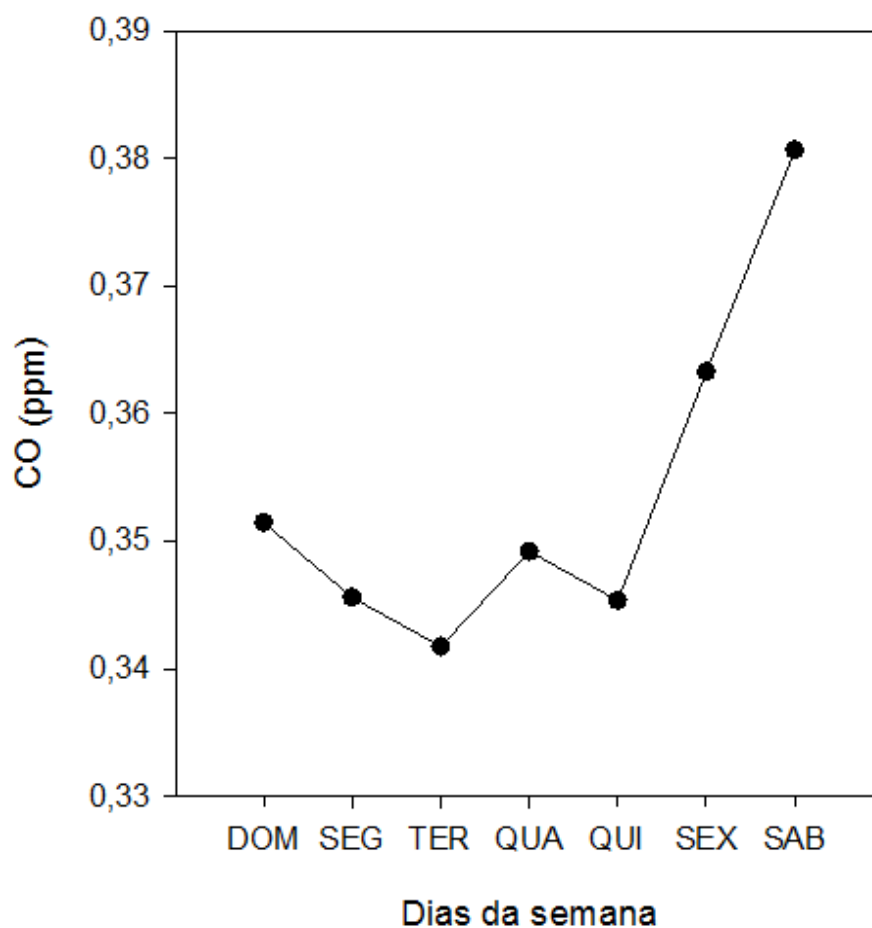


Figura 22- Gráficos das médias das concentrações, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, de cada dia da semana do poluentes NO_2 .



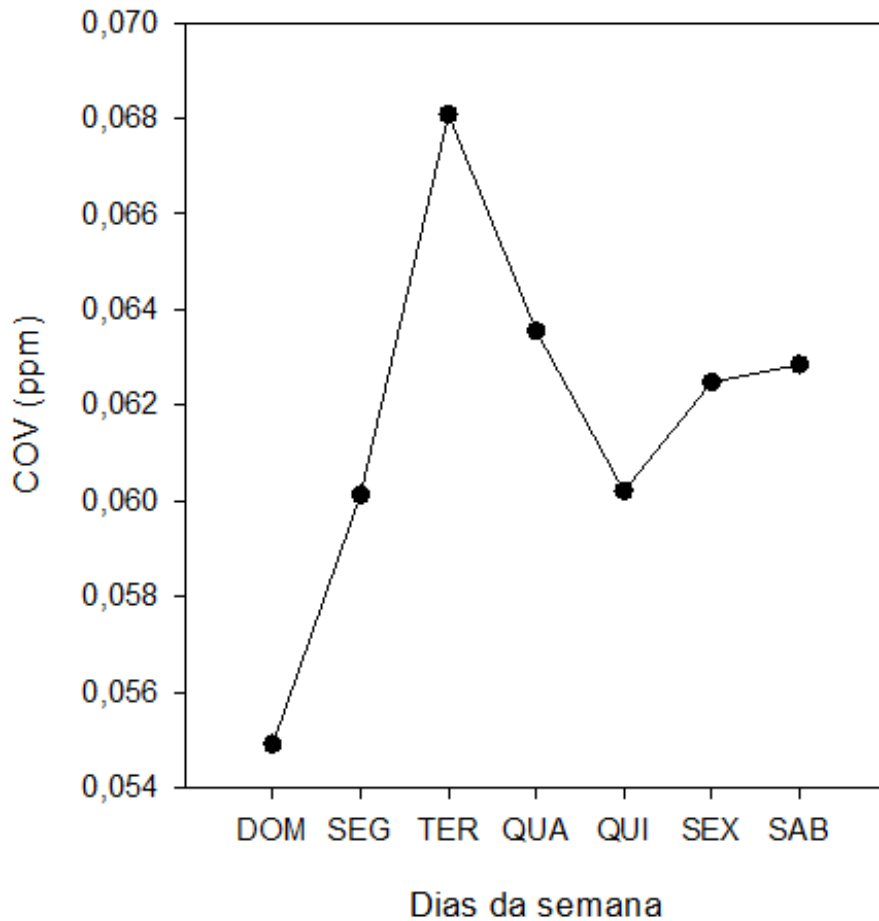
Diferente do esperado, as concentrações do CO , representado pela Figura 23 são maiores na sexta, no sábado e no domingo. Isto pode ter acontecido pela interrupção da sequência de dados que podem ter influenciado as médias de cada dia da semana. As menores concentrações foram encontradas na terça-feira.

Figura 23- Gráficos das médias das concentrações, em ppm, de cada dia da semana do poluente CO



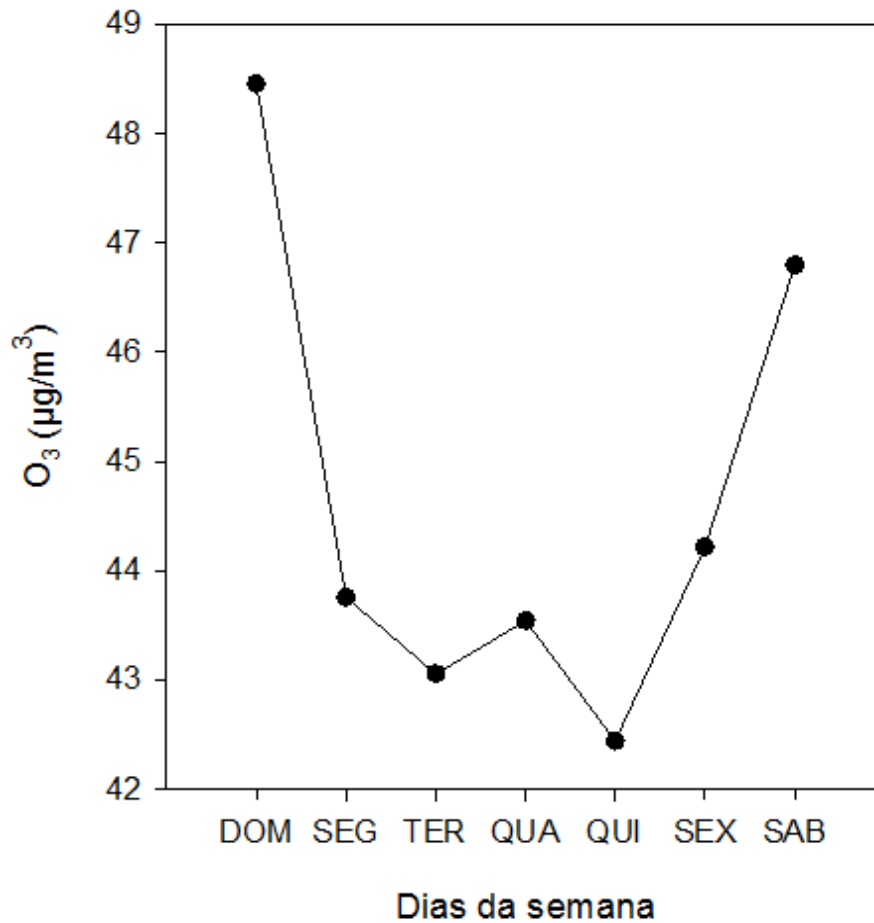
Os COV's, ilustrado na Figura 24, apresentam as maiores concentrações as terças- feiras e quartas-feiras. Segunda-feira e quinta-feira apresentam menores concentrações que sábado. Em contra partida, o domingo apresenta os menores valores de concentração deste poluente atmosférico.

Figura 24- Gráficos das médias das concentrações, ppm, de cada dia da semana dos COV's



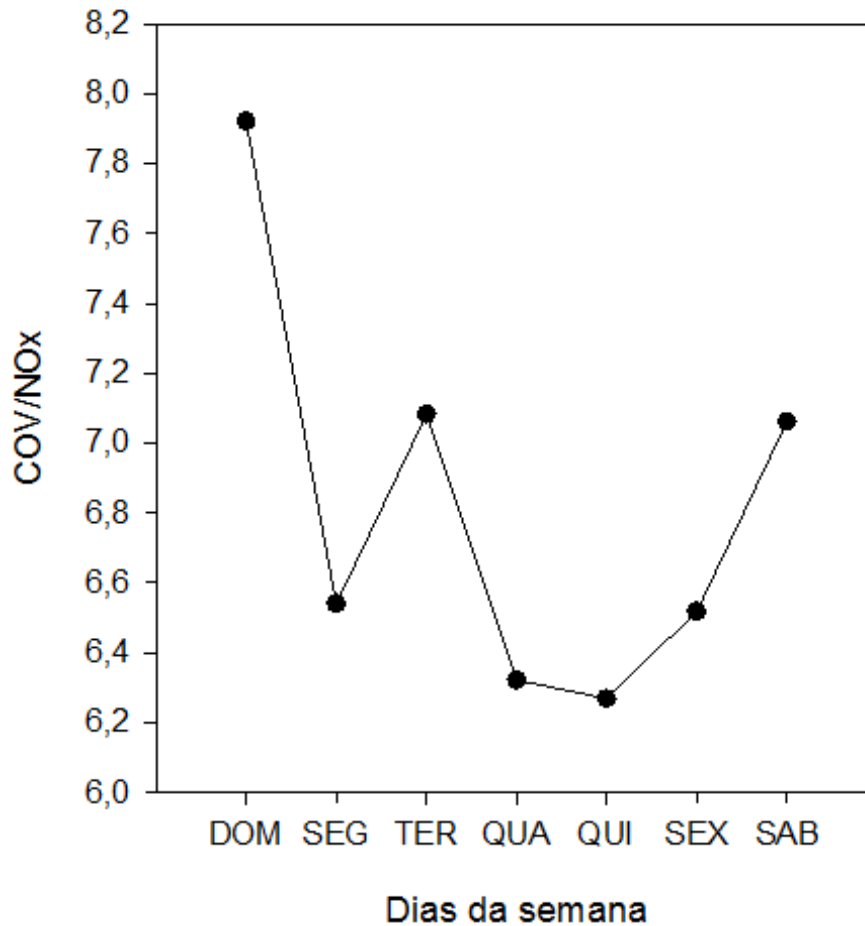
Para o ozônio as maiores concentrações foram encontradas no sábado e no domingo. Os estudos de efeito final de semana em geral, considera um período maior de dados e este trabalho avaliou apenas dois anos de monitoramento de poluentes. Mas que os resultados já demonstram a existência do efeito final de semana nas concentrações de ozônio na cidade do Rio de Janeiro e este assunto merece ser discutido com mais atenção, observando um período maior de tempo.

Figura 25- Gráficos de barras das médias das concentrações, em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, de cada dia da semana do poluente O_3 .



O próximo gráfico, ilustrado na figura 26, está a razão COV/NOx para cada dia da semana. Ao analisar o gráfico percebe-se que esta de acordo com a teoria em que quanto maior a razão COV/NOx maior será a concentração de ozônio. Os maiores valores da razão COV/NOx são no domingo e sábado, assim como as maiores concentrações de ozônio.

Figura 26- Gráfico da razão COV/NOx para cada dia da semana.



Duas ferramentas estatísticas foram usadas para uma melhor caracterização dos dados analisados para o estudo do efeito final de semana. As ferramentas utilizadas foram: a matriz de correlação e o dendograma (ou análise de *cluster*). A matriz de correlação indica a força e a direção do relacionamento linear entre duas variáveis diferentes, ou seja, a medida do grau de relação linear entre duas variáveis quantitativas. Os coeficientes variam entre -1 e 1, sendo que correlação com valores iguais a zero significa que não há relação linear entre as variáveis envolvidas. Valores iguais a 1 ou -1 indicam correlações lineares perfeitas. O dendograma também chamado de gráfico em árvore representa os grupos unidos por ordem decrescente de semelhança, o dendograma representado no trabalho foi o vertical que deve ser lido de baixo para cima e a posição da reta na escala, ou o

eixo y, representa os grupos unidos por ordem decrescente de semelhança. Estas ferramentas representam uma síntese gráfica do trabalho desenvolvido.

A matriz de correlação destes dados relaciona os resultados obtidos das médias concentrações dos dias da semana (Segunda, Terça, Quarta, Quinta, Sexta, Sábado e Domingo) ao longo de 2 anos e está representada na Tabela 6. Os dados que estão em vermelho possuem significância estatística e na comparação entre duas variáveis, caso o número seja negativo, eles são inversamente proporcionais entre si. Do contrário, ou seja, positivo, as variáveis são diretamente proporcionais entre si. “N” é igual ao número de casos que é igual a 7 e representam os 7 dias da semana e “p” refere-se ao intervalo de confiança, que neste caso é maior de 95%.

Na tabela 6, é possível observar que o ozônio apresenta uma correlação inversamente proporcional ao NO e NO₂ e uma correlação diretamente proporcional a razão COV/NO_x. Os comportamentos destas variáveis estão de acordo com os processos que dão origem ao chamado *efeito final de semana*. Uma vez que as emissões veiculares reduzem e conseqüentemente há uma redução na emissão de NO_x provocando então uma maior produção de ozônio, em função do aumento da razão COV/NO_x, resultados estes, que estão de acordo com a teoria estudada. Porém a correlação entre o ozônio e o monóxido de carbono não apresentou relevância estatística. Tal fato, explica-se pela interrupção dos dados do CO, causados por problemas técnicos na rede de monitoramento.

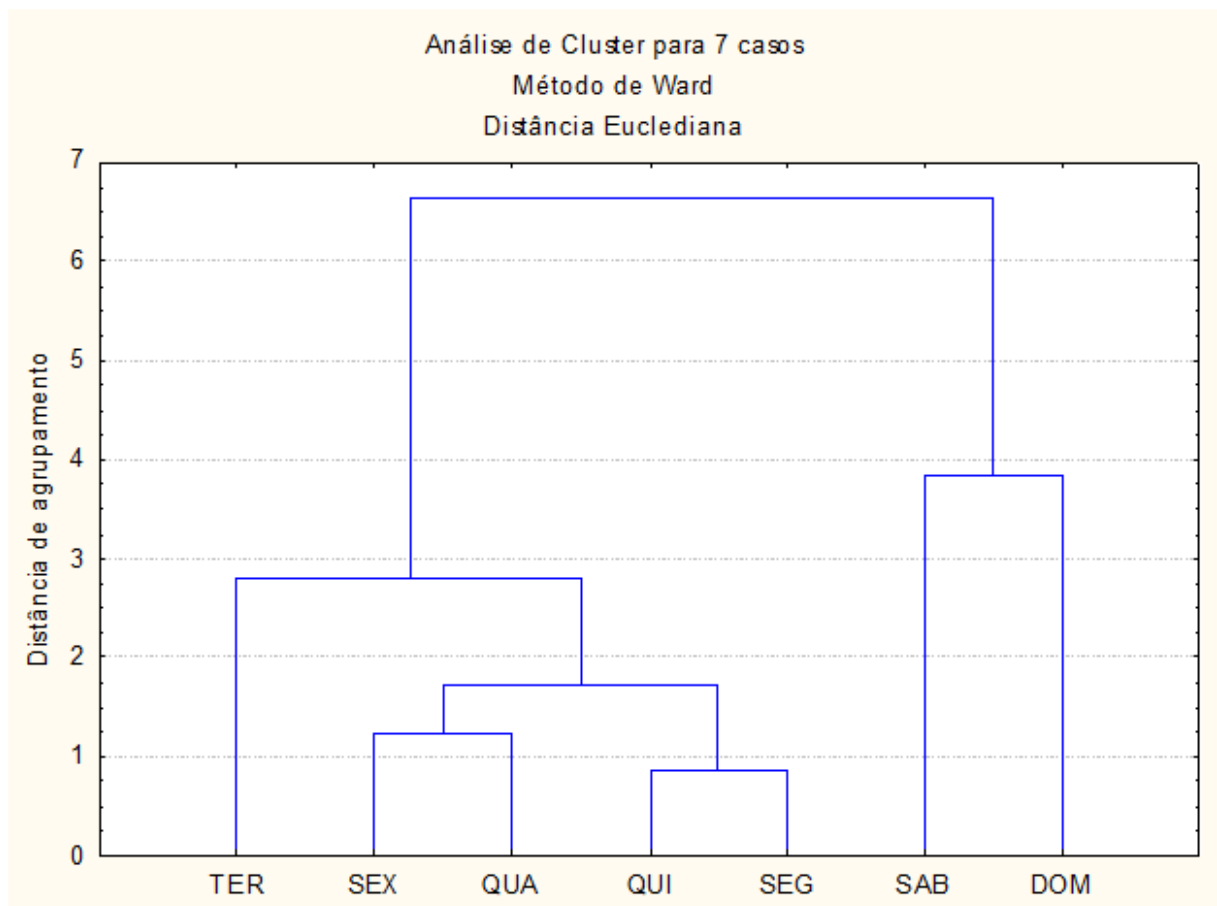
Tabela 6- matriz de correlação referente aos dados por dias da semana do período completo.

N=7; p < 0,05	NO ₂	COV	CO	NO	O ₃	COV/NO _x
NO ₂	1,00					
COV	0,77	1,00				
CO	-0,09	-0,02	1,00			
NO	0,97	0,74	-0,18	1,00		
O ₃	-0,86	-0,59	0,53	-0,89	1,00	
COV/NO _x	-0,88	-0,38	0,15	-0,88	0,84	1,00

A próxima ferramenta estatística tem a função de agrupar os dados em grupos. De forma a constituir grupos em que: os seus elementos sejam o mais parecidos entre si e os grupos sejam o mais diferente entre si. Em outras palavras a análise de dendogramas designa uma série de procedimentos estatísticos sofisticados que podem ser usados para classificar objetos e pessoas por observação das semelhanças e dissemelhanças entre elas. Essa informação conhecida é organizada em grupos relativamente homogêneos.

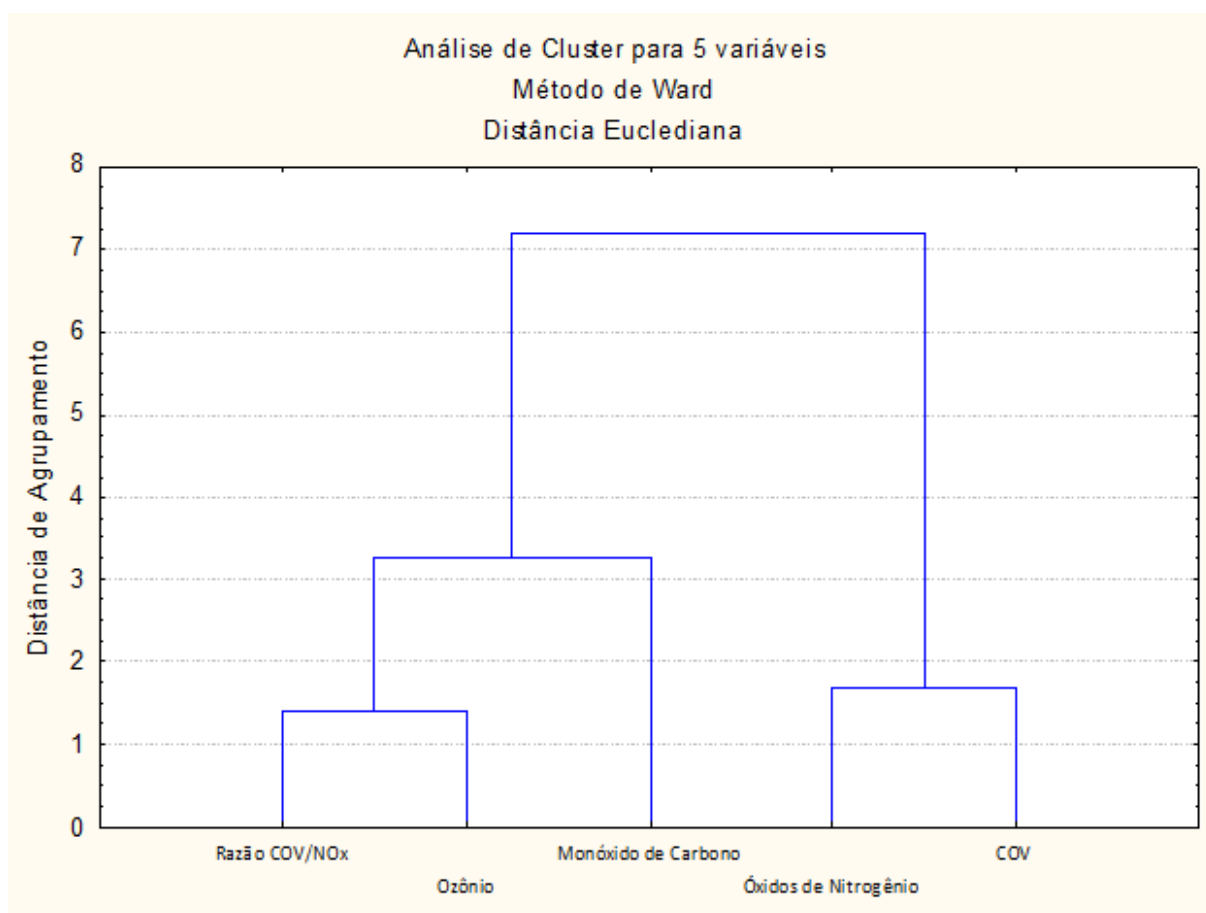
A figura 27 é o dendograma dos dados referentes a cada dia da semana. Próximo a altura 6, no eixo y, existem dois grandes grupos: Um formado pelos dias do final de semana e outro pelos dias da semana. Destaca-se nesta figura a similaridade dos dados entre sábado e domingo.

Figura 27- Dendograma dos dias da semana.



O próximo dendograma, representado na figura 28, é referente as concentrações dos poluentes do período completo. Na altura 6 do eixo y, há dois grandes grupos: um formado pelo COV e os óxidos de nitrogênio e outra formada pelo: ozônio, monóxido de carbono e pela razão COV/NOx. Existe uma grande similaridade entre óxidos de nitrogênio e os COV's. Destaca-se também nessa figura 28, o grupo formado pelo ozônio e pela razão COV/NOx, demonstrando a afinidade entre este dois dados.

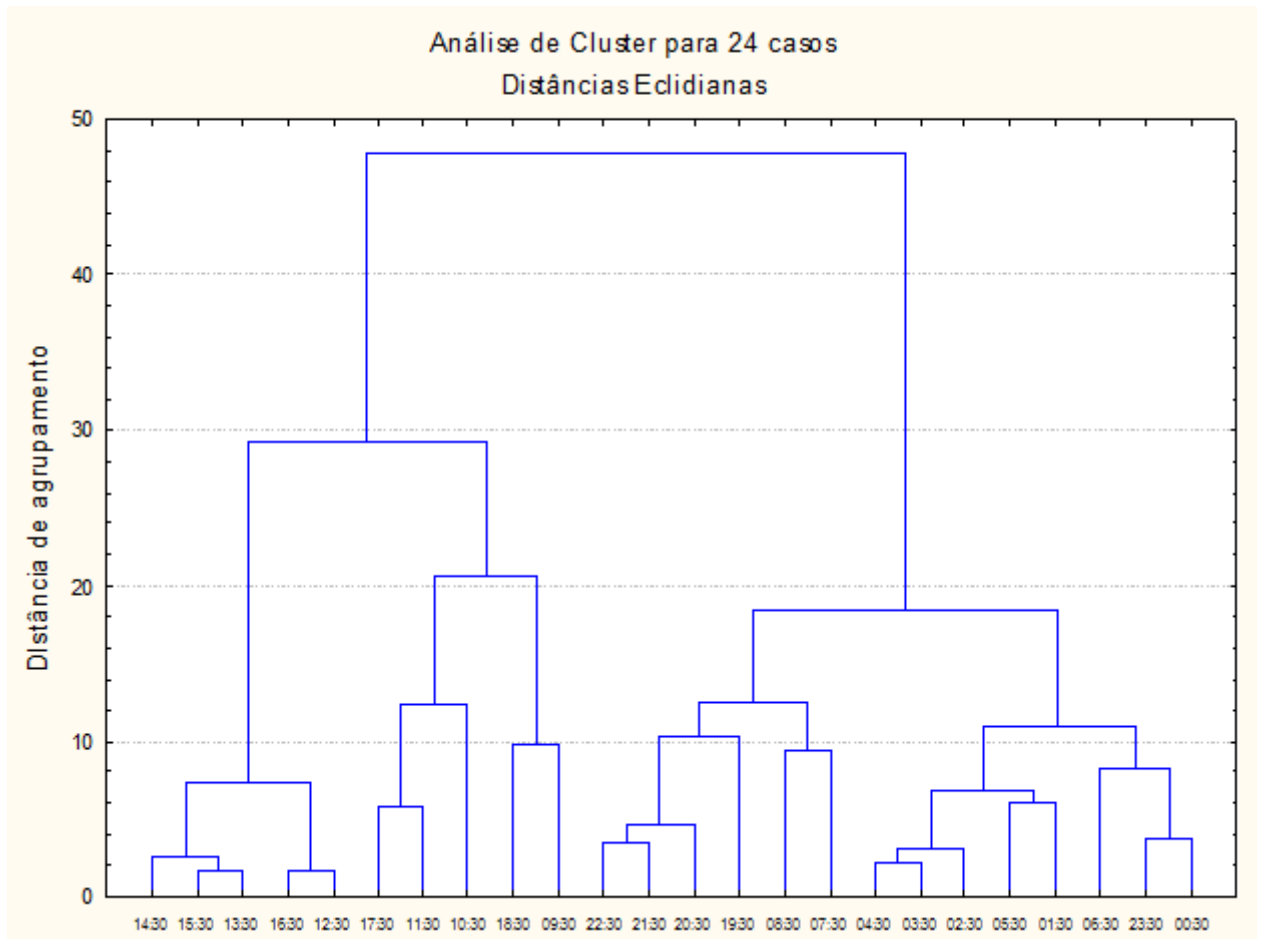
Figura 28- Dendograma dos poluentes analisados.



A figura 29 apresenta o dendograma referente aos horários do período estudado. O resultado foi dois grandes grupos, na altura 35 do eixo Y. O grupo da esquerda é formado por horários que coincide com os horários em que as concentrações de ozônio são maiores. Ou seja, há semelhanças nos horários de

9:30- 18:30h, justamente o intervalo de movimentação da frota veicular da cidade. O grande grupo da direita apresenta os horários em que as concentrações do ozônio são menores. Dentre eles os horários da noite e madrugada. Os intervalos são de 19:30-23:30h e 00:30-8:30h.

Figura 29- Dendograma dos horários do período completo



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Neste estudo, foram avaliados os dados referentes aos poluentes atmosféricos legislados pelas estações automáticas de monitoramento e foram realizadas coletas *in loco* de aldeídos e BTEX que são precursores na formação do ozônio. Os resultados da caracterização da qualidade do ar da região estudada demonstraram que assim como em toda RMRJ um grande problema é referente às altas concentrações de ozônio troposférico. Apesar da concentração de todos os poluentes estudados neste trabalho estarem de acordo com a legislação federal vigente, eles contribuem para que haja violação da concentração máxima permitida para a concentração de O_3 . Como o O_3 é um poluente formado, vale ressaltar que as políticas públicas de controle da qualidade do ar ainda não são totalmente eficazes para redução das concentrações atmosféricas deste poluente, visto o grande número de ultrapassagens à concentração máxima permitida que houve durante o período de estudo. Ao analisar o número de violações do padrão mensal das concentrações de ozônio foi possível observar que, em geral, os números de violações são maiores no período entre os meses de setembro e fevereiro, enquanto as menores quantidades de violações são registradas entre março e agosto.

Em relação às coletas de aldeídos e BTEX, algumas dificuldades com as bombas utilizadas e o pequeno número de cartuchos disponíveis para as coletas, impediram a realização de um maior número de coletas e conseqüentemente, de um número maior número de amostras. Das amostras coletadas, algumas não apresentaram concentrações detectáveis de aldeídos ou de BTEX, diminuindo ainda mais o número de amostras analisadas. Entre os aldeídos avaliados o acetaldeído foi o mais abundante, com as maiores concentrações, possivelmente devido à grande frota de veículos movidos a etanol no local estudado, seguido pelo formaldeído. Tal fato explica a ausência de outros aldeídos nas amostras. A relação A/F é característica da frota que circula na região. Vale ressaltar, que os COV's não possuem legislação que regulamente as suas concentrações no ar, mas a sua especificação é fundamental para o entendimento dos processos de formação de ozônio.

Dos COV's monitorados os que mais influenciam na formação do ozônio são os aldeídos. Primeiramente o acetaldeído, seguido pelo formaldeído, ou outros

COVs que influenciam em ordem decrescente são o tolueno, m+p-xileno, o-xileno, etilbenzeno e benzeno.

Finalmente este trabalho mostrou que a região estudada, assim como outros grandes centros urbanos, sofre com o efeito “*final de semana*”, ainda não totalmente elucidado. Este efeito está relacionado com a redução da frota no fim de semana e com a emissão de NO_x, que possui relação de proporção inversa com a formação do O₃. Alguns dados da estação automática tiveram interrupções, o que pode ter influenciado em alguns dados, porém, tal fato não impediu a constatação do efeito *fim de semana*. As ferramentas estatísticas serviram para reforçar matematicamente o que foi observado graficamente.

Como sugestão para futuros trabalhos, deve-se expandir as coletas de amostras de aldeídos e BTEX na região para um melhor mapeamento dos poluentes precursores do ozônio. Para o estudo do efeito *final de semana*, sugere-se que a coleta e tratamento de dados, assim como a análise estatística e modelagens matemáticas sejam utilizadas em um maior período de tempo e além de ser estudado em outras estações da rede de monitoramento da cidade para reforçar as evidências do efeito final de semana nas regiões urbanas na cidade do Rio de Janeiro.

REFERÊNCIAS

- ATKINSON. R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric environment* 34. 2063-2101. 2000.
- ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO, J.V.; HIRAIA E. Y. .Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo diesel. *Revista Saúde Pública*, 39, 479-85. 2005.
- ALLINGER, N. L. *Química Orgânica*, Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois, 1978.
- ANDRADE, M.V.A.S., PINHEIRO, H.L.C, PEREIRA, P.A.P., ANDRADE, J.B. Atmospheric carbonyl compounds: sources, reactivity, concentration levels and toxicologic effects. *Química Nova*, 25 1117-1131. 2002.
- ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: Fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. *Química Nova*, Vol. 25, N. 6B, 1117-1131, 2002.
- ANP, Gás Natural Veicular Mercado em Expansão, Agência Nacional do Petróleo, Nota Técnica ANP nº 23, Rio de Janeiro, Agosto, 2003.
- ARBILLA, G., MARTINS, E.M., MOREIRA, A., MOREIRA, L.F., Ozone air quality modeling. a case study: a heavily vehicle impacted urban avenue in Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 13, 308-317. 2002.
- BLANCHARD, C.L., FAIRLEY, D., Spatial mapping of VOC and NOx-limitation of ozone formation in central California. *Atmospheric Environment*. 35. 2861–3873. 2001.
- BLANCHARD, C.L., TANENBAUM, S.J., Differences between weekday and weekend air pollutant levels in Southern California. *Journal of the Air and Waste Management Association* 53. 816–828. 2003.
- BLANCHARD, C.L., TANENBAUM, S.J., Weekday/Weekend Differences in Ambient Air Pollutant Concentrations in Atlanta and the Southeastern United States. *Journal of the Air and Waste Management Association* 56. 271–284. 2012.
- BRASIL. Decreto-lei nº 1.413, de 14 de agosto de 1975. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais. *Diário oficial da república federativa do Brasil, poder executivo*, Brasília, DF, 14 ago. 1975. seção 1, p. 1.
- BRASIL. Lei Nº 6.803, de 2 de julho de 1980. Dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial nas áreas críticas de poluição, e dá outras providências. *Diário oficial da república federativa do Brasil, poder executivo*, Brasília, DF, 3 jul. 1980. seção 1, p. 4.
- BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras

providências. Diário oficial da república federativa do Brasil, poder executivo, Brasília, DF, 02 Set. 1981. Seção 1, p. 5.

BRASIL. Lei nº 7.735, de 22 de fevereiro de 1989. Dispõe sobre a extinção de órgão e de entidade autárquica, cria o Instituto Brasileiro do Meio ambiente e dos Recursos naturais renováveis e dá outras providências. Diário oficial da república federativa do Brasil, poder executivo, Brasília, DF, 22 fev. 1989. Seção 1, p. 1.

BOUBEL, R.W., Fundamental of Air Pollution, third edition, San Diego, Academic Press. 1994.

BRICKUS, L.S.R., CARDOSO, J.N., de AQUINO NETO, F.R., Distributions of indoor and outdoor air pollutants in Rio de Janeiro Brazil Implications to indoor air quality in bayside offices. Environmental. Scienc. Technology. 32. 3485–3490. 1998.

BUCZYNSKA, A.J., KRATA, A., STRANGER, M., FLAVIA LOCATELI GODOI, A., KONTOZOVA-DEUTSCH, V., BENCS, L., NAVEAU, I., ROEKENS, E., VAN GRIEKEN, R. Atmospheric BTEX concentrations in an area with intensive street traffic. Atmospheric. Environment. 43, 311-318. 2009.

CARTER, W. P. L. ,Additions and corrections to the SAPRC-99 Maximum Incremental Reactivity (MIR) scale. Report to the California Air Resources Board, Sacramento, CA. CE-CERT, University of California, Riverside, CA. 2000.

_____. Documentation Of The Saprc-99 Chemical Mechanism For Voc Reactivity Assessment. Final Report to California Air Resources Board Contract nº 92-329, and (in part) 95.2000.

CAVALCANTI. M.C.B. Ascensão do gás natural no Mercado de combustíveis automotiváveis no Brasil. 3º congress brasileiro em petróleo e gás. Outubro de 2005.

CHOW, J.C., Introduction to special topic: weekend and weekday differences in ozone levels. Journal of the Air and Waste Management Association. 53. 771. 2003.

CLEVELAND, W.S., GRAEDEL, T.E., KLEINER, B., WARNER, J.L.,. Sunday and workday variations in photochemical air pollutants in New Jersey and New York. Science 186, 1037–1038. 1974

CORRÊA, S. M. Qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre simulação e monitoramento. Tese de Doutorado em Química, Instituto de Química, UFRJ. 2003.

CORRÊA, S.M., MARTINS, E.M. AND ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil, Atmospheric Environment., 37, 23–29. 2003.

CORRÊA, S.M., ARBILLA, G., Carbonyls emissions in diesel and biodiesel exhaust. Atmospheric Environment 42, 769-775. 2008.

COLBECK, I.; MACKENZIE, A.R..Air pollution by photochemical oxidants. Air

Quality Monographs, vol. I, Amsterdam: Elsevier Science B. V., 376 p. 1994.

CRUZ-NÚÑEZ, X.; HERNÁNDEZ-SOLÍS, J. M.; RUIZ-SUÁREZ, L. G. Evaluation of vapor recovery systems efficiency and personal exposure in service stations in Mexico City. *Science of Total Environment*, 309, 1-3, 59-68. 2003.

CUSTÓDIO D; GUIMARÃES C.S, VARANDAS L, ARBILLA G. Pattern of volatile aldehydes and aromatic hydrocarbons in the largest urban rainforest in the Americas. *Chemosphere*. 79.1064-9. 2010 .

DARNALL, K.R.; LLOYD, A.C.; WINER, A.M.; PITTS, J.N. Reactivity Scale for Atmospheric Hydrocarbons Based on Reaction with Hydroxyl Radical. *Environmental. Scienc. Technology* 10, 692-696. 1976.

ELKUS, B., WILSON, K.R., Photochemical air pollution: weekend–weekday differences. *Atmospheric Environment* 11, 509–515. 1977.

FERREIRA, S M; OLIVEIRA, E. D, Uriel.Comportamento da gasolina com etanol (E-20) e da gasolina pura apos uma Simulação de vazamento hum los Colunas de Laboratório.*Geol. USP, Sér. cient.[online].*,4, (2). 91-102. 2004.

FINLAYSON-PITTS, B.J., and PITTS, J.N..Tropospheric air pollution ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. *Science*, v. 276, p. 1045-1051. 1997.

FUJITA, E.M.; STOCKWELL, W.; KEISLAR, R.E.; CAMPBELL, D.E.; ROBERTS, P.T.; FUNK, T.H.; MCDONALD, C.P.; MAIN, H.H.; CHINKIN, L.R..Weekend/weekday ozone observations in the South Coast Air Basin: retrospective analysis of ambient and emissions data and refinement of hypotheses. Colorado, EUA: NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. 2000.

GROSJEAN, D., Ambient levels of formaldehyde and formic acid in Southern California: Results of a one year baseline study. *Environmental Scienc. Technol.* 25. 710–715. 1991.

GROSJEAN, D.; MIGUEL, A. H.; TAVARES, T. M. Urbana air pollution in Brazil: acetaldehyde and other carbonyls. *Atmospheric Environment*.101-106. 1990.

GROSJEAN, D., GROSJEAN. E; MOREIRA. L.. Speciated Ambient Carbonyls in Rio de Janeiro. *Environmental Scienc. Technol.* 36. 1389–1385. 2002.

HEUSS, J.M., KAHLBAUM, D.F., WOLFF, G.T., Weekday/ weekend ozone differences: what can we learn from them? *Journal of the Air and Waste Management Association* 53. 772–788. 2003.

HO, K.F., LEE, S.C., GUO, H., TSAI, W.Y., Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong. *Science of the Total Environment* 322, 155–166. 2004.

Instituto Estadual do Ambiente(INEA). Pagina eletrônica do órgão de meio ambiente do governo do estado do Rio de Janeiro. Disponível em: <www.inea.gov.br>. Acesso em: (10/11/2013).

IOVINO, P., POLVERINO, R., SALVESTRINI, S., CAPASSO, S. Temporal and spatial distribution of BTEX pollutants in the atmosphere of metropolitan areas and neighbouring towns. *Environ. Monit. Assess.* 150, 437-444. 2008.

International Programme on Chemical Safety- IPCS/INCHEM. 1996. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc186.htm>> . Acesso: 15/12/2013

International Agency of Research of the Cancer (IARC) International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans, Some Industrial Chemicals, (IARC Monographs, Volumes 77), Lyon, France, 2000.

JO W-K, SONG K-B. Exposure to volatile organic compounds for individuals with occupations associated with potential exposure to motor vehicle exhaust and/or gasoline vapor emissions. *Scienc Total Environment.* 269, 1–3, 25-37. 2001.

JO, M. S..An analysis of synergistic and antagonistic behavior during BTEX removal in batch system using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials.* 152. 1276-1284. 2008

KANSAL, A. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review. *Journal of Hazardous Materials* 166. 17–26. 2009.

LAWSON, D.R., Forum—the weekend ozone effect—the weekly ambient emissions control experiment. *Environmental Management.* 17–25 July. 2003.

LEE, CC.; CHEN, MR.; SHIH, TS.; TSAI, PJ.; LAI, CH.; LIOU, SH. Exposure Assessment on volatile organic compound (VOCs) for tollway station workers via direct and indirect approaches. *Journal Occupational health.* 44, 294-300. 2002.

LEBRON, F., A comparison of weekend-weekday ozone and hydrocarbon concentrations in the Baltimore–Washington metropolitan area. *Atmospheric Environment.* 9, 861–863. 1975.

LEVITT, S.B., CHOCK, D.P., Weekday–weekend pollutant studies of the Los Angeles basin. *Journal of Air Pollution Control Association* 26. 1091–1092. 1976.

LIU, J., MU, Y., ZHANG, Y., ZANG, J., WANG, X., LIU, Y.,SUN, Z. Atmospheric levels of BTEX compounds during the 2008 Olympic Games in the urban area of Beijing. *Sci. Total Environ.* 408, 109–116. 2009.

KHODER, M.I. Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmospheric. Environment.* 41, 554-566. 2007.

MAPOU, A.E.M; SHENDELL, D.G; THERKORN, J.H; XIONG. Y; MENG. Q; ZHANG. J. Aldehydes in passenger vehicles: An analysis of data from the RIOPA Study 1999-2001. *Atmospheric Environment* 79. 751-759. 2013

MARTINS, E. M ; MACHADO, M.C; ALMEIDA, J.C; Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. *Chemosphere*. 67. 2096-2106. 2007.

MARTINS, E.M. 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. 2005.

MONOD, A., SIVE, B.C., AVINO, P., CHEN, T., BLAKE, D.R., ROWLAND, F.S.. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmospheric. Environmental*. 35. 135-149. 2001

MÜLLER, K. Determination of aldehydes and ketones in the atmospheric – a comparative long time study at an urban and a rural site in Eastern Germany. *Chemosphere*, 35: 2093-2106. 1997.

NAKASHIMA. Y ; K , K ; K. Y. Total OH reactivity and VOC analyses for gasoline vehicular exhaust with a chassis dynamometer. *Atmospheric Environment* 44. 468 e 475. 2010.

NGUYEN, H.T, TAKENAKA. N., BANDOW. H, MAEDA. Y, DE OLIVA. ST, BOTELHO. M.F, TAVARES. T.M. Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*. 25. 3075-3083. 2001.

PANKOW, J.F., LUO, W., BENDER, D.A., ISABELLE, L.M., HOLLINGSWORTH, J.S., CHEN, C., ASHER, W.E., ZOGORSKI, J.S. Concentration and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOC) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States. *Atmospheric. Environment*. 37, 5023-5046. 2003.

PARRISH A. D. D., SINGH H. B; MOLINAC L ; MADRONICH. S.. Air quality progress in North American megacities: A review *Atmospheric Environment* 45. 7015- 7025. 2011.

PELED, R ; Air pollution exposure: Who is at high risk? Review. *Atmospheric Environment* 45. 1781-1785. 2011.

PINTO, J. P.; SOLCI, M. C. Comparison of rural and urban atmospheric aldehydes in Londrina, Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*, São Paulo, v. 18. 928-936. 2007.

POSSANZINI, M., DI PALO, V., CECINATO, A. Sources and hotodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air. *Atmospheric Environment* 36. 3195-3201. 2002.

POWERS, S.E., HUNT, C.S., HEERMANN, S.E., CORSEUIL, H.X., RICE, D., ALVAREZ, P.J.J., The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. *Rev. Environmental. Science. Technology.* 31, 79–123. 2001.

RODRIGUES, F., MILAS, I., MARTINS, E. M., ARBILLA, G., BAUERFELDT, G. F., & PAULA, M. Experimental and theoretical study of the air quality in a suburban industrial-residential area in Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(2), 342-351. 2007.

ROUKOS J., RIFFAULT V., LOCOGE N., PLAISANCE H. Radial diffusive samplers for determination of 8-h concentration of BTEX, acetone, ethanol and ozone in ambient air during a sea breeze event. *Atmospheric Environment* 45, 755- 763. 2011

SEINFELD, J.H. and PANDIS, S.N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change.* New York: John Wiley. 1224p. 2006.

SEGUEL, R.J., Morales, R.G., Leiva, M.A.. Ozone weekend effect in Santiago, Chile. *Environmental Pollution* 162, 72-79. 2012

TANNER, R.L., MIGUEL, A.H., DE ANDRADE, J.B., GAFFNEY, J.S., STREIT, G.E., 1988. Atmospheric chemistry of aldehydes: enhanced peroxyacetyl nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions. *Environmental Science Technology.* 22. 1026–1034. 1988.

USEPA. Method TO-1. Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using tenax® adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, 1984.

USEPA. Method TO-2. Method for the determination of volatile organic compounds in Ambient air by carbon molecular sieve adsorption and gas Chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, 1984.

USEPA. Compendium Method TO-11A. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). EPA-625/R-96/010b. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, 1997.

VALLERO, D. A. *Fundamentals of air pollution / Daniel A. Vallero — 4th ed.* 2008

XIOYAN, W; HUIXIANG, W; SHAOLI, W. Ambient formaldehyde and its contributing factor to ozone and OH radical in a rural area. *Atmospheric Environment* 44. 2074-2078. 2010.

WANG. X; LU. W; WANG. W; LEUNG. A. Y. T. A. Study of ozone variation trend within area of affecting human health in Hong Kong. *Chemosphere* 52. 1405-1410. 2003.

WANG, L., Milford, J.B., Carter, W.P.L. Reactivity estimates for aromatic compounds. Part 2. Uncertainty in incremental reactivities. *Atmospheric Environment* 34, 4349-4360. 2000.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, "Environmental Health Criteria 150 – Benzene". International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1993.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, "Environmental Health Criteria 52 –Toluene". International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1985.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, "Environmental Health Criteria 190 – Xylenes". International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1997.

YURDAKUL S, M. C, T. G L. Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability. *Atmospheric Research* 120–121. 298–311. 2013.

ZHANG, J., Wang, T., Chameides, W.L., Cardelino, C., Blake, D.R., Streets, D.G. Source characteristics of volatile organic compounds during high ozone episodes in Hong Kong, Southern China. *Atmospheric. Chemical. Physics*. 8(16), 4983–4996. 2008

APÊNDICE A- Tabela com as concentrações de aldeídos coletados no local de amostragem com os respectivos dias e horário de coletas e a razão acetaldeído/formaldeído.

Amostras	Data	Período	Identificação das amostras	formaldeído (ppb)	acetaldeído (ppb)	Razão acetaldeído/formaldeído
1	18/07/2013	8:00 às 10:00	D1	7,35	7,43	1,01
2	19/07/2013	8:00 às 10:00	D2	2,95	6,79	2,30
3	19/07/2013	10:00 às 12:00	D3	4,80	7,46	1,56
4	19/07/2013	12:00 às 14:00	D4	2,49	15,60	6,26
5	13/09/2013	8:00 às 10:00	S1	10,87	52,37	4,82
6	13/09/2013	10:00 às 12:00	S2	44,55	84,76	1,90
7	13/09/2013	12:00 às 14:00	S3	2,14	37,45	17,49
8	15/10/2013	8:00 às 10:00	OCT1	26,49	40,72	1,54
9	15/10/2013	10:00 às 12:00	OCT2	37,83	28,40	0,75
10	15/10/2013	12:00 às 14:00	OCT3	21,16	7,59	0,36

Tabela com as concentrações dos BTEX coletados no local de amostragem com os respectivos dias e horário de coletas e a razão Tolueno/Benzeno.

Amostras	Data	Período	Identificação das Amostras	Benzeno (µg/m ³)	Tolueno (µg/m ³)	Etil-benzeno (µg/m ³)	m+p-Xileno (µg/m ³)	o-Xileno (µg/m ³)	Razão Tolueno/Benzeno
1	10/07/2013	8:00 às 12:00	AO	2,74	13,62	1,41	1,37	0,65	4,97
2	18/07/2013	8:00 às 14:00	A1	1,38	5,78	0,71	1,03	0,40	4,18
3	19/07/2013	8:00 às 14:00	A2	0,46	1,03	0,00	0,00	0,00	2,24
4	11/08/2013	8:00 às 14:00	AG-DOM	1,30	1,52	0,00	0,00	0,00	1,17
5	12/08/2013	8:00 às 14:00	AG	1,02	3,81	0,26	0,20	0,00	3,72
6	13/09/2013	8:00 às 14:00	SET-1	2,90	16,19	2,93	3,22	1,43	5,58
7	16/09/2013	8:00 às 10:00	SET-2	1,06	4,54	0,00	0,00	0,00	4,27
8	26/09/2013	8:00 às 14:00	SET-3	0,55	1,71	0,00	0,00	0,00	3,09
9	15/10/2013	8:00 às 14:00	OUT	2,36	12,07	2,22	1,97	7,96	5,11

ANEXO A- DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DE RECRISTALIZAÇÃO DA 2,4-DINITROFENILHIDRAZINA (2,4-DPNH) E IMPREGNAÇÃO DOS CARTUCHOS DE OCTADECILSILANO REALIZADAS DE ACORDO COM MÉTODO EPA TO-11.

Recristalização da 2,4-Dinitrofenilhidrazina:

1. Preparou-se uma solução supersaturada de DNPH com a ebulição de 200 mL de acetonitrila durante cerca uma hora.
2. Depois de uma hora, remover e transferir o sobrenadante para um bequer coberto por um vidro de relógio sobre uma placa de aquecimento e permitiu-se o resfriamento gradual para 40-60°C.
3. Manteve-se a solução a esta temperatura (40-60°C) até que 95% da evaporação do solvente
4. Decantou-se solução para o descarte, e lavou-se os cristais duas vezes com três vezes o seu volume aparente com acetonitrila.
5. Transferiu-se cristais para outro copo limpo, adiciona-se 200 mL de acetonitrila, calor até à ebulição, e, novamente, deixou os cristais crescerem lentamente a 40-60°C, até 95% do solvente ter evaporado.
6. Repetiu-se o processo de lavagem, conforme descrito anteriormente.
7. Tomou-se uma aliquota da segunda lavagem, dilui-se 10 vezes com acetonitrila, acidifica-se com 1 mL de 3,8 M ácido perclórico por cada 100 mL de solução de DNPH, e analisam-se por HPLC. Para verificar a eficácia no processo de recristalização.

Para a limpeza dos cartuchos de Octadecilsilano (cartuchos de C18)

1. Injetou-se previamente 5 mL de metanol, depois 5 mL de acetonitrila.
2. Com o auxílio de uma seringa, injetou-se 7 mL de solução de 100 mg.L⁻¹ de 2,4-DNPH pelo cartucho contendo C18.
3. A fim de secar o excesso de liquido dentro do cartucho, passou-se um fluxo de N₂ no cartucho, numa vazão de aproximadamente 300-400 mL.min⁻¹, durante 5 minutos para a secagem.