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

Josie Batista Bastos Carvalho

Avaliação dos poluentes regulamentados pelo CONAMA 03/1990 e das concentrações dos compostos orgânicos voláteis no entorno dos locais dos jogos olímpicos de 2016

Rio de Janeiro
2016

Josie Batista Bastos Carvalho

Avaliação dos poluentes regulamentados pelo CONAMA 03/1990 e das concentrações dos compostos orgânicos voláteis no entorno dos locais dos jogos olímpicos de 2016

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Faculdade de Engenharia - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental - Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins

Coorientador: Prof. Dr. Júlio Domingos Nunes Fortes

Rio de Janeiro

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

C331 Carvalho, Josie Batista Bastos.
Avaliação dos poluentes regulamentados pelo CONAMA 03/1990 e das concentrações dos compostos orgânicos voláteis no entorno dos locais dos Jogos Olímpicos de 2016 / Josie Batista Bastos Carvalho. – 2016.
117f.

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

1. Engenharia Ambiental 2. Ar - Poluição - Dissertações. 3. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil) - Resoluções - Dissertações. 4. Jogos olímpicos - Dissertações. I. Martins, Eduardo Monteiro. II. Fortes, Júlio Domingos Nunes. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. IV. Título.

CDU 628.395

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

_____ _____

Assinatura Data

Josie Batista Bastos Carvalho

Avaliação dos poluentes regulamentados pelo CONAMA 03/1990 e das concentrações dos compostos orgânicos voláteis no entorno dos locais dos jogos olímpicos de 2016

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Faculdade de Engenharia - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental - Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Aprovada em 05 de Abril de 2016.

Banca Examinadora:

_____

Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins (Orientador)

Faculdade de Engenharia - UERJ

_____

Prof. Dr. Júlio Domingos Nunes Fortes (Coorientador)

Faculdade de Engenharia - UERJ

_____

Prof. Dra. Joana Mara Teixeira Santos

Instituto de Química - UERJ

_____

Dra. Josiane Loyola da Silva

Prefeitura do Rio de Janeiro - SMAC

Rio de Janeiro

2016

DEDICATÓRIA

Á Deus, pela saúde, força e coragem.

Á minha família, pelo apoio e compreensão.

Em especial à minha filha Giulia, fonte de toda a minha realização.

AGRADECIMENTOS

A toda minha família pela compreensão, incentivo e estímulo oferecido.

Agradeço o carinho, a paciência e o apoio de meu marido, Marcello Carvalho, desde o início sempre ao meu lado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UERJ, que me proporcionou a oportunidade de desenvolver um projeto na área que tanto admiro e na qual tenho grande orgulho de poder contribuir.

Ao meu orientador Eduardo Monteiro Martins e coorientador Júlio Domingos Nunes Forte por todo o apoio e dedicação em todas as etapas deste trabalho com grandiosa qualidade, capacidade profissional e humana, me auxiliando a superar cada obstáculo com determinação e seriedade.

A todo o corpo docente da PEAMB, que contribuiu muito para a minha formação intelectual e ampliação dos conhecimentos e aos amigos de turma pelos momentos agradáveis que partilhamos durante as aulas do mestrado.

Ao Instituto Estadual do Ambiente (INEA), a Escola de Artilharia de Costa e Antiaérea (EsACosAAe) e a Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) por permitir o uso de suas instalações para a realização das amostragens e por terem acreditado no nosso projeto.

Ao prof. Sérgio Machado Corrêa (UERJ – Resende) pela grandiosa ajuda com as análises cromatográficas.

A grande amiga Beta Oliver (UERJ) e ao prof. Cláudio Bobeda (IFRJ – Campus Nilópolis) com os treinamentos no HPLC.

Ao IFRJ Campus Nilópolis por permitir o uso de suas instalações, além do apoio e compreensão do meu coordenador Sérgio Júnior.

Aos alunos de iniciação científica Anna, André e Yuri pela ajuda com as coletas realizadas na UERJ.

À todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta dissertação. Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

CARVALHO, Josie Batista Bastos. **Avaliação dos poluentes regulamentados pelo CONAMA 03/1990 e das concentrações dos compostos orgânicos voláteis no entorno dos locais dos jogos olímpicos de 2016.** 2016.117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

O ozônio troposférico é um poluente secundário formado através de reações químicas e fotoquímicas entre os óxidos de nitrogênio (NOx) e os compostos orgânicos voláteis (COVs). A maioria dos COVs apresentam efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente. Cada COV reage com velocidades e mecanismos diferentes para formar o ozônio. Na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), 77% dos poluentes atmosféricos emitidos provêm de fontes móveis. Os jogos olímpicos de 2016 serão realizados em quatro grandes áreas da RMRJ. O presente trabalho determinou as concentrações de BTEX e HPAs através de amostragem ativa com cartucho de carvão ativado para BTEX e de resina XAD-2 para HPA em fase gasosa. As amostras dos COVs foram coletadas na Barra, Deodoro e Maracanã durante os meses de dezembro de 2014 a setembro de 2015. Dados do ano de 2014 de poluentes regulamentados e não regulamentados de duas redes automáticas de monitoramento próximas às áreas dos jogos olímpicos foram avaliadas para fins de diagnóstico da qualidade do ar. Os resultados indicaram que as concentrações de BTEX e HPA foram maiores no inverno e que a área Maracanã foi a que apresentou as maiores concentrações para todos os COVs avaliados. A razão benzeno/tolueno confirmou a fonte de emissão como predominantemente veicular. O diagnóstico da qualidade do ar apresentou as violações ao padrão de ozônio, principalmente durante a primavera e o verão do ano de 2014. O prognóstico para as áreas onde ocorrerão os jogos olímpicos 2016 durante o inverno é que haja poucas ou nenhuma violação aos padrões de O_3.

Palavras-chave: Poluentes atmosféricos; Compostos orgânicos voláteis; Ozônio; Jogos olímpicos.

ABSTRACT

CARVALHO, Josie Batista Bastos. **Evaluation of the pollutants regulated by CONAMA 03/1990 and the concentrations of volatile organic compounds around of the 2016 Olympic Games sites.** 2016. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Tropospheric ozone is a secondary pollutant formed by chemical and photochemical reactions between nitrogen oxides (NOx) and volatile organic compounds (VOCs). Most VOCs have adverse effects on human health and the environment. Each VOC reacts with speeds and different mechanisms to form ozone. In the Rio de Janeiro metropolitan area (RMRJ), 77% of the emitted air pollutants come from mobile sources. The Olympic Games 2016 will be held in four major areas of RMRJ. This study determined the concentrations of BTEX and PAHs through active sampling with charcoal cartridge activated for BTEX and XAD-2 resin for PAH in gaseous phase. Samples of VOCs were collected in Barra, Deodoro and Maracana during the months of December 2014 to September 2015. Data of 2014 of regulated pollutants and unregulated automatic two networks monitoring areas close to the Olympic Games were evaluated for diagnostic purposes in air quality. The results indicated that the concentrations of BTEX and PAHs were higher in winter and the Maracana area was the one with the highest concentrations for all evaluated VOCs. The ratio benzene / toluene confirmed the emission source as predominantly vehicular. The diagnosis of air quality showed violations of patterns ozone, especially during the spring and summer of 2014. The prognosis for the areas where the Olympics Games will take place in 2016 during the winter is that there is little or no violation of O_3 standards.

Keywords: Air pollutants; Volatile organic compounds; Ozone; Olympic games.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Poluição atmosférica na revolução industrial. 21
Figura 2 - Poluição atmosférica em Londres às vésperas dos jogos olímpicos de 2012 30
Figura 3 - Estrutura química dos 17 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários classificados pelo NIOSH. 38
Figura 4 - Aumento dos últimos 12 anos de veículos leves no Rio de Janeiro.. 51
Figura 5 - Frota veicular por tipo de combustível do município do Rio de Janeiro, ano base 2014..... 51
Figura 6 - Mapa das instalações esportivas em quatro regiões do Rio de Janeiro. 53
Figura 7 - Localização da área de amostragem e suas respectivas distâncias dos pontos de competição e vila olímpica da Barra da Tijuca..... 54
Figura 8 - Localização da área de amostragem e a distância do complexo esportivo de Deodoro. 55
Figura 9 - Amostragem dos COVs em frente à estação de monitoramento da qualidade do ar do INEA, no bairro Recreio dos Bandeirantes - RJ. 57
Figura 10 - Bomba amostradora utilizada na amostragem de BTEX. 59
Figura 11 - Cartucho de carvão ativado utilizado na amostragem de BTEX. 60
Figura 12 - Fluxograma de coleta, amostragem, extração e análises dos BTEX... 62
Figura 13 - Cromatógrafo gasoso acoplado ao detector de massas (CG-EM) 63
Figura 14 - Fluxograma de coleta, amostragem, extração e análises dos HPAs... 66
Figura 15 - Representação de cada parte de um *box plot*. 67
Figura 16 - Variação da média horária de concentração de NO_2 nas estações Tijuca e Bangu, ao longo do ano de 2014. 70
Figura 17 - Variação da média horária de concentração de NO nas estações Tijuca e Bangu, ao longo do ano de 2014. 71
Figura 18 - Variação da média horária de concentração de hidrocarbonetos totais na estação Bangu, ao longo do ano de 2014. 72
Figura 19 - Variação da concentração média de 24 horas de PM_{10} nas estações da SMAC, de acordo com os meses do ano de 2014. 73

Figura 20 - Variação da média horária de concentração de CO nas estações avaliadas ao longo do ano de 2014 74
Figura 21 - Variação média horária de concentração de ozônio nas estações da SMAC, ao longo do ano de 2014. 75
Figura 22 - Concentrações máximas de ozônio observadas durante o ano de 2014 nas estações da SMAC. 76
Figura 23 - Ultrapassagens do ozônio nas estações da SMAC, segundos os meses do ano de 2014 77
Figura 24 - Média horária anual para a razão COV/NOx observada na estação Bangu. 78
Figura 25 - Variação da média horária de concentração de ozônio nas estações do INEA, ao longo do ano de 2014. 79
Figura 26 - Concentrações máximas de ozônio nas estações do INEA observadas durante o ano de 2014 80
Figura 27 - Violações ao valor padrão CONAMA de ozônio nas estações do INEA, segundo os meses do ano de 2014 81
Figura 28 - Variação das médias de 24 horas de $PM_{2,5}$ medido nas estações do INEA durante o ano de 2014 83
Figura 29 - Variação das concentrações de NO_2 e O_3 da estação Engenhão referente aos meses de agosto e setembro de 2014 84
Figura 30 - *Box plot* das amostras analisadas na área Barra 87
Figura 31 - *Box plot* das amostras analisadas na área Deodoro 88
Figura 32 - *Box plot* das amostras analisadas na área Maracanã 89
Figura 33 - Distribuição percentual dos BTEXs encontrados para as três áres de estudo (a, b e c). 91
Figura 34 - *Box plot* das amostras de HPA analisadas nas áreas de estudo 95
Figura 35 - Gráfico da análise de agrupamento para os dados de concentração da área Barra 98
Figura 36 - Gráfico da análise de agrupamento para os dados de concentração da área Deodoro 99
Figura 37 - Gráfico da análise de agrupamento para os dados de concentração da área Maracanã 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre os tipos de fontes e seus respectivos poluentes..... 23

Tabela 2 - Padrões Nacionais da Qualidade do Ar (PNQA) pelo CONAMA 03/1990 26

Tabela 3 - Poluentes legislados pelo CONAMA 03/1990 e normas internacionais. 27

Tabela 4 - Características físico-químicas dos BTEX. 34

Tabela 5 - Concentração limite dos compostos BTEX para diferentes orgãos. 36

Tabela 6 - Constantes fisico-químicas dos 16HPAs indicados pela EPA para monitoramento ambiental. 40

Tabela 7 - Estações de monitoramento da SMAC, área de representatividade olímpica e os poluentes monitorados 56

Tabela 8 - Estações de monitoramento do INEA, área de representatividade olímpica e os poluentes monitorados 57

Tabela 9 - Parâmetros e métodos utilizados nas redes automáticas. 58

Tabela 10 - Total de amostras coletadas por área de amostragem..... . 85

Tabela 11 - Concentrações médias, máximas, mínimas, desvio padrão e mediana para as amostras de BTEX..... 86

Tabela 12 - Concentrações médias, máximas, mínimas, desvio padrão e mediana para as amostras de naftaleno... 93

Tabela 13 - Comparação das concentrações médias (em $\mu g.m^{-3}$) dos COVs analisados neste estudo com outros trabalhos realizados. 97

Tabela 14 - Coeficiente de correlação de *Pearson* para os dados de concentração da área Barra.. 101

Tabela 15 - Coeficiente de correlação de *Pearson* para os dados de concentração da área Deodoro. 102

Tabela 16 - Coeficiente de correlação de *Pearson* para os dados de concentração da área Maracanã..... 103

Tabela 17 - Reatividade dos COVs nas três áreas de estudo..... 105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIQ	Amplitude Inter Quartil
ANP	Agência Nacional do Petróleo
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CGEM	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CO	Monóxido de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
COPPETEC	Fundação de Coordenação de Projetos, Pesquisas e Estudos Tecnológicos
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito
DETRAN	Departamento de Trânsito do Estado do Rio de Janeiro
DESVPAD	Desvio Padrão
DNPH	Dinitrofenilhidrazina
EPA	Environmental Protection Agency
FM	Fase móvel
FE	Fase estacionária
GNV	Gás Natural Veicular
HC	Hidrocarbonetos
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	High Performance Liquid Cromatography
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IFRJ	Instituto Federal do Rio de Janeiro
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
IQA	Índice de Qualidade do Ar
NIOSH	National Institute for Ocupacional Safety and Health
NO	Óxido Nítrico
NO_2	Dióxido de Nitrogênio
NOx	Óxidos de Nitrogênio
NR	Norma Regulamentadora

O_3	Ozônio
OMS	Organização Mundial de Saúde
SMAC	Secretaria Municipal do Meio Ambiente
PM_{10}	Material Particulado <10 μm
$PM_{2,5}$	Material Particulado <2,5 μm
PNQA	Plano Nacional da Qualidade do Ar
PRONAR	Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
RMRJ	Região Metropolitana do Rio de Janeiro
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SLAP	Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras
SO_2	Dióxido de enxofre
UE	União Européia
WHO	World Health Organization

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO **14**
1. REFERENCIAL TEÓRICO **20**
1.1. Poluição Atmosférica **20**
1.1.1 Definição, classes e fonte de emissão dos poluentes atmosféricos 22
1.2. Os jogos olímpicos e suas implicações **28**
1.3. Compostos orgânicos voláteis (COVs) na atmosfera **30**
1.3.1 Reatividade dos COVs 31
1.4. Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) **33**
1.5. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) **36**
1.6. Outros poluentes atmosféricos **41**
1.6.1 Monóxido de carbono 41
1.6.2 Óxidos de nitrogênio 42
1.6.3 Material particulado 42
1.7. Ozônio **44**
1.7.1 Processos de formação do ozônio 45
1.7.2 Monitoramento da qualidade do ar na região metropolitana do Rio de Janeiro 48
2. METODOLOGIA **52**
2.1. Caracterização da área de estudo **52**
2.2. Diagnóstico da qualidade do ar **55**
2.3. Amostragem, coleta, extração e determinação experimental dos COVs **58**
2.3.1 BTEX 60
2.3.2 HPA 64
2.3.2 Análise estatística descritiva e multivariada 66
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO **69**
3.1 Qualidade do ar nas estações de monitoramento **69**
3.1.1 SMAC 69
3.1.2 INEA 79
3.2 Avaliação dos COVs **84**
3.2.1 BTEX 85

3.2.2 HPA 93
3.3 Estatítica multivariada 98
3.4 Contribuição dos COVs na a formação do ozônio 104
4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES 106
REFERÊNCIAS 109

INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a degradação da qualidade do ar nos grandes centros urbanos tem aumentado consideravelmente devido a elevação populacional, das indústrias e ao crescente número de veículos, que hoje constituem a principal fonte de emissão de poluentes para o ar. Essa má qualidade pode acarretar problemas à saúde humana, como doenças respiratórias e desconforto físico, além de uma grande contribuição para o desenvolvimento de câncer pulmonar (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Na troposfera, além dos componentes naturais já existentes (gases, partículas sólidas e líquidas), e que sofrem reações constantes entre si, são ainda lançados na atmosfera gases e partículas poluentes como resultado de atividades humanas. Estes poluentes são classificados como primários e sofrem reações químicas e fotoquímicas e, sob diferentes condições meteorológicas formam os poluentes secundários. Com o aumento da poluição atmosférica principalmente por fontes antropogênicas, a emissão dos compostos orgânicos voláteis (COVs) teve um crescimento significativo no ambiente. Portanto, o estudo dos COVs é importante, pois além de serem precursores do ozônio na troposfera afetam a saúde humana de diferentes maneiras (GENG et al., 2007).

Os COVs, na presença de óxidos de nitrogênio (NO_x) e radiação solar reagem diversas vezes para formar o ozônio, sendo este um dos poluentes, na cidade do Rio de Janeiro, que mais contribui para a degradação da qualidade do ar (SMAC, 2012).

Além da complexa relação entre o ozônio e a razão entre os seus precursores (COVs/NOx) associada à radiação solar e às condições meteorológicas, outro fator importante para o entendimento dos processos de formação do ozônio é a especiação dos diferentes COVs presentes na atmosfera. Logo é necessário fazer a especiação destes compostos, uma vez que eles reagem na atmosfera com velocidades diferentes e apresentam diferentes potenciais de contribuição para a formação do ozônio (CARTER, 1994; MARTINS, 2006; MARTINS et al., 2010).

Os COVs são facilmente encontrados em ambientes internos e externos podendo ser emitidos por diversas fontes fazendo com que a exposição a estes compostos seja praticamente inevitável. Deste modo, o controle das emissões dos COVs é necessário, também pelos efeitos tóxicos que estes poluentes possam causar individualmente à saúde humana.

Martins et al., (2015) avaliaram as concentrações dos poluentes regulamentados na resolução brasileira (CONAMA 03/1990) obtidas nas estações de monitoramento da Secretaria Municipal de Meio Ambiente (SMAC) e compararam com as concentrações regulamentadas pela Organização Mundial de Saúde (OMS), Environmental Protection Agency (EPA), Agência do Estado da Califórnia (CARB), Normas Oficiais Mexicanas (NOM), União Européia (UE), China e Índia. Para os bairros de Bangu, Irajá e Campo Grande, por exemplo, as concentrações de ozônio excederam em 215, 189 e 77 vezes, respectivamente, o padrão de qualidade do ar estabelecido pelo CONAMA 03/1990 (160 $\mu g.m^{-3}$, média de 1 hora). As concentrações analisadas compreendiam os anos de 2012 e 2013. Também houve violações para outros poluentes atmosféricos quando comparados aos padrões das normas internacionais utilizadas no estudo, onde propuseram a necessidade de atualização da nossa legislação.

A Cidade do Rio de Janeiro irá sediar os jogos olímpicos e paraolímpicos do ano 2016, sendo o Brasil o primeiro país da América Latina a receber o evento. Portanto, a atenção com a qualidade do ar no entorno dos locais de competição despertará grande interesse mundial, especialmente ao longo do ano de 2016, uma vez que um dos focos mais importantes é a manutenção da saúde dos atletas. Segundo o relatório de sustentabilidade Rio 2016 (2014), uma das metas olímpicas é a redução da poluição atmosférica através de planos do uso de transporte e energia, que incluem, por exemplo, a substituição de combustíveis fósseis pelos renováveis, no caso da frota de ônibus, e o uso das hidrelétricas na geração de energia dispensando o uso de geradores movidos à diesel.

Atualmente, o monitoramento dos poluentes atmosféricos na Cidade do Rio de Janeiro é realizado pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA) e pela Secretaria Municipal de Meio Ambiente (SMAC). Ambas as instituições

disponibilizam por meio virtual os boletins diários da qualidade do ar classificando-o de acordo com o Índice de Qualidade do Ar (IQA) e ainda disponibiliza as condições meteorológicas para as próximas 24 horas.

Este trabalho foi dividido em seções, onde foram compilados os conceitos relacionados com o tema da dissertação e o levantamento dos resultados obtidos na parte experimental. Inicialmente foi descrito um breve histórico sobre a poluição atmosférica, desde os tempos mais remotos até os dias atuais. Em seguida é feita a apresentação dos poluentes atmosféricos trazendo a sua definição abordando as fontes de emissão e alguns dos impactos ao meio ambiente.

A segunda seção apresenta as metodologias utilizadas na parte experimental deste trabalho, fazendo um detalhamento desde a amostragem de cada composto de interesse até a análise instrumental.

A terceira seção consiste na apresentação e discussão dos resultados experimentais encontrados incluindo as conclusões e recomendações para trabalhos futuros .

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Avaliar concentrações de poluentes atmosféricos regulamentados e não regulamentados e de compostos orgânicos voláteis presentes no ar urbano do Rio de Janeiro, em áreas próximas onde ocorrerão os jogos olímpicos de 2016.

Objetivos Específicos

- Selecionar as áreas que atendam às características de interesse do estudo;
- Definir os métodos de coleta, análise e os períodos de amostragem de acordo com cada poluente e com os máximos diários de concentração;
- Determinar experimentalmente as concentrações dos COVs de interesse;
- Avaliar a concentração dos poluentes regulamentados e não regulamentados nas áreas dos jogos olímpicos;
- Verificar violações dos poluentes regulamentados no período em que ocorrerão jogos olímpicos;
- Desenvolver escalas de reatividade e potencial de formação de ozônio para os COVs monitorados nesse trabalho;
- Obter um cenário da qualidade do ar para os locais que serão realizados os jogos olímpicos.

JUSTIFICATIVA DO TEMA

A qualidade do ar tem sido estudada em varias áreas da superfície da Terra e dispõe de metodologia aceita e reconhecida para a pesquisa proposta.

O caso da qualidade do ar urbano é um tema de grande relevância e complexidade nos dias atuais, pois o bem-estar da população tem se tornado cada vez mais significativo diante do aumento da degradação sofrida pelo meio ambiente. Este impacto se dá pela relação entre a urbanização e os transportes, uma vez que ambos atendem às atividades e as necessidades da população.

Segundo o IBGE (2013), o Rio de Janeiro possui uma alta densidade populacional, com cerca de 6,4 milhões de habitantes. O estado detém a segunda maior frota veicular do país ficando atrás apenas do estado de São Paulo, onde apresentou mais de quatro milhões de veículos leves no ano de 2015 (DENATRAN, 2016). A topografia acidentada da cidade, bem como a influência do mar, temperaturas elevadas e altos índices de radiação solar favorecem as reações fotoquímicas, além de dificultar a dispersão dos poluentes e potencializar os efeitos da degradação da qualidade do ar afetando a saúde da população de diferentes formas (SILVA, 2014).

De acordo com o inventário de poluição do ar emitido pelo INEA (2015), 77% dos poluentes atmosféricos são emitidos por fontes móveis na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ). O inventário de veículos automotores produzido pela Fundação COPPETEC (2011) reforça a importância de se conhecer o perfil dos poluentes emitidos no Rio de Janeiro, uma vez que 88% da frota fluminense é representada por carros e motocicletas, além de 12% que são divididas entre ônibus e veículos de carga.

Os COVs, em sua maioria, apresentam diversos efeitos adversos à saúde humana, além de serem precursores do ozônio, um dos principais poluente atmosférico observado no Rio de Janeiro (SMAC, 2012). Dentre os COVs escolhidos neste trabalho encontram-se dois grupos de compostos denominados benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros orto, meta e para-xilenos (BTEX) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), que são

emitidos para a atmosfera pelo processo de combustão e evaporação dos combustíveis (CASTRO, 2011; MASIH et al., 2010).

Os BTEX possuem alta pressão de vapor, logo a via pulmonar é o meio preferencial de absorção destes compostos. O benzeno é classificado como carcinogênico, enquanto que os demais compostos (tolueno, etilbenzeno e xilenos) são reconhecidos por serem neurotóxicos (CASTRO, 2011; EPA, 2015; SANTOS, 2014). Já os HPA possuem potencial carcinogênico e mutagênico, sendo absorvidos pela pele ou através da ingestão e por inalação, onde são rapidamente distribuídos pelo corpo devido à sua propriedade lipofílica (CASAL, 2012).

O ozônio presente na troposfera possui efeito nocivo à saúde humana e a ao ambiente. Esses efeitos dependem da concentração e duração do tempo de exposição. Para o homem, a intoxicação ocorre por inalação afetando o trato respiratório, enquanto que para o ambiente contribui para a diminuição de visibilidade, reduz o crescimento das plantas e sua produtividade, além de danificar tintas, tecidos e borrachas (MARTINS, 2006; SMAC, 2012).

Visando avaliar a qualidade do ar na Cidade do Rio de Janeiro de modo que seja possível antever o perfil dos poluentes atmosféricos emitidos na atmosfera na época dos jogos olímpicos 2016, bem como analisar a contribuição de cada COV frente à produção de ozônio, o presente trabalho foi iniciado com antecedência ao evento e propõe-se que tenha a sua continuidade com estudos realizados durante e após o mesmo para fins de comparação. A proteção da saúde dos atletas que participarão dos jogos olímpicos foi a grande motivação deste estudo, assim como um conhecimento mais profundo acerca dos poluentes mais comuns encontrados na cidade e que podem afetar de alguma forma a saúde da população.

1. REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Poluição atmosférica

A poluição atmosférica é um dos eventos ambientais mais antigos que se tem conhecimento. Os vulcões, um exemplo de fonte natural, já eram responsáveis por grande parte do lançamento de poluentes na atmosfera.

Desde que o homem começou a controlar o fogo, problemas relacionados à poluição atmosférica começaram a ser observados devido aos subprodutos que eram gerados na queima do carvão, como por exemplo, as partículas em suspensão, os óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e dióxido de carbono (CO_2). Relatos indicam que a primeira legislação criada para controlar as emissões atmosféricas ocorreu no século XIII, onde foi proibida a queima do carvão com alto teor de enxofre (CASTRO, 2011; DALLAROSA, 2005).

Na revolução industrial, as máquinas à vapor eram usadas para a produção de energia, bombeamento de água e funcionamento de outros equipamentos. Essas máquinas usavam biomassa e combustíveis fósseis como fonte de energia, porém o carvão era o mais usado na época. Por esse fato, já no século XIX, os problemas de poluição do ar eram as cinzas e fumaças geradas à partir da queima do carvão e do óleo, que eram usados em caldeiras, locomotivas, navios e em aquecimento de ambientes domésticos. A Figura 1 apresenta o cenário de poluição atmosférica na época.

Entre os anos de 1900 e 1925, algumas mudanças ocorreram na tecnologia, produção e engenharia de controle da qualidade do ar. Uma destas mudanças foi a substituição do motor à vapor pelo elétrico, onde houve a transferência da emissão das cinzas oriundas da queima do carvão pelas centrais de geração de eletricidade. Entretanto, com o crescimento de forma rápida das cidades e indústrias ocorreu um aumento das emissões totais (CAVALCANTI, 2010).

Figura 1 - Poluição atmosférica na Revolução Industrial.

Fonte: http://estudodosgases.blogspot.com.br/p/impactos-ambientais.html. Acesso em 22 de janeiro de 2015.

No período entre os anos de 1925 e 1950, houve outros grandes eventos relacionados à poluição do ar em outros países. Dentre eles podemos destacar o caso do ano de 1930 em Meuse Valley, na Bélgica, com 60 mortes e aumento de doenças respiratórias devido à uma forte inversão térmica que impediu a dispersão dos poluentes, uma vez que a cidade era altamente industrializada. O mesmo ocorreu na Pensilvânia em 1948, com cerca de 18 óbitos e mais de 5.000 pessoas doentes (CAVALCANTI, 2010).

O "*smog* fotoquímico" foi relatado próximo aos anos 50 em Los Angeles, onde experimentos em laboratório mostraram que o ozônio era o principal componente formado na atmosfera por reações fotoquímicas envolvendo os compostos orgânicos e os óxidos de nitrogênio emitidos por automóveis (JACOB, 1999).

Em Londres, no ano de 1952 ocorreu um dos maiores desastres como consequência de uma grande frente fria, que fez com que os londrinos aumentassem o seu aquecimento doméstico. O carvão usado na época gerou muitas cinzas e fumaças, porém durante a frente fria, uma forte inversão térmica atingiu a cidade durante quatro dias dificultando a dispersão desses poluentes gerados. Esse evento ficou conhecido como o grande *smog* e deixou

cerca de 4000 mortos (CASTRO, 2011; DUARTE, 2006).

Durante as décadas de 60 e 70, grande parte dos países da Europa, além do Japão, Austrália e Nova Zelândia sofreram com episódios de poluição atmosférica. Logo, estes países trataram de estabelecer uma legislação capaz de manter o controle sobre a qualidade do ar. Já o Brasil começou o processo de urbanização à partir da década de 80, quase um século depois da Europa, que se urbanizou com a revolução industrial por volta do século XIX (CAVALCANTI, 2010).

1.1.1 Definição, classes e fontes de emissão dos poluentes atmosféricos

Mudanças na atmosfera que possam causar impacto ambiental ou à saúde humana são provocadas por poluentes emitidos diretamente no ar ou através de produtos formados por reações químicas e fotoquímicas. Essas modificações na atmosfera ocorrem devido as diferentes fontes de emissão, à topografia e às condições meteorológicas (LAURENTINO, 2010).

De acordo com a resolução CONAMA 03/1990, entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os parâmetros estabelecidos que possam tornar o ar nocivo ou impróprio à saúde e ao bem estar público, danoso à fauna e flora e que prejudique de alguma forma as atividades normais humanas (BRASIL, 1990).

Os poluentes emitidos na atmosfera podem ser de origem natural ou antropogênica. A primeira é decorrente de atividades naturais, como por exemplo as atividades vulcânicas e os processos biológicos que ocorrem nos oceanos, no solo, em animais e plantas. As fontes de emissão antropogênica são consequência das atividades que sofrem interferência do homem, como por exemplo, as emissões veiculares e industriais.

As fontes estacionárias são definidas como um local fixo, geralmente relacionadas com a atividade industrial. Já as fontes móveis são caracterizadas pelos meios de transporte terrestre, marítimo e aéreo, onde os veículos

automotores destacam-se pela sua maior quantidade. Na Tabela 1 são apresentados os principais poluentes emitidos pelas fontes móveis, estacionárias e naturais.

Tabela 1 - Relação entre os tipos de fontes e seus respectivos poluentes.

Fontes		**Poluentes**
Classificação	**Tipo**	
Fontes Estacionárias	Combustão	Material Particulado, SO_2, SO_3, CO, Hidrocarbonetos e NO_x
	Processo Industrial	Material Particulado, SO_2, SO_3, HCl, Hidrocarbonetos, Mercaptanas, HF, H_2S, NO_x
	Queima de resíduos sólidos	Material particulado e Gases: SO_2, SO_3, HCl e NO_x
	Outros	Material Particulado e Hidrocarbonetos
Fontes Móveis	Veículos automotores, motocicletas, aviões, barcos, locomotivas etc.	Material Particulado, SO_x, CO, Hidrocarbonetos, NOx, SO_x, ácidos orgânicos e aldeídos
Fontes Naturais		Material Particulado, SO_2, SO_3, HCl, NO_x e Hidrocarbonetos
Reações Químicas		Poluentes secundários: O_3, aldeídos, Ácidos orgânicos, nitratos orgânicos, aerossóis, etc

Fonte: KELESOGLU, 2008; PIRES, 2005.

Os poluentes atmosféricos podem ainda ser classificados em dois outros grupos em função da sua origem, os primários e secundários (SEINFELD; PANDIS, 2006). Os poluentes primários são aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão. Já os poluentes secundários são formados à partir dos compostos primários que passaram por transformações físicas e químicas na atmosfera.

De acordo com o IBGE (2013), a frota brasileira de veículos que era de 29,5 milhões no ano 2000 passou a ser de 76,14 milhões ao final de 2012. No ano de 2013, a estimativa de distribuição de frota era de 31.339 veículos leves no Brasil, onde 8,5% foram distribuídos somente para o Rio de Janeiro. No mesmo ano foram produzidos 263.026 carros movidos à gasolina, 2.458.953 com motor flex (gasolina e álcool) e 1.432 carros movidos à diesel (ANFAVEA, 2014).

Segundo Oliveira (2011), a maior fonte de emissão de poluentes atmosféricos nas grandes cidades brasileiras ocorre por emissões veiculares, especialmente por óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono (CO) e material particulado (MP). Na RMRJ, os poluentes NOx, hidrocarbonetos (HC) e o CO são responsáveis por 66, 67 e 98% das emissões veiculares, respectivamente.

A combustão incompleta ou evaporação dos combustíveis utilizados nos veículos, bem como a liberação de partículas provenientes do motor e do desgaste de peças, dentre outros casos, resulta na emissão dos poluentes mais abundantes em áreas urbanas (KELESOGLU, 2008). Os tipos mais comuns de combustíveis usados para os veículos leves são a gasolina com adição de etanol anidro, o etanol, o gás natural veicular (GNV) e o diesel, sendo este último, em sua maioria usado para veículos pesados e para uma pequena parte da frota de veículos leves.

A tecnologia dos veículos automotores vem sendo aprimorada ao longo dos anos e vem ocorrendo uma melhoria do desempenho dos motores, redução na emissão de poluentes e aumento na eficiência energética. Por outro lado vem ocorrendo um aumento significativo da frota veicular nos grandes centros urbanos, ou seja, mesmo com as melhorias tecnológicas ocorre um aumento total nas emissões veiculares (KELESOGLU, 2008).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) (WHO, 2005), os padrões de qualidade do ar podem ser definidos como o nível máximo de concentração de um poluente na atmosfera, de acordo com o limite estabelecido por uma autoridade regulatória.

A resolução CONAMA 03/1990 estabelece dois tipos de padrões de qualidade do ar chamados de padrão primário e secundário. Os padrões primários são aqueles que possuem valores de concentração que, quando

atingidos, podem vir a causar algum dano à saúde da população; já os padrões secundários demarcam um limite de concentração que, quando ultrapassado, pode gerar algum tipo de incômodo ao bem estar da população e meio ambiente em sua totalidade (BRASIL, 1990).

No Brasil, os Padrões Nacionais da Qualidade do Ar (PNQA) foram estabelecidos pelo CONAMA 03/1990 sendo regulamentados limites para os seguintes poluentes: PTS (Partículas Totais em Suspensão), Fumaça, Partículas inaláveis (PM_{10}), Dióxido de Enxofre (SO_2), Monóxido de Carbono (CO), Dióxido de Nitrogênio (NO_2) e Ozônio. Para estes poluentes, foram estabelecidos padrões primários e secundários, conforme apresentados na Tabela 2.

A Resolução CONAMA 03/1990 está em vigor há 25 anos e ao longo dos anos não passou por alterações nos valores de concentrações dos poluentes regulamentados, bem como não incluiu novos poluentes. As agências ambientais internacionais estão constantemente alterando os valores dos padrões para limites cada vez mais restritivos, além da inclusão de novos poluentes, com o objetivo de preservar a saúde humana e o meio ambiente em geral (MARTINS et. al, 2015).

Tabela 2 - Padrões Nacionais da Qualidade do Ar (PNQA) estabelecidos pelo CONAMA 03/1990.

Poluentes	Tempo de Amostragem	Padrão Primário	Padrão Secundário
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24 Horas[1]	240 $\mu g.m^{-3}$	150 $\mu g.m^{-3}$
	MGA[2]	80 $\mu g.m^{-3}$	60 $\mu g.m^{-3}$
Dióxido de Enxofre (SO_2)	24 Horas[1]	365 $\mu g.m^{-3}$	100 $\mu g.m^{3}$
	MAA[3]	80 $\mu g.m^{-3}$	40 $\mu g. m^{-3}$
Monóxido de Carbono (CO)	1 hora[1]	40.000 $\mu g.m^{-3}$ 35 ppm	40.000 $\mu g.m^{-3}$ 35 ppm
	8 horas[1]	10.000 $\mu g.m^{-3}$ 9 ppm	10.000 $\mu g.m^{-3}$ 9 ppm
Ozônio (O_3)	1 Hora[1]	160 $\mu g.m^{-3}$	160 $\mu g.m^{-3}$
Fumaça	MAA[3]	60 $\mu g.m^{-3}$	40 $\mu g.m^{-3}$
Partículas Inaláveis (PM_{10})	24 Horas[1]	150 $\mu g.m^{-3}$	150 $\mu g.m^{-3}$
	MAA[3]	50 $\mu g.m^{-3}$	50 $\mu g.m^{-3}$
Dióxido de Nitrogênio (NO_2)	1 Hora[1]	320 $\mu g.m^{-3}$	190 $\mu g.m^{-3}$
	MAA[3]	100 $\mu g.m^{-3}$	100 $\mu g.m^{-3}$

(1) Não deve ser excedido mais que uma vez por ano;
(2) Média Geométrica Anual;
(3) Média Aritmética Anual.

Fonte: BRASIL, 2012.

A Tabela 3 apresenta uma comparação entre os valores de concentrações dos padrões de qualidade do ar determinados pela resolução CONAMA 03/1990 e algumas normas internacionais. As concentrações estabelecidas pela OMS são mais restritivas que a CONAMA e, o mesmo acontece quando as concentrações da OMS são comparadas às demais normas internacionais.

Tabela 3 - Poluentes legislados no CONAMA 03/1990 e normas internacionais.

Legislação/ Poluentes ($\mu g.m^{-3}$)	CONAMA 03/1990	EPA	CHINA	ÍNDIA	OMS	México	UE
Partículas inaláveis - PM_{10} (24hs)	150[1]	150[3]	150	100	50	120[4]	50
Partículas inaláveis - PM_{10} (MAA)	50	-	70	60	20	50	40
PTS (MGA)	80	-	-	-	-	-	-
SO_2 (1h)	-	-	-	-	-	-	350
SO_2 (24hs)	365[1]	-	150	80	20	288[1]	125
SO_2 (MAA)	80	-	60	50	-	66	-
CO (1h)	40.000[1]	40000	10000	40000	-	-	-
CO (8hs)	10.000[1]	10000	10000	10000	10000[1]	12595[1]	10000
O_3 (1h)	160[1]	-	200	180	-	220	-
O_3 (8h)	-	-	160	100	100	160	120
O_3 (AOT40)	-	-	-	-	-	-	18000[5]
NO_2 (1h)	320	188[2]	200	-	200	395	200
NO_2 (MAA)	100	100	40	40	40	-	40

MAA - Média aritmética anual
MGA - Média geométrica anual
[1] Valor que não deve ser excedido mais de uma vez por ano.
[2] Percentual de 98%, média de 3 anos.
[3] Não pode ser excedido mais de uma vez por ano em uma média de 3 anos.
[4] Percentual de 98%, média de 1 ano.
[5] Soma da diferença entre as concentrações horárias superiores a $80\mu g.m^{-3}$ com a utilização apenas de valores medidos entre 8 e 20 horas.

Fonte: MARTINS et al., 2015.

1.2 Os jogos olímpicos e suas implicações

Os jogos olímpicos tiveram os seus primeiros registros em 2.500 a.C, na Grécia e, após uma pausa devido ao crescimento do cristianismo voltou a ser realizado em 1896, no mesmo país, porém de forma organizada e com a participação de um número maior de países. As olimpíadas possuem o princípio da promoção da paz, amizade e bom relacionamento entre os povos. São realizados a cada quatro anos, onde centenas de atletas de vários países são reunidos em um país sede para disputarem um conjunto de modalidades esportivas (RIO 2016, 2014).

Com o crescimento dos jogos olímpicos ao longo das últimas décadas, inúmeros são os desafios a serem enfrentados, como por exemplo casos de doping, boicotes, terrorismo, saúde e segurança dos atletas, entre outros. Além disso, existe a oportunidade do país e da cidade sede de se apresentarem para o mundo. Neste sentido, a cidade sede é preparada para receber, além do evento, turistas de todas as partes do mundo. Durante essa preparação, a cidade passa por diversas intervenções nas adjacências de onde ocorrerão os jogos. Todavia, vale ressaltar que todas essas intervenções têm como finalidade a melhoria da cidade deixando legados para a população, principalmente nas áreas de desenvolvimento urbano, social, econômico e ambiental.

O planejamento das ações que envolve a cidade sede para receber os jogos olímpicos deve ser muito bem definido a fim de causar o menor impacto possível para a população e para o meio ambiente. De acordo com Guimarães (2009), os recursos hídricos, transportes, energia, resíduos sólidos, mudanças climáticas e qualidade do ar, entre outros fazem parte do planejamento das ações que devem ser realizadas para cada país e cidade que sediará o evento.

Mesmo com todo o planejamento adequado, o impacto causado por essas modificações tem acarretado inúmeros problemas na Cidade do Rio de Janeiro, principalmente devido ao aumento de engarrafamentos de veículos causando um aumento nas emissões de material particulado e poluentes atmosféricos à partir da queima dos combustíveis.

Os corredores expressos de ônibus que fazem a ligação de parte da cidade com outros meios de transporte, a revitalização da zona portuária do Rio, ampliação do sistema de coleta e tratamento de esgoto sanitário na zona oeste, recuperação ambiental da bacia de Jacarepaguá, requalificação urbana nas avenidas próximas aos locais do evento são exemplos dessas modificações pelas quais vêm passando a cidade do Rio de Janeiro (PREFEITURA DO RIO DE JANEIRO, 2016).

A cidade de Pequim sediou os jogos olímpicos de 2008 após grande investimento em tecnologias e políticas públicas para melhoria da qualidade do ar. Streets et al. (2007), através de estudos de modelagem, indicaram que a qualidade do ar em Pequim poderia estar sendo influenciada por fontes externas de cidades vizinhas. Observaram também que durante o período de verão, as concentrações de $PM_{2,5}$ e ozônio ultrapassavam os valores permitidos.

Wang et al. (2014) observaram os gases traços e $PM_{2,5}$ em três áreas em torno de Pequim (China) entre os anos de 2007 e 2009. Avaliaram que a qualidade do ar melhorou consideravelmente durante os jogos olímpicos de 2008 devido às medidas especiais de controle de emissão de poluentes adotadas pelo governo, porém picos de O_3 ainda foram medidos, sugerindo que o transporte das cidades vizinhas à Pequim poderia estar contribuindo.

Segundo o relatório da UNEP (2009), a qualidade do ar de Pequim é o resultado de uma combinação geográfica, pois a cidade está situada por três lados montanhosos dificultando a dispersão dos poluentes, além do crescimento urbano e econômico em plena expansão na capital.

Os jogos olímpicos de Londres 2012 objetivaram o impacto do evento nas mudanças climáticas e foram os pioneiros no mapeamento da pegada de carbono completa dos jogos ao longo do prazo do projeto, além de outras metas ambientais previstas no relatório de sustentabilidade publicado em abril de 2011.

A Figura 2 mostra um episódio clássico de poluição atmosférica em Londres às vésperas dos jogos olímpicos de 2012. A cidade entrou em alerta máximo devido à poluição por ozônio, que poderia afetar a saúde e o

desempenho dos atletas que consomem maiores volumes de ar durante as atividades esportivas (BARBOSA, 2012).

No ano de 2016 ocorrerá a primeira edição dos jogos olímpicos em um país da América do Sul (Brasil), na cidade do Rio de Janeiro.

Figura 2: Poluição atmosférica em Londres às vésperas dos jogos olímpicos de 2012.

Fonte: http://globoesporte.globo.com/olimpiadas/noticia/2012/07/nuvem-de-poluicao-pode-atrapalhar-atletas-em-londres-diz-especialista.html. Acesso em 16 de janeiro de 2015.

1.3 Compostos orgânicos voláteis (COVs) na atmosfera

Os COVs podem ser definidos como um grupo de espécies químicas que contêm carbono em sua composição, excluindo deste grupo o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), ácido carbônico (H_2CO_3), os carbonatos (CO_3^2) e os carbonetos metálicos (SILVA, 2014). Possuem ponto de ebulição entre 50 e 260^oC (BAIRD; CANN, 2011). São divididos em duas classes: a primeira constitui os compostos orgânicos não-metânicos, na qual são incluídos os compostos oxigenados, halogenados e os hidrocarbonetos, e na segunda classe está incluído o metano (CH_4), que é estudado

separadamente devido ao seu longo tempo de vida, com cerca de 14±0,25 anos (PRETTO, 2005).

De acordo com Junqueira (2005), os COVs constituem uma classe de poluentes do ar que são predominantemente emitidos na atmosfera urbana pela frota veicular (queima de combustíveis fósseis e perdas evaporativas) e por processos industriais, além de serem também emitidos por fontes biogênicas. As classes de COVs de interesse neste estudo são os BTEXs e os HPAs em fase gasosa.

Os BTEXs são hidrocarbonetos aromáticos voláteis emitidos principalmente por fontes antropogênicas. O benzeno possui potencial carcinogênico e os demais são classificados como neurotóxicos. Do ponto de vista ambiental, os BTEXs possuem um papel destacado como poluentes primários, onde são considerados uns dos principais precursores de ozônio por serem altamente reativos na troposfera, principalmente os compostos mono e di substituídos (LIU et al., 2009).

Os HPAs são formados por reações incompletas de combustão e queima de combustíveis fósseis e outros materiais orgânicos e, nos últimos anos, o interesse em estudá-los tem aumentado de forma significativa. A importância do seu estudo é devido ao fato de muitos desses compostos e/ou seus derivados possuírem propriedades carcinogênicas e/ou mutagênicas

1.3.1 Reatividade dos COVs

Um dos fatores que dificulta o entendimento do processo de formação do ozônio é a emissão dos diferentes tipos de COVs que são constantemente lançados na atmosfera. Cada composto possui o seu mecanismo de reação e reage em velocidades diferentes.

O efeito da reatividade dos COVs passou a ser reconhecido à partir da década de 90, onde foi possível perceber que o uso de COVs menos reativos poderia levar a uma redução na concentração do ozônio (CARTER, 1994). Para que essa afirmação fosse justificada foram necessários estudos que

possibilitassem mensurar a contribuição dada por diferentes COVs que influenciariam na formação do ozônio. Dentro do conceito de escala de reatividade, que é baseado na classificação dos COVs em função do seu potencial de contribuição para a formação de ozônio, diversos parâmetros têm sido usados, como taxas de reação, rendimento do produto e os efeitos observados na razão COV/NOx em presença de radiação solar (WANG, 2000).

Carter (1994) propôs o uso da técnica do "incremento de reatividade" para quantificar o impacto de um COV qualquer na formação de ozônio. O incremento de reatividade compreende a variação na formação do ozônio causada por adições arbitrárias de pequenas contribuições de um determinado COV dividido pela quantidade do próprio COV adicionado.

De acordo com Wang (2000), dentro de um cenário de estudo, o efeito da variação de um COV na formação de ozônio dependerá da variante da emissão e se o COV está sendo somado, subtraído ou substituído de uma parte das emissões.

Os mecanismos de reação dos COVs são importantes, pois podem afetar o incremento de reatividade, conforme indicam estudos de modelagem computacional. Muitos destes COVs podem causar a formação de 10 moléculas ou mais de ozônio por átomo de carbono reagido, da mesma forma que alguns compostos também podem causar a redução de moléculas de ozônio durante a sua formação (WANG, 2000).

Segundo Carter (1994) existe uma infinidade de caminhos possíveis para quantificar as reatividades, porém o mais relevante é a medida dos efeitos dos COVs na produção de ozônio dentro de um modelo de qualidade do ar. Estudos de modelagem sugerem que o incremento de reatividade depende significativamente das condições ambientais e da disponibilidade do NOx. O mecanismo de reatividade e a cinética também dependem das condições ambientais onde o COV reage, bem como da presença de outros poluentes. As concentrações de NOx, por exemplo, influenciam significativamente na formação de ozônio (CARTER, 2000).

Carter (1994) estabeleceu várias escalas para quantificar o impacto de um COV sobre a formação de ozônio. A escala MIR (Máximo Incremento de Reatividade) é uma das mais conhecidas e utilizadas, onde cada COV possui

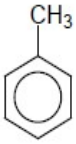
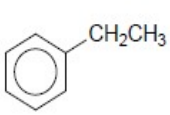
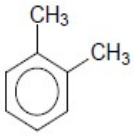
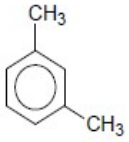
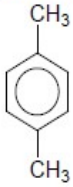
um potencial MIR. Essa escala é resultante de um modelo que utiliza 39 cenários que representam áreas urbanas em diferentes cidades americanas. O MIR considera que um composto possui a mesma reatividade sob diferentes condições meteorológicas. Ao multiplicar a concentração de um determinado COV pelo seu potencial MIR é obtido quantos gramas de O_3 foi formado por cada 1 grama de COV ($O_{3\,(g)}$ / $COV_{\,(g)}$).

Outra escala de reatividade que pode indicar importantes informações à respeito do comportamento de cada COV frente à formação de ozônio é a escala de radicais hidroxila (OH·). Nessa escala, o consumo dos hidrocarbonetos é dado pelo ataque do radical OH·, porém a escala não considera alguns fatores relevantes do mecanismo de reação em misturas COV/NOx e da natureza dos produtos. No entanto, as escalas MIR e OH· seguem a mesma ordem de reatividade: alcenos com ligações duplas internas > compostos di e tri-aromáticos > alcenos terminais > etileno > metil aromáticos > alcanos com mais de 5 carbonos > alcanos de 2 a 5 carbonos (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1999; SILVA, 2014; WANG, 2000).

1.4 Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX)

O petróleo é considerado um dos maiores contaminantes do ambiente devido à emissão de compostos monoaromáticos, dentre eles os BTEX (LAURENTINO, 2010). São hidrocarbonetos aromáticos, menos densos que a água e que apresentam alta toxicidade. Possuem alta pressão de vapor, o que os tornam compostos voláteis. A Tabela 4 apresenta as características físico-químicas dos BTEX.

Tabela 4 - Características físico-químicas dos BTEX.

Características	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	m-Xileno	p-Xileno
Estrutura Química						
Fórmula Química	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}
Peso Molecular ($g.mol^{-1}$)	78	92	106	106	106	106
Solubilidade em água ($\mu g.L^{-1}$) 25º C	1700	515	152	175	158	198
Pressão de vapor (mm Hg) a 20º C	95,2	28,4	9,5	6,6	8,0	7,0

Fonte: BEZERRA, 2011.

A intoxicação por estes compostos pode ocorrer por ingestão ou inalação, quando houver exposição ao ar contaminado. Em casos de exposição aguda, problemas sensoriais e no sistema respiratório, bem como irritação cutânea e depressão de atividade do sistema nervoso central podem ocorrer (SUSIN, 2010).

A via pulmonar é o principal canal de absorção dos BTEXs variando de 30 a 80% o índice de retenção no homem. A contaminação por via oral possui absorção de forma rápida representando de 80 a 97% da dose ingerida; já a absorção dos vapores destes compostos através da pele é menos significativa que as duas primeiras vias de contaminação (CASTRO, 2010).

Do ponto de vista toxicológico, o benzeno é considerado pela Environmental Protection Agency (EPA) como um agente carcinogênico aos humanos. De acordo com a agência, a inalação de níveis elevados deste composto pode causar sonolência, tontura e perda de consciência; já a exposição a este hidrocarboneto por um longo período pode provocar efeitos na medula óssea, além de anemia e leucemia (EPA, 2015).

A OMS (2000 *apud* Buczynska et al., 2009) estima que a exposição a uma concentração de 1,7 $\mu g.m^{-3}$ de benzeno pode causar 10 casos de

leucemia mielóide por 1 milhão de habitantes. Na União Européia, Reino Unido, Coréia do Sul e Índia, a concentração de benzeno é limitada em 5,0 $\mu g.m^{-3}$ de média anual. As concentrações de tolueno e xilenos, mesmo não sendo regulamentadas são geralmente indicadas em dados de monitoramento da qualidade do ar devido ao efeito em conjunto que podem causar quando associados ao benzeno (BUCZYNSKA et al., 2009; SANTANA et al., 2012).

Nos Estados Unidos, o National Institute for Ocupacional Safety and Health (NIOSH) estabeleceu que as concentrações de exposição ao benzeno para uma jornada de trabalho de $8h.dia^{-1}$ deveria ser menor que 1,0 ppm. No Brasil, o Anexo 13-A da Norma Regulamentadora NR-15 (BRASIL, 1995) proibiu a utilização do benzeno a partir de 01 de janeiro de 1997 para qualquer finalidade, com exceção das indústrias e laboratórios que o produzem, ou o utilizem em síntese química, ou o empreguem em combustíveis derivados de petróleo ou em trabalhos de análise e investigação quando não for possível a sua substituição. Para estes casos, as concentrações podem variar entre 1,0 e 2,5 ppm.

Os demais compostos (tolueno, etilbenzeno e isômeros de xilenos) não são classificados como cancerígenos, porém são reconhecidos pela sua neurotoxicidade e eventualmente podem provocar sintomas de cansaço, confusão, fraqueza, perda de memória, náuseas e falta de apetite (SANTOS, 2014). Na Tabela 5 são apresentados os limites máximos de concentração dos BTEXs de acordo com diferentes órgãos nacionais e internacionais.

Tabela 5 - Concentração limite dos compostos BTEX para diferentes órgãos.

Poluentes (ppm)	Agências		
	NIOSH	OSHA	NR-15
Benzeno	0,1	1	1 - 2,5*
Tolueno	100	200	78
Etilbenzeno	100	100	78
o, m, p-xilenos	100	100	78
Referências:	NIOSH 1501 (2003)	NIOSH 1501 (2003)	Portaria MTE n.º 3.751/1990 Anexo XI

*Limite permitido para os trabalhadores que manipulam derivados de petróleo;
NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health;
OSHA - Occupational Safety and Health Administration;
NR-15 – Norma Regulamentadora nº 15 do Ministério do Trabalho e Emprego do Brasil.

A gasolina automotiva é uma mistura de hidrocarbonetos que variam de 4 a 12 átomos de carbono e esses compostos têm origem parafínica, naftênica, olefiníca e aromática. Baseada no índice de octanagem, as gasolinas são classificadas como tipo A (sem adição de álcool) e tipo C (com adição de, no máximo, 27% v/v de álcool), sendo esta última a mais comercializada. A gasolina produzida no Brasil deve atender as especificações da (Agência Nacional do Petróleo) ANP, onde os teores de BTEX na gasolina nacional encontrados devem ser, no máximo, de 1,0% (v/v) de benzeno; 3,0% (v/v) de tolueno; 1,3% (v/v) de etilbenzeno e 5,3% (v/v) de xilenos (CASTRO, 2011).

Liu et al. (2009) avaliaram as concentrações de BTEX atmosférico da área urbana de Pequim antes, durante e depois dos jogos olímpicos e paraolímpicos, entre os meses de julho a outubro de 2008. As concentrações médias diurnas medidas durante os jogos para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, meta e para-xilenos e o-xileno foram, respectivamente, 52,8%, 63,9%, 56,4%, 56,8% e 46,9% mais baixos que os valores encontrados antes

dos jogos, demonstrando que as medidas adotadas pelo governo na redução do tráfego de veículos durante o período dos jogos foram efetivas.

1.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

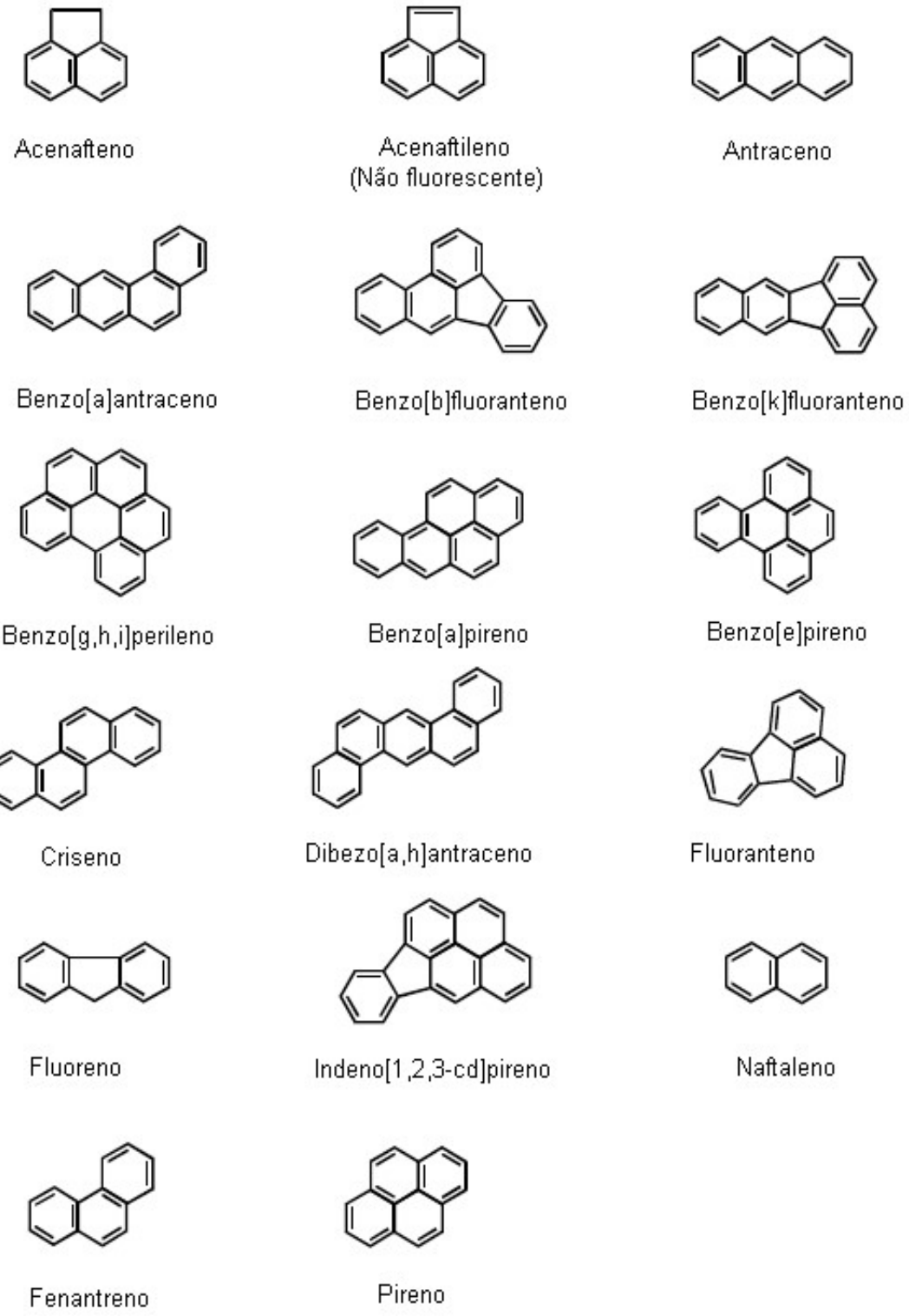
Os HPAs têm recebido uma atenção especial devido a associação destes compostos com o aumento da incidência de diversos tipos de câncer, sendo encontrados em altas concentrações em amostras de ar em ambientes internos e externos. O Benzo(a)pireno é usado como um marcador de risco para calcular a probabilidade de câncer aos humanos devido à exposição da mistura de HPA (AZEVEDO; ARAÚJO; SILVA, 2013; CRISTALE et al., 2012).

Os HPAs constituem uma classe de compostos formados por carbono e hidrogênio, caracterizados pela presença de dois ou mais anéis aromáticos condensados. Os compostos de baixa massa molar tendem a ser comumente encontrados em fase gasosa, enquanto que os de maior massa molar estarão associados ao material particulado. São considerados poluentes orgânicos persistentes (POP), além de possuírem grande potencial carcinogênico e mutagênico (COSTA, 2001; MANINNO, 2008; MASIH et al., 2010; OLIVEIRA, 2011).

Estes compostos são emitidos principalmente devido às combustões incompletas de combustíveis fósseis. As fontes de HPA em ar em ambientes internos estão associadas ao cozimento, queima de gás natural, carvão e madeira, além da fumaça de cigarro (MASIH et al., 2010; SILVA JÚNIOR, 2009). Podem ser encontrados em diversas matrizes ambientais, desde a atmosfera como também na água, solo, sedimento e em alguns organismos vivos (MANINNO, 2008).

Devido à sua ocorrência e toxicidade, 16 HPAs são considerados prioritários na investigação ambiental pela EPA. O NIOSH considera os 16 HPAs da lista da EPA mais o composto benzo(e)pireno. A estrutura química dos 17 HPAs considerados pelo NIOSH são apresentados na Figura 3.

Figura 3: Estrutura química dos 17 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários classificados pelo NIOSH.



Fonte: SILVA, 2011.

As propriedades físico-químicas dos HPAs são determinadas, em sua maioria, pelo número de anéis aromáticos e, consequentemente, pelo aumento da sua massa molar. A solubilidade em água e a pressão de vapor dos HPAs tendem a diminuir com o aumento da massa molar (OLIVEIRA, 2011).

Com base nos dados mostrados na Tabela 6, torna-se possível avaliar algumas características peculiares dos HPAs, como pontos de fusão e ebulição elevados, caracterizando-os como sólidos à temperatura ambiente, bem como a baixa solubilidade em água, sendo mais solúveis em solventes orgânicos e lipofílicos. Essa característica é observada através do elevado coeficiente de partição octanol / água (K_{ow}), indicando que estes compostos podem ser absorvidos através dos tecidos biológicos, entre eles a pele.

Para facilitar, os nomes dos 17 compostos serão indicados por siglas, como segue: Naftaleno (Naf), Antraceno (Ant), Pireno (Pir), Criseno (Cri), Fenantreno (Fen), Benzo(a)pireno (BaP), Benzo(e)pireno (BeP), Dibenzo[a,h]antraceno (DahA), Dibenzo[a,h]antraceno (DahA), Benzo[a]antraceno (BaA), Benzo[g,h,i]perileno (BghiP), Acenafteno (Ace), Acenaftileno (Aci), Fluoreno (Flu), Fluoranteno (Flt), Benzo[k]fluoranteno (BkF) e Benzo[b]fluoranteno (BbF).

Com exceção do naftaleno que é relativamente solúvel quando comparado com os demais, os HPAs possuem baixa solubilidade em água. Além disso, esses poluentes tendem a se concentrarem mais em sedimentos e ao material orgânico em suspensão devido ao seu elevado coeficiente de partição carbono orgânico / água.

Através da constante de Henry e da pressão de vapor, que também são inversamente proporcionais à massa molar, pode-se verificar a distribuição dos compostos em matrizes diferentes. Os HPAs de 2 ou 3 anéis tendem a se concentrarem em fase gasosa; já os compostos com 4 anéis tendem a serem particionados entre as duas fases e os que possuem 5 anéis ou mais são encontrados no material particulado (COSTA, 2001; OLIVEIRA, 2011, SILVA JR., 2009).

Tabela 6 - Constantes físico-químicas dos 16 HPAs indicados pela EPA para monitoramento ambiental

16 HPAs	[1]MM (u.m.a)	[2]PF (ºC)	[3]PE (ºC)	Pressão de Vapor 25ºC	[4]Log K_{ow}	Solubilidade em água a 25ºC (μg.L^{-1})	Constante de Henry a 25ºC (kPa)
(Naf)	128,17	81	217,9	10,4	3,4	$3,17.10^{4}$	$4,89.10^{-2}$
(Ant)	178,3	216,4	342	$8,0.10^{-4}$	4,5	73	$7,3.10^{-2}$
(Pir)	202,6	150,4	393	$6,0.10^{-4}$	5,18	135	$1,1.10^{-3}$
(Cri)	228,29	253,8	448	$8,4.10^{-5}$	5,91	2,0	-
(Fen)	178,23	100,5	340	$1,6.10^{-2}$	4,6	$1,29.10^{3}$	$3,98.10^{-3}$
(BaP)	252,2	178,1	496	$7,3.10^{-7}$	6,5	3,8	$3,4.10^{-5}$ (20°C)
(DahA)	278,35	266,6	524	$1,3.10^{-8}$ (20°C)	6,5	0,5 (27°C)	7.10^{-6}
(BaA)	228,29	160,7	400	$2,8.10^{-5}$	5,61	14	-
(BghiP)	276,34	278,3	545	$1,4.10^{-8}$	7,1	0,26	$2,7.10^{-5}$ (20°C)
(Ace)	154,21	95	279	$2,9.10^{-1}$	3,92	$3,93.10^{3}$	$1,48.10^{-2}$
(Aci)	152,2	92-93	-	$8,9.10^{-1}$	4,07	-	$1,14.10^{-3}$
(Flu)	166,22	115-116	295	$8,0.10^{-2}$	4,18	$1,98.10^{3}$	$1,01.10^{-2}$
(Flt)	202,26	108,8	375	$1,2.10^{-3}$	5,22	260	$6,5.10^{-4}$
(BkF)	252,32	215,7	480	$1,3.10^{-7}$	6,84	0,76	$4,4.10^{-5}$
(BbF)	252,3	168	-	-	5,80	$1,2.10^{-3}$	5.10^{-4}
(Ind)	276,34	163,6	536	$1,3.10^{-8}$ (20°C)	6,58	62	$2,9.10^{-5}$ (20°C)

[1]MM = Peso molar
[2]PF = Ponto de fusão
[3]PE = Ponto de ebulição
[4]Log K_{ow} = Coeficiente de partição octanol/água

Fonte: COSTA, 2001; PITTS e PITTS, 1999; SILVA, 2011.

A contaminação por HPAs pode ocorrer por diferentes vias, como por exemplo a inalação de ar poluído, sendo a via mais comum, e a ingestão de água ou alimentos contaminados (menos comuns). Vale ainda destacar a inalação por tabagismo (ativo e passivo) e a exposição ocupacional em processos e atividades que envolvam o manuseio de matérias-primas que contenham estes compostos (COSTA, 2001).

Do ponto de vista toxicológico, destaca-se a associação dos HPAs a diversos tipos de cânceres em humanos, sendo os mais comuns os de pulmão, bexiga, colo, reto e esôfago. Os HPAs de baixa massa molar apresentam intensos efeitos tóxicos devido a sua alta volatilidade e biodisponibilidade. O naftaleno, o composto de menor massa molar dentre os HPAs, por exemplo, pode causar vários efeitos adversos, como náuseas, vômito, dor abdominal, diarréia, lesões oculares, entre outros. A exposição ao naftaleno pode causar hemólise aguda, sendo esta doença mais suscetível em crianças do que em adultos (WAKEFIELD, 2007).

1.6 Outros poluentes atmosféricos

1.6.1 Monóxido de Carbono

O monóxido de carbono (CO) é um poluente primário formado na queima incompleta de combustíveis que contenham átomos de carbono, sendo considerado como um dos principais poluentes do ar urbano. É emitido para a atmosfera por fontes antropogênicas através de processos industriais, disposição de resíduos sólidos e queima incompleta de combustíveis fósseis, sendo que esta atividade gera 60% do total das emissões de CO. É um gás sem cor ou cheiro e com elevada toxicidade tanto em ar exteriores quanto em ar interiores.

O maior perigo associado ao monóxido de carbono vem da sua característica de se ligar ao grupo Heme da hemoglobina no sangue

impedindo o transporte de oxigênio dos pulmões para as células. A hemoglobina tem uma afinidade 234 vezes maior pelo CO do que pelo oxigênio; portanto, uma vez que o CO esteja ligado à hemoglobina impede que o grupo Heme se coordene ao oxigênio. Ademais, cineticamente, o CO ligado à hemoglobina é praticamente inerte, ou seja, mantêm-se coordenado ao ferro do grupo Heme, diferentemente do O_2, onde a coordenação ao grupo Heme é reversível (BAIRD; CANN, 2011; CASTRO, 2011; SILVA, 2014).

1.6.2 Óxidos de Nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio (NOx) são constituídos pelas espécies óxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2). Possuem origem natural, decorrente de vulcões, relâmpagos e atividades microbiológicas, além de origem antropogênica, formados quando um combustível é queimado na presença de ar devido à presença de N2 em grande proporção no ar. Na atmosfera, os NOx são bastante prejudiciais, uma vez que combinam-se com a água para formar ácido nítrico (HNO_3) causando a chuva ácida. Além disso, os NOx são precursores do ozônio e outras espécies oxidantes no *smog* fotoquímico, uma vez que reagem com os COVs na presença de luz solar. A cor amarelada do ar sobre uma cidade que esteja ocorrendo o *smog* é atribuída ao NO_2 presente, pois esse gás absorve a luz visível (aproximadamente 400nm) removendo o componente violeta da luz solar e permitindo a transmissão da luz amarela (BAIRD; CANN, 2011; CASTRO, 2011).

1.6.3 Material Particulado

Os materiais particulados (MP) são compostos por partículas líquidas ou sólidos pequenos que estão suspensos no ar e que geralmente não são

visíveis a olho nu. Essas partículas podem formar uma neblina ou névoa, quando se refere às partículas líquidas, e também podem formar poeira e fuligem, quando são referentes às partículas sólidas, e assim restringir a visibilidade (BAIRD; CANN, 2011).

Os MP possuem tamanho, forma e composição química diferentes. O tamanho das partículas está associado diretamente aos efeitos que podem causar à saúde humana, uma vez que as menores são as mais danosas, pois podem penetrar nos pulmões. As partículas maiores permanecem em suspensão por menos tempo, enquanto que as menores se mantêm por mais tempo suspensas aumentando a possibilidade de inalação. Além disso, essas partículas servem de meio de transporte para carrear outras substâncias tóxicas, como por exemplo os HPAs e metais (BAIRD; CANN, 2011; CASTRO, 2011).

O diâmetro dos MP é a sua propriedade mais importante. Eles podem ser classificados individualmente como grosso ou fino se o diâmetro for maior ou menor que 2,5 μm. O monitoramento de MP é realizado por diversas agências governamentais de diversos países, inclusive no Brasil, já que o seu potencial efeito à saúde é reconhecido. O MP pode ser classificado como:

- Partículas totais em suspensão (PTS): apresentam diâmetro menor que 50 μm, podendo causar danos à população e redução de visibilidade;
- Partículas inaláveis (PM_{10}): apresentam diâmetro menor que 10 μm, que corresponde à faixa das partículas finais e uma pequena fração das partículas grossas. São consideradas como inaláveis porque podem ser aspiradas para os pulmões;
- Partículas respiráveis ($PM_{2,5}$): são partículas finas com diâmetro menor que 2,5 μm que penetram fundo nos pulmões podendo carrear uma série de compostos químicos causando doenças respiratórias graves. São compostas tipicamente de nitrato, sulfato, amônio, material carbonáceo e metais (INEA, 2015);
- Partículas ultrafinas: termo aplicado às partículas com diâmetro menor que 0,1 μm.

Um dos principais poluentes encontrados na RMRJ é o material particulado, e por esse motivo, tem sido considerado como um dos maiores problemas na qualidade do ar na região (QUITÉRIO, 2006). O material particulado possui origem natural, proveniente de incêndios e erupções vulcânicas, rochas e solo, e também possui origem antropogênica, como a combustão incompleta de combustíveis fósseis, uso de pneus e freios nos veículos, chaminés industriais e algumas fontes residenciais.

1.7 Ozônio

O ozônio troposférico (O_3) é um poluente secundário formado por reações químicas e fotoquímicas iniciadas pela fotólise do dióxido de nitrogênio (NO_2). A presença dos COVs contribui para um desequilíbrio entre as reações de formação e consumo de ozônio causando o acúmulo ou o aumento da concentração deste poluente (NOGUEIRA et al., 2014).

O ozônio é um gás de coloração azulada, bastante reativo e 1,6 vezes mais pesado que o oxigênio. Está entre os gases do efeito estufa devido à sua banda de absorção de 9,6 μm absorvendo a radiação infravermelha emitida pela Terra. Na estratosfera possui a função benéfica de filtrar os raios ultravioletas, que são prejudiciais à saúde humana e ao ecossistema, na faixa de comprimentos de onda compreendida entre 220 e 320 nm (BAIRD; CANN, 2011; BOWMAN, 2013; DALLAROSA, 2005; JACOB, 1999; MARTINS, 2006, SEINFELD; PANDIS, 2006).

Segundo a OMS (2005), o ozônio troposférico é o poluente mais preocupante na Europa, assim como na maioria do mundo, onde estudos europeus constataram que a mortalidade diária cresceu em 0,3% e, para doenças cardíacas, em 0,4% por 10 $\mu g.m^{-3}$ de aumento na exposição ao ozônio.

Os efeitos nocivos do ozônio mais conhecidos estão ligados ao trato respiratório. Alguns dos sintomas causados por sua inalação são a tosse, falta de ar, irritação nasal e na garganta, dor no peito e agravamento de doenças

respiratórias crônicas. O seu efeito se dá tanto em pessoas saudáveis quanto em pessoas com problemas respiratórios preexistentes. O ozônio também ataca rapidamente as substâncias que contenham ligações duplas (C = C), como as que são encontradas nos tecidos dos pulmões. Por este fato, a exposição crônica a altos níveis de ozônio urbano pode levar a um envelhecimento precoce dos tecidos pulmonares. Além disso, efeitos indiretos à saúde devido à sua exposição também são observados, como a diminuição na contagem de espermatozóides (BAIRD; CANN, 2011).

A prática de atividade física aumenta a demanda de oxigênio para que os músculos, o coração e pulmões trabalhem com maior intensidade. Portanto, a inalação pelo nariz e, muitas vezes pela boca é aumentada e consequentemente, a entrada de poluentes do ar também. Neste sentido, o desempenho atlético pode ser prejudicado quando o evento for realizado em locais com altas concentrações de ozônio.

1.7.1 Processos de formação do ozônio

O ozônio é um oxidante secundário formado à partir da reação entre os óxidos de nitrogênio e COVs emitidos na atmosfera por fontes naturais e antropogênicas (MARTINS; NUNES; CORRÊA, 2015; SEINFELD; PANDIS, 2006). Na ausência dos COVs, o processo de formação do ozônio é iniciado à partir da fotólise do NO_2:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O\ (^3P)\ (< 420\ nm) \quad (1)$$

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

O ozônio formado pela reação entre o oxigênio atômico e o oxigênio molecular (reação 2) é consumido pelo NO para regenerar o NO_2:

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (3)$$

As reações descritas acima ocorrem rapidamente, permitindo assim um equilíbrio natural entre as espécies NO, NO_2 e O_3, com baixa formação de O_3 na ausência dos COVs (MARTINS, 2006). Entretanto, as altas concentrações de O_3 encontradas em ambientes urbanos poluídos não são justificados por essas reações.

Em atmosfera com a presença de COVs ocorre a conversão de NO em NO_2 sem o consumo de ozônio (SILVA, 2014), o que causa desequilíbrio nas reações 1, 2 e 3 resultando no acúmulo de ozônio.

O radical OH· é uma das espécies oxidantes mais importantes da troposfera devido ao elevado potencial de redução (2,8 V), caracterizado pela sua alta reatividade e tempo curto de vida (PRETTO, 2005). É o principal agente de oxidação dos COVs durante o dia e a via principal de formação de radicais OH· ocorre através da reação da fotólise do ozônio, que gera átomos de oxigênio atômico O (^{1}D), sendo essa reação a maior fonte de produção deste átomo (MARTINS, 2006; SEINFELD; PANDIS, 2006), que posteriormente reagirá com vapor d'água para formar radicais OH·, conforme apresentado nas reações 4 e 5:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O\ (^1D)\ (\leq 335\ nm) \quad (4)$$

$$O\ (^1D) + H_2O \rightarrow 2OH\cdot \quad (5)$$

Desta forma, o processo de oxidação dos COVs leva à formação de radicais intermediários alcóxi ($RO_2\cdot$) e hidroperóxido ($HO_2\cdot$), conforme as reações de 6 a 10:

$$RH + OH\cdot \rightarrow R\cdot + H_2O \quad (6)$$

$$R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot + M \quad (7)$$

$$RO_2\cdot + NO \rightarrow RO\cdot + NO_2 \quad (8)$$

$$RO\cdot + O_2 \rightarrow R'CHO + HO_2\cdot \quad (9)$$

$$HO_2\cdot + NO \rightarrow OH\cdot + NO_2\cdot \quad (10)$$

As reações 8 e 10 mostram os radicais $RO_2\cdot$ e $HO_2\cdot$ reagindo com o NO para formar NO_2 resultando no aumento da produção de ozônio até quando a fotólise do NO_2 atingir o nível máximo. Os mesmos radicais intermediários formados na oxidação dos COVs, também consomem o ozônio, quando em baixa quantidade de NO, conforme as reações 11 e 12:

$$HO_2\cdot + O_3 \rightarrow OH\cdot + 2\ O_2 \quad (11)$$

$$OH\cdot + O_3 \rightarrow HO_2\cdot + O_2 \quad (12)$$

À noite, quando a produção fotoquímica de ozônio vai diminuindo até cessar, não há mais a regeneração do ozônio através da fotólise do NO_2, mas outros poluentes secundários continuam sendo formados e a oxidação dos COVs ocorre preferencialmente com o NO_3.

Durante o dia ocorre lentamente a conversão do NO_2 em NO_3 pela reação com o ozônio:

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \quad (13)$$

A fonte de remoção do radical $NO_3\cdot$ durante o dia acontece através da sua fotólise regenerando o NO_2 (reação 14) que, junto com o radical $NO_3\cdot$ estabelecem um equilíbrio com o pentóxido de nitrogênio (N_2O_5), conforme mostra a reação 15. Já a fonte de remoção do $NO_3\cdot$ durante à noite se dá pela sua reação com a água, formando assim o ácido nítrico (HNO_3) apresentado na reação 16. Também durante à noite, o $NO_3\cdot$ reage com os COVs, principalmente com os alcenos e compostos sulfurosos (MARTINS, 2006; SILVA, 2014).

$NO_3\cdot + h\nu \rightarrow NO_2 + O\ (^3P)\ (< 580nm)$ (14)

$NO_2 + NO_3\cdot + M \leftrightarrow N_2O_5 + M$ (15)

$N_2O_5 + H_2O\ NO_3\cdot \rightarrow 2HNO_3$ (16)

O processo de formação do ozônio depende da relação de dependência entre as concentrações de COVs/NOx. Essa relação é não-linear, onde a formação de ozônio pode aumentar ou diminuir de acordo com o agente limitante (MARTINS; NUNES; CORRÊA, 2015; MARTINS, 2006; SILVA, 2014).

A razão COV/NOx é o que determina a produção ou a perda líquida de ozônio (PRETTO, 2005). Segundo Martins (2006), em atmosferas com alta concentração de NOx em relação aos COVs, a razão COV/NOx é baixa e a formação de ozônio tende a diminuir. Neste caso, os COVs serão o agente limitante; já em atmosferas com altas concentrações de COVs em relação à concentração de NOx, a razão COV/NOx é alta e a formação de ozônio tende a aumentar. Neste cenário, o NOx será a espécie limitante.

1.7.2 Monitoramento da qualidade do ar na região metropolitana do Rio de Janeiro

A RMRJ constituída por 21 municípios é a segunda região mais densamente povoada, que apresenta uma grande concentração de veículos e de indústrias, além de uma topografia bastante característica com influência do mar e de montanhas que podem dificultar a dispersão dos poluentes (CEPERJ, 2014; INEA, 2015; SILVA, 2014).

De acordo com o relatório do INEA (2015), o ozônio é um dos poluentes que tem sido encontrado em níveis elevados de concentração nos grandes centros urbanos do mundo.

A preocupação com a qualidade do ar no Rio de Janeiro começou no final da década de 60, onde as primeiras estações de monitoramento foram instaladas. O objetivo inicial era investigar a qualidade do ar ao qual a

população do estado estava exposta. Com a criação da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA) na década de 70 houve a ampliação da rede de monitoramento estendendo a outros municípios aumentando assim a possibilidade de estudos relacionados à qualidade do ar (KELESOGLU, 2008; SILVA, 2014).

À partir deste monitoramento foi possível identificar as causas que intensificavam a poluição atmosférica na RMRJ. No ano de 1977, a FEEMA instituiu o Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras (SLAP), através do decreto nº1633/77, onde foi possível cadastrar as principais fontes poluidoras no Estado e realizar diversas ações ao longo dos anos, para garantir a qualidade do ar e a diminuir a emissão de poluentes. Em 2007, o Governo do Estado do Rio de Janeiro criou o INEA através da Lei nº 5.101 e o órgão foi então instalado em 2009, através do decreto nº 41.628, sendo uma fusão de três órgãos incluindo a FEEMA. Desde então, o INEA ficou responsável pela rede de monitoramento da qualidade do ar do estado do Rio de Janeiro (INEA, 2015; KELESOGLU, 2008).

O INEA possui redes de monitoramento próprias e em parceria com instituições privadas, que são compostas por estações automáticas, semi-automáticas e móveis. A RMRJ contou com 35 automáticas e 37 semi-automáticas no ano de 2014. A rede automática realiza medições contínuas (horárias) dos poluentes gasosos indicadores da qualidade do ar estabelecidos pelo CONAMA, como o NO_2, CO, SO_2, O_3, além de hidrocarbonetos (metanos e não metanos), COVs e parâmetros meteorológicos. A rede semi-automática monitora durante 24 horas ininterruptas as concentrações de partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis (PM_{10}) e partículas respiráveis ($PM_{2,5}$) (INEA, 2015).

Atualmente, a rede de monitoramento foi ampliada para garantir um dos compromissos firmados entre o Governo do Estado e o Comitê Olímpico quando a cidade foi escolhida para sediar a Copa do Mundo de 2014 e os Jogos Olímpicos de 2016. Essa ampliação incluiu novas tecnologias de monitoramento e a inserção de alguns poluentes não legislados pelo CONAMA como os hidrocarbonetos, $PM_{2,5}$ e benzeno. A rede de monitoramento da qualidade do ar para os jogos olímpicos de 2016 começou a funcionar à partir

do ano de 2010; em 2012, mais duas estações entraram em operação e, em 2013, mais 29 estações começaram a operar (INEA, 2015).

A SMAC conta com 8 estações de monitoramento fixas situadas em diferentes bairros da cidade do Rio de Janeiro (Copacabana, Centro, São Cristóvão, Tijuca, Irajá, Bangú, Campo Grande e Pedra de Guaratiba). A secretaria disponibiliza boletins diários da qualidade do ar à população para fins de informação e medidas de precaução (SMAC, 2012).

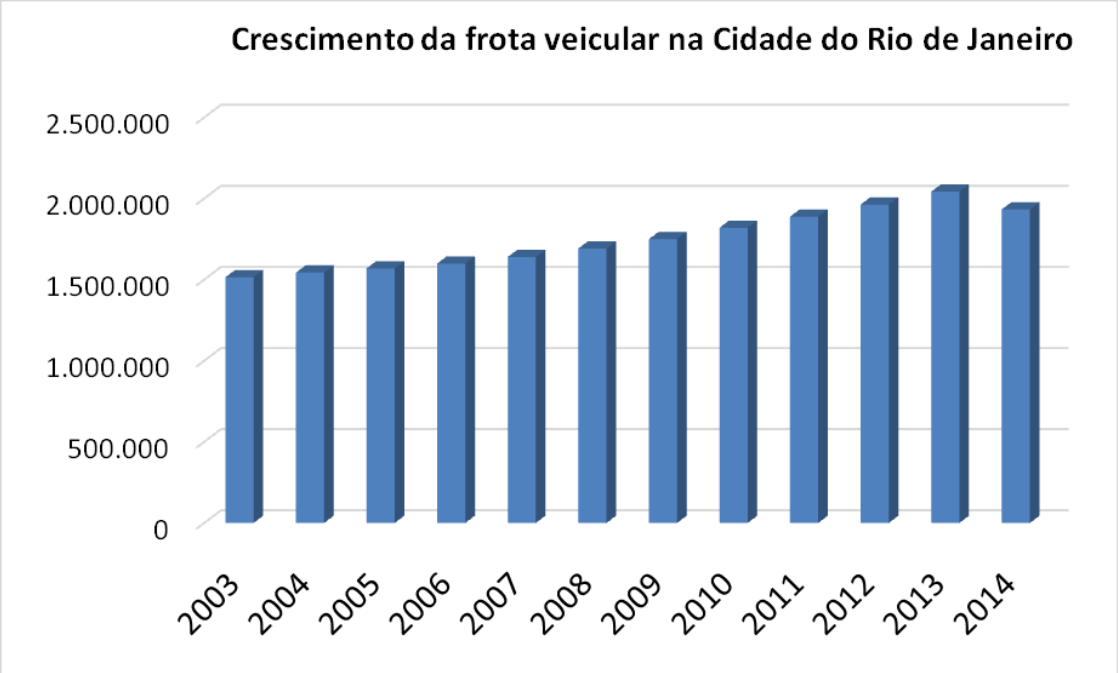
Os poluentes atmosféricos monitorados pela SMAC, assim como o INEA seguem a resolução CONAMA 03/1990. Além destes, ainda são medidas as concentrações de monóxido de nitrogênio (NO), óxidos de nitrogênio (NOx), hidrocarbonetos totais (HC), hidrocarbonetos não metanos (HCNM), metano (CH_4) pois são precursores do ozônio, e também o $MP_{2,5}$, devido à comprovações científicas de efeitos adversos à saúde e por ser padrão de qualidade em outros países (SMAC, 2012).

Segundo o IBGE (2013), a frota brasileira de veículos que no ano 2000 era de 29,5 milhões chegou ao fim do ano de 2012 com 76,14 milhões, o que representa um aumento de maneira rápida e acima do crescimento da população. Segundo o anuário do DENATRAN, no município do Rio, em fevereiro de 2016, o quantitativo de veículos leves registrado foi de 1.950.850 unidades indicando um aumento de 6,07% do mesmo período em 2014 (DENATRAN, 2016).

A Figura 4 representa o aumento de veículos leves movidos à gasolina desde os anos de 2003 a 2014. É possível identificar um crescimento significativo variando em torno de 70.000 carros a cada ano. A Figura 5 apresenta a frota veicular do ano de 2014 por tipo de combustível, onde mostra que o município do Rio de Janeiro possui o maior quantitativo de carros movidos à gasolina (41%), seguido pela mistura álcool/gasolina (30%) e gasolina/GNV (11%). Dados de fevereiro de 2014, quando comparados a dados mais recentes reportados pelo Anuário do DENATRAN do mesmo mês no ano de 2016 mostra que houve um aumento no município do Rio de Janeiro de 140.298 carros *flex* (álcool / gasolina) e 42.288 carros *flex* com sistema GNV. Mesmo com o aumento da frota *flex*, o número de carros movidos somente à gasolina continua sendo o mais elevado devido a razão

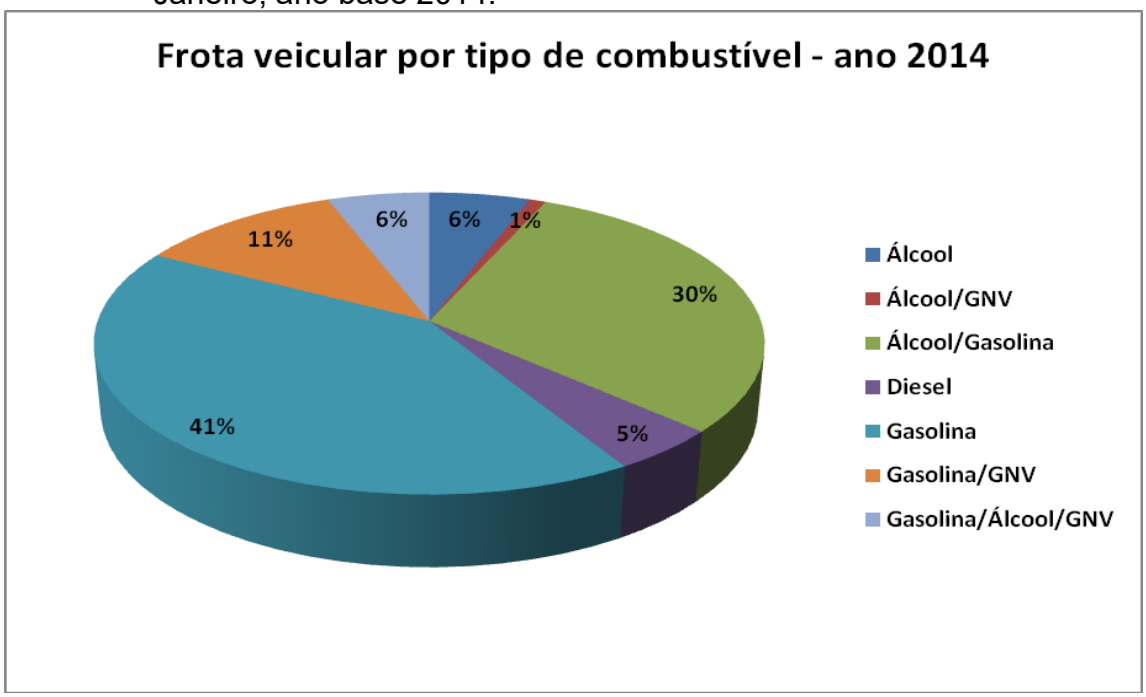
preço/consumo, onde é mais vantajoso o uso da gasolina em relação ao álcool (DENATRAN, 2016).

Figura 4 - Aumento dos últimos 12 anos de veículos leves no Rio de Janeiro.



Fonte: www.detran.rj.gov.br/_estatisticas.veiculos/index.asp. (Acesso: 16/10/2015).

Figura 5 - Frota veicular por tipo de combustível do município do Rio de Janeiro, ano base 2014.



Fonte: http://www.denatran.gov.br/frota2014.htm. (Acesso: 19/12/2014).

2 METODOLOGIA

2.1 Caracterização da área de estudo

A cidade do Rio de Janeiro possui uma área de 1.197,463 km^2 de extensão e é banhada ao sul pelo Oceano Atlântico, ao leste pela Baía de Guanabara e a oeste pela Baía de Sepetiba. Está situada a 22º54'23" de latitude sul e a 43º10'21" de longitude oeste. Sua topografia é caracterizada por planícies litorâneas cercadas de morros, baías, restingas, serras, lagoas e ilhas. Possui clima tropical, variando entre quente e úmido no verão, enquanto no inverno apresenta temperaturas amenas com períodos restritos de chuva. Sua temperatura média anual é de 23ºC e o índice de precipitação varia em torno de 1200 a 1800 mm (IBGE, 2010; PREFEITURA DO RIO DE JANEIRO, 2009).

As características físicas do Rio de Janeiro potencializam os efeitos relacionados à degradação da qualidade do ar, uma vez que a distribuição e dispersão dos poluentes podem ser prejudicadas. Algumas barreiras físicas naturais como o maciço da Pedra Branca e da Tijuca também podem influenciar diretamente na circulação dos ventos predominantes do mar. Além desses fatores, os poluentes secundários formados na região são favorecidos pelo clima tropical, pois as reações químicas e fotoquímicas ocorrem com mais intensidade na presença de radiação solar (MONTEIRO, 2011).

Os jogos olímpicos e paraolímpicos Rio 2016 acontecerão entre os períodos de 05 a 21 de agosto e de 07 a 18 de setembro de 2016, respectivamente, em quatro regiões da cidade do Rio de Janeiro, conforme apresenta a Figura 6. Os locais de amostragem foram selecionados de acordo com a logística adequada e por estarem em áreas sob forte influência de emissões veiculares e próximos aos locais de competição.

Figura 6 - Mapa das instalações esportivas em quatro regiões do Rio de Janeiro.

Fonte: http://www.rio2016.com/os-jogos/locais-de-competicao/mapa-de- instalações. Acesso em 11 de agosto de 2014.

As coletas que representam a área da Barra da Tijuca foram realizadas na parte externa do INEA - Recreio, a uma distância de 1,22 km do Riocentro, 2,58 km do Parque Olímpico, em frente à obra do corredor expresso BRT Transolímpica e em frente à Vila Olímpica, onde os atletas estarão acomodados. A Figura 7 apresenta o mapa com a localização das áreas de amostragem.

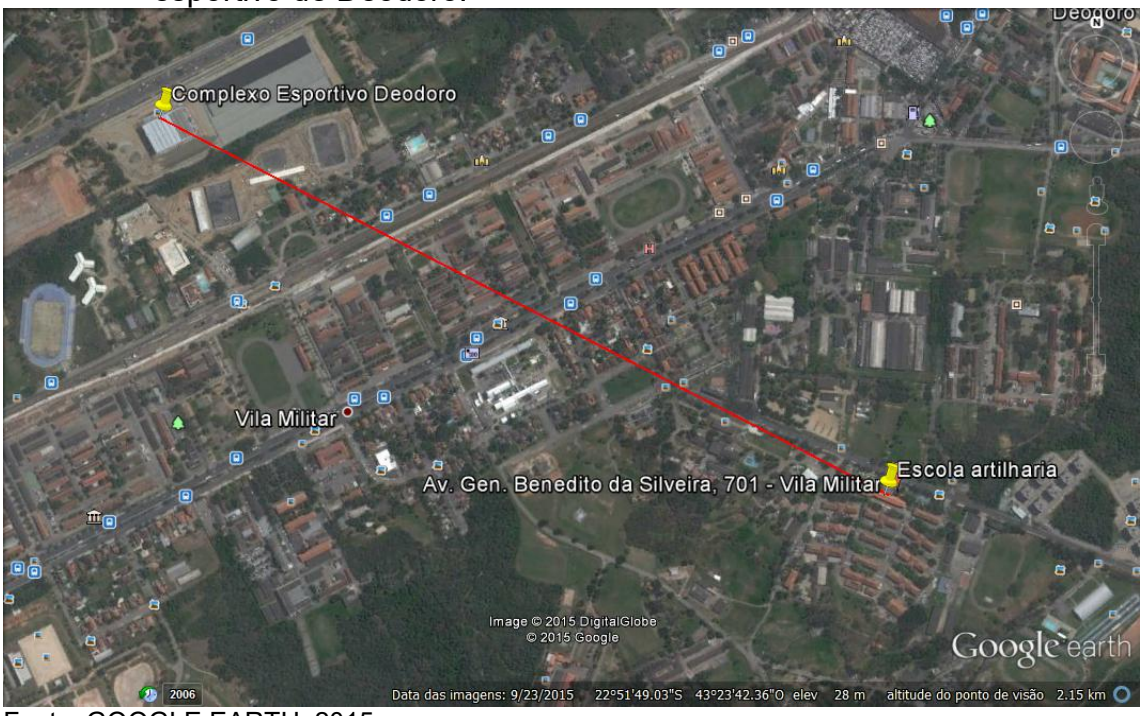
As coletas realizadas na UERJ representam a área do entorno do Maracanã. Em Deodoro, a amostragem foi realizada na Escola de Artilharia de Costa e Antiaérea (EsACosAAe), na região da Vila Militar apresentada na Figura 8, que fica localizada a 1,78 km de distância do Complexo Esportivo de Deodoro. Na região de Copacabana não houve amostragem, devido à logística e a falta de um ponto seguro para a realização das coletas, sendo um dos fatores determinantes para a exclusão desta área.

As coletas ocorreram durante o período de dezembro de 2014 a setembro de 2015 contabilizando 10 meses antes do início dos jogos olímpicos e paraolímpicos.

Figura 7 - Localização da área de amostragem e suas respectivas distâncias dos pontos de competição e vila olímpica da Barra da Tijuca.

Fonte: GOOGLE EARTH, 2015.

Figura 8 - Localização da área de amostragem e a distância do complexo esportivo de Deodoro.



Fonte: GOOGLE EARTH, 2015.

2.2 Diagnóstico da qualidade do ar

O presente trabalho combinou o tratamento e a análise de dados de um ano de monitoramento de poluentes legislados e não legislados, de acordo com a Resolução CONAMA 03/1990, com as coletas de COVs realizadas nas áreas do entorno dos jogos olímpicos. As estações de monitoramento da qualidade do ar utilizadas foram as da SMAC e do INEA. As estações avaliadas neste trabalho foram selecionadas de acordo com a proximidade dos locais de competição olímpica e de onde foram realizadas as coletas dos COVs. Os dados avaliados foram do ano de 2014. A Figura 9 mostra os equipamentos de coleta dos COVs em frente à estação de monitoramento do INEA, no Recreio dos Bandeirantes - Rio de Janeiro.

Figura 9 - Amostragem dos COVs em frente à estação de monitoramento da qualidade do ar do INEA, no bairro Recreio dos Bandeirantes - RJ.

Fonte: A AUTORA, 2015.

As Tabelas 7 e 8 apresentam as estações de cada instituição, bem como as áreas olímpicas que foram representadas e os poluentes que são monitorados em cada estação.

Tabela 7 - Estações de monitoramento da SMAC, área de representatividade olímpica e os poluentes monitorados.

Estações	Área olímpica	Poluentes
Tijuca	Maracanã	CO, O_3, PM_{10}, NO, NO_2, NOx e SO_2
Bangu	Deodoro	CO, O_3, PM_{10}, NO, NO_2, NOx, SO_2, HCNM, CH_4 e HCtotais
Centro	Sambódromo	CO, O_3, SO_2 e PM_{10}
Copacabana	Copacabana	CO, O_3, SO_2 e PM_{10}

Fonte: SMAC, 2012.

Tabela 8 - Estações de monitoramento do INEA, área de representatividade olímpica e os poluentes monitorados.

Estações	Área olímpica	Poluentes
Campo do Afonsos	Deodoro	PM_{10} e O_3
Gericinó	Deodoro	PM_{10} e O_3
Engenhão	Estádio Olímpico João Havelange	CO, O_3 e $PM_{2,5}$
Lagoa	Estádio da Lagoa	$PM_{2,5}$ e O_3
Leblon	Estádio da Lagoa	PM_{10} e O_3
Maracanã	Maracanã	$PM_{2,5}$ e O_3
Urca	Marina da Glória	$PM_{2,5}$ e O_3
Gamboa	Sambódromo	PM_{10} e O_3
Recreio	Barra da Tijuca	CO, O_3 e $PM_{2,5}$

Fonte: INEA, 2015.

Os equipamentos das estações encontram-se instalados nos interiores de contêiners e são capazes de avaliar de forma contínua a qualidade do ar e parâmetros meteorológicos. O ar atmosférico é captado na parte superior da estação e passa por um sistema de aquecimento que evita a condensação da umidade do ar até chegar aos analisadores (SMAC, 2012). Os parâmetros de qualidade do ar para as estações automáticas de monitoramento e métodos de detecção seguem na Tabela 9:

Tabela 9 - Parâmetros e métodos utilizados nas redes automáticas.

Rede	Parâmetros	Método
Rede Automática (INEA)	Partículas inaláveis- MP_{10}	Absorção de raios beta
	Dióxido de enxofre	Fluorescência de pulso (ultravioleta)
	Óxidos de nitrogênio	Quimiluminescência
	Monóxido de carbono	Infravermelho não dispersivo (GFC)
	Ozônio	Fotometria de ultravioleta
	Hidrocarbonetos	Ionização de chama
Rede Automática (SMAC)	Dióxido de enxofre	Quimiluminescência
	Monóxido de carbono	Infravermelho
	Ozônio	Fotometria de ultravioleta
	Partículas inaláveis- MP_{10}	Absorção de raios beta

Fonte: INEA, 2015; SMAC, 2012.

2.3 Amostragem, coleta, extração e determinação experimental dos COVs

O ar atmosférico é uma matriz complexa que possui uma grande quantidade de compostos presentes em sua composição e em concentrações muito baixas. Portanto, a sua amostragem exige, geralmente, uma etapa de pré-concentração de modo que os compostos de interesse sejam capturados e para que possa ser possível fazer a análise em laboratório. Para que o monitoramento do ar seja eficiente, algumas condições devem ser satisfeitas: o volume de ar amostrado deve ser representativo; o monitoramento deve ser simples, de forma que possa ser realizado em qualquer região; não haver reação entre os compostos coletados e evitar perdas até o momento da análise (LAURENTINO, 2010).

O tipo de amostragem empregado para a realização das coletas dos COVs foi a ativa, onde o ar é succionado por uma bomba amostradora (Figura 10) e forçado a passar por tubos adsorventes por um tempo determinado de acordo com cada método. As bombas devem ser calibradas para que seja determinada a vazão de ar e, posteriormente, seja possível calcular o volume de ar total amostrado (SANTOS, 2014).

Figura 10 - Bomba amostradora utilizada na amostragem de BTEX.

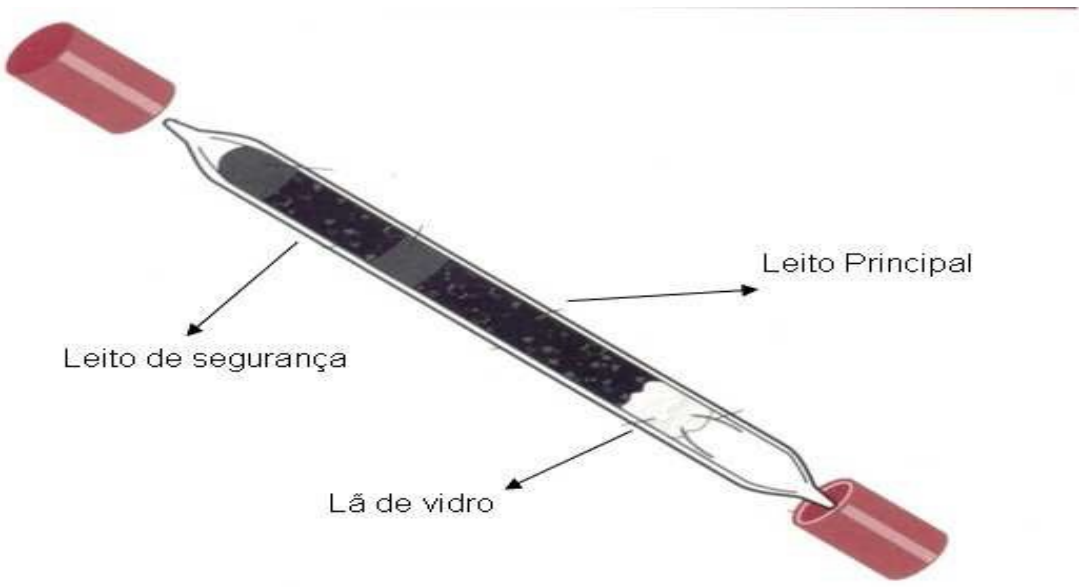
Fonte: A AUTORA, 2015.

O período de amostragem compreendeu três estações do ano, verão, outono e inverno e foram realizadas no intervalo 8 e 17 horas a fim de se obter resultados que abrangessem os horários de grande tráfego. As coletas ocorreram, em sua maioria, em dias com incidência de sol intenso, e algumas ocorreram com tempo parcialmente nublado, porém nenhuma delas foi realizada em período de chuvas.

2.3.1 BTEX

Para a amostragem de BTEX foi utilizado um cartucho de carvão ativo com leito duplo (SKC, nº catálogo 226-01) apresentado na Figura 11. Este cartucho consiste em 100 mg de leito principal e 50 mg de leito de segurança. A bomba amostradora usada foi da Gillan, modelo BDXII, da Sensidyne, com rotâmetro acoplado, faixa de vazão de trabalho em torno de 0,8 $L.min^{-1}$ e tubo flexível para adaptação do cartucho. O tempo de amostragem foi de 6 horas em todos os pontos de coleta, sempre iniciado pela manhã, e as bombas amostradoras eram calibradas semanalmente. A definição do tempo de amostragem torna-se importante a fim de se obter um limite de detecção adequado para o método analítico sem que haja saturação do leito principal do cartucho (CASELLI, 2010; BUCZYNSKA et al., 2009).

Figura 11 - Cartucho de carvão ativo utilizado na amostragem de BTEX.



Fonte: CASTRO, 2011.

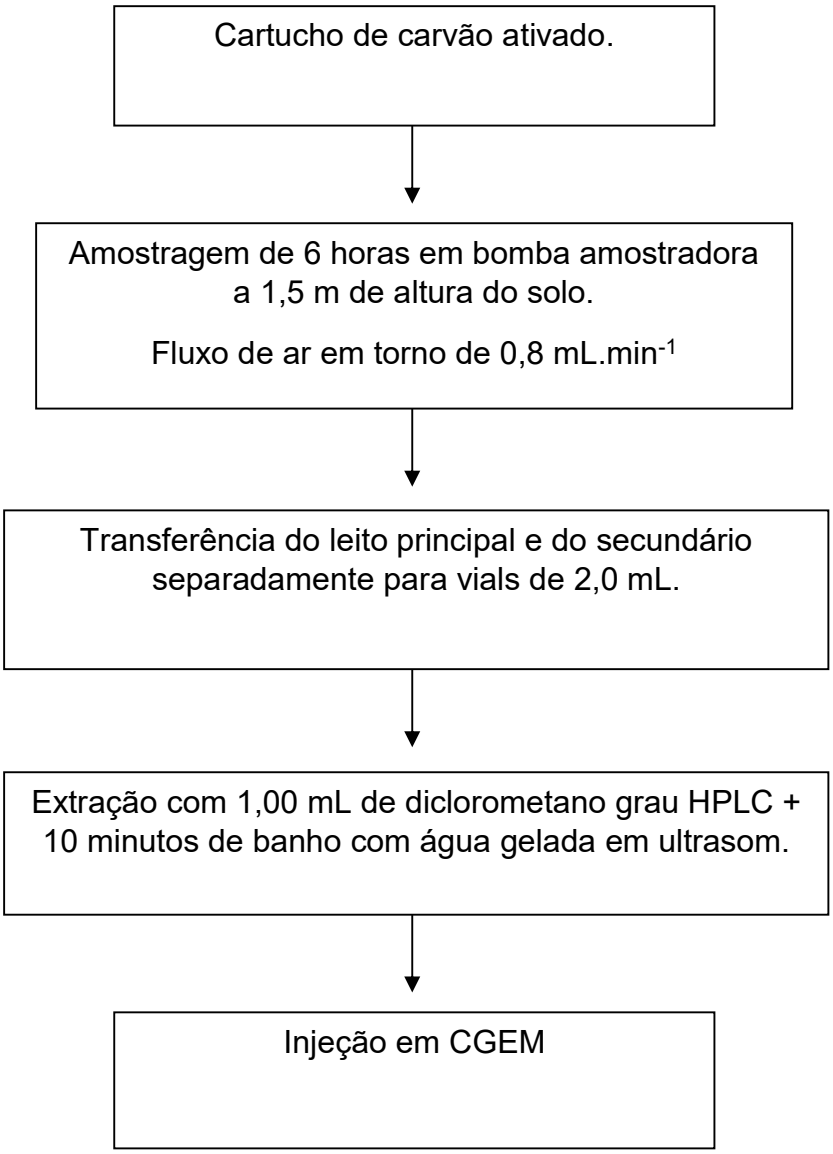
De acordo com o método NIOSH 1501 (2003) é permitido uma massa de BTEX adsorvido no leito de segurança de no máximo 10% da massa encontrada no leito principal a fim de assegurar que não houve perda dos compostos de interesse. Caso contrário, parâmetros como tempo e vazão de amostragem devem ser alterados e a amostragem deverá ser repetida.

Antes da coleta, as extremidades do cartucho de vidro são quebradas e ele é acoplado ao tubo flexível anexado à bomba. O leito principal é a extremidade receptora do fluxo de ar. Devido às propriedades do carvão ativo como alta estabilidade térmica, extensa área de superfície ativa e facilidade na etapa de dessorção, este adsorvente é considerado bastante eficaz para a amostragem de compostos orgânicos voláteis.

No processo de extração, o cartucho é quebrado em duas partes, separando o carvão do leito principal e do leito de segurança, e estes são transferidos para *vials* de 2,0 mL. É recomendável que os *vials* estejam em um recipiente contendo água gelada para evitar perda por evaporação de compostos leves (CASTRO, 2011; LAURENTINO, 2010).

Em cada *vial* foi adicionado 1,00 mL de diclorometano grau HPLC e os mesmos foram colocados em banho de ultrassom por 10 minutos. Após esse período, os *vials* foram mantidos em repouso para que houvesse a deposição do carvão, deixando o sobrenadante límpido para posterior análise cromatográfica. A Figura 12 apresenta um fluxograma detalhado desde a coleta até a análise dos BTEX.

Figura 12 - Fluxograma de coleta, amostragem, extração e análise dos BTEX.



A metodologia analítica escolhida para análise de BTEX foi a cromatografia gasosa de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa (CG-EM), que é a técnica mais comum para separar compostos orgânicos voláteis. A fase móvel (FM) é um gás não reativo e a fase estacionária (FE) é o recheio da coluna cromatográfica. Os analitos são carreados pela FM para dentro da coluna cromatográfica e estes vão sendo separados por afinidade com a FE. Os analitos chegam ao detector de massas, onde são ionizados e separados através da relação massa/carga (m/z), e o número de íons que

corresponde a cada unidade m/z é registrado na forma de espectro de massa (CASTRO, 2011).

O método de análise por CG-EM usado para a determinação dos BTEX foi o método EPA TO-14A. As amostras foram injetadas em um cromatógrafo a gás da Varian modelo 450 GC acoplado a um espectrômetro de massas Varian MS220, apresentado na Figura 13. As condições cromatográficas foram otimizadas para a injeção de 1 µL sem divisão de fluxo, com temperatura do injetor a 200 ºC, e na fase móvel, o gás de arraste utilizado foi o hélio 5.0 com fluxo a 2,0 $mL.min^{-1}$. A coluna utilizada foi a *Restek Rxi* (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e a programação de temperatura do forno foi 40 ºC por 2 min, com rampa de aquecimento de 10 $ºC.min^{-1}$ até a temperatura final de 200 ºC, mantida por 2 minutos (JUNG; ARTIGAS; SHIN, 2011; KLINMALEE; SRIMONGKOL; KIM OANH, 2009; WANG et al., 2010).

Figura 13 - Cromatógrafo gasoso acoplado ao detector de massas (CG-EM).

Os íons *m/z* 77-78, 91-92 e 103-104 foram selecionados para a identificação dos compostos de BTEX por comparação dos tempos de retenção dos analitos das amostras e dos padrões. A curva analítica para cada composto foi preparada à partir da diluição de um padrão analítico com 7 compostos. O coeficiente de determinação (R^2) para cada composto foi superior a 0,98. As concentrações dos padrões variaram de 0,1 a 20,0 $mg.L^{-1}$ e os padrões foram injetados em duplicata. Os limites de quantificação (LQ) medidos foram de 18 $\mu g.L^{-1}$ para o benzeno e 12 $\mu g.L^{-1}$ para os demais compostos, e os limites de detecção correspondem a 1/3 do valor de LQ.

2.3.2 HPA

Para a amostragem de HPA foram utilizados tubos de XAD-2 com leito duplo de 400 mg de leito principal e 200 mg de leito de segurança da SKC (nº de catálogo 226-30-06). A bomba utilizada era do mesmo modelo usada na coleta das amostras dos BTEX. A bomba foi fixada em tripé com 1,40 m de altura, aproximadamente, simulando a respiração humana (MASIH et al., 2010), e a vazão de fluxo de ar usada foi de 1,8 $L.min^{-1}$.

Segundo o método EPA TO-13A (1999), o cartucho de resina XAD-2 mostra-se mais eficiente frente a outro adsorvente na retenção dos HPAs mais voláteis e reativos. O método de análise por CG-EM usado para a determinação dos HPAs foi da California Environmental Protection Agency MLD-144.

Conforme estudos anteriores, o tempo de amostragem previsto inicialmente para o local era de aproximadamente 6 horas, o que foi comprovado experimentalmente, sendo este o tempo adotado em todas as coletas nas áreas de estudo (VASCONCELLOS et al., 2010; ALKURDI et al, 2013, HAYWARD, 2011).

As amostras foram extraídas em procedimento similar ao utilizado para as amostras de BTEX, colocando os leitos principal e de segurança

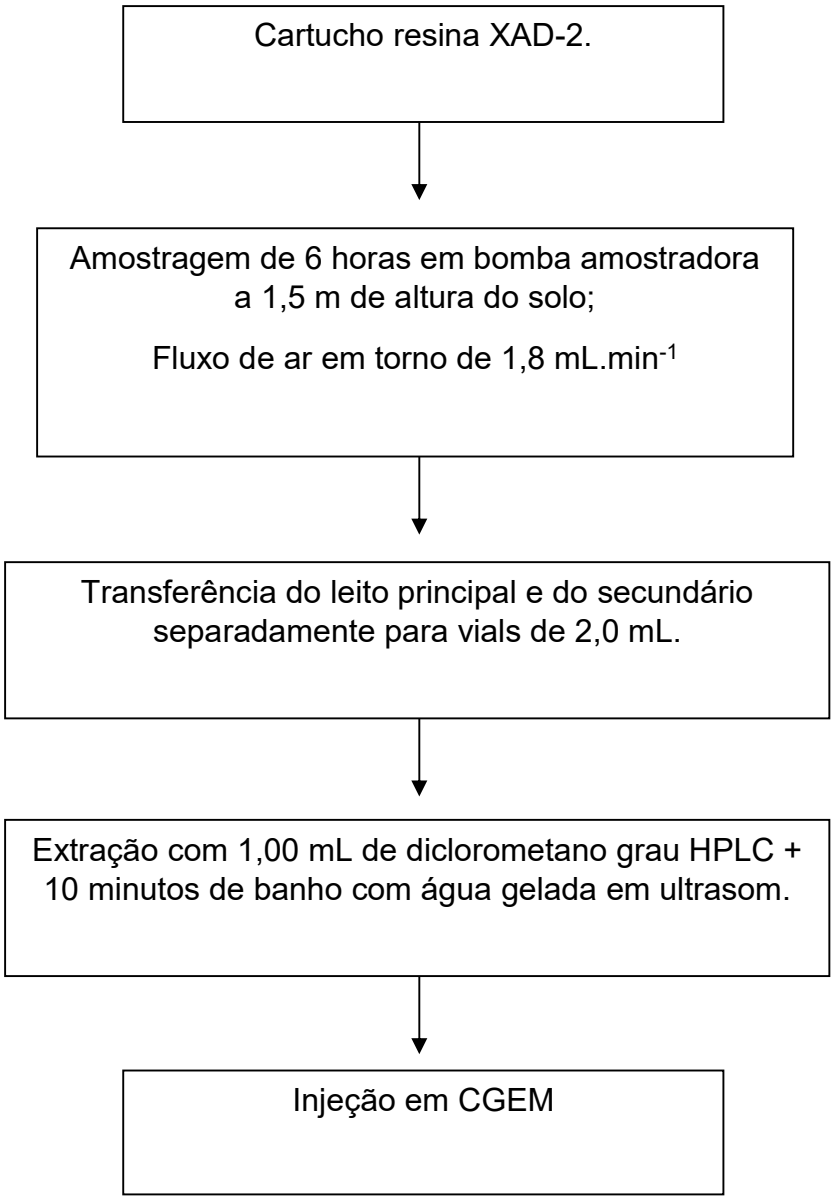
separadamente em *vials* de 2,0 mL. Em cada *vial* foi adicionado 1,00 mL de diclorometano grau HPLC com utilização de banho de ultrassom.

As amostras de HPAs foram injetadas em um cromatógrafo a gás da Varian modelo 450 GC acoplado a um espectrômetro de massas Varian MS220, o mesmo utilizado para as análises de BTEX. As condições cromatográficas foram otimizadas para a injeção de 2,0 µL sem divisão de fluxo, com temperatura do injetor a 320 ºC e na fase móvel foi usado gás hélio 5.0 com fluxo a 1,2 $mL.min^{-1}$. A coluna utilizada foi a Restek Rxi (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e a programação de temperatura do forno foi 70 ºC por 3 minutos, com rampa de aquecimento de 10 $ºC.min^{-1}$ até a temperatura final de 320 ºC, mantida por 4 minutos.

Os íons *m/z* 128, 152-154, 165-166, 178, 202, 226-229 e 248-254 foram selecionados para a identificação dos compostos de HPA por comparação dos tempos de retenção dos analitos das amostras e dos padrões. A curva analítica para cada composto foi preparada à partir da diluição de um padrão analítico com 7 compostos, onde os padrões diluídos tinham concentrações que variaram entre 0,1 a 4,0 $mg.L^{-1}$ e foram injetados em duplicata. O coeficiente de determinação (R^2) para cada composto foi superior a 0,98. O limite de quantificação (LQ) medido foi de 22 $\mu g.L^{-1}$ para os HPAs e o limite de detecção corresponde a 1/3 do valor de LQ.

Devido à complexidade das análises de matrizes ambientais, para a investigação de HPAs a cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa é o um método bastante recomendado. O modo de monitoramento por íon seletivo (SIM) seleciona os íons pré-escolhidos, sendo este o método utilizado para HPA (CORRÊA, 2006; MANINNO, 2008). A Figura 14 apresenta um fluxograma detalhado da coleta até a análise dos HPAs

Figura 14 - Fluxograma de coleta, amostragem, extração e análise dos HPAs.

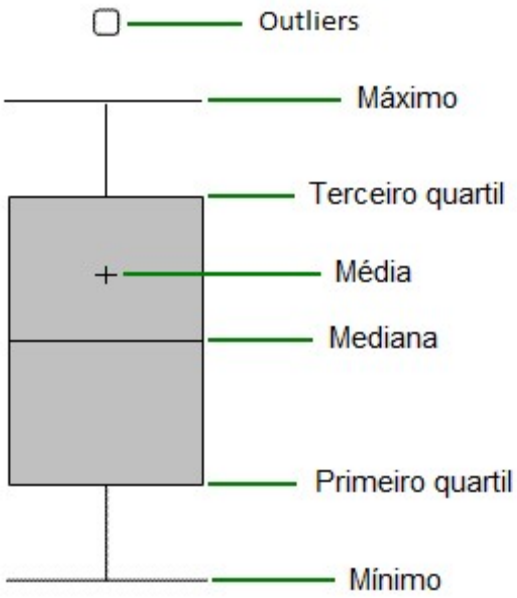


2.3.3 Análise estatística descritiva e multivariada

A estatística descritiva é uma ferramenta importante que prepara os dados antes da realização da estatística multivariada. Para a apresentação dos resultados das concentrações medidas em cada área foram utilizados gráficos *box plot* (ou diagrama em caixa), que é uma representação gráfica de valores referentes às amostras. O *box plot* mostra o valor central (mediana), a dispersão dos dados (1º quartil (Q1) - 25% e 3º quartil (Q3) - 75%) e os valores

máximos (maior valor) e mínimos (menor valor) nas extremidades (RIBEIRO, 2013). A Figura 15 apresenta as partes de um *box plot*.

Figura 15 - Representação de cada parte de um *box plot*.



Fonte: Ribeiro, 2013.

Por ser tratar de dados ambientais que possuem grande complexidade é possível encontrar *outliers* e/ou extremos na análise das amostras. O *outlier* pode ser considerado como um ponto com comportamento diferente dos demais. A identificação de um *outlier* consiste nos valores que estiverem no intervalo Q3 + 1,5 AIQ, onde AIQ é a amplitude inter quartil (valor da subtração entre Q3 e Q1). Neste caso, os *outliers* serão considerados superiores e, os que estiverem no intervalo Q1 - 1,5 AIQ serão *outliers* inferiores. Esses *outliers* podem indicar algum erro de medição ou execução na amostragem, além de outros eventos (MOROCO, 2003).

A análise estatística multivariada foi realizada com o auxílio do programa *SPSS Statistics,* da IBM. Neste trabalho foram aplicadas duas técnicas, a análise de agrupamentos (*Cluster*) e a matriz de correlação de *Pearson*. Na análise de agrupamentos foi utilizado o Método de *Ward* e a medida foi feita

usando a distância euclidiana com dados pré-padronizados. A representação gráfica desta análise é conhecida por dendograma (RIBEIRO, 2013).

A análise de agrupamento tem por finalidade separar os dados por semelhança indicando que, quanto maior a semelhança dentro de um grupo, maior a relação de similaridade entre os poluentes. Consiste em agrupar os dados em grupos de modo que a semelhança entre os elementos pertencentes a cada grupo seja o mais parecido entre si e os grupos sejam os mais diferentes possíveis. É uma ferramenta auxiliar que consiste em determinar as possíveis fontes de BTEX (SILVA, 2014).

A matriz de correlação de *Pearson* indica o grau de relação linear entre duas variáveis quantitativas. Os seus coeficientes variam de -1 a 1, onde o sinal indica se a direção é positiva ou negativa na relação e o valor sugere a força dessa relação entre as variáveis. Portanto, quanto mais próximo de 1 (independente do sinal), maior será a força da relação; em contrapartida, quanto mais próximo de zero, menor será a força da relação entre as variáveis. Resultados iguais a -1 e 1 indicam relações lineares perfeitas e valores iguais a zero significam que não há qualquer relação entre essas variáveis (FIGUEIREDO FILHO; SILVA JÚNIOR, 2009).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

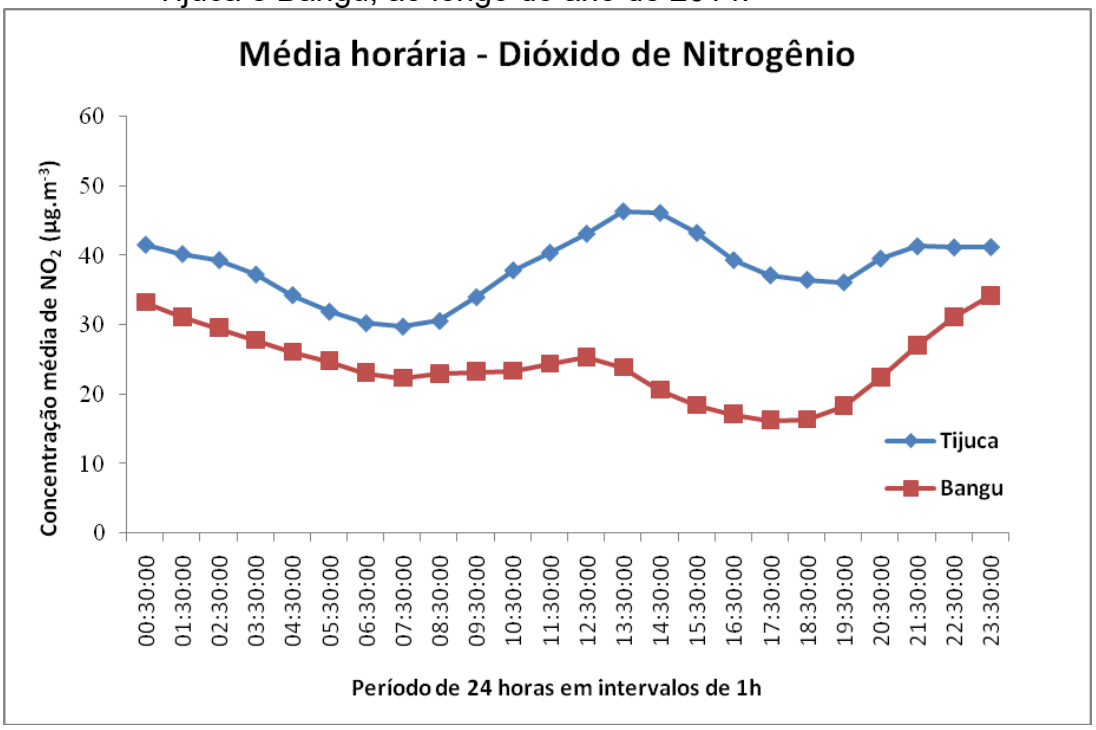
3.1 Qualidade do ar nas estações de monitoramento

A avaliação da qualidade do ar no entorno dos locais de competição olímpica foi feita com base nos dados de concentração dos poluentes legislados e não legislados medidos na rede de monitoramento da SMAC e INEA ao longo do ano de 2014. As estações usadas para esta avaliação foram selecionadas pela proximidade dos locais de competição olímpica.

3.1.1 SMAC

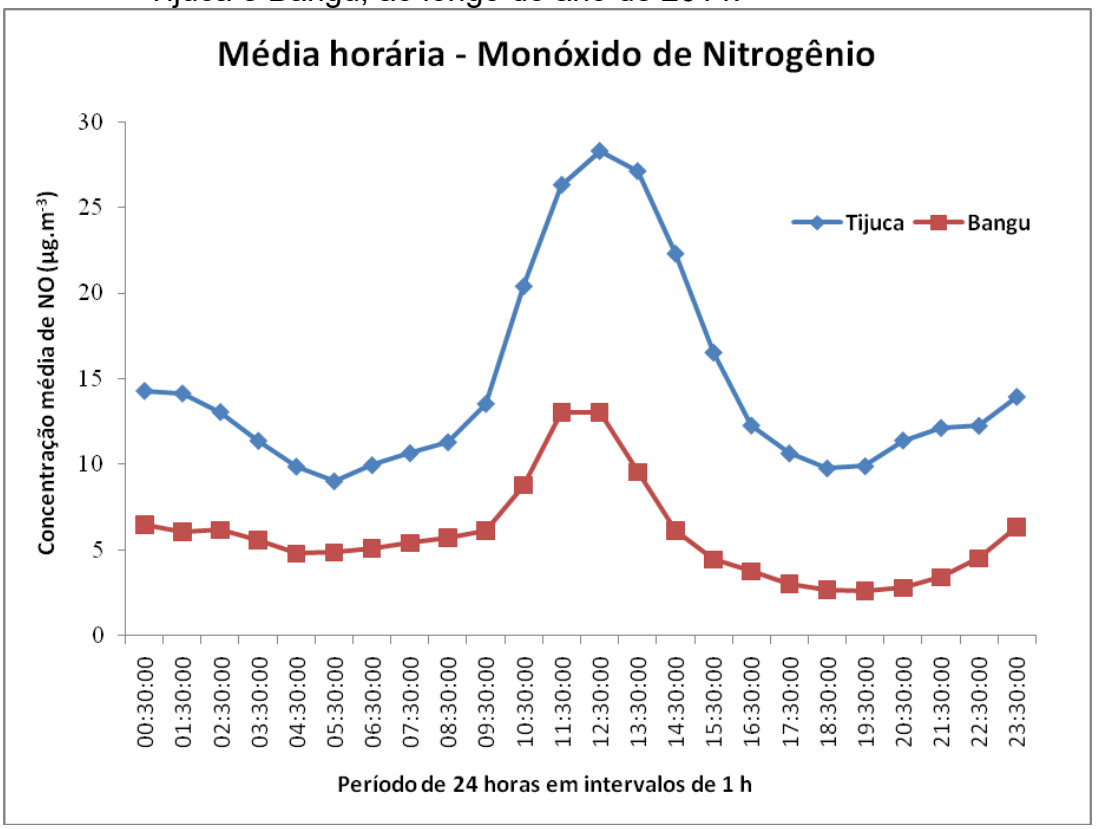
Nas estações Tijuca e Bangu, não foram observadas violações de dióxido de nitrogênio (NO_2) ao padrão CONAMA 03/1990 (320 $\mu g.m^{-3}$) durante o ano de 2014. A maior concentração registrada deste poluente foi de 235,93 $\mu g.m^{-3}$ em 04 de agosto, às 10:30h, na estação Tijuca e 136,11 $\mu g.m^{-3}$ em 06 de maio, às 09:30h, na estação Bangu. A Figura 16 apresenta a variação da média horária de concentração de NO_2 durante o período avaliado.

Figura 16 - Variação da média horária de concentração de NO_2 nas estações Tijuca e Bangu, ao longo do ano de 2014.



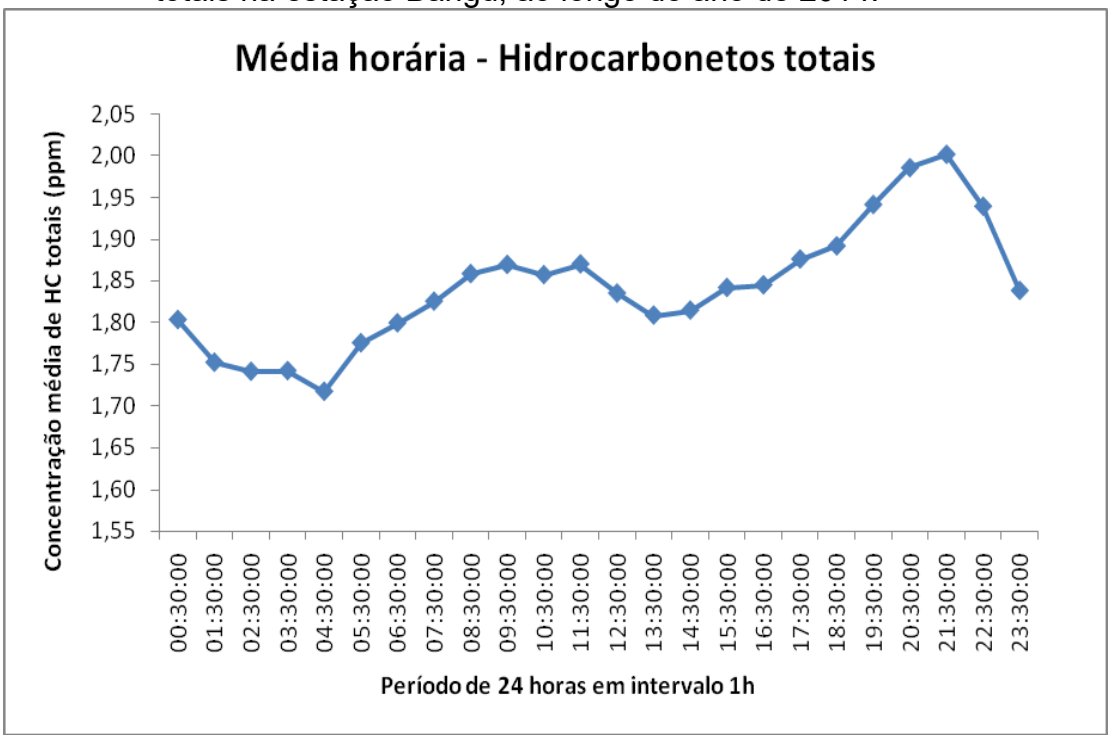
O poluente não legislado monóxido de nitrogênio (NO) emitido em geral por fonte veicular apresenta as maiores concentrações individuais no início da manhã, entre 08:30 e 09:30h, sendo este o intervalo de horário de grande fluxo de veículos na RMRJ. A concentração mais alta de NO foi de 213,42 $\mu g.m^{-3}$ (Tijuca) em 08 de agosto, às 09:30h e 159,44 $\mu g.m^{-3}$ em 06 de junho, às 23:30h (Bangu). As estações Tijuca e Bangu são as únicas que medem o NO_2 e NO poluentes. A Figura 17 apresenta a variação da média horária de concentração de NO dentro do período avaliado.

Figura 17 - Variação da média horária de concentração de NO nas estações Tijuca e Bangu, ao longo do ano de 2014.



Os hidrocarbonetos totais (HC) não são legislados pelo CONAMA 03/1990, porém são importantes precursores do ozônio. A Figura 18 apresenta o comportamento dos hidrocarbonetos totais para a estação Bangu, onde se observa que as maiores concentrações ocorrem nos horários de tráfego veicular mais intenso e à noite. A concentração máxima medida foi de 5,49 ppm, em 17 de junho às 08:30h. As demais estações da SMAC avaliadas nesse estudo não fazem a medição deste poluente.

Figura 18 - Variação da média horária de concentração de hidrocarbonetos totais na estação Bangu, ao longo do ano de 2014.

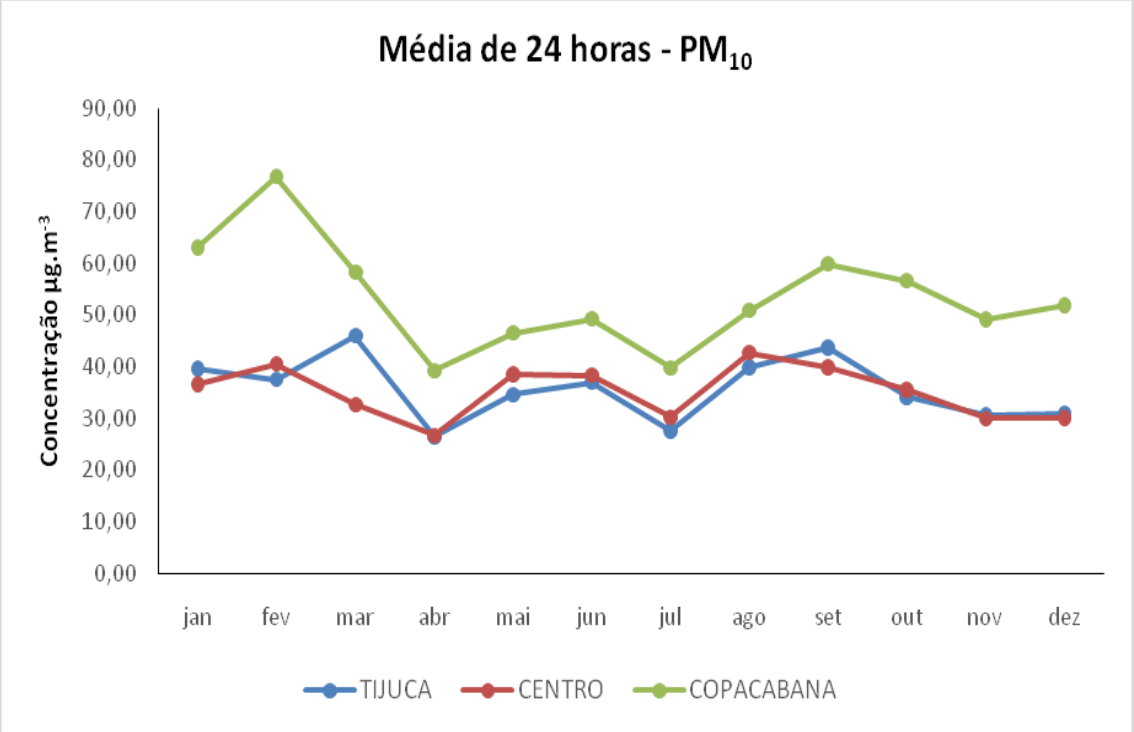


A Figura 19 apresenta o comportamento do material particulado <10µm (PM_{10}) em média de 24 horas de acordo com os meses do ano. Não houve violações ao padrão CONAMA (150 $\mu g.m^{-3}$ - padrão de 24 horas) nas três estações analisadas. As concentrações médias avaliadas chegaram próximo ao valor padrão, mas não ultrapassarm. A concentração máxima pontual medida na Tijuca foi 310,31 $\mu g.m^{-3}$ em 03 de março, às 23:30h. Na estação Copacabana foi observado o máximo pontual de 224,63 $\mu g.m^{-3}$, em 16 de fevereiro, às 07:30h e, na estação Centro, a concentração máxima pontual medida foi de 200 $\mu g.m^{-3}$ em 13 de outubro, às 12:30h.

A estação de monitoramento de Copacabana fica localizada em frente a um ponto de ônibus em uma via de intenso tráfego veicular, onde ocorre a redução da velocidade média dos ônibus, além das paradas constantes para embarque e desembarque de passageiros (SMAC, 2012). Esses fatores podem ter contribuído para o aumento das concentrações médias de PM_{10} nesta estação, ao longo do período estudado, quando comparada às outras estações avaliadas.

As concentrações da estação Bangu não foram avaliadas para este poluente, pois não havia dados para os primeiros cinco meses do ano de 2014 representando menos de 75% dos dados totais do ano. A ausência de dados de concentração durante este período sugere que possa ter ocorrido algum tipo de falha no equipamento da estação de monitoramento.

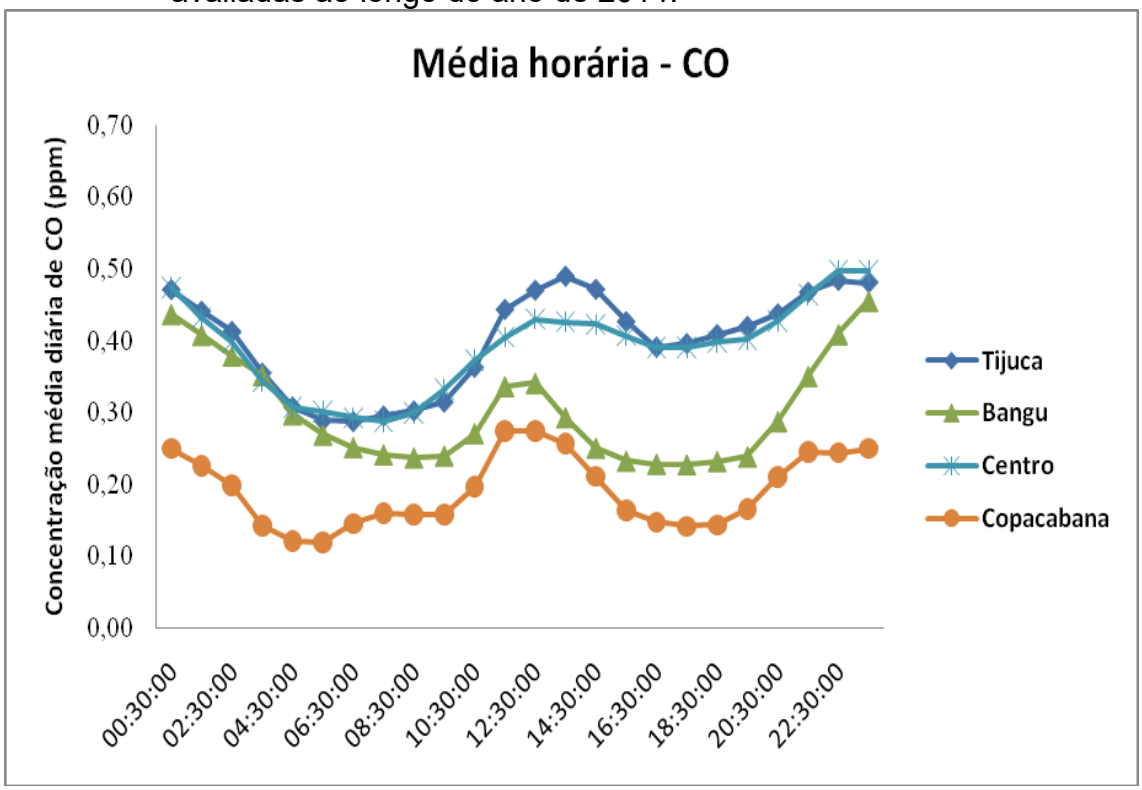
Figura 19 - Variação de concentração média de 24 horas de PM_{10} nas estações da SMAC de acordo com os meses do ano de 2014.



Analisando o poluente monóxido de carbono (CO) foi constatado que as estações Bangu, Tijuca, Copacabana e Centro não apresentaram violações ao padrão CONAMA de 1 hora (35 ppm) e média de 8 horas (9 ppm). O monóxido de carbono está associado às emissões veiculares nas vias urbanas, devido à combustão incompleta de combustíveis fósseis, e os horários de elevação coincidem com o aumento do tráfego veicular. As concentrações pontuais mais altas deste poluente no ano de 2014 foram de 1,94 ppm, em 01 de agosto às 20:30h (Bangu); 1,86 ppm em 06 de junho às 10:30h (Tijuca); 2,41 ppm em 27

de fevereiro às 22:30h (Copacabana) e 2,64 ppm em 12 de agosto às 20:30h (Centro) indicando que estão bem distantes do valor padrão primário.

Figura 20 - Variação da média horária de concentração de CO nas estações avaliadas ao longo do ano de 2014.

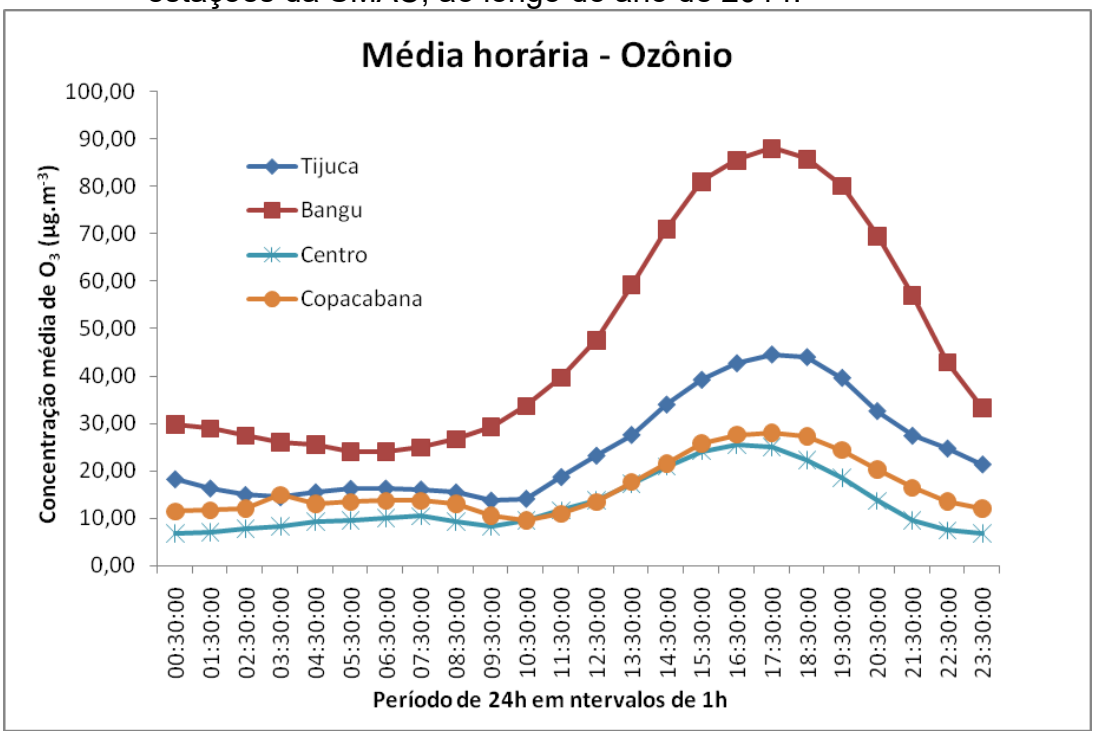


A Figura 21 apresenta o comportamento do ozônio ao longo do dia. É possível observar as concentrações mais baixas do poluente durante a noite e no início da manhã. Tal fato pode ser explicado pelas altas concentrações de NO durante a manhã, que consome rapidamente o O_3 para regenerar o NO_2. Durante a noite, o ozônio é consumido através de reações químicas por diversos compostos, dentre eles os COVs, NO e NO_2. Além disso, com a ausência de luz solar à noite, não ocorrem reações fotoquímicas necessárias para a sua formação (PRETTO, 2005).

O início do aumento da concentração de ozônio ocorre à partir das 9:30h, aproximadamente, onde tende a crescer durante à tarde, quando todas

as condições estão favoráveis à sua formação atingindo o seu valor máximo entre 16:30 e 17:30h nas quatro estações estudadas.

Figura 21 - Variação da média horária de concentração de ozônio nas estações da SMAC, ao longo do ano de 2014.

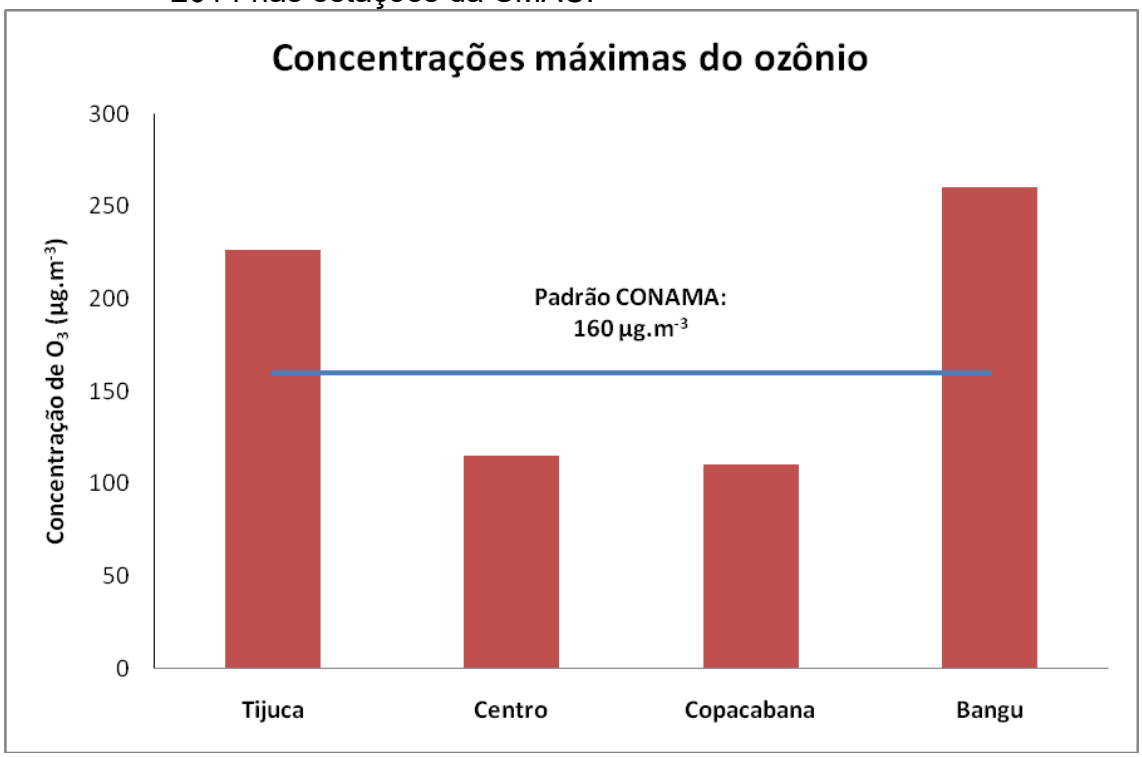


A Figura 22 apresenta as concentrações máximas de ozônio observadas durante o ano de 2014 nas estações avaliadas. O valor máximo medido na estação Tijuca foi de 226,84 µg.m^{-3}, no dia 28 de dezembro às 14:30h, que representa 41,77% acima do valor padrão permitido. Uma possível explicação para o número elevado de ultrapassagens neste bairro seriam as altas emissões veiculares e o elevado número de prédios que dificultam a circulação dos ventos e podem influenciar nas condições de dispersão dos poluentes.

A concentração máxima observada na estação Bangu foi de 260,49 µg.m^{-3} em 19 de outubro, às 14:30h, o que representa 62,80% acima do valor padrão permitido. Segundo a SMAC (2012), a estação de monitoramento está situada em uma região de vale, compreendida pelos maciços da Pedra Branca e Gericinó. Além dessas características, o bairro tem proximidade com a

Avenida Brasil, uma das principais vias expressas do Rio de Janeiro, que possui tráfego intenso de veículos leves e pesados.

Figura 22 - Concentrações máximas de ozônio observadas durante o ano de 2014 nas estações da SMAC.

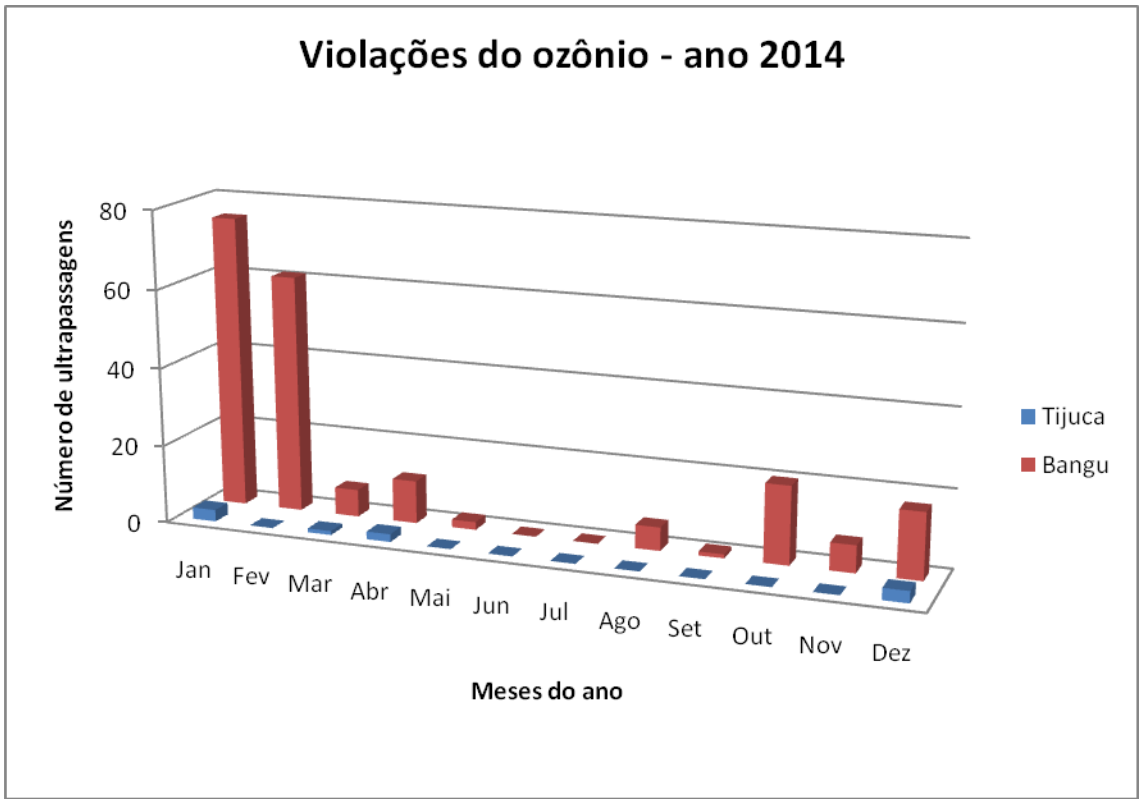


A Figura 23 apresenta as ultrapassagens do ozônio nas estações da SMAC segundo os meses do ano de 2014. A concentração média de uma hora estabelecida pela CONAMA 03/1990 para o ozônio é de 160 $\mu g.m^{-3}$ (padrão primário e secundário). A estação Tijuca apresentou nove violações e a estação Bangu apresentou 207 violações durante o período avaliado.

A maior parte das ultrapassagens ocorreu na primavera e no verão. De acordo com a SMAC (2012), as estações que apresentam maior incidência de radiação solar durante o ano são a primavera e o verão, portanto nessas estações a tendência é de elevação das concentrações de ozônio. O número de violações em Bangu, no verão chegou a 75 em janeiro e 61 em fevereiro. Na primavera foram observadas 20 violações no mês de outubro e durante o inverno foram constatadas seis violações no mês de agosto. Na estação Tijuca, no verão houve três violações em janeiro e três em dezembro. As demais

ocorreram nos meses de março e abril. As violações ao padrão de ozônio encontradas na estação Tijuca e Bangu estão em desacordo com o CONAMA 03/1990, que permite apenas uma ultrapassagem por ano. As estações de monitoramento do Centro e Copacabana não apresentaram violações ao padrão de ozônio.

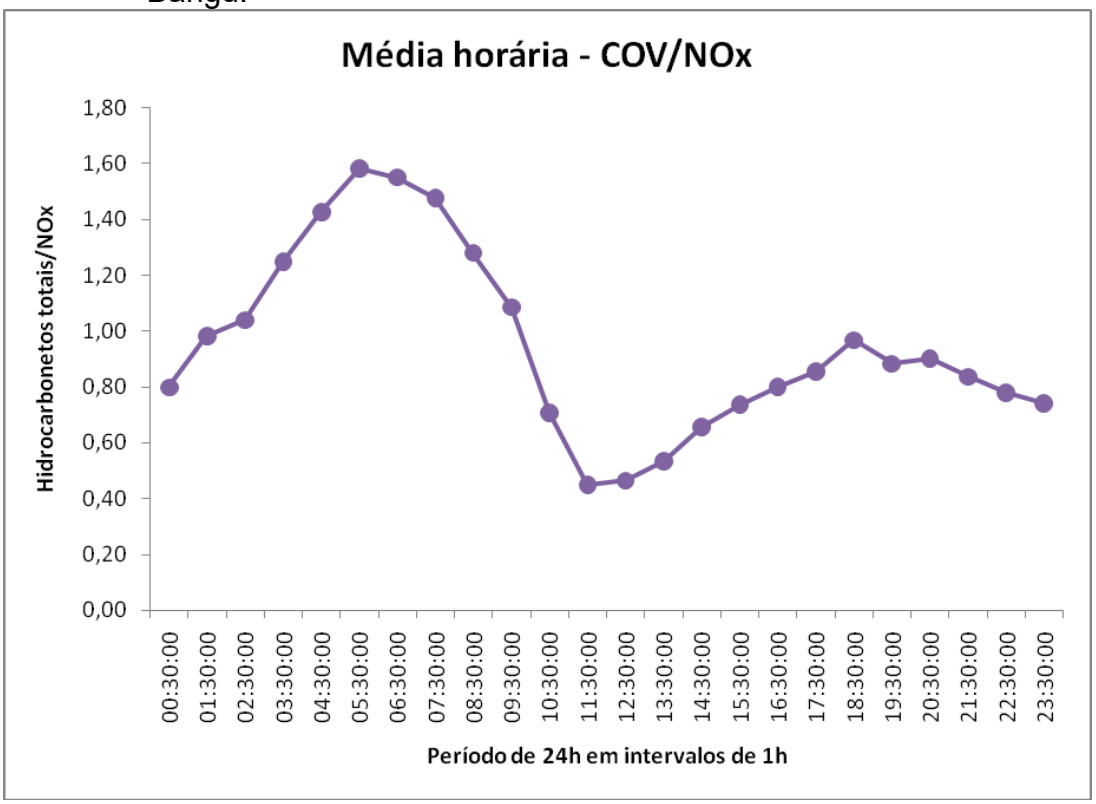
Figura 23 - Ultrapassagens do ozônio nas estações da SMAC segundo os meses do ano de 2014.



A Figura 24 apresenta a média horária anual para a razão HC/NOx (COV/NOx) monitorada na estação Bangu. De acordo com os dados avaliados para esta estação, a maior razão medida foi de 20,22 em 30 de dezembro, às 03:30h. É possível observar que as menores razões ocorrem em torno das 11:30h e que rapidamente tende a aumentar coincidindo com o aumento das concentrações de ozônio. As reações de formação do ozônio tendem a diminuir ou aumentar conforme a concentração do agente limitante (COV ou NOx), portanto serão favorecidas quando a razão COV/NOx for alta; do contrário, quando a razão for baixa, o favorecimento tenderá a ser baixo. As demais

estações da SMAC avaliadas nesse estudo não possuem dados para esses poluentes.

Figura 24 - Média horária anual para a razão COV/NOx observada na estação Bangu.

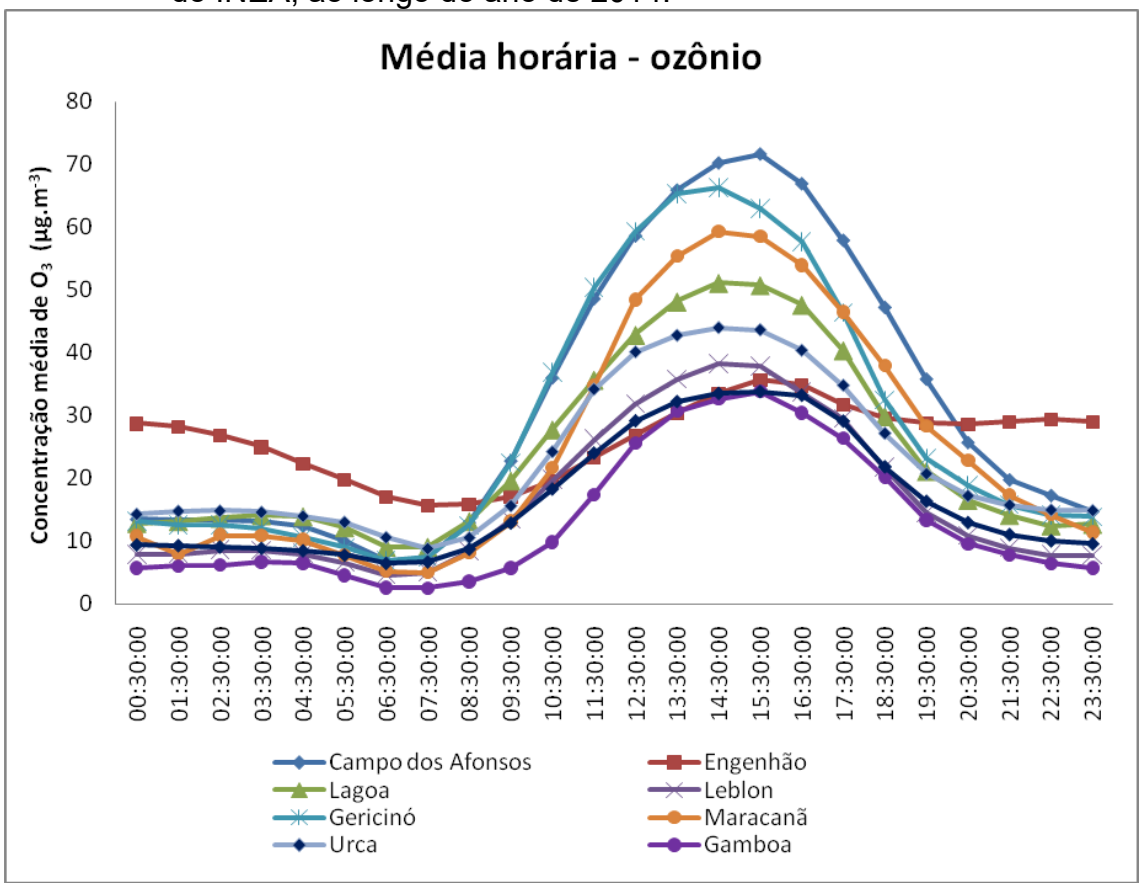


De acordo com os resultados obtidos na avaliação das estações de monitoramento da SMAC referentes ao ano de 2014, uma avaliação prognóstica para o período dos jogos olímpicos seria uma possível similaridade entre os meses de agosto e setembro dos anos de 2014 e 2016, caso as condições meteorológicas sejam parecidas nos dois anos. Foram observadas seis violações em agosto e uma em setembro na estação Bangu. Na estação Tijuca, não houve violação para esses meses. Entretanto, essa não foi a época mais crítica do ano avaliado, pois a maioria das violações de ozônio foram observadas nas estações do verão e da primavera.

3.1.2 INEA

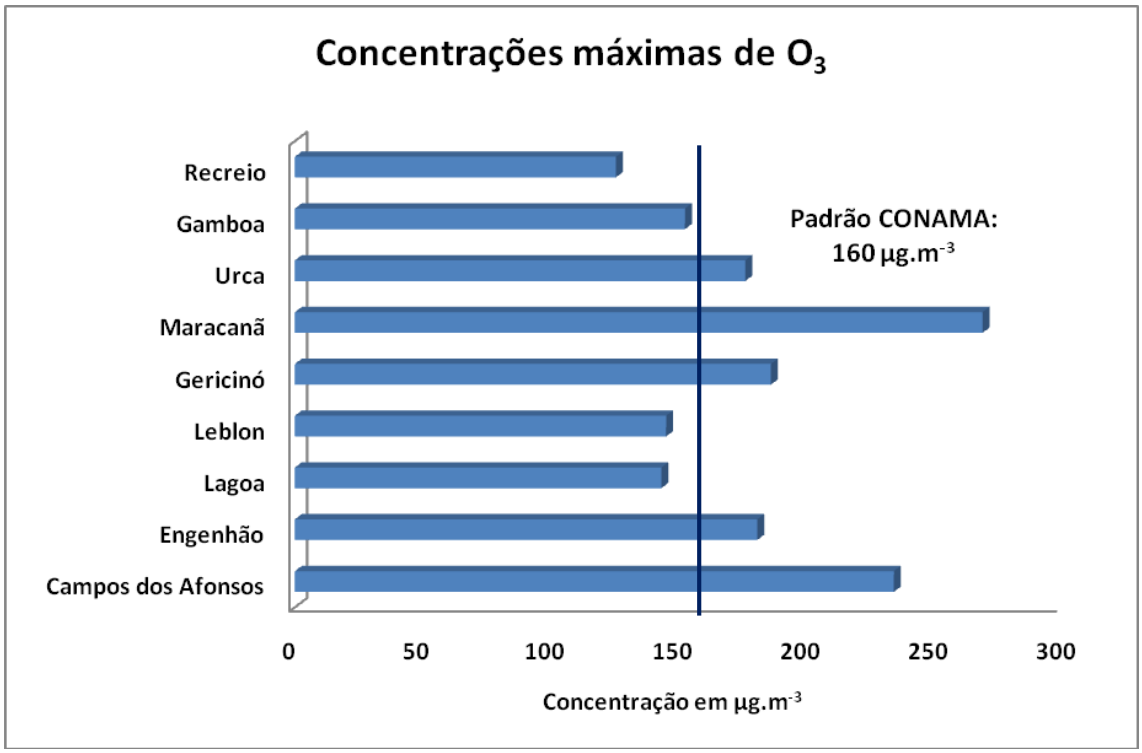
A Figura 25 apresenta a média horária do ozônio durante o ano de 2014 medidas nas estações de monitoramento do INEA. Assim, como foi observado nas estações da SMAC, as concentrações mais baixas do poluente ocorrem durante a noite e no início da manhã justificando assim o consumo de O_3 por NO e a ausência de reações fotoquímicas à noite, como já mencionado anteriormente. A estação Engenhão apresenta uma curva de comportamento levemente diferentes das demais, possivelmente devido às características locais. Não há como avaliar as causas, pois os dados de concentração avaliados foram fornecidos pelo órgão que realiza o monitoramento.

Figura 25 - Variação da média horária da concentração de ozônio nas estações do INEA, ao longo do ano de 2014.



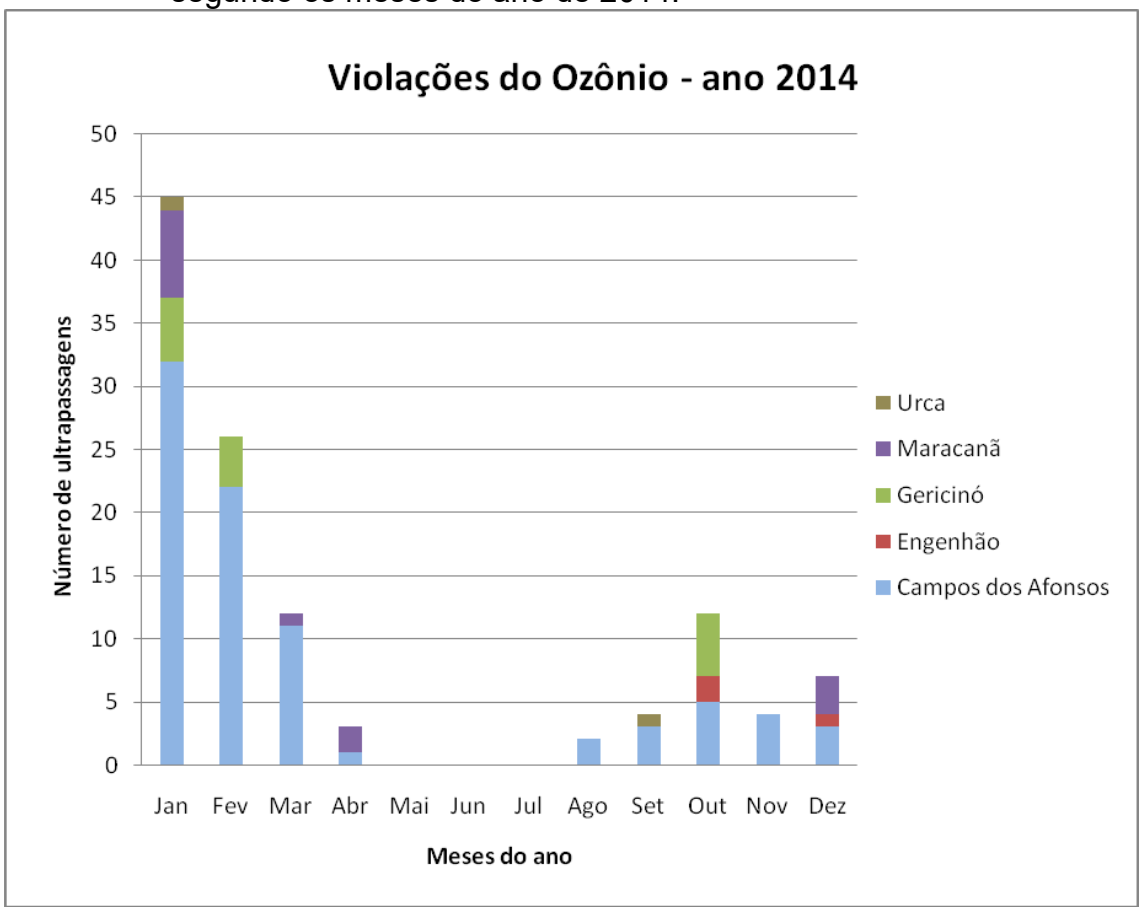
A Figura 26 apresenta as concentrações máximas de O_3 das estações avaliadas. O padrão de qualidade do ar estabelecido pelo CONAMA 03/1990 para o ozônio é de 160 $\mu g.m^{-3}$ (padrão primário e secundário de 1 hora). A estação Campo dos Afonsos apresentou 83 violações durante o ano avaliado (22,74% de dias do ano) e o valor máximo medido foi de 234,45 $\mu g.m^{-3}$ no mês de janeiro, que representa 46,53% acima do valor padrão permitido. A estação Maracanã apresentou 13 ultrapassagens, com concentração máxima de 269,17 $\mu g.m^{-3}$ em 03 de janeiro, às 15:30h. Na estação Gericinó houve 14 violações, com valor máximo de 186,31 $\mu g.m^{-3}$ em 19 de outubro às 14:30h. Na estação Engenhão foram constatadas três violações, com valor máximo de 180,84 $\mu g.m^{-3}$ em 13 de outubro, às 15:30h e na estação Urca foram observadas duas ao longo do ano, com concentração máxima de 176,26 $\mu g.m^{-3}$ em 03 de janeiro, às 12:30h. As estações de monitoramento da Lagoa, Leblon, Gamboa e Recreio não apresentaram violações ao padrão.

Figura 26 - Concentrações máximas de ozônio nas estações do INEA observadas durante o ano de 2014.



As violações ao padrão de ozônio foram encontradas em 55,5% do total de estações do INEA que foram avaliadas neste trabalho indicando que estão em desacordo com o CONAMA 03/1990, onde é permitido apenas uma ultrapassagem por ano. A maior parte das ultrapassagens ocorreram nos meses mais quentes do ano (Figura 27), que englobam as estações primavera e verão, especialmente no mês de janeiro, onde foram registradas 32 violações ao padrão na estação Campo dos Afonsos representando 8,8% de dias do ano. As ultrapassagens ocorreram com maior frequência em meses onde a radiação solar é mais intensa. Segundo o INEA (2015), essa estação está localizada próxima a uma base militar aeronáutica, onde estão estocados combustíveis de aviação que podem liberar NOx e COVs. Além disso, a região apresenta alta frequência de calmaria eólica, que pode dificultar a dispersão dos poluentes.

Figura 27 - Violações ao valor padrão de ozônio nas estações do INEA, segundo os meses do ano de 2014.



Analisando a Figura 27, na estação Campo dos Afonsos foram observadas duas violações no mês de agosto e três violações ao padrão de ozônio no mês de setembro. Na estação Urca também foi observada uma violação no mês de setembro. Assim como foi analisado para as estações da SMAC, os resultados das estações do INEA podem indicar uma possível similaridade nas violações do ozônio entre os meses de agosto e setembro dos anos de 2014 e 2016. Vale ressaltar que o maior número de violações ocorreu no verão e na primavera.

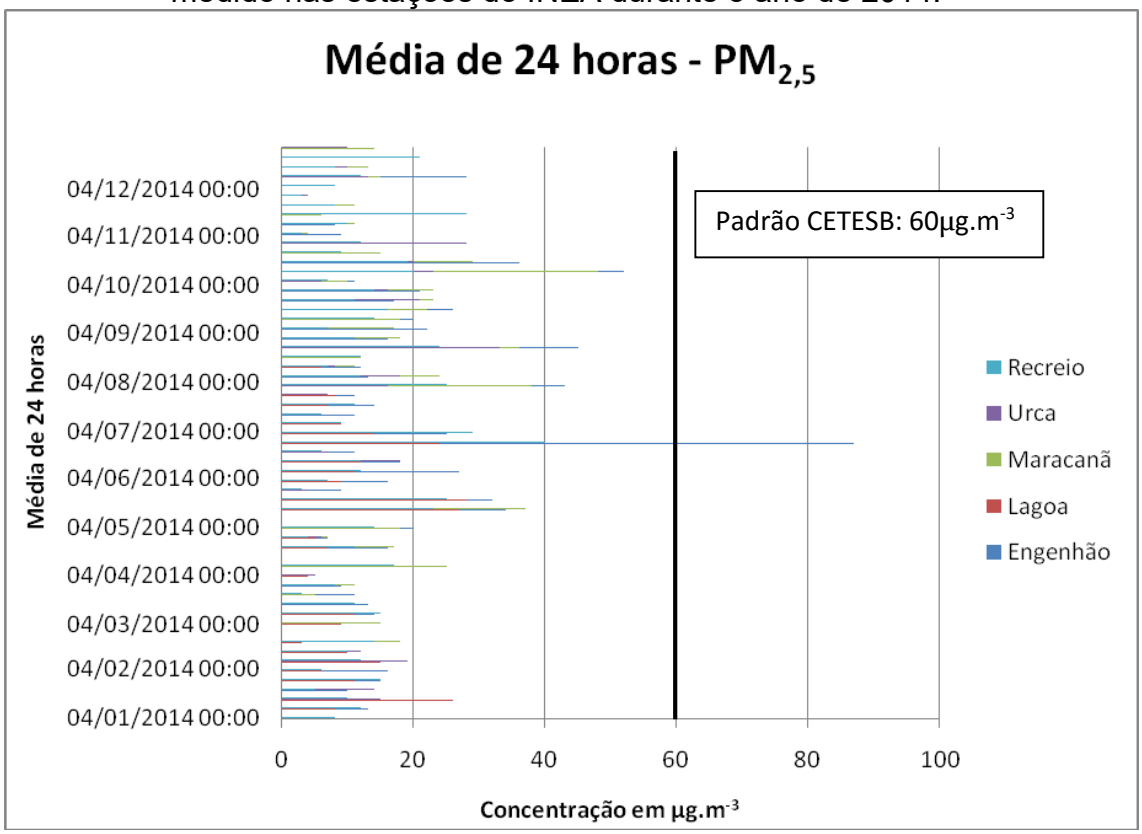
Nas duas últimas edições dos jogos olímpicos, nas cidades de Pequim e Londres, o tráfego de veículos foi reduzido no entorno dos locais de competição durante o evento e o transporte público foi a alternativa adotada pelas cidades. Essa medida governamental resultou em melhorias significativas da qualidade do ar, pois reduziu a emissão de poluentes oriundos da queima dos combustíveis. A expectativa é de que a cidade do Rio de Janeiro adote esta medida para o período olímpico e assim ocorra uma redução dos casos de violação do ozônio.

O $PM_{2,5}$ é um poluente não legislado pelo CONAMA 03/1990, porém o seu monitoramento já é realizado por diversas agências ambientais, como por exemplo a OMS, US EPA e União Européia, devido aos seus efeitos adversos à saúde comprovados cientificamente (MARTINS et al., 2015). No Brasil, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) estabeleceu novos padrões de qualidade do ar para o Estado de São Paulo baseado nas diretrizes estabelecidas pela OMS. Os padrões vigentes para $PM_{2,5}$ são 60 $\mu g.m^{-3}$ (média de 24h) e 20 $\mu g.m^{-3}$ para a média aritmética anual (MAA) (CETESB, 2015). Para fins de comparação serão analisados os dados das estações do INEA com o valor padrão adotado pela CETESB.

A Figura 28 apresenta a variação das médias das concentrações de $PM_{2,5}$ durante o ano de 2014. As amostras foram coletadas a cada seis dias e a amostragem é de 24 horas. Analisando as concentrações individuais foi observada uma violação na estação Engenhão no dia 27 de junho. O valor máximo foi de 87 $\mu g.m^{-3}$, que corresponde a 45% acima do padrão permitido pela CETESB (60 $\mu g.m^{-3}$). As médias mais elevadas para a mesma estação ocorreram nos meses de junho e dezembro (31,8 e 28 $\mu g.m^{-3}$,

respectivamente). A estação Maracanã também apresentou médias elevadas, sendo a maior delas em maio (27,5 µg.m^{-3}).

Figura 28 - Variação das médias de 24 horas das concentrações de $PM_{2,5}$ medido nas estações do INEA durante o ano de 2014.

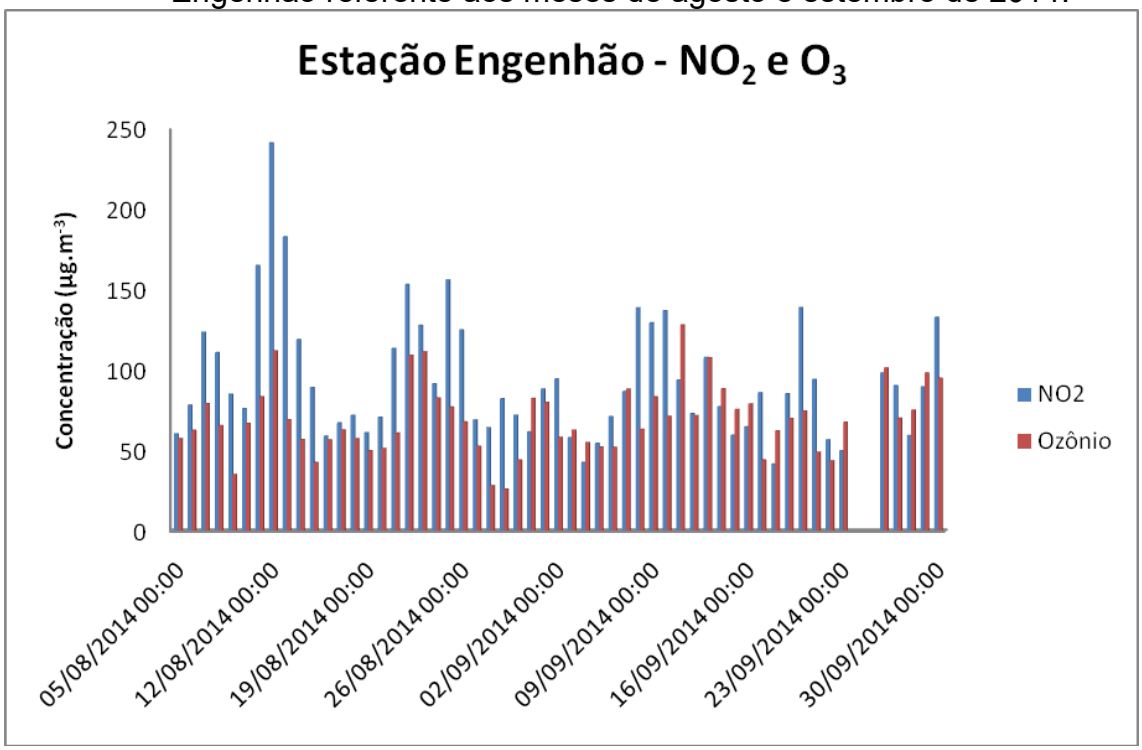


O monitoramento para o poluente PM_{10} ocorreu nas estações Campo dos Afonsos, Leblon, Gericinó e Gamboa e nenhuma delas apresentou violação ao padrão estabelecido pelo CONAMA 03/1990 (padrão primário de 24 horas - 150 µg.m^{-3}). As concentrações máximas encontradas foram, respectivamente, 92, 96, 93 e 103 µg.m^{-3} indicando que estão bem distantes do valor padrão.

Nas estações Engenhão e Recreio foram realizadas as medições para o CO e ambas as estações não apresentaram violações ao valor padrão de 1 hora (15 ppm) e média de 8 horas (9 ppm) durante o ano de 2014. As maiores concentrações registradas foram de 2,53 ppm em 12 de agosto (Engenhão) e 7,4 ppm no dia 29 de dezembro (Recreio dos Bandeirantes).

Como mencionado anteriormente, os jogos olímpicos e paraolímpicos ocorrerão nos meses de agosto e setembro do ano de 2016 e, para fins de projeção de diagnóstico da qualidade do ar à época do evento foram avaliadas as concentração de NO_2 e O_3, na estação Engenhão, nos meses de agosto e setembro referentes ao ano de 2014, conforme apresenta a Figura 29. Vê-se que, segundo os resultados obtidos, não foram encontradas violações ao padrão CONAMA 03/1990 para os dois poluentes no período. A estação Engenhão foi selecionada por apresentar dados completos de concentração dos meses de agosto e setembro para o poluente NO_2.

Figura 29 - Variação das concentrações médias de NO_2 e O_3 da estação Engenhão referente aos meses de agosto e setembro de 2014.



3.2 Avaliação dos COVs

As coletas começaram a ser realizadas na UERJ (área: Maracanã) devido à logística, segurança para os equipamentos e facilidade no transporte e armazenamento das amostras. Entre dezembro de 2014 e início de janeiro de

2015 começou a ser realizada a coleta de BTEX, portanto o número de amostras para a área Maracanã é maior que as demais áreas. A amostragem nas áreas da Barra da Tijuca e Deodoro tiveram início nos meses de janeiro e abril de 2015, respectivamente, após a autorização para iniciar a amostragem nos locais escolhidos. A Tabela 10 apresenta a distribuição de amostras coletadas por área de amostragem.

Tabela 10 - Total de amostras coletadas por área de amostragem.

Área / Composto	BTEX	HPA
Barra da Tijuca	14	14
Deodoro	13	12
Maracanã	28	14
Total	55	40

3.2.1 BTEX

Os valores médios, de mediana, desvio padrão, máximos e mínimos de cada conjunto de dados foram tratados através de análise estatística descritiva dentro de um intervalo de 95% de confiança, de acordo com o número de amostras de cada composto coletado em cada área. A Tabela 11 apresenta os resultados para as três áreas de estudo.

Tabela 11 - Concentrações médias, máximas, mínimas, desvio padrão e mediana para as amostras de BTEX.

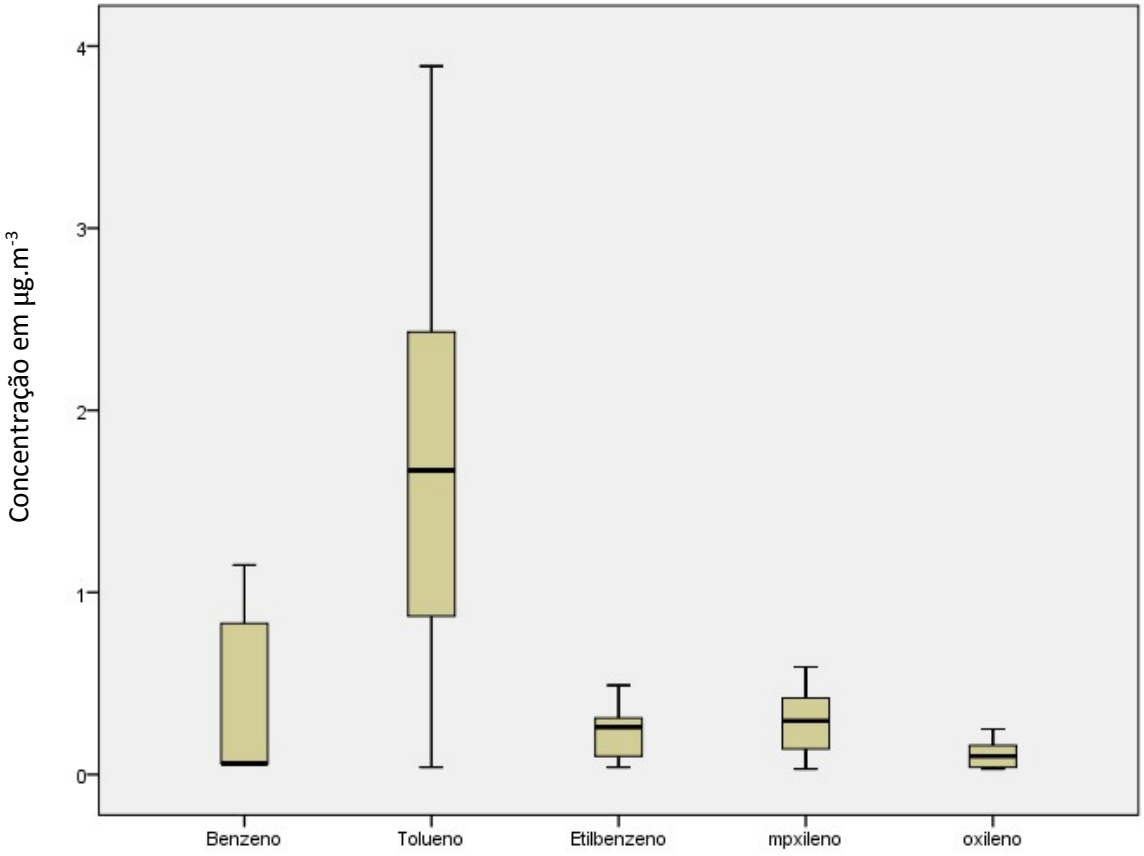
Área de amostragem		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p-xileno	o-xileno
		(µg.m^{-3})				
Barra (n=14)	**Média**	0,37	1,72	0,27	0,28	0,11
	Máximo	1,15	3,89	0,80	0,59	0,25
	Mínimo	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	Desvpad*	0,44	1,18	0,21	0,17	0,06
	Mediana	0,06	1,67	0,26	0,30	0,10
Deodoro (n=13)	**Média**	0,51	2,24	0,41	0,26	0,11
	Máximo	1,08	4,14	0,90	0,59	0,21
	Mínimo	<LQ	0,66	0,17	<LQ	<LQ
	Desvpad	0,44	1,22	0,23	0,16	0,06
	Mediana	0,66	2,16	0,42	0,21	0,07
Maracanã (n=28)	**Média**	0,70	5,43	3,44	1,52	2,23
	Máximo	1,74	10,61	8,54	2,84	6,01
	Mínimo	<LQ	0,85	0,16	0,16	0,04
	Desvpad	0,58	2,32	2,49	0,69	1,90
	Mediana	0,44	5,06	4,42	1,60	3,10

*Desvpad: Desvio padrão

As variações das concentrações de BTEX são apresentadas no gráfico *box plot* (Figura 30). Mais de 50% das concentrações para o benzeno são iguais ao valor da mediana (0,06 µg.m^{-3}). Para o tolueno, o valor da mediana é 1,67 µg.m^{-3} e a distribuição dos dados é simétrica representando que 50% dos valores de concentração estão compreendidos entre 1,0 e 2,5 µg.m^{-3}, aproximadamente. Para o etilbenzeno, a distribuição dos dados possui assimetria negativa, onde a mediana (0,26 µg.m^{-3}) está mais próxima dos dados referentes ao 3º quartil. Os isômeros m,p-xilenos apresentam simetria na dispersão das concentrações, ao contrário do o-xileno, onde a mediana (0,10

µg.m^{-3}) encontra-se mais próxima do valor mínimo e do 1º quartil. Os dados da área Barra não apresentaram *outliers* e/ou extremos.

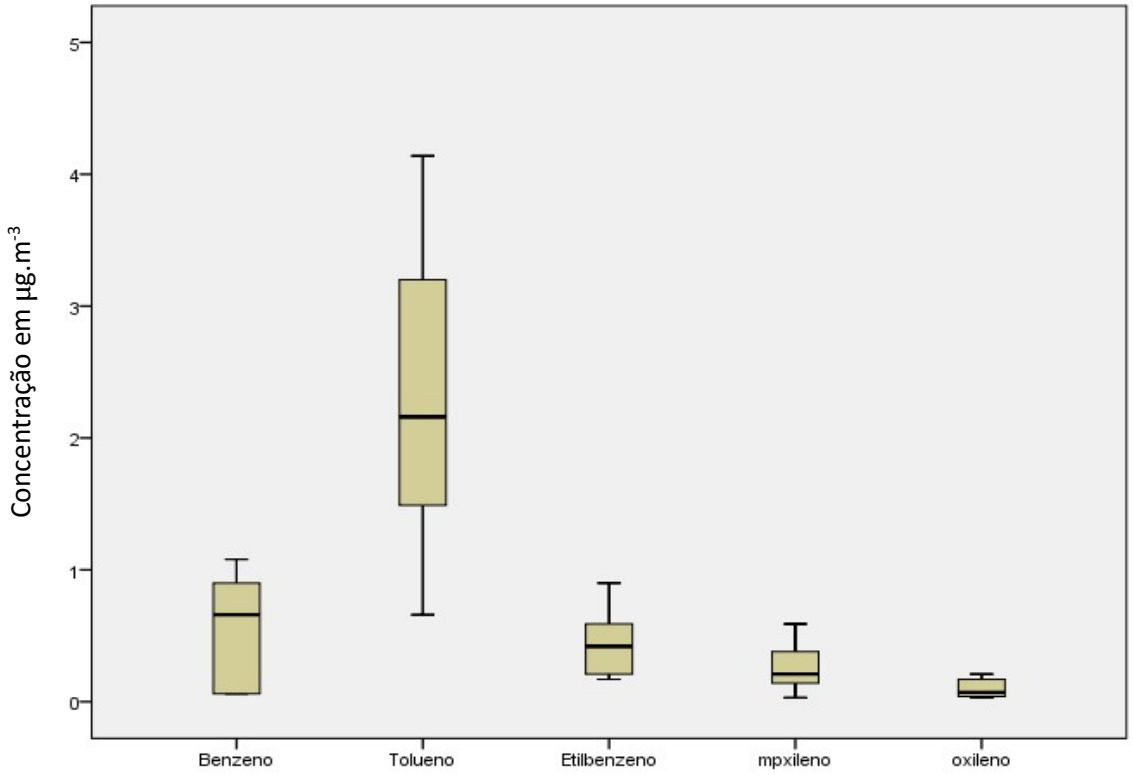
Figura 30 - *Box plot* das amostras analisadas na área Barra.



A Figura 31 apresenta as informações estatísticas para a área de Deodoro. A distribuição dos dados de concentrações para o benzeno possui assimetria negativa, onde a mediana (0,66 µg.m^{-3}) aproxima-se dos valores do 3º quartil. Metade das concentrações do benzeno estão entre o valor de LQ e o valor da mediana (0,66 µg.m^{-3}). Para o tolueno, o valor da mediana é 2,16 µg.m^{-3} e a distribuição das variáveis possui assimetria positiva, onde a mediana está mais próxima do 1º quartil. Já para o etilbenzeno, a mediana (0,42 µg.m^{-3}) está centralizada dentro do gráfico e apresenta uma distância parecida entre o 1º e 3º quartis, onde a distribuição da variável torna-se razoavelmente simétrica. Os isômeros m,p-xilenos e o-xileno apresentam assimetria positiva,

assim como o tolueno. Os valores de suas medianas são, respectivamente, 0,21 e 0,07 $\mu g.m^{-3}$. Os dados da área Deodoro não apresentaram *outliers* e/ou extremos.

Figura 31 - *Box plot* das amostras analisadas na área Deodoro.

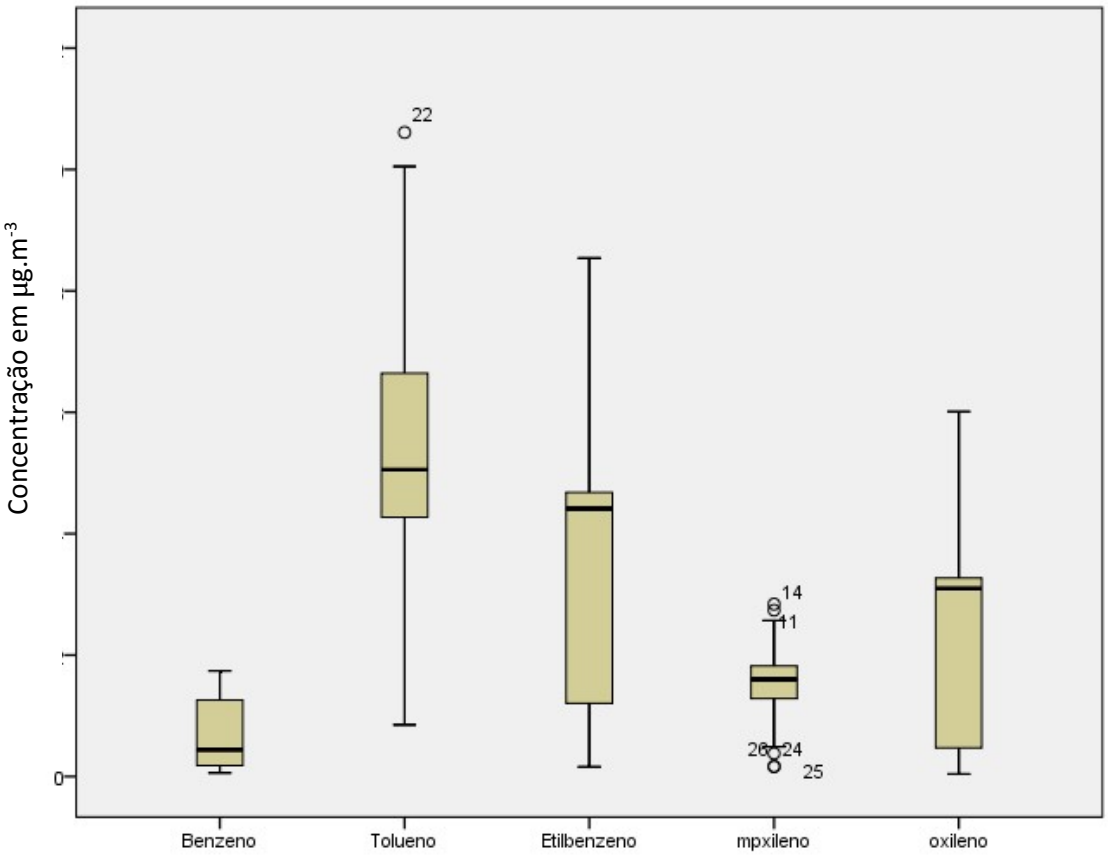


Na área Maracanã foram coletadas 30 amostras, porém duas coletas foram perdidas devido a problemas no momento da amostragem. Portanto, neste trabalho foram consideradas 28 amostras para esta área. A partir da análise dos gráficos *box plot* foram determinados os *outliers* e extremos, onde esses valores foram removidos do conjunto de dados até o limite máximo de 5% dos valores totais de cada variável resultando num intervalo de 95% de confiança. Foram removidos apenas um valor extremo para a variável tolueno e um para a variável m,p-xilenos para a área Maracanã.

As informações estatísticas para a área do Maracanã estão representadas na Figura 32. Os compostos benzeno e tolueno apresentaram assimetria positiva, onde cada mediana (0,44 e 5,06 $\mu g.m^{-3}$, respectivamente)

tende a se aproximar dos dados do 1º quartil de cada *box plot*. Para o tolueno, os valores de concentração estão 50% compreendidos entre 4,0 e 7,0 µg.m^{-3}, aproximadamente. É possível observar a presença de um *outlier* acima do limite superior, possivelmente indicando um erro na amostragem, extração ou análise. Os poluentes etilbenzeno e o-xileno apresentaram assimetria negativa, pois suas respectivas medianas (4,42 e 3,10 µg.m^{-3}) estão muito próximas aos valores do 3º quartil. Os isômeros m,p-xilenos apresentam a distribuição dos dados razoavelmente simétrica, onde a mediana (1,60 µg.m^{-3}) está aproximadamente no centro do diagrama e as distâncias entre os limites inferiores e superiores são parecidos. A presença de três *outliers* inferiores indica que estes pontos estão Q1 - 1,5 AIQ vezes menores que os valores comuns dentro da distribuição e, a presença de dois *outliers* superiores indica que os pontos estão Q1 + 1,5 AIQ vezes maiores dentro da distribuição.

Figura 32 - *Box plot* das amostras analisadas na área Maracanã.



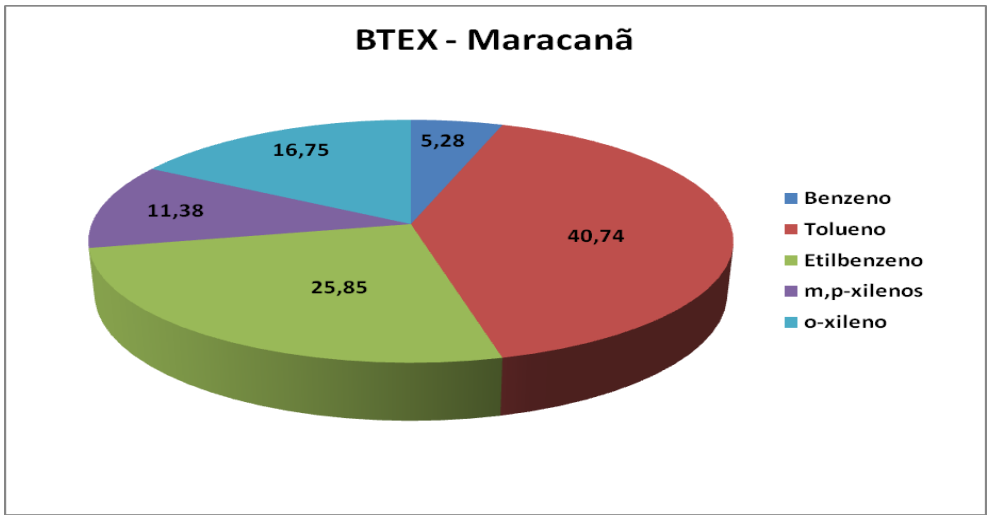
Comparando as concentrações médias nas três áreas de estudo, os maiores valores foram observados na região do Maracanã, onde o benzeno encontra-se, respectivamente, 1,37 e 1,89 vezes acima das concentrações medidas em Deodoro e na Barra. O tolueno está 2,42 vezes acima do valor observado em Deodoro e 3,16 vezes acima na Barra, assim como o etilbenzeno apresentou razões superiores em 8,39 e 12,74 vezes, respectivamente. Os isômeros meta e para-xilenos tiveram concentrações 5,85 e 5,43 vezes maiores na área Maracanã comparadas às áreas Deodoro e Barra, e o o-xileno apresentou as maiores diferenças nas razões entre as áreas, sendo 22,3 vezes maior em Deodoro e 20,27 vezes maior na Barra.

Uma possível explicação para esses resultados mais significativos na área Maracanã comparados às outras áreas desse trabalho seria a proximidade de vias de intenso tráfego de veículos e a urbanização acentuada da região com muitos prédios, que dificulta a circulação dos ventos e a dispersão dos poluentes nos bairros da região.

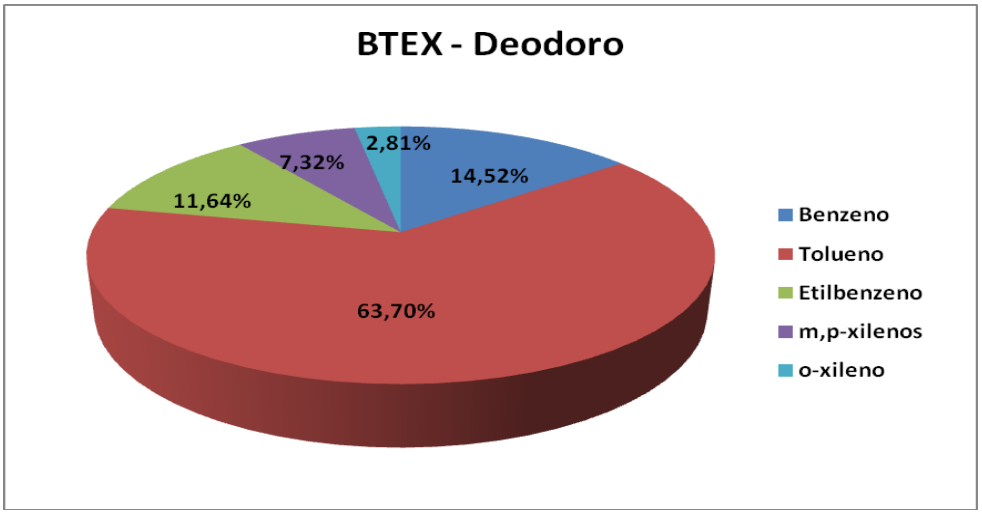
Observando os resultados apresentados na Figura 33 é possível constatar que o tolueno é o composto mais abundante dentre os BTEX, pois representou 62,42% na Barra da Tijuca, 63,70% em Deodoro e 40,74% na área do Maracanã do total de BTEX. Também é possível perceber que distribuição percentual dos demais compostos são diferentes em cada área.

Figura 33 - Distribuição percentual dos BTEXs encontrados para as três áres de estudo (a, b e c).

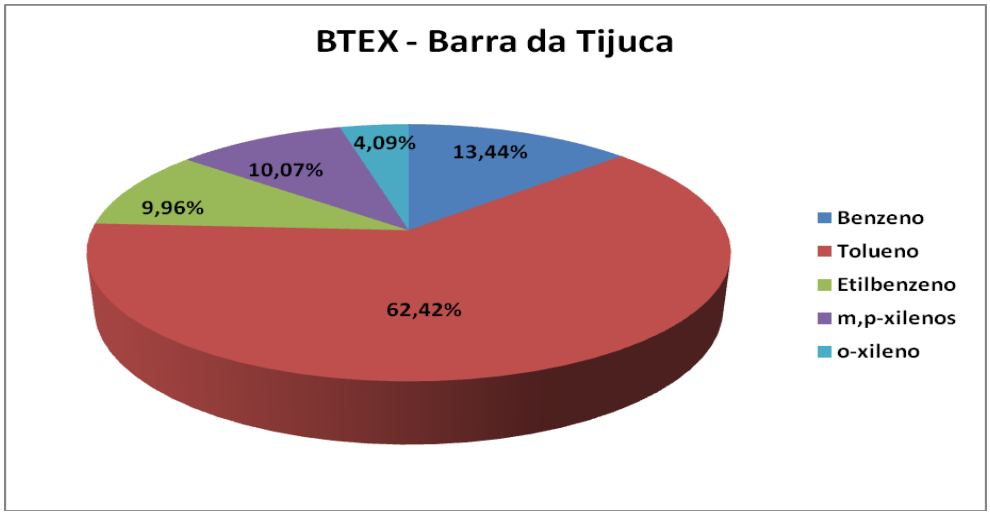
(a)



(b)



(c)



As razões entre os compostos BTEXs podem fornecer informações sobre as suas fontes de emissão, pois correlacionam-se bem entre si (SILVA, 2014). De acordo com Martins et al. (2008), a razão benzeno/tolueno (B/T) pode ser usada como um indicativo de emissão de fonte predominantemente veicular. Para que isso ocorra, a razão B/T deverá estar compreendida num intervalo entre 0,2 e 0,5. As amostras analisadas neste trabalho mostram as razões médias de B/T de 0,12±0,08 (Maracanã), 0,37±0,50 (Barra da Tijuca) e 0,23±0,23 (Deodoro). Loog, os resultados indicam que a fonte de emissão dos BTEXs nas áreas de estudo é predominantemente veicular demonstrando estar de acordo com outros trabalhos similares realizados no Rio de Janeiro. Segundo Fernandes et al. (2002), a razão B/T de 0,1 pode indicar um alto valor de aromáticos contido nos combustíveis e, consequentemente, o aumento da emissão de tolueno pelos automóveis.

Fernandes et al. (2002) encontraram em seu estudo, a razão B/T variando entre 0,2 e 0,3 no Alto da Boa Vista, Ilha do Governador e Centro do Rio, com exceção da Avenida Brasil que apresentou resultado próximo a 0,5.

A razão B/T verificada por Martins et al. (2008) variou de 0,18 a 0,49, com média de 0,32±0,10 em estudo realizado para avaliar os COVs no centro da cidade de São Paulo indicando que a emissão destes compostos é predominantemente veicular, como esperado para a região.

As concentrações das amostras de BTEX coletadas no bairro da Tijuca por Martins et al. (2007), quando comparadas aos resultados observados neste estudo para a área do Maracanã é possível verificar que os valores são relativamente parecidos, com exceção dos isômeros m,p-xilenos, que foi 6,62 vezes maior. A razão benzeno/tolueno para o Maracanã observada neste trabalho foi de 0,12, enquanto que para a Tijuca, no ano de 2003 foi de 0,23. Vale ressaltar que os bairros são vizinhos e que a metodologia de análise foi a mesma para os dois trabalhos.

As concentrações observadas em Pequim por Liu et al. (2009) foram coletadas semanas antes do início dos jogos olímpicos da China e registraram valores mais altos de benzeno quando comparados a este trabalho. Mesmo durante o evento e com medidas governamentais para a redução do tráfego e

de produção nas indústrias, as médias registradas em Pequim foram de 2,37 $\mu g.m^{-3}$ para o benzeno e 3,97 $\mu g.m^{-3}$ para o tolueno.

Com base nos resultados obtidos foi possível observar que nas estações verão e inverno as amostras apresentaram concentrações mais elevadas nas três áreas. Durante a estação outono, alguns casos também foram observados, porém em menor quantidade. Não foram realizadas coletas durante a primavera. Todas as amostras que apresentaram concentrações altas foram coletadas em dias de sol intenso.

3.2.2 HPA

Os valores de média, mediana, desvio padrão, máximos e mínimos para o naftaleno foram tratados através de análise estatística descritiva, dentro de um intervalo de 95% de confiança, de acordo com o número de amostras coletadas em cada área. A Tabela 12 apresenta os resultados para as três áreas de estudo.

Tabela 12 - Concentrações médias, máximas, mínimas, desvio padrão e mediana para as amostras de naftaleno.

Área de amostragem / Composto		**Barra** (n=14)	**Deodoro** (n=12)	**Maracanã** (n=14)
		($\mu g.m^{-3}$)		
Naftaleno	Média	0,10	0,18	0,47
	Máximo	0,15	0,38	0,92
	Mínimo	<LQ	<LQ	0,13
	Desvpad*	0,04	0,13	0,25
	Mediana	0,11	0,14	0,43

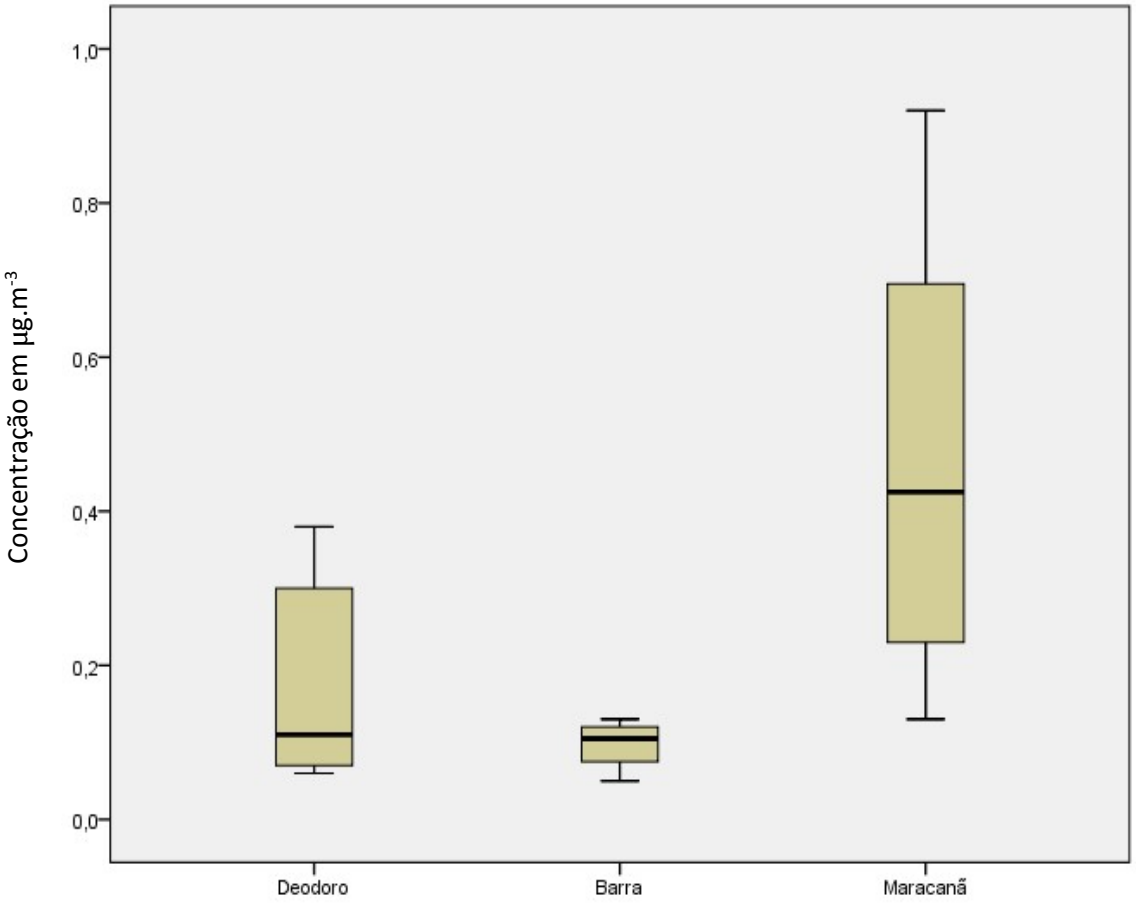
*Desvpad = desvio padrão

As informações estatísticas para as três áreas de amostragem são apresentadas na Figura 34. Os valores das concentrações analisadas são do naftaleno, único composto detectado em todas as amostras. Foi possível coletar apenas uma amostra por dia em campanhas alternadas, o que gerava uma amostra por semana em cada área. Como a amostragem dependia de fatores meteorológicos favoráveis, nem sempre era possível realizar as coletas em todas as semanas.

A distribuição dos dados de concentrações para a área Deodoro possui assimetria positiva, onde a mediana (0,14 $\mu g.m^{-3}$) aproxima-se dos valores do 1º quartil. O limite inferior também está próximo ao 1º quartil. No *box plot* que representa a área da Barra, o valor da mediana é 0,11 $\mu g.m^{-3}$ e a distribuição das variáveis possui assimetria negativa, pois a mediana está mais próxima do 3º quartil, assim como o limite superior (0,15 $\mu g.m^{-3}$). Para a área do Maracanã, a mediana é 0,43 $\mu g.m^{-3}$ e 50% da distribuição dos dados está compreendida entre 0,2 e 0, 7 $\mu g.m^{-3}$, aproximadamente.

Na área da Barra da Tijuca, as concentrações variaram de <LQ a 0,15 $\mu g.m^{-3}$, com média de 0,10±0,04 $\mu g.m^{-3}$; no Maracanã as concentrações variaram entre 0,13 e 0,92 $\mu g.m^{-3}$, com média de 0,47±0,25 $\mu g.m^{-3}$ e na área de Deodoro, a variação ficou entre <LQ a 0,38 $\mu g.m^{-3}$, com média de 0,19±0,13 $\mu g.m^{-3}$. Ma et al. (2011) encontraram em seu estudo realizado antes da 29ª edição dos jogos olímpicos de Pequim, na China, a concentração de 0,0042 $\mu g.m^{-3}$ para o naftaleno em fase gasosa.

Figura 34 - *Box plot* das amostras de HPA analisadas nas áreas de estudo.



Analisando os resultados foi possível observar que os valores de concentrações mais altas dentre as três áreas encontram-se em Deodoro e Maracanã. As amostras dessas duas áreas, assim como as da Barra que apresentaram seus valores máximos foram medidas entre os meses de maio a agosto abrangendo as estações outono e inverno. Todas as amostras que apresentaram concentrações altas foram coletadas em dias de sol intenso.

Ma et al. (2011) observaram em seu trabalho realizado em Pequim que as concentrações de HPA em fase gasosa variavam de acordo com as estações do ano na seguinte ordem: inverno > outono > primavera > verão. A sugestão dada pelos autores para esta variação seria a redução da degradação fotoquímica associada ao aumento das fontes de emissão, que contribuiriam para as concentrações mais elevadas de HPAs, especialmente no inverno. O aumento das fontes de emissão, neste caso pode ser atribuída à

queima de carvão para aquecimento durante o inverno, já que em Pequim o inverno é rigoroso.

Os resultados obtidos neste estudo seguem a mesma ordem das estações do ano do trabalho citado anteriormente, onde obtivemos resultados mais expressivos durante o inverno e o outono, possivelmente relacionado às inversões térmicas mais frequentes nestas estações, que podem prejudicar a dispersão dos HPAs gasosos.

Segundo Silva Júnior (2009), os HPAs de 2 ou 3 anéis aromáticos são menos mutagênicos, porém altamente tóxicos. O naftaleno ocorre em sua totalidade na fase vapor à temperatura ambiente (25^{o}C), logo é encontrado somente na fase gasosa. Pode ser liberado para a atmosfera por diversas fontes de origem natural e antrópica, sendo esta última caracterizada principalmente por emissão de veículos movidos à diesel e a gasolina.

Desde 2008, o óleo diesel comercializado no Brasil passou a ter uma fração de 3% de biodiesel em sua composição que foi aumentando ao longo dos anos. Atualmente, essa fração passou a ser de 7%, conforme a Lei n^{o} 13.033, de 24 de setembro de 2014, e teve finalidade estratégica, econômica e ambiental, pois reduz a emissão de alguns poluentes (BRASIL, 2014). Ainda estão sendo realizados estudos em compostos não regulamentados, dentre eles estão os aldeídos e os HPAs (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

A Tabela 13 apresenta os valores dos COVs avaliados neste trabalho e os compara com estudos realizados em outros lugares no Rio de Janeiro e países como a China, onde foram realizados os jogos olímpicos de 2008. Não foram encontrados estudos relacionados à qualidade do ar de Londres, onde ocorreu a última olimpíada, no ano de 2012. Como as concentrações da área Maracanã foram as mais expressivas para a maioria dos COVs, elas foram escolhidas para representar este estudo.

Tabela 13 - Comparação das concentrações médias (em μg.m^{-3}) dos COVs analisados neste estudo com outros trabalhos realizados.

Compostos / área	Benzeno	Tolueno	Etil	m,p-xilenos	o-xileno	Naftaleno
Deodoro[(a)]	0,51	2,24	0,41	0,26	0,10	0,18
Barra[(a)]	0,37	1,72	0,27	0,28	0,11	0,10
Maracanã[(a)]	0,70	5,43	3,44	1,52	2,23	0,47
Bangu[(b)]	1,53	6,70	1,54	1,56	2,61	-
Tijuca[(c)]	1,10	4,8	3,6	10,40	3,0	-
Pequim[(d)]	4,39	6,90	2,32	3,03	1,40	-
Pequim[(e)]	-	-	-	-	-	0,0042

(a) Este estudo;
(b) SILVA, 2014;
(c) MARTINS et al., 2007.
(d) LIU et al., 2009;
(e) MA et al., 2011.

Comparando os dados de Bangu com as concentrações observadas no Maracanã, que foi a área onde foram observados os maiores resultados neste trabalho é possível visualizar que os COVs encontrados em Bangu apresentaram resultados relativamente maiores para o benzeno (2,18 vezes), tolueno (1,23 vezes) e orto-xileno (1,17 vezes) em comparação com o Maracanã.

Os resultados do estudo realizado na Tijuca por Martins et al. (2007) também apresentam valores maiores quando comparados às concentrações do Maracanã excetuando apenas o tolueno. Vale ressaltar que o estudo realizado na Tijuca ocorreu no ano de 2007 e utilizou a mesma metodologia empregada neste trabalho. É possível perceber que houve diminuição das concentrações dos compostos quando comparados aos resultados desse trabalho possivelmente devido às melhorias na qualidade dos combustíveis ao longo dos anos e às inovações tecnológicas dos motores dos veículos.

3.3 Estatística multivariada

Analisando os gráficos de dendograma observa-se que as áreas apresentam agrupamentos diferentes, contudo as áreas Deodoro e Maracanã apresentam um fator de semelhança. Nessas duas áreas, o benzeno apresenta similaridade apenas com o tolueno.

Na Figura 35 é possível identificar dois grupos, onde o primeiro é formado somente pelos isômeros m,p e o-xilenos com alto grau de similaridade e o no segundo grupo encontram-se os poluentes benzeno, etilbenzeno e tolueno. Na Figura 36 os isômeros m,p e o-xilenos apresentam alto grau de similaridade e ambos se correlacionam com o etilbenzeno e, o contrário ocorre na Figura 37, onde a maior similaridade ocorre entre o etilbenzeno e o o-xileno.

Figura 35 - Gráfico da análise de agrupamento para os dados de concentração da área Barra.

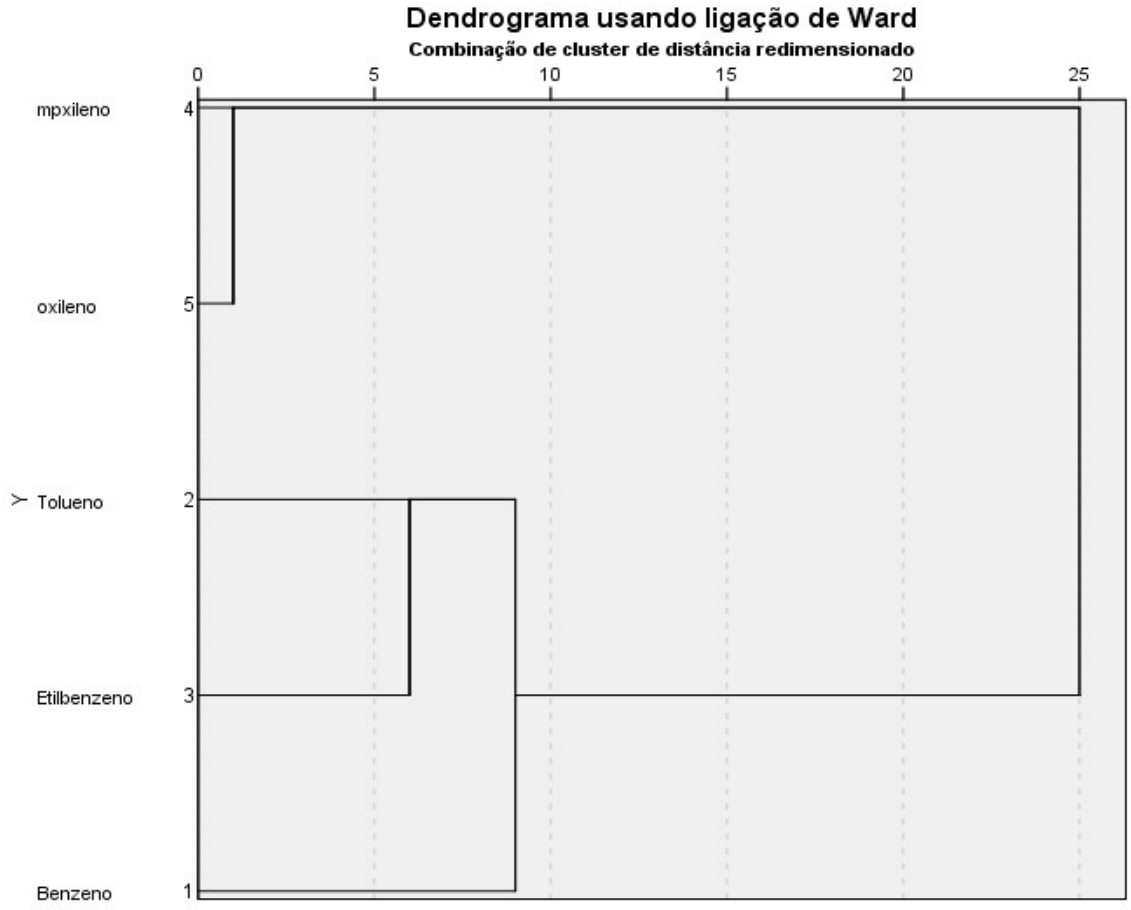


Figura 36 - Gráfico da análise de agrupamento para os dados de concentração da área Deodoro.

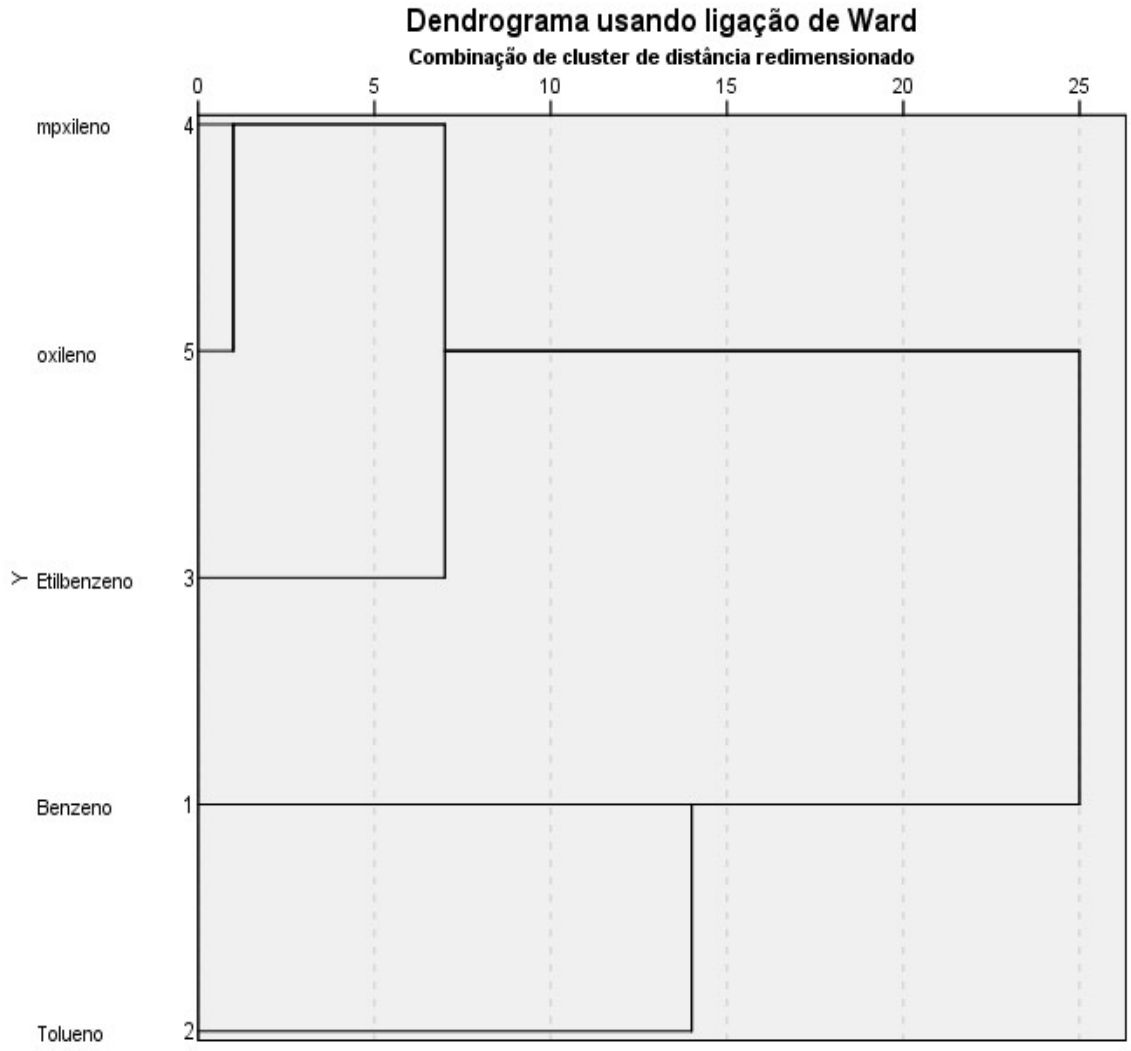
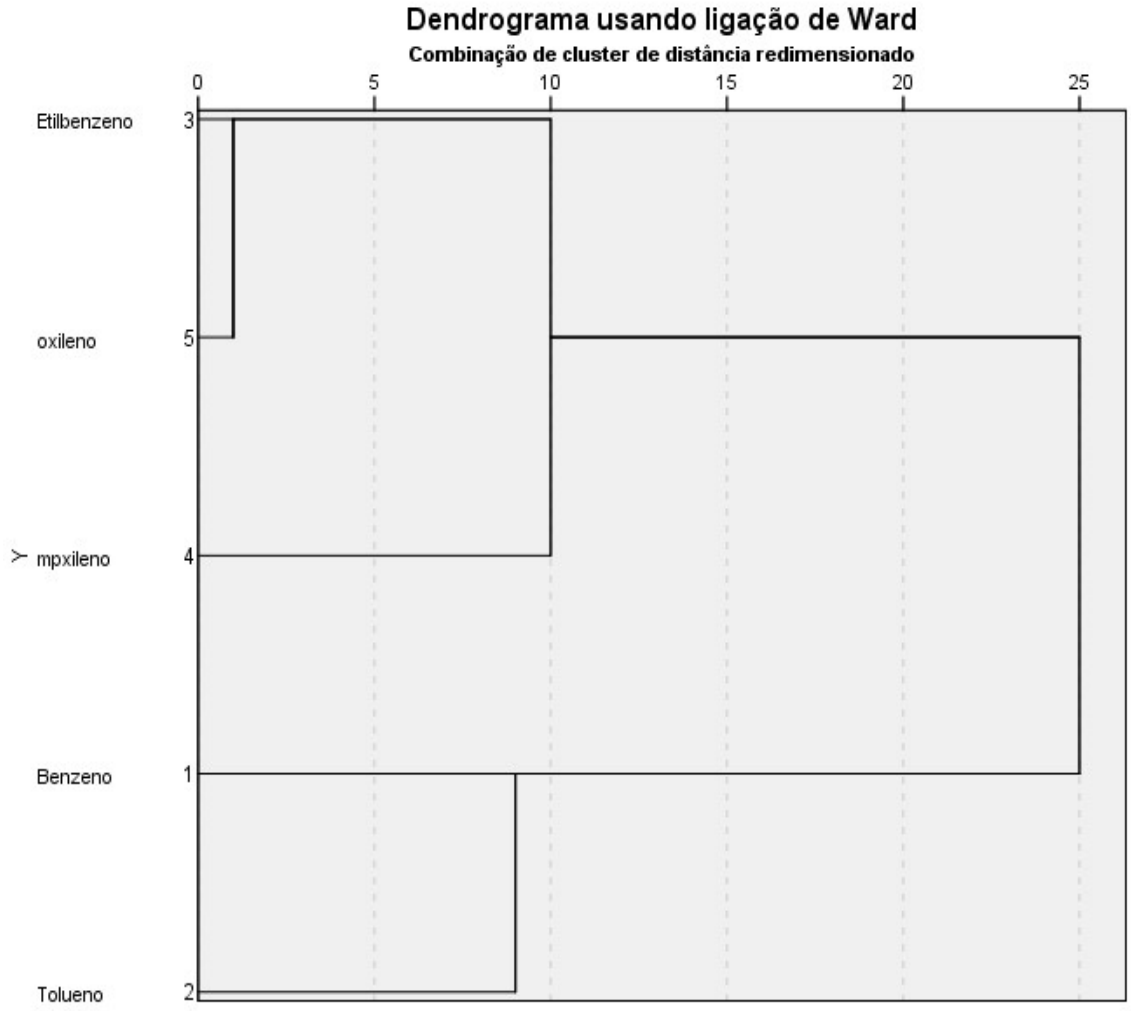


Figura 37 - Gráfico da análise de agrupamento para os dados de concentração da área Maracanã.



Foram calculadas as correlações de *Pearson* à partir das concentrações de BTEX, num intervalo de confiança de 95%, para as três áreas de estudo durante todo o período de amostragem. As Tabelas de 14 a 16 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 14 - Coeficiente de correlação de *Pearson* para os dados de concentração da área Barra.

Correlações

		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	mpxileno	oxileno
Benzeno	Correlação de Pearson	1	,755**	,828**	,404	,467
	Sig. (bilateral)		,002	,000	,152	,093
	N	14	14	14	14	14
Tolueno	Correlação de Pearson	,755**	1	,845**	,628*	,661*
	Sig. (bilateral)	,002		,000	,016	,010
	N	14	14	14	14	14
Etilbenzeno	Correlação de Pearson	,828**	,845**	1	,665**	,689**
	Sig. (bilateral)	,000	,000		,009	,006
	N	14	14	14	14	14
mpxileno	Correlação de Pearson	,404	,628*	,665**	1	,963**
	Sig. (bilateral)	,152	,016	,009		,000
	N	14	14	14	14	14
oxileno	Correlação de Pearson	,467	,661*	,689**	,963**	1
	Sig. (bilateral)	,093	,010	,006	,000	
	N	14	14	14	14	14

**. A correlação é significativa no nível 0,01 (bilateral).

*. A correlação é significativa no nível 0,05 (bilateral).

Tabela 15 - Coeficiente de correlação de *Pearson* para os dados de concentração da área Deodoro.

Correlações

		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	mpxileno	oxileno
Benzeno	Correlação de Pearson	1	,732**	,697**	,488	,494
	Sig. (bilateral)		,004	,008	,090	,086
	N	13	13	13	13	13
Tolueno	Correlação de Pearson	,732**	1	,854**	,792**	,741**
	Sig. (bilateral)	,004		,000	,001	,004
	N	13	13	13	13	13
Etilbenzeno	Correlação de Pearson	,697**	,854**	1	,941**	,882**
	Sig. (bilateral)	,008	,000		,000	,000
	N	13	13	13	13	13
mpxileno	Correlação de Pearson	,488	,792**	,941**	1	,969**
	Sig. (bilateral)	,090	,001	,000		,000
	N	13	13	13	13	13
oxileno	Correlação de Pearson	,494	,741**	,882**	,969**	1
	Sig. (bilateral)	,086	,004	,000	,000	
	N	13	13	13	13	13

**. A correlação é significativa no nível 0,01 (bilateral).

Tabela 16 - Coeficiente de correlação de *Pearson* para os dados de concentração da área Maracanã.

Correlações

		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	mpxileno	oxileno
Benzeno	Correlação de Pearson	1	,617**	-,438*	,065	-,498**
	Sig. (bilateral)		,000	,020	,741	,007
	N	28	28	28	28	28
Tolueno	Correlação de Pearson	,617**	1	,165	,580**	,054
	Sig. (bilateral)	,000		,402	,001	,785
	N	28	28	28	28	28
Etilbenzeno	Correlação de Pearson	-,438*	,165	1	,748**	,989**
	Sig. (bilateral)	,020	,402		,000	,000
	N	28	28	28	28	28
mpxileno	Correlação de Pearson	,065	,580**	,748**	1	,668**
	Sig. (bilateral)	,741	,001	,000		,000
	N	28	28	28	28	28
oxileno	Correlação de Pearson	-,498**	,054	,989**	,668**	1
	Sig. (bilateral)	,007	,785	,000	,000	
	N	28	28	28	28	28

**. A correlação é significativa no nível 0,01 (bilateral).

*. A correlação é significativa no nível 0,05 (bilateral).

Nas áreas da Barra e Deodoro é possível observar que todas as correlações são positivas e que, a maioria delas são fortes, com valores próximos a 1. Essa observação indica que as variáveis possuem um maior grau de dependência estatística linear, ou seja, são diretamente proporcionais. Na área da Barra os poluentes que possuem uma alta correlação são o etilbenzeno - benzeno (0,828) e etilbenzeno - tolueno (0,845) e os isômeros m,p-xileno e o-xileno (0,963). Na área Deodoro, as altas correlações ocorreram entre o etilbenzeno com os isômeros m,p-xilenos (0,941), o-xileno (0,882) e

com o tolueno (0,854). A correlação entre os isômeros m,p-xileno e o-xileno também foi bastante alta (0,969).

Na área Maracanã é possível identificar algumas correlações inversamente proporcionais entre o benzeno e etilbenzeno (-0,438) e benzeno e o-xileno (-0,498). As correlações positivas ocorreram para os poluentes etilbenzeno e os isômeros m,p-xileno (0,748) e o-xileno (0,989), além da correlação entre os isômeros m,p-xilenos e o-xileno (0,668).

Nas áreas Deodoro e Maracanã ocorreram correlações fortes em comum entre o etilbenzeno e os isômeros orto, meta e para-xilenos, e as áreas Barra e Deodoro apresentam correlação em comum entre o tolueno e etilbenzeno. Essas correlações podem indicar que os grupos de compostos com maior similaridade provém da mesma fonte de emissão.

3.4 Contribuição dos COVs na formação do ozônio

Para o melhor entendimento sobre a contribuição de cada COV analisado na formação do ozônio usou-se o modelo de escala MIR (Máximo Incremento de Reatividade), que é baseado em um cenário que considera as condições máximas de formação de O_3 em função da alta incidência solar sob condições em que a razão COV/NOx produzam o máximo de ozônio possível.

A Tabela 17 apresenta o potencial MIR de cada COV analisado e as suas contribuições para a formação do O_3. Os resultados apresentaram semelhanças nas áreas Barra e Deodoro em relação à ordem de reatividade dos compostos, como segue na sequência decrescente:

Barra: Tolueno > m-xileno > p-xileno > etilbenzeno > o-xileno > benzeno;
Deodoro: Tolueno > m-xileno > p-xileno > etilbenzeno > o-xileno > benzeno;
Maracanã: Tolueno > m-xileno > o-xileno > p-xileno > etilbenzeno > benzeno.

Tabela 17 - Contribuição de cada COV para a formação do ozônio nas três áreas de estudo.

Compostos	Fator MIR ($gO_3/gCOV$)	Contribuição para a formação de O_3 (%)		
		Barra	Deodoro	Maracanã
Benzeno	0,72	1,98	2,34	0,70
Tolueno	4,00	51,04	57,15	30,11
Etilbenzeno	3,04	6,09	7,95	14,50
meta-xileno	9,75	20,25	16,17	20,54
para-xileno	7,64	15,87	12,67	16,10
o-xileno	5,84	4,77	3,72	18,05

Fonte: CARTER, 2010.

Com base nos resultados, o tolueno é o composto que mais contribuiu para a formação de ozônio e o benzeno, por ser menos reativo que os demais foi o que menos se destacou. As maiores contribuições de etilbenzeno e dos isômeros o, m, p-xilenos ocorreram na área Maracanã devido às maiores concentrações observadas na região. Os xilenos são usados como aditivos na gasolina e são bastante reativos na atmosfera. Os isômeros meta e para apresentaram altas contribuições nas três áreas avaliadas.

Silva (2014) baseou-se nas concentrações encontradas em seu trabalho para a obtenção da escala MIR para o bairro de Bangu, Rio de Janeiro. Os COVs analisados que influenciaram na formação do ozônio seguiram a seguinte ordem de reatividade: tolueno, meta e para-xilenos, orto-xileno, etilbenzeno e benzeno.

Castro et al. (2015) avaliaram os BTEXs em local confinado (estacionamento de um shopping center no Rio de Janeiro) e obtiveram resultados de reatividade na escala MIR de benzeno (2%), tolueno (38,2%), etlibenzeno (5,9%), meta e para-xilenos (47,3%) e orto-xileno (10,2%), onde puderam concluir que os compostos que mais contribuíram para a formação de ozônio foram os xilenos e o tolueno.

4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados do diagnóstico da qualidade do ar em relação aos poluentes legislados e não legislados medidos nas estações automáticas de monitoramento demonstraram que a região metropolitana do Rio de Janeiro, bem como qualquer outro grande centro urbano sofre com as altas concentrações de ozônio, sendo refletido com mais intensidade em regiões próximas a grandes vias de tráfego veicular, além de bairros muito urbanizados, que são desfavorecidos pela dispersão dos poluentes atmosféricos acumulados. Os maiores números de violações de ozônio ao padrão CONAMA ocorreram na primavera e no verão em decorrência da maior intensidade solar durante esses meses.

Os bairros de Bangu e Campo dos Afonsos apresentaram o maior número de violações para o O_3 com, respectivamente, 207 e 83 ultrapassagens ao longo do ano de 2014, porém o Maracanã foi a estação que apresentou a concentração mais alta do ano (269,17 $\mu g.m^{-3}$), que corresponde a 68,23% acima do valor padrão. Os demais poluentes legislados pelo CONAMA 03/1990 não apresentaram violações. O poluente $PM_{2,5}$ não possui regulamentação pelo CONAMA, mas foi comparado ao padrão estadual estabelecido pela CETESB de 60 $\mu g.m^{-3}$ e, dentre as estações que fazem o seu monitoramento foi observada uma violação de 87 $\mu g.m^{-3}$ na estação Engenhão.

As áreas onde ocorrerão os jogos olímpicos e paraolímpicos de 2016 fazem parte da RMRJ e algumas delas são afetadas pelas altas concentrações de ozônio. As maiores violações ocorreram principalmente durante a primavera e o verão, que são meses onde a radiação solar é mais intensa. Os meses de agosto e setembro de 2014 apresentaram algumas ultrapassagens para o poluente em algumas estações da SMAC e do INEA, porém não foram os meses mais críticos do ano. Portanto, como os jogos olímpicos ocorrerão no inverno, do início de agosto a meados de setembro de 2016, o prognóstico é que não sejam observadas grandes tendências à violações, principalmente se políticas públicas de redução no tráfego forem adotadas.

As concentrações dos compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera que foram avaliados neste estudo necessitam de monitoramento

constante, uma vez que, individualmente, possam apresentar potencial toxicológico, carcinogênico e/ou mutagênico. Esses poluentes não são legislados pelo CONAMA 03/1990, mas é importante que se faça uma especiação destes compostos para que haja um melhor entendimento das suas contribuições para a formação do ozônio.

Com os resultados encontrados para os COVs analisados neste trabalho foi observado que as concentrações na área da Barra da Tijuca foram, em sua maioria, menores que as áreas do Maracanã e Deodoro. Apesar do tráfego intenso em boa parte do dia aliado ao grande números de veículos e obras de infra estrutura espalhadas por todo o bairro e seus arredores, uma explicação seria a proximidade com o mar, que ajuda na circulação dos ventos e, conseqüentemente, na dispersão dos poluentes atmosféricos.

Não foram realizadas coletas de COVs na área de Copacabana, que faz parte das quatro regiões olímpicas, por motivos de logística e falta de um local seguro para a realização das coletas. Entretanto, seguindo a mesma vertente encontrada na área da Barra da Tijuca, as concentrações dos COVs tenderiam a ser baixas, uma vez que o bairro é banhado pelo mar e possui uma grande área natural, sendo estes fatores que ajudam a dispersar os poluentes atmosféricos. Esta suposição pode ser justificada através dos dados obtidos pelas estações de monitoramento que foram apresentados neste trabalho, onde baixas concentrações foram medidas para os poluentes avaliados na região excetuando apenas o PM_{10}, devido a localização da estação de monitoramento deste poluente.

O tolueno é o composto mais abundante entre os BTEXs e a sua maior concentração (63,70%) do total de BTEX foi medida na área de Deodoro. Os valores máximos de concentração de BTEX foram observados no Maracanã. A razão benzeno/tolueno (B/T) indica que a fonte de emissão destes compostos nas três áreas estudadas é predominantemente veicular. Esse resultado confirma a situação geral em que se encontra a RMRJ, bem como em outras grandes cidades ao redor do mundo, onde o aumento da frota veicular e a conseqüente queima de combustíveis fósseis é a maior fonte de emissão de poluentes.

Os resultados da escala MIR para os BTEX avaliados neste trabalho foram relativamente diferentes para as três áreas estudadas. Como os cenários usados para representar a escala MIR foram baseados em cidades dos Estados Unidos sugere-se que mais estudos específicos desta escala em relação aos COVs encontrados aqui no Brasil sejam feitos, uma vez que cada região/país têm as suas particularidades, como o tipo geográfico, clima, tráfego de veículos e tipo de combustíveis utilizados. Esses fatores externos influenciam e devem ser considerados na determinação das escala, pois o mesmo COV pode diferir a sua concentração em regiões diferentes e resultar em distintas razões COV/NOx.

O único HPA em fase gasosa medido nas três áreas foi o naftaleno constatando a sua abundância na RMRJ decorrente de emissão veicular. A faixa de concentração medida foi de <LQ a 0,92 $\mu g.m^{-3}$, onde a concentração máxima foi medida na área Maracanã.

Em relação à ordem de reatividade dos COVs analisados, as áreas Barra e Deodoro apresentaram a mesma sequência indicando que as fontes de emissão nas duas áreas sejam as mesmas. O tolueno é o composto que mais contribuiu para a formação de ozônio e, o benzeno, o que menos contribui, devido a sua baixa reatividade.

A sugestão para trabalhos futuros é que os COVs continuem sendo monitorados no Rio de Janeiro, durante e após os jogos olímpicos, a fim de se reforçar a necessidade de inclusão dos compostos mais relevantes em termos de toxicidade, na legislação brasileira vigente, que se mantém desatualizada desde a sua criação. Espera-se que esse trabalho seja uma contribuição para o conhecimento científico mais aprofundado acerca da qualidade do ar no Rio de Janeiro, que sediará um dos eventos esportivos mundiais mais importantes e estará sob os olhares de todo o mundo.

REFERÊNCIAS

ALKURDI F., KARABET F., DIMASHKI M. Characterization, concentrations and emission rates of polycyclic aromatic hydrocarbons in the exhaust emissions from in-service vehicles in Damascus. *Atmospheric Research,* v. 120-121, p. 68-77, 2013.

ANFAVEA, Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores. Anuário da Indústria Automobilística Brasileira, São Paulo, 2014.

ATKINSON, R. Gas phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes. Journal of Physical and Chemical, v. 26, p. 215-290, 1997.

AZEVEDO, L. C. Estudo de compostos carbonílicos e os respectivos ácidos hidroalquilsufônicos em vinhos. 2007. 177f. Tese (Doutorado em Química Analítica). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

AZEVEDO, J. A. H.; ARAÚJO, R. S.; SILVA, G. M. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos de fontes automotivas: uma breve revisão. *HOLOS*, ano 29, v. 1, 2013.

BAIRD. C; CANN, M. *Química Ambiental*. 4ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARBOSA, V. Poluição: a prova invisível das Olimpíadas de Londres. *Revista Exame,* 2012. Disponível em <http://planetasustentavel.abril.com.br/noticias/poluicao-prova-invisivel-olimpiadas-londres-693062.shtml>. Acesso em: 16 de jan. 2015.

BEZERRA, P. G. *Contaminação de águas subterrâneas por BTEX na bacia do Rio Lucena, Salvador, Bahia.* 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

BOWMAN, K. W. Toward the next generation of air quality monitoring: Ozone. *Atmospheric Environment*, v. 80, p. 571-583, 2013.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/1990. Dispõe sobre os padrões da qualidade do ar, previstos no PRONAR. Brasília, 1990.

BRASIL. Resolução CONEMA nº 43 de 12/12/2012. Ratifica a política de controle de emissões veiculares definida no PCPV, estabelece os limites máximos de emissão veicular e revoga disposições contrárias. Brasília, 2012.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Anexo no 13A da Norma Regulamentadora NR 15 - Atividades e operações insalubres, de 20/12/1995. Brasília, 1995.

BRASIL. Lei 13.033 de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final. Brasília, 2014.

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

CALIFORNIA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Procedure for the determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Particulate Matter using Gas Chromatography/Mass Spectrometry. California, 2006.

CARVALHO, V. S. B. *O impacto das megacidades sobre a qualidade do ar: os casos das regiões metropolitanas de São Paulo e do Rio de Janeiro*. 234 f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CARTER, W. P. L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic coumpounds. *Journal of the Air and Waste Management Association.* v. 44, p. 881-899, 1994.

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

CARTER, W. P. L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism and update ozone reactivity scales. Report to the California Air Resources Board Contracts nº. 03-318, 06-408, and 07-730. University of California, California, 2010.

CASAL, C. S. Desenvolvimento de metodologia para avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados em emissões de motores usando diesel/biodiesel. 2012. 101f. Dissertação (Mestrado em Química Ambiental) –Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CASTRO, B. P. *Determinação de compostos monoaromáticos voláteis provenientes de emissões de veículos leves em estacionamentos subterrâneos.* 2011. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

CASTRO, B. P.; MACHADO, G. S.; BAUERFELDT, G. F.; FORTES, J. D. N.; MARTINS, E. M. Assessment of the BTEX concentrations and reactivity in a confined parking area in Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment*, v.104 p. 22-26, 2015.

CASELLI M., GENNARO G., MARZOCCA A., TRIZIO L., TUTINO M. Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy).*Chemosphere*, v. 81, p. 306–311, 2010.

CAVALCANTI, P. M. P. S. *Modelo de Gestão da Qualidade do Ar – Abordagem Preventiva e Corretiva*. 2010, 252 f. Tese (doutorado) UFRJ/COPPE/Programa de Planejamento Energético, 2010.

CETESB, 2015. *Qualidade do ar no estado de São Paulo 2014.* Série Relatórios, p. 134. São Paulo, 2015.

CORRÊA S.M., ARBILLA G., 2006. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. Atmospheric Environment, v. 40, p. 6821-6826, 2006.

COSTA, F. A. *Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHS): 1-Hidroxipireno Urinário.* 2001. 98f.Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2001.

CRISTALE, J.; SILVA F. S.; ZOCOLO, G.J.; MARCHI, M. R. R. Influence of sugarcane burning on indoor/outdoor PAH air pollution in Brazil. *Environmental Pollution*, v.169, p. 210-216, 2012.

CUSTÓDIO, D. J.; GUIMARÃES, C. S.; VARANDAS, L.; ARBILLA, G. Pattern of volatile aldehydes and aromatic hydrocarbons in the largest urban rainforest in the Americas. *Chemosphere*, v.79, p.1064–1069, 2010.

CUSTÓDIO, D. J. *Estudo de compostos orgânicos voláteis biogênicos e antropogênicos na área da Floresta da Tijuca, Rio de Janeiro*. 2009. 110.f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

DALLAROSA, J. B. *Estudo da formação e dispersão de ozônio troposférico em áreas de atividade de processamento de carvão aplicando modelos numéricos*.2005. 139 f. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto). Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2005.

DENATRAN, 2016. Frota veicular por tipo de combustível. Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/frota2016.htm> Acesso em: 15 mar. 2016.

DETRAN, 2015. Estatísticas dos veículos. Disponível em: <www.detran.rj.gov.br/estatisticas.veiculos/index.asp>. Acesso em: 16 out.2015.

Diário Oficial da União (DOU). Portaria nº 75, de 5 de março de 2015 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, seção 1, nº 44. Brasília, 2015.

DUARTE, D. L. *Avaliação das emissões atmosféricas causadas por motocicletas no estado do Rio de Janeiro e benefícios ambientais do uso de tração elétricas nestes veículos. 2006. 126 f.* Dissertação (Mestrado) Universidade do estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

EPA. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Compendium Method TO-11A, 2º edition, January, 1999.

EPA. Benzeno. Disponível em : <http://www.epa.gov/schoolair/pollutants.html#Benzeno>. Acesso em: 05 set. 2015.

FERNANDES, M. B.; BRICKUS, L. S. R.; MOREIRA, J. C.; CARDOSO, J. N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*, v.47, p. 417–425, 2002.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS Jr., J, N.. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. 1999.

FIGUEIREDO FILHO, D. B.; SILVA JÚNIOR, J. A. Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r). *Revista Política Hoje*, v. 18, n. 1, 2009.

FUNDAÇÃO CEPERJ, 2014. Ceperj lança novo mapa alterando a Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.fesp.rj.gov.br/noticias/Mar_14/27/novo_mapa.html>. Acesso em: 20 mar. 2016.

FUNDAÇÃO COPPETEC. *Inventário de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores do Estado do Rio de Janeiro.* Programa de Engenharia de Transportes – PET/COPPE/UFRJ, 2011.

GENG, F.; ZHAO, C.; TANG, X.; LU, G.; TIE, X. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study*. Atmospheric Environment, v.*41, p. 989–1001, 2007.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. *Revista Virtual de Química*, v. 3 (5), p. 434-445, 2011.

GUIMARÃES, A. S. *Rio 2016, e agora? Oportunidades e desafios*. Textos para discussão. Centro de Estudos da Consultoria do Senado Federal. Brasília, 2009.

HAYWARD S.J., LEI Y.D., WANIA F. Sorption of a diverge set of organic chemical vapors onto XAD-2 resin: Measurement, prediction and implications for air sampling. *Atmospheric Environment*, v. 45, p. 296-302, 2011.

IBGE, 2010. Censo Demográfico de 2010. Disponível em: <http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=330455&search=rio-de-janeiro|rio-de-janeiro>. Acesso em: 22 jan. 2015.

IBGE, 2013. *Brasil em números.* v. 21, p. 1-392, 2013.

INEA, 2015. *Relatório da Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro, Ano base 2014*. Estado do Rio de Janeiro, 2015.

INEA, 2015a. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/Portal/MegaDropDown/Institucional/OqueeoINEA/index.htm&lang=>. Acesso em: 15 jan. 2016.

JACOB, D. J. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. New Jersey: Princeton University Press Princeton, 1999.

JUNQUEIRA, T. L; ALBUQUERQUE, E. L; TOMAZ, E. *Estudo sobre compostos orgânicos voláteis em Campinas – SP*. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas, São Paulo, 2005.

JUNG, K. H.; ARTIGAS, F.; SHIN, J. Y. Personal, indoor, and outdoor exposure to VOCs in the immediate vicinity of a local airport. *Environmental Monitoring and Assessment,* v. 173, p. 555–567, 2011.

KELESOGLU, C. T. F. *A influência do tráfego urbano na qualidade do ar no Rio de Janeiro – O caso do Ozônio Troposférico*. 2008. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2008.

KLINMALEE, A.; SRIMONGKOL, K.; KIM OANH, N. T. Indoor air pollution levels in public buildings in Thailand and exposure assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 156, p. 581–594, 2009.

LAURENTINO, L. de S. *Avaliação da poluição sonora e dos teores de BTEX em kartódromos da cidade do Rio de Janeiro.* 2010. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química Ambiental) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

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

MA, Wan-Li; SUN, De-Zhi; SHEN, Wei-Guo; YANG, M.; QI, H.; LIU, Li-Yan; SHEN, Ji-Min; LI, Yi-Fan. Atmospheric concentrations, sources and gas-particle partitioning of PAHs in Beijing after the 29th Olympic Games. *Environmental Pollution*, v.159, p.1794-1801, 2011.

MANINNO, M. R.; ORECCHIO, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust matter of Palermo (Italy) area: Extraction, GC–MS analysis, distribution and sources. *Atmospheric Environment*, v.42, p.1801–1817, 2008.

MARTINS, E. M.; ARBILLA, G.; GATTI, L.V. Volatile Organic Compounds in a Residential and Commercial Urban Area with a Diesel, Compressed Natural Gas and Oxygenated Gasoline Vehicular Fleet. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology***,** v. 84, p. 175–179, 2010.

MARTINS, E. M.; MAYCON, M. R.; MEIRELES, A. R.; CARVALHO, J. B. B.; MAGALHÃES, F. R. *Poluentes atmosféricos no município do RJ: comparação Resolução CONAMA 03/1990 e normas internacionais*. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES. Rio de Janeiro, 2015.

MARTINS, E. M.; NUNES, A. C. L.; CORRÊA, S. M. Understanding Ozone Concentrations During Weekdays and Weekends in the Urban Area of the City of Rio de Janeiro. *Journal of the Brazilian Chemical Society.*, v. 26, nº. 10, p. 1967-1975, 2015.

MARTINS, L. D. *Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo*. 2006. 219 f. Tese (Doutorado em Ciências Atmosféricas) - Universidade de São Paulo, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Departamento de Ciências Atmosféricas, São Paulo, 2006.

MARTINS, L. D.; ANDRADE, M, F.; YNOUE, R. Y.; ALBUQUERQUE, E. L.; TOMAZ, E.; VASCONCELLOS, P. C. Ambiental volatile organic compounds in the megacity of São Paulo. *Química Nova,* v. 31, nº. 8, p. 2009-2013, 2008.

MASIH, J.; MASIH, A.; KULSHRESTHA, A.; SINGHVI,R.; TANEJA, A. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor atmosphere in the North central part of India. *Journal of Hazardous Materials*, v.177, p. 190–198, 2010.

MONTEIRO, M. D. *Avaliação das concentrações de BTEX em ambiente indoor: estudo de caso da sala de spinning de uma academia de ginástica*. 2011. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro Rio de Janeiro, 2011.

MOROCO, J. Análise Estatística de dados – com utilização do SPSS. Lisboa: Edições Sílabo, 2003.

NIOSH (National Institute of Occupational and Safety Health) 2003. Manual of analytical methods, Hydrocarbons Aromatic: Method 1501, Fourth Edition, March, 2003.

Olimpíadas de Londres, 2012. Disponível em: <http://globoesporte.globo.com/olimpiadas/noticia/2012/07/nuvem-de-poluicao-pode-atrapalhar-atletas-em-londres-diz-especialista.html> Acesso em: 16 jan. 2015.

OLIVEIRA, R. L. *Distribuição e fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em fase gasosa e material particulado na região do pólo petroquímico de Duque de Caxias - RJ.* 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

PIRES, D. O. *Inventário de Emissões Atmosféricas de Fontes Estacionárias e sua Contribuição para a Poluição do Ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. 2005. 188 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

PREFEITURA DO RIO DE JANEIRO, 2009. Disponível em: <http://www.rio.rj.gov.br/web/guest/exibeconteudo?article-id=87129>. Acesso em: 23 jan. 2015.

PREFEITURA DO RIO DE JANEIRO, 2016. Disponível em: <http://www.cidadeolimpica.com.br/projetos>. Acesso em: 05 fev. 2016.

PRETTO, A. *O estudo do comportamento dos gases-traço O_3, NOx, CO, SO_2 e de COVs na atmosfera da cidade de São Paulo*. 160 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, 2005.

QUITÉRIO, S. L.; G, ARBILLA.; BAUERFELDT, G. F.; MOREIRA, J. C. Polycyclic hidrocarbons and their molecular diagnostic ratios in airbone particules (PM10) collected at Rio de Janeiro, Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 179, p. 79-92, 2006.

RIBEIRO, M. M. *Caracterização de metais traço presentes no material particulado atmosférico no entorno do pólo petroquímico de Campos Elíseos*. 46f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Gestão Ambiental). Instituto Federal do Rio de Janeiro, IFRJ, Rio de Janeiro, 2013.

RIO 2016. Disponível em: <http://www.rio2016.org/os-jogos/olimpicos>. Acesso em 01 set. 2014.

SANTANA, E.; CUNHA, K. B.; FERREIRA, A. L.; ZAMBONI, A. 2012. *Padrões de qualidade do ar Experiência comparada Brasil, EUA e União Européia.* Ministério do Meio Ambiente, São Paulo, 2012.

SANTOS, G. L. G. *Desenvolvimento e aplicação de método de dessorção química para determinação de BTEX em ar ambiente de postos de combustíveis utilizando cromatografia a gás*. 2014, 154 f. Tese (Doutorado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*. Second edition. New York: John Wiley & Sons, 2006.

SILVA, D. B. N. 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 Bangú.* 2014. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SILVA, F. S**.** *Influência da queima da palha de cana de açúcar na constituição do material particulado atmosférico ($MP_{2,5}$ e MP_{10}) e as suas implicações potenciais sobre a saúde humana.* 2011. 141f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Quimica, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho – UNESP, Araraquara, SP, 2011.

SILVA JÚNIOR, C. R. da. *Emissões atmosféricas decorrentes da combustão do diesel: aldeídos e HPAs*. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

SMAC. Autoria da Prefeitura do Rio de Janeiro - Secretaria de Meio Ambiente. Relatório da Rede MonitorAr Rio 2011 – 2012. Qualidade do Ar na Cidade do Rio de Janeiro. Prefeitura do Rio de Janeiro, 2012.

STREETS, D. G.; FUB, J. S.; JANG, C. J.; HAOD, J.; HED, K.; TANG, X.; ZHANG, Y.; WANG, Z.; LI, Z.; ZHANG, Q.; WANG, L.; WANG, B.; YU, C. Air quality during the 2008 Beijing Olympic Games. *Atmospheric Environment*, v. 41, p. 480–492, 2007.

SOUZA, C. D. R. DE, SILVA, S. D.; SILVA, M. A. V. DA; D'AGOSTO, M. A.; BARBOZA, A. P. Inventory of conventional air pollutants emissions from road transportation for the state of Rio de Janeiro. Energy Policy, v. 53, p. 125–135, 2013.

SUSIN, R. C. *Estudo sobre a fotodegradação de compostos orgânicos voláteis por microextração em fase sólida*. 2010. 92f. Dissertação (mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010.

UNEP, 2009. Report: Independent environmental assessment: Beijing 2008 olympic games.

VASCONCELOS P.C., SOUZA D.Z., SANCHEZ-COYLLO O., BUSTILLOS J.O.V., LEE H., SANTOS F.C., NASCIMENTO K.H., ARAÚJO M.P. SAARINO K., TEINLAK., HILLAMO R. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment,* v. 408, p. 5836-5844, 2010.

WANG S.; GAO, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; CHA, F.; WANG, T.; REN, C.;, WANG, W. Impact of emission control on regional air quality: An observational study of air pollutants before, during and after the Beijing Olympic Games. Journal of Environmental Sciences, v. 26, p. 175–180, 2014.

WAKEFIELD, J. C. Napthalene - toxicological overwiew. Health Protection Agency, version 1, 2007.

WANG, L.; MILFORD, J. B.; CARTER, W. P. L. Reactivity estimates for aromatic compounds. Part 2. Uncertainty in incremental reactivites. *Atmospheric Environmental*, v. 34, p. 4349-4360, 2000.

WANG, F. et al. Ambient BTX measurements in Suzhou, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 168, p. 21–31, 2010.

WHO. Air Quality Guidelines - Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update, 2005.