Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Cleyton Martins da Silva

Estudo dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro
2016

Cleyton Martins da Silva

Estudo dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Sergio Machado Corrêa
Co-orientadora: Profª Drª Graciela Arbilla de Klachquin

Rio de Janeiro
2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

S586 Silva, Cleyton Martins da
Estudos de compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro. / Cleyton Martins da Silva. – 2016.
233 f.

Orientador: Sergio Machado Corrêa
Co-orientador: Graciela Arbilla de Klachquin

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Química atmosférica – Teses. 2. Compostos orgânicos voláteis. 3. Ozônio - Teses I. Corrêa, Sergio Machado. – Teses. II. Klachquin, Graciela Arbilla de III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 551.510

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

_____ _____

Assinatura Data

Cleyton Martins da Silva

Estudo dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental

Aprovado em: 19 de julho de 2016

Banca Examinadora:

_____
Prof. Dr. Sergio Machado Corrêa (Orientador)
Faculdade de Tecnologia – UERJ

_____
Profa. Dra. Graciela Arbilla de Klachquin (Coorientadora)
Instituto de Química – UFRJ

_____
Profa. Dra. Adriana Gioda
Departamento de Química - PUC - Rio

_____
Profa. Dra. Simone Lorena Quitério
IFRJ

_____
Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt
Instituto de Ciências Exatas - UFRRJ

_____
Prof. Dr. Leonardo Baptista
Faculdade de Tecnologia – UERJ

_____
Prof. Dr. Claudinei de Souza Guimarães
Escola de Química – UFRJ

Rio de Janeiro

2016

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Cielço e Maria, que sempre com muito amor,
carinho e dedicação, me apoiaram em todos
os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder a oportunidade e por me proporcionar força, sabedoria, saúde e proteção para trilhar este caminho cheio de obstáculos a serem vencidos.

Ao Curso de Pós–Graduação em Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro pela excelência de ensino concedida. A todo corpo docente que atuou em minha formação acadêmica e que durante todo o curso conseguiu ir além da transmissão dos conhecimentos do currículo disciplinar.

Ao Professor Dr. Sérgio Machado Corrêa pela orientação no desenvolvimento desta Tese. Agradeço pelo incentivo, pela confiança depositada e pela segurança necessária para que eu pudesse caminhar em direção à finalização deste trabalho.

À Secretaria de Meio Ambiente da Cidade do Rio de Janeiro, pelos dados necessários para a confecção desta Tese, e também aos amigos que lá trabalham, em especial o amigo Marcos Borges, pelo incentivo, carinho e torcida.

À SEEDUC, pela concessão de licença, ainda que durante curto período, para o auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao CIEP 173 e Universidade Veiga de Almeida, e todos os colegas e amigos destas Instituições de Ensino, pelo incentivo e palavras de amizade.

À PETROBRAS S.A., em especial às gerências COMPARTILHADO/RBG/OPE/OTEE e CENPES/PDEDS/AMA, cujos profissionais em muito me auxiliaram e incentivaram neste trabalho.

Agradeço em especial aos amigos Joyce Lopes, Mabel Chaves, Leonardo Lopes, Eliane Valentim, Patrícia Esteves, Ademir Brandão, Ernan Doval, Romildo Martins, Monique Rangel, Jorge Cunha e Alexandre Maeda, e ainda tantos outros que durante as minhas atividades laborais de turno, me incentivaram a trilhar este caminho.

Ao Grupo Atmosférico do CENPES/PDEDS/AMA, aos amigos Luciana Loureiro, José Claudino, Larissa Maria, Maria Angélica e Ednardo Moreira, pelos conhecimentos compartilhados e pelo incentivo a seguir em frente.

Às amigas Clarisse Lacerda, Gleidice Ribeiro e Gabriele Rocha que proporcionaram momentos incríveis de aprendizado, companheirismo e amizade dentro e fora do sistema PETROBRAS. Obrigado pelas lutas compartilhadas (em

diversos sentidos), pelo carinho, pelo respeito, pelos momentos de alegria e ombro para os momentos de tristeza.

Ao Grupo de Cinética Aplicada à Química Atmosférica e Poluição, com sede na UFRJ. Ao corpo de pesquisadores deste grupo que em muito contribuíram para a minha formação acadêmica. Agradeço em especial à Professora Dra. Graciela Arbilla, que cuida deste grupo tal qual uma mãe de seus filhos.

Agradeço aos amigos Rafael Lopes e Elaine Cesar, pelo apoio e ajuda em minhas análises. Ao amigo Felipe Tsuruta, por todo o companheirismo, incentivo e amizade dedicados nestes últimos anos, e pela certeza da continuidade desta parceria.

Um agradecimento especial à amiga, prima e aluna, Luane Lima, por todo carinho e ajuda para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos, TODOS, companheiros desta longa jornada chamada vida, a eles que são apoio e incentivo para todo o sempre. Amigos de TODA uma vida, amigos de 20 anos, ou amigos de alguns meses, mas amigos. Em especial Simone, Patrícia, Benício, Guto, Eduardo, Cássia, Michelle, Daniel, André, Noêmia, Taty e TODOS aqueles que de perto ou à distância são o meu refúgio para qualquer momento, e que durante este tempo dedicado a este trabalho sempre vieram com palavras de incentivo e carinho.

Aos familiares, avô e avó, tios e tias, primos e primas, dinda (*in memorian*). A todos, sem exceção, agradeço por todo carinho e torcida que foram imprescindíveis para aconquista de mais uma vitória.

Àquela que se iniciou como orientadora, passando por mãe-científica e se tornando uma grande amiga, novamente e sempre à Professora Dra. Graciela Arbilla, que foi peça fundamental para a continuidade deste trabalho. Agradeço pelos ensinamentos acadêmicos. Agradeço por trilhar comigo este caminho, e por estar sempre ao meu lado nos momentos de fraqueza, sorrindo o meu sorriso e enxugando as minhas lágrimas. Agradeço por sua torcida, pelos e-mails, mensagens e até mesmo cartas trocadas, pelas broncas e abraços, pelo sorriso discreto ou gargalhada. Agradeço por unir as nossas famílias, por me dar novos irmãos (Alê, Biel, Nico e os Gêmeos) e por me ajudar a enxergar o que realmente existe em mim.

Ao meu cunhado, Marcelo, pelo carinho, incentivo e apoio.

À minha irmã e amiga Cecília, que cuida de mim e que muito me quer bem, que me ilumina com seu amor e carinho, com quem eu SEMPRE poderei contar. Te amo. Obrigado.

Àquela que enternece o meu coração e faz qualquer momento de minha vida ficar mais doce e colorido, à minha sobrinha e afilhada, Maria Eduarda, que é sem dúvidas um dos maiores tesouros de minha vida.

Aos meus pais, a eles que são os meus referenciais de homem e mulher, a eles a quem devo TUDO o que sou e ainda o que serei. Obrigado pelo amor, pelas palavras de sabedoria, pelos conselhos, e por todos os ensinamentos de vida. Agradeço por serem desde sempre os meus maiores incentivadores e por estarem sempre na torcida por mim. Obrigado por serem tudo o que se espera de um PAI e de uma MÃE.

Finalmente, agradeço àquele que esteve em meu lado durante os momentos de alegria, mas também durante os momentos mais difíceis desta jornada, àquele que torce por mim e que se preocupa comigo a todo instante. A ele que me “aturou” nos momentos de nervosismo, que enxugou diversas lágrimas, que abdicou momentos de lazer para simplesmente estar ao meu lado, mas que ainda me olha com um olhar inexplicável, mesmo depois de tantos anos. Obrigado por ter me presenteado com a sua família (D. Marlene, Sr. Francisco, Leonardo e demais familiares), por ser parte de minha família, por ser a minha família. Obrigado ser presente de Deus, por me amar, com todos os meus defeitos e limitações. Obrigado, Alex. Te amo.

Nada deste mundo nos é indiferente.

Papa Francisco

RESUMO

SILVA, Cleyton Martins. *Estudo dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro***.** 2016. 233f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

O ozônio troposférico é um dos poluentes de maior importância da atmosfera urbana, sendo formado principalmente a partir da interação entre óxidos de nitrogênio (NO_x) e os Compostos Orgânicos Voláteis (COVs). Por se tratar de um poluente secundário, o controle e ações sobre suas concentrações deve estar relacionada à tomada de ações sobre os seus precursores. Este trabalho teve como objetivo o estudo dos COVs presentes na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) com a finalidade de obter um conjunto mínimo de COVs representativo para a formação do ozônio, a partir do estudo dos 57 compostos mais significativos, segundo a U.S.EPA, aplicando o Método TO-15, análise de reatividades e simulação da qualidade do ar. Foi realizada a validação do Método TO-15 com amostras típicas de um cenário urbano, assim como a aplicação deste em diferentes locais da RMRJ. Também realizou-se um estudo de reatividades cinética e mecanistica dos compostos determinados, empregando o modelo de trajetórias OZIPR e o modelo químico SAPRC, bem como uma análise estatística descritiva e multivariada dos dados. Deste modo, através de análise de diferentes critérios, obteve-se um conjunto mínimo constituído de 14 COVs que permite a aquisição de resultados que diferem em menor que 10% no que diz respeito à formação de ozônio em relação ao conjunto completo dos COVs iniciais. Conclui-se que a determinação de um conjunto mínimo de COVs para o estudo da formação de ozônio dispensa a atividade laboriosa de determinação de um número bem maior de compostos, nas condições consideradas. Ainda neste estudo, foi possível observar a importância de monitoramento de COVs aromáticos (devido às suas respectivas toxicidades) e isopreno (principal COV de origem biogênica), e que se mostraram presentes no grupo mínimo proposto por este trabalho.

Palavras-chave: Atmosfera. Ozônio Troposférico. Monitoramento. COVs. Rio de Janeiro.

ABSTRACT

SILVA, Cleyton Martins. *Study of the volatile organic oompounds precursors of ozone in the Metropolitan Area of Rio de Janeiro.* 2016. 233 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Tropospheric ozone plays a central role in an urban atmosphere, it is formed mainly from the interaction between nitrogen oxides (NO_x) and Volatile Organic Compounds (VOCs). Since it is a secondary pollutant, control and action on ozone concentrations depend on the control of their precursors. Therefore, the main goal of this study is to determine the VOCs present in the Metropolitan Region of Rio de Janeiro (RMRJ), in order to obtain a minimum set that could be representative to simulate ozone formation. The study is focused on the 57 most significant compounds for ozone formation, according to U.S.EPA, and applies the TO-15 Method, reactivity analysis and simulation of air quality. Typical urban atmosphere samples were used to validate Method TO-15 Method, wich was further applied to analyse samples collected in differents places of the RMRJ. Kinetic and mechanistic reactivity studies, as well as a descriptive and multivariate statistical analysis were performed. Thus, a minimal set, consisting of 14 VOCs was determined. Using this set, ozone concentrations were calculated and the value differed in less than 10% from the value obtained using the initial total VOCs group. It can be concluded that it is possible to determine a minimum set of VOCs, which is suitable for the simulation of ozone formation, in the present scenario, avoiding the laborious analysis of all the compounds. Also the importance of monitoring aromatic VOCs (due to their respective toxicities) and isoprene (main biogenic VOC), which were present in the minimum VOCs set, proposed by this work, may be highlighted.

Keywords: Atmosphere. Tropospheric ozone. Monitoring. VOCs. Rio de Janeiro.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama simbólico dos processos de interação da radiação solar com a atmosfera terrestre..... 28
Figura 2 – Estrutura vertical média da atmosfera, segundo critério térmico... 30
Figura 3 – Distribuição espacial da rede de estações de monitoramento da qualidade do ar do INEA na RMRJ..... 40
Figura 4 – Métodos de Determinação de Compostos Orgânicos..... 48
Figura 5 – Classificação quanto às técnicas de coleta..... 49
Figura 6 – Reações gerais de COVs na troposfera..... 56
Figura 7 – Esquemas de reações envolvendo a conversão de NO em NO_2 e formação de O_3..... 57
Figura 8 – Isolinhas de formação de ozônio em relação às concentrações de NO_x e COVs..... 59
Figura 9 – Mapa do Estado do Rio de Janeiro, e suas Regiões de Governo. 61
Figura 10 – Foto de Satélite contemplando as quatro Bacias Aéreas da RMRJ..... 65
Figura 11 – Configuração espacial das bacias aéreas novas geradas a partir das curvas de nível de 100 metros com dados digitais e das bacias aéreas antigas geradas a partir de cartas topográficas..... 67
Figura 12 – Localização dos pontos de coletas realizadas no presente estudo..... 73
Figura 13 – Conjunto *canister* – restritor..... 84
Figura 14 – Dispositivo de Restritor e válvula controladora de fluxo..... 86
Figura 15 – Equipamento utilizado para limpeza e limpeza dos *canisters*..... 89
Figura 16 – Equipamento portátil para monitoramento das condições meteorológicas..... 90
Figura 17 – Equipamento CG/EM (modelo *Agilent* 7890A) acoplado a unidade para dessorção térmica (modelo *Markes CIA Advanced UNITY Air Server*) 91
Figura 18 – Equipamento utilizado para limpeza dos *canisters*..... 92
Figura 19 – Forno do equipamento de cromatografia gasosa e coluna DB-24 93

Figura 20 – Cromatograma de íons totais do padrão Restek contendo 57 componentes (COVs)..... 94
Figura 21 – Fluxograma Simplificado da Amostragem e Análise de COVs..... 95
Figura 22 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à abundância mássica nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)..... 128
Figura 23 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade cinética nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)..... 129
Figura 24 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade mecanístíca em termos de escala MIR nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015) 130
Figura 25 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade mecanístíca em termos de escala MOIR nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)..... 131
Figura 26 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade mecanístíca em termos de escala EBIR nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)..... 131
Figura 27 – Análise de Componentes Principais tendo as 4 campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015) como variáveis..... 133
Figura 28 – Análise de Componentes Principais tendo os COVs determinados nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015) como variáveis..... 134
Figura 29 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à abundância mássica nas Bacias Aéreas (09/11/2015 a 18/11/2015)..... 146
Figura 30 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade cinética nas Bacias Aéreas (09/11/2015 a 18/11/2015) 148
Figura 31 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade mecanístíca em termos de escala MIR nas Bacias Aéreas (09/11/2015 a 18/11/2015)..... 149
Figura 32 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade

mecanístíca em termos de escala MOIR nas Bacias Aéreas (09/11/2015 a 18/11/2015) 149
Figura 33 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade mecanístíca em termos de escala EBIR nas bacias aéreas (09/11/2015 a 18/11/2015)..... 150
Figura 34 – Análise de Componentes Principais tendo as Bacias Aéreas avaliadas como variáveis (09/11/2015 a 18/11/2015) 152
Figura 35 – Análise de Componentes Principais tendo os COVs determinados nas Bacias Aéreas (09/11/2015 a 18/11/2015) como variáveis..... 152
Figura 36 – Estação de monitoramento da qualidade do ar, Praça Saens Peña..... 154
Figura 37 – Variação da concentração média de CO em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña..... 154
Figura 38 – *Box Plot* dos valores de mediana para a concentração de CO em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña..... 155
Figura 39 – Variação da concentração média de NO_x em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña..... 156
Figura 40 – *Box Plot* dos valores de mediana para a concentração de NO_x em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña..... 157
Figura 41 – Variação da concentração média de O_3 em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña..... 158

Figura 42 – *Box Plot* dos valores de mediana para a concentração de O_3 em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña..... 158
Figura 43 – *Box Plot* dos valores de mediana para a Temperatura em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña..... 159
Figura 44 – *Box Plot* dos valores de mediana para a Umidade Relativa em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña..... 160
Figura 45 – *Box Plot* dos valores de mediana para a Radiação Solar em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña..... 160
Figura 46 – Radiossondagem realizada no Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro no dia 12/03/2015 às 10:00 h. Representação da temperatura (ºC) em função da pressão (mbar) 164
Figura 47 – Simulação da altura da camada e mistura para o dia 12/03/2015, a partir de valores iniciais de radiossondagem e perfil de temperatura para o mesmo dia..... 165
Figura 48 – Valores de concentração simulados e valores de mediana experimentais para o CO, concentrações em unidades de ppmv 170
Figura 49 – Valores de concentração simulados e experimentais para o NO_x, concentrações em unidades de ppmv..... 171
Figura 50 – Valores de concentração simulados e experimentais para o O_3. Concentrações em unidades de ppbv..... 171
Figura 51 – Valores de concentração simulados e experimentais para o O_3, considerando o caso base e erro de +/- 25% da massa total de COVs. Concentrações em unidades de ppbv..... 172
Figura 52 – Valores de concentração simulados e experimentais para o O_3, considerando o caso base e simulação utilizando 50% de etanol

da massa total de COVs. Concentrações em unidades de ppbv.. 173

Figura 53 – Valores de concentração simulados para o O_3 considerando as diferenças nas especiações de COVs nas quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña. Concentrações em unidades de ppbv..... 175

Figura 54 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a campanha 1, nas condições estabelecidas no caso base..... 176

Figura 55 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a campanha 2, nas condições estabelecidas no caso base..... 177

Figura 56 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a campanha 3, nas condições estabelecidas no caso base..... 177

Figura 57 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a campanha 4, nas condições estabelecidas no caso base..... 178

Figura 58 – Valores de concentração simulados e experimentais para o O_3 considerando as diferenças nas especiações de COVs nas diferentes Bacias Aéreas da RMRJ estudadas neste trabalho. Concentrações em unidades de ppbv..... 179

Figura 59 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a Bacia Aérea I, nas condições estabelecidas no caso base..... 180

Figura 60 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a Bacia Aérea II, nas condições estabelecidas no caso base..... 181

Figura 61 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a Bacia Aérea III, nas condições estabelecidas no caso base..... 182

Figura 62 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a Bacia Aérea IV, nas condições estabelecidas no caso base..... 182

Figura 63 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a Microbacia da Zona Sul, nas condições estabelecidas no caso base..... 183
Figura 64 – Valores de concentração simulados para o O_3 considerando os conjuntos mínimos de COVs determinados para a primeira campanha realizada na Praça Saens Peña, originária do caso base. Concentrações em unidades de ppbv..... 188
Figura 65 – Determinação de conjunto mínimo de COVs a partir da abundância mássica durante as quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña..... 190
Figura 66 – Determinação de conjunto mínimo de COVs a partir da reatividade cinética durante as quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña..... 191
Figura 67 – Determinação de conjunto mínimo de COVs a partir da reatividade mecanística a repeito da escala MIR durante as quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña..... 193
Figura 68 – Determinação de conjunto mínimo de COVs a partir da reatividade mecanística a repeito da escala MOIR durante as quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña..... 193
Figura 69 – Determinação de conjunto mínimo de COVs a partir da reatividade mecanística a repeito da escala EBIR durante as quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña..... 194
Figura 70 – Valores de concentração simulados para o O_3 considerando o conjunto mínimo de COVs determinado para as quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña, para todas as escalas avaliadas. Concentrações em unidades de ppbv..... 195
Figura 71 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a grupo mínimo de COVs, nas condições estabelecidas no caso base..... 196

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões nacionais de qualidade do ar..... 36

Tabela 2 – Critérios para episódios agudos de poluição do ar..... 36

Tabela 3 – Configuração da rede de monitoramento da qualidade do ar do INEA na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (Estações próprias e da inciativa privada) 40

Tabela 4 – Configuração da rede de monitoramento da qualidade do ar do SMAC na Cidade do Rio de Janeiro..... 42

Tabela 5 – Comparação entre as concentrações médias de COV (µg m^{-3}) na Cidade do Rio de Janeiro em diferentes estudos..... 45

Tabela 6 – Comparação das concentrações médias de formaldeído e acetaldeído (µg m^{-3}) em cidades do mundo..... 47

Tabela 7 – Comparação das concentrações médias de metanol e etanol (µg m^{-3}) em cidades do mundo..... 47

Tabela 8 – Características dos Métodos TO-14A, TO-15 e TO-17..... 51

Tabela 9 – Compostos analisados com respectivos tempos de retenção (TR) e íons para quantificação..... 97

Tabela 10 – Valores de DP (%) mostrando o desvio das áreas para as análises realizadas 15 e 30 dias depois, com respeito à análise realizada ao dia seguinte da coleta, calculados usando a equação 16..... 113

Tabela 11 – Valores de REP2 (%) mostrando o desvio das áreas para as quatro replicatas de cada canister, calculados usando a equação 18..... 114

Tabela 12 – Relações calculadas usando a equação 19 entre as áreas concentrações obtidas para coletas instantâneas e coleta com restritor de fluxo..... 116

Tabela 13 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Campanha 01 (02/03/2015 a 16/03/2015). Valores médios em triplicatas de cada canister em µg m^{-3}..... 117

Tabela 14 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Campanha 02 (26/05/2015 a 03/06/2015). Valores médios em triplicatas de

cada canister em µg m^{-3}..... 119
Tabela 15 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Campanha 03 (15/09/2015 a 22/09/2015). Valores médios em triplicatas de cada canister em µg m^{-3}..... 120
Tabela 16 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Campanha 04 (11/11/2015 a 12/11/2015). Valores médios em triplicatas de cada canister em µg m^{-3}..... 122
Tabela 17 – Valores Médios e Medianos obtidos para as 4 campanhas em µg m^{-3}..... 123
Tabela 18 – Coeficientes de velocidade k_{OH} e de reatividade (MIR, MOIR e EBIR) para os compostos determinados..... 126
Tabela 19 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Bacia Aérea I. Valores médios das triplicatas em µg m^{-3}..... 135
Tabela 20 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Bacia Aérea II. Valores médios das triplicatas em µg m^{-3}..... 137
Tabela 21 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Bacia Aérea III. Valores médios das triplicatas em µg m^{-3}..... 138
Tabela 22 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Bacia Aérea IV. Valores médios das triplicatas em µg m^{-3}..... 140
Tabela 23 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Microbacia Aérea da Zona Sul. Valores médios das triplicatas em µg m^{-3}..... 141
Tabela 24 – Valores Médios e Medianos obtidos para as 5 Bacias Aéreas (BA) estudadas. Valores em µg m^{-3}..... 142
Tabela 25 – Grupos de COVs usados no mecanismo SAPRC..... 162
Tabela 26 – Relações em massas entre COVs/CO e NO_x/CO, estimadas para Rio de Janeiro e outras cidades..... 166
Tabela 27 – Valores de Emissão de Poluentes Primários..... 168
Tabela 28 – Especiação de COVs para o caso base..... 168
Tabela 29 – Relações das Emissões para diferentes horários, utilizadas no caso base..... 174
Tabela 30 – Classificação dos 15 COVs mais abundantes nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)..... 185
Tabela 31 – Classificação dos 15 COVs de maior reatividade cinética nas

campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)..... 185
Tabela 32 – Classificação dos 15 COVS de maior reatividade mecanística em termos de escala MIR nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)..... 186
Tabela 33 – Classificação dos 15 COVS de maior reatividade mecanística em termos de escala MOIR nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015) 187
Tabela 34 – Classificação dos 15 COVS de maior reatividade mecanística em termos de escala EBIR nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015) 187
Tabela 35 – Relações características de concentração (em massas) entre alguns compostos selecionados..... 197

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Análise de Componentes Principais
ASAS	Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo
CLA	Camada Limite Atmosférica
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DETRAN	Departamento de Trânsito
DNPH	2,4-*Dinitrophenylhydrazine* (2,4-Dinitrofenilhidrazina)
EBIR	*Equal Benefit Incremental Reactivity*
EUA	Estados Unidos da América
GC/MS	*Gas Chromatography/ Mass Spectrometry*
GNV	Gás Natural Veicular
HAP	*Harzadous Air Pollution*
HCFC	Hidroclorofluorocarbonos
HCnM	Hidrocarbonetos não metano
HPLC	*High-performance Liquid Chromatography*
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
NO_x	Óxidos de nitrogênio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IPCC	*Intergovernamental Pannel on Climate Change*
MIR	*Maximum Incremental Reactivity*
MOIR	*Maximum Ozone Incremental Reactivity*
ONU	Organização das Nações Unidas
OZIPR	*Ozone Isopleth Package for Research*
PCRJ	Prefeitura da cidade do Rio de Janeiro
PI	Partículas Inaláveis

PIB	Produto Interno Bruto
PM	*Particulate Matter*
ppbC	Partes por bilhão de carbono
ppbv	Parte por bilhão por volume
ppmv	Parte por milhão por volume
PROMONAr	Programa de Monitoramento de Emissões de Fontes Fixas para a Atmosfera
PTS	Partículas Totais em Suspensão
RMRJ	Região Metropolitana do Rio de Janeiro
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
SAPRC	*Statewide Air Pollution Research Center*
SMAC	Secretaria Municipal de Meio Ambiente
U.S.EPA	*United States Environmental Protection Agency*
UV	Radiação Ultra-violeta

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 24
Objetivo Geral 26
Objetivos Específicos 26
1. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 27
1.1. **Atmosfera Terrestre** 27
1.1.1. Regiões da Atmosfera 29
1.1.2. Composição da atmosfera 32
1.1.3. Condições Meteorológicas e outras influências 32
1.1.4. Poluição Atmosférica 34
1.2. **Compostos Orgânicos Voláteis** 42
1.2.1. Definição 42
1.2.2. Hidrocarbonetos 44
1.2.3. Aldeídos e Álcoois 46
1.3 **Métodos de determinação de COVs** 47
1.4 **Ozônio Troposférico** 54
1.4.1. A Formação de Ozônio na presença de NOx e COVs 54
1.5. **Região Metropolitana do Rio de Janeiro - RMRJ** 60
1.5.1. Avaliação climatológica da RMRJ 63
1.5.2. As Bacias Aéreas da RMRJ 65
1.5.3. O Ozônio Troposférico na RMRJ 67
2. **METODOLOGIA** 69
2.1. **Determinação e caracterização dos pontos de amostragem** 69
2.1.1. O Bairro da Tijuca 69
2.1.2. Demais pontos de amostragem 72
2.2. **Método U.S.EPA TO-15** 82
2.2.1. Metodologia de Amostragem 83
2.2.2. Metodologia de Análise Química 87
2.3. **Validação e Aplicação do Método U.S.EPA TO-15** 87
2.3.1. Metodologia de amostragem aplicada 88
2.3.2. Metodologia de análise aplicada 90
2.3.3. Curvas e parâmetros analíticos 95

2.3.4. Controle de qualidade e validação..... 99
2.4. **Tratamento Estatístico dos Dados**..... 100
2.4.1. Análise Estatística Descritiva..... 100
2.4.2. Análise Estatística Multivariada..... 101
2.5. **Estudo de Reatividade**..... 103
2.5.1. Descrição do modelo de trajetórias OZIPR..... 103
2.5.2. Modelo Químico SAPRC..... 105
2.5.3. Agrupamento de compostos no SAPRC..... 107
2.5.4. Escalas de Reatividade..... 108
3. **RESULTADOS E DISCUSSÕES**..... 111
3.1. **Controle de Qualidade e Validação do Método TO-15**..... 111
3.1.1. Curvas analíticas..... 111
3.1.2. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e precisão das replicatas. 111
3.1.3. Avaliação da qualidade das coletas..... 112
3.2. **Determinação das concentrações de COVs na Praça Saens Peña**.... 116
3.2.1. Tratamento dos dados de amostragem de COVs na Praça Saens Peña. 116
3.2.2. Cálculo das reatividades cinética e mecanísticas dos COVs..... 126
3.2.3. Análise estatística multivariada dos COVs na Praça Saens Peña..... 132
3.3. **Determinação das concentrações de COVs nas Bacias Aéreas**..... 134
3.3.1. Tratamento dos dados de amostragem de COVs nas Bacias Aéreas..... 134
3.3.2. Cálculo da reatividades cinética e mecanística dos COVs nas Bacias Aéreas..... 145
3.3.3. Análise estatística multivariada dos COVs..... 150
3.4. **Estudo Caso Base – Praça Saens Peña**..... 153
3.4.1. Tratamento dos dados da estação de monitoramento..... 153
3.5. **Implementação do caso base usando o modelo OZIPR**..... 161
3.5.1. Arquivo saprac05.mec..... 161
3.5.2. Arquivo saprac05.zen..... 162
3.5.3. Arquivo boundary.rea..... 162
3.5.4. Arquivo deposita.dat..... 163
3.5.5. Arquivo meteorol.dat..... 163
3.5.6. Arquivo emissoes.dat. 165
3.5.7. Caso base usando dados para o período 01/03/2015 a 31/03/2015..... 167

3.5.8. Resultados da Simulação..... 169
3.6. **Simulação da concentração de ozônio aplicando o caso base**..... 175
3.7. **Determinação do conjunto mínimo de COVs**..... 183
3.7.1. Determinação de conjuntos mínimos de COVs considerando diferentes critérios de abundância mássica e reatividades..... 185
3.7.2. Determinação do conjunto mínimo de COVs representativo para o caso base..... 194
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS..... 199
REFERÊNCIAS..... 201
ANEXO A – Certificado de Padrão de Baixa Concentração (20 – 60 ppbC) 212
ANEXO B – Certificado de Padrão de Alta Concentração (100 ppbC)..... 215
ANEXO C – Cromatrograma Típico de Análise de Branco..... 217
ANEXO D – Cromatrograma Típico de Análise de Amostra..... 217
ANEXO E – Arquivos de entrada para o OZIPR..... 218
ANEXO F – Artigo submetido e aceito pelo periódico Química Nova: “Avaliação da Eficiência do Método TO-15 para Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis em Condições Típicas de Ambiente Urbano” 231
ANEXO G – Artigo submetido e publicado pelo periódico Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology: “Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of Botanical Garden of the City of Rio de Janeiro: A Preliminary Study.” 232
ANEXO H – Artigo submetido ao periódico Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology: “Kinetic and mechanistic reactivity. Isoprene impact on ozone levels in an urban area near one of the largest secondary rainforests in the world.” 233

INTRODUÇÃO

Na medida em que ocorre a evolução da espécie humana, se intensifica a interação entre o homem e o meio em que se vive. Tais interações, acabam por causar desequilíbrios no meio ambiente, podendo impactar ou até mesmo comprometer a existência de determinadas espécies e de diferentes tipos de organismos, inclusive a espécie humana.

Desta forma, cabe ao homem, como espécie dominante do meio em que vive, controlar e mitigar os impactos ambientais e assim conviver harmoniosamente com o planeta, promovendo a perpetuação de sua e de outras espécies (SILVA, 2012).

Um dos componentes do meio ambiente que tem sofrido com as atividades humanas é o ar. Indispensável para a vida, uma vez que não se pode deixar de respirar, provavelmente não recebeu maiores atenções pelo fato de ser abundante, invisível e inodoro. Porém ao longo da história do progresso da humanidade suas características foram mudando (BRAGA *et al.*, 2001).

Após a Revolução Industrial, ocorrida inicialmente na Grã-Bretanha, em meados do século XVII, e expandindo-se pelo mundo a partir do século XIX, a era agrária e artesanal começou a dar lugar às grandes indústrias.

No último século tem-se assistido ao apogeu da intervenção do homem sobre o planeta, com o surgimento dos motores a combustão, com a queima de combustíveis fósseis, e com o surgimento das indústrias siderúrgicas e de produtos químicos (BRAGA *et al.*, 2001).

Contudo, para impulsionar tais máquinas, tornou-se cada vez mais crescente a utilização de forças não naturais, como vapor e eletricidade.

Muito embora a humanidade já utilizasse a queima do carvão e matéria orgânica para a produção de calor, tal utilização se intensificou com o advento da Revolução Industrial.

Castro *et al.* (2003) destacam que em Londres, cidade tida como berço da industrialização, em 1952 assistiu-se a um dos primeiros grandes episódios de poluição atmosférica do mundo moderno, com consequências dramáticas para a saúde da população, entre elas um aumento de extrema relevância na mortalidade.

O rápido avanço tecnológico do mundo moderno trouxe consigo um aumento na quantidade e na variedade de poluentes emitidos na atmosfera, prejudicando a qualidade de vida em nosso planeta (CASTRO *et al.*, 2003).

Desde então a qualidade do ar tem sido um grave problema de Saúde Pública nas grandes cidades, tanto pela contribuição negativa dada pelos processos industriais quanto pelo advento dos automóveis que passaram a incrementar a contribuição das emissões atmosféricas.

Castro *et al.* (2003) ainda afirmam que houve a constatação da relação entre o aumento de mortalidade em Londres e a poluição atmosférica, demonstrada pela relação entre mortalidade cardiorrespiratória e os poluentes do ar em diferentes concentrações.

Os efeitos da exposição a poluentes atmosféricos têm trazido consequências sérias para a saúde, agravados em crianças e idosos, ainda que as concentrações de determinados poluentes sejam baixas.

Estudos epidemiológicos e clínicos têm demonstrado altos riscos de cânceres pulmonares e doenças respiratórias em seres humanos expostos à várias poeiras inaláveis, fibras minerais, material particulado (MP) e ozônio (VALAVANIDIS *et al.*, 2013).

A Organização Mundial da Saúde, através de estudo sobre a poluição atmosférica, revela que atualmente as mortes e doenças causadas por este tipo de poluição geram um custo de 1,6 trilhão de dólares para a Europa, valor este quase equivalente a um décimo do produto interno bruto desta região (ONU, 2015).

Um estudo realizado nos Estados Unidos sugere ainda que o número anual de mortes, vítimas de doenças causadas por poluição atmosférica em áreas externas poderá duplicar para 6,6 milhões em todo o mundo até 2050, caso novas medidas mitigadoras não sejam tomadas (SCIENCE, 2015).

Através de estudos como os citados e outros, é possível o entendimento da importância do tema e definição de padrões de aceitabilidade dos níveis de concentração dos poluentes mais comuns, tais como o ozônio, estabelecendo assim padrões de qualidade do ar.

Os estudos de Valavanidis *et al.* (2013) demonstram que o ozônio é tido como um irritante pulmonar provocando estresse oxidativo, inflamação e lesão de tecidos. Tais estudos mostraram que o epitélio bronquiolar é altamente suscetível à lesões e estresse oxidativo induzido por exposição aguda a ozônio, acompanhado por alterações do funcionamento pulmonar.

A poluição do ar troposférico tem impactos em escalas que variam do local ao global. Espécies reativas na oxidação de misturas dos compostos orgânicos voláteis

(COVs) e óxidos de nitrogênio (NO_x) desempenham papéis centrais: o radical hidroxila (•OH), durante o dia, o radical nitrato ($NO_3^{\bullet}$), à noite, e o ozônio (O_3), que contribui durante o dia e à noite (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

Ainda segundo Finlayson-Pitts e Pitts (2000), a complexa química envolvendo COVs e NO_x, conduz não somente ao ozônio, mas a uma variedade de outras espécies oxidantes, tais como nitrato peroxiacetilo (CASTRO *et al.,* 2013).

Diante da problemática da poluição atmosférica e seus efeitos sobre a saúde se faz necessário um número crescente de estudos relacionados a este tema, com a finalidade de mitigação de tais efeitos, promovendo conhecimento científico de forma a influenciar as políticas públicas para um controle ambiental efetivo.

> "Reduzir a poluição do ar tornou-se uma prioridade política absoluta" (ONU, 2015).

Objetivo Geral

Realizar a especiação de compostos orgânicos voláteis na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), com a finalidade de obter um conjunto mínimo de COVs que seja representativo para a formação do ozônio, evitando deste modo uma especiação rotineira e laboriosa de dezenas de COVs.

Objetivos Específicos

- Realizar uma análise estatística dos dados de estação de monitoramento da qualidade do ar, para entendimento dos níveis de poluentes primários, secundários e parâmetros meteorológicos;

- Escolher os locais de monitoramento que possam ser considerados representativos da cidade ou de regiões mais impactadas pela poluição do ar, condizentes com o conceito de bacias aéreas;

- Realizar campanhas de amostragem e análise de COVs empregando o Método TO-15 da U.S.EPA (*US Environmental Protection Agency*) , que utiliza *canisters* para amostragens e análises por cromatografia de fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM);

- Analisar os dados de concentração de COVs usando métodos estatísticos descritivos e multivariados;

- Determinar um conjunto mínimo de COVs utilizando diferentes critérios de avaliação e o modelo de qualidade do ar OZIPR.

1 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 A Atmosfera Terrestre

A atmosfera terrestre pode ser vista como uma fina camada de gases que envolve a Terra, cerca de 1% do raio do planeta (BARRY e CHORLEY, 2009), propiciando a existência da vida.

A energia proveniente do Sol que chega à superfície terrestre propaga-se como radiação, sendo esta formada predominantemente por radiações ultravioletas, visíveis e infravermelhas, e ainda dependente de fatores de climatologia espacial bem como de interações eletromagnéticas com constituintes da atmosfera da Terra (MARTINS *et al.*, 2004).

Contudo, a atmosfera permite a passagem de radiação proveniente do Sol apenas em determinados comprimentos de onda, sendo esta faixa compreendida aproximadamente entre 300 nm – 800 nm (BARRY e CHORLEY 2009; MARTINS *et al.*, 2004). Desta forma, este processo é de difícil descrição, assim como as diversas propriedades físicas da atmosfera (MARTINS *et al.*, 2004).

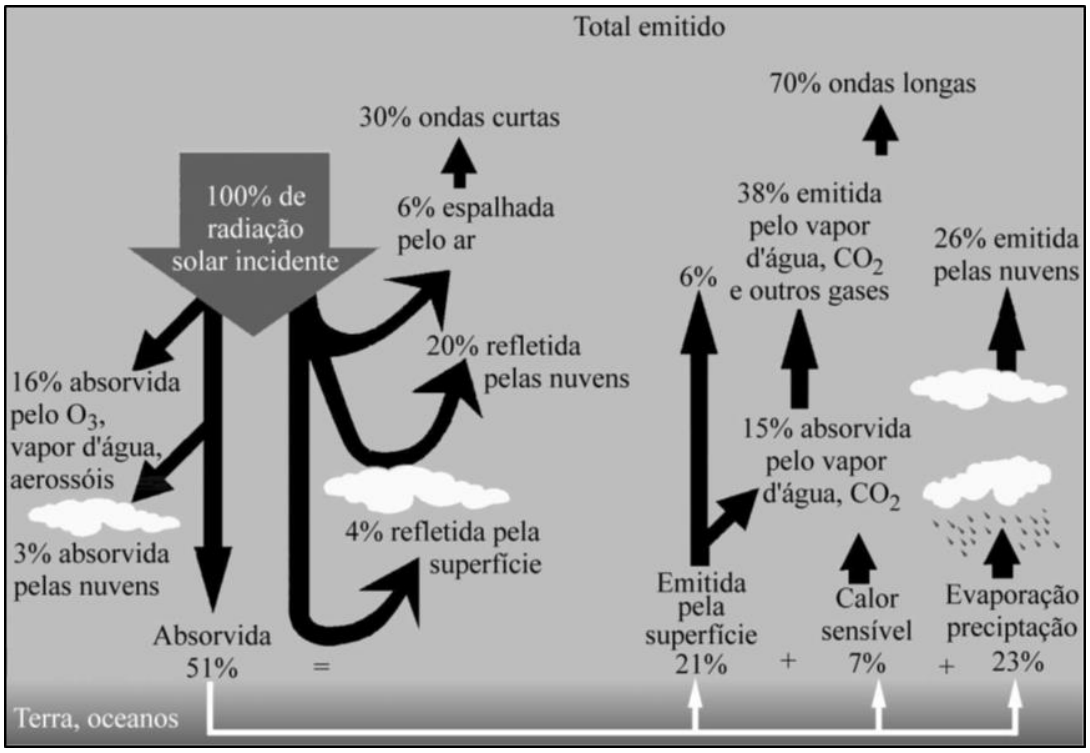
Cerca de 50% de toda essa luz incidida sobre a Terra consegue alcançar a superfície, onde é absorvida; outros 20% são absorvidos por nuvens, vapor d'água, aerossóis, e gases como o ozônio (O_3) e oxigênio (O_2), e os outros 30% são refletidos de volta para o espaço por corpos refletores, como as nuvens e a neve, sem a ocorrência de qualquer absorção (SILVA, 2008), de acordo com o diagrama simplificado, apresentado na Figura 1, onde o equilíbrio nos principais processos de radiação da Terra é representado.

Como qualquer corpo aquecido, a Terra emite energia, de forma a manter um estado de equilíbrio e uma temperatura média constante (SILVA, 2012a). Assim, tal energia emitida se encontra em uma região do espectro chamada de infravermelho térmico, com pico de comprimento de onda de cerca de 10.000 nm, correspondendo a uma temperatura média de cerca de 15 °C (SPIRO e STIGLIANI, 2009).

Desta forma, a atmosfera também se torna responsável pela manutenção e balanço do calor da Terra, pois absorve a radiação emitida pelo sol e aquela reemitida pela Terra, estabelecendo assim, condições de aprisionamento de radiação infravermelha, denominado efeito estufa, o que torna o planeta habitável

(SPIRO e STIGLIANI, 2009). Este fenômeno é o responsável pela temperatura média na Terra ser de +15 ºC em vez de -15 ºC, o que ocorreria se gases que permitem este efeito não estivessem presentes na atmosfera terrestre (SILVA, 2012).

Figura 1 – Diagrama simbólico dos processos de interação da radiação solar com a atmosfera terrestre.



Fonte: MARTINS *et al.*, 2004.

Esta condição ímpar da atmosfera terrestre somente é possível pela sua atual composição. Contudo, a sua composição inicial não era igual à que se conhece atualmente. Esta era densa, quente, redutora e ácida, rica em hidrogênio, metano e amônia, composição esta, determinada com base nos fenômenos que lhe deram origem - gases remanescentes da nébula solar, gases resultantes de atividades vulcânicas e ainda de gases resultantes do impacto de cometas e outros corpos celestes, sendo inicialmente pobre em oxigênio e permanecendo assim durante longo tempo (FERREIRA *et al.,* 2008).

> O planeta Terra tem sofrido alterações ao longo do tempo geológico. Pouco tempo decorrido após a sua formação, há cerca de 4.6 Ga, era um planeta homogêneo. Durante este longo intervalo de tempo, a geosfera sofreu diversos processos de diferenciação geoquímica e geológica, responsáveis pelo desenvolvimento da atual estrutura interna da Terra. A formação da atmosfera e da hidrosfera ocorreu durante o Hadaico, aproximadamente entre 4.5 Ga e 4.4 Ga. A evolução e interação dos sistemas terrestres, geosfera, atmosfera e hidrosfera, permitiu que fossem reunidas condições

> favoráveis ao aparecimento da vida, há pelo menos 3.8 Ga.” (FERREIRA *et al.*, 2008, p. 99).

Após o surgimento de vida a composição química da atmosfera terrestre sofreu modificações consideráveis. O aumento no teor de oxigênio que hoje é um importante constituinte da atmosfera se deu por dois processos: a dissociação fotoquímica das moléculas de água e pela fotossíntese. A interação da atmosfera com diferentes processos biológicos promove um estado muito distante do equilíbrio termodinâmico. Tais processos produzem não somente o oxigênio (obtido na fotossíntese), mas também gases reduzidos, como metano, monóxido de carbono e outros (FERREIRA et al., 2008).

As emissões antropogênicas também têm tido papel fundamental para a determinação da atual composição da atmosfera. Estas têm aumentado desde a era pré-industrial, impulsionadas em grande parte pelo crescimento econômico e populacional. Compostos considerados como minoritários na composição da atmosfera, tais como o CO_2, CH_4 e N_2O (principais responsáveis pela ocorrência do efeito estufa) se encontram em concentrações sem precedentes em pelo menos os últimos 800.000 anos. Seus efeitos, juntamente com outras emissões antrópicas, afetaram todo o sistema climático, e são provavelmente a causa dominante do aquecimento observado desde meados do século 20 (IPCC, 2014).

Desde a década de 1980 alguns pesquisadores começaram a definir o termo “Antropoceno” como uma nova era geológica da Terra, período a partir do qual as atividades antrópicas iniciariam mudanças expressivas no planeta. Tal termo começou a ser difundido pelo prêmio Nobel de Química (1995) Paul Crutzen, em uma publicação da Revista Nature (CRUTZEN, 2002), no qual as atividades humanas atuam em conjunto com as influências geológicas. Nesta interação, o homem se destaca como uma força capaz de interferir diretamente no planeta, inclusive na composição da atmosfera e suas propriedades (ARTAXO, 2014).

A atmosfera ainda possui interações com diversas outras variáveis – geoquímicas, meteorológicas etc. – o que a torna uma matriz complexa, promovendo assim cenários únicos e de difícil caracterização ambiental.

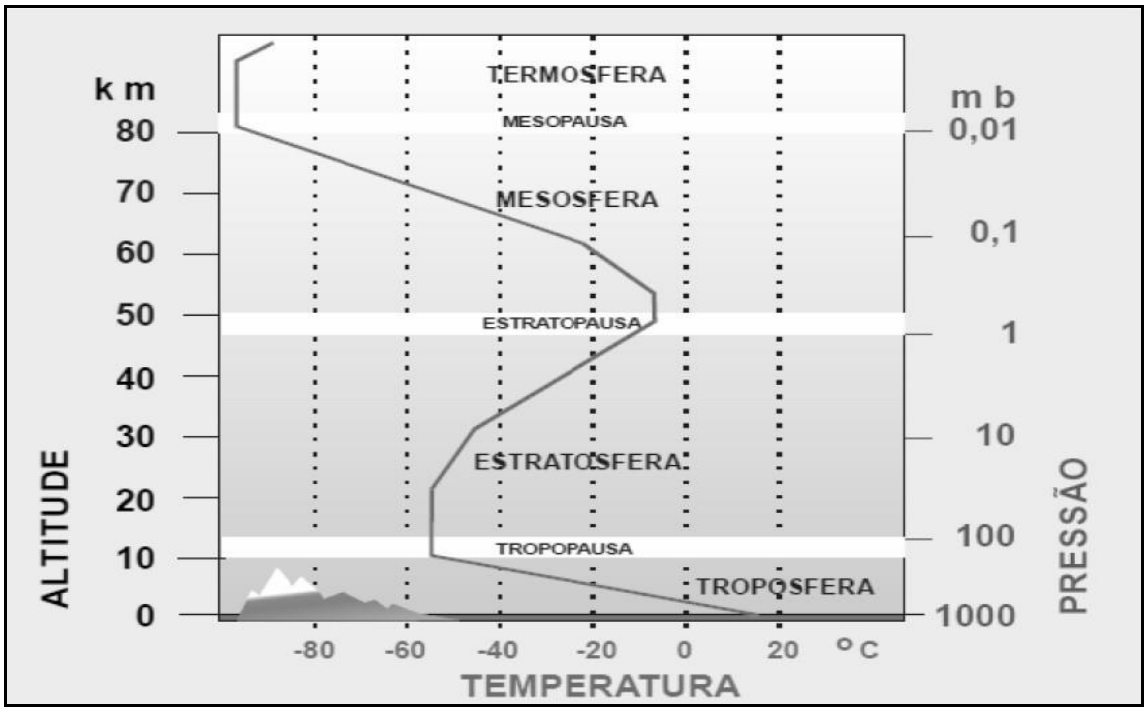
1.1.1 Regiões da Atmosfera

Segundo Rocha *et al.* (2009) em seu estudo, a atmosfera pode ser dividida em camadas, que estão relacionadas com propriedades químicas e físicas, mas que influenciam diretamente na tendência de mudança de temperatura de acordo com a

altitude.

Estas camadas podem ser visualizadas na Figura 2, assim como suas respectivas temperaturas.

Figura 2 – Estrutura vertical média da atmosfera, segundo critério térmico



Fonte: Adaptado, VIANELLO e ALVES - p.449, 1991.

As camadas representadas na Figura 2 possuem diferentes características quanto composição e condições cinéticas e termodinâmicas.

Muito embora se estime que a atmosfera tenha cerca de 1000 km de espessura, 99% de sua composição mássica está concentrada até 30 km da superfície. Infere-se então, que à medida que vai se aumentando a altitude, o ar tende a ficar rarefeito e que acabe perdendo a sua homogeneidade.

A primeira camada é denominada troposfera (esfera agitada). É a zona onde ocorrem os fenômenos climáticos – chuvas, ventos, relâmpagos e turbulência atmosférica – e se encontra em até 15 km da superfície. Esta camada que está diretamente em contato com a superfície, contem cerca de 75% de toda a massa da atmosfera (BARRY e CHORLEY, 2009).

Ainda segundo Barry e Chorley (2009), a troposfera é caracterizada pela diminuição da temperatura à medida que a altitude aumenta, a uma taxa média de aproximadamente 6,5 °C km^{-1}, isso porque sua densidade diminui com a altura, permitindo que o ar ascendente se expanda, e assim resfrie. Também há um

aumento na distância da superfície da Terra, onde a transferência turbulenta de calor aquece de forma mais facilitada a parte mais inferior da atmosfera.

Em aproximadamente 15 km de altitude, onde a temperatura se encontra a cerca de -55 ºC, tem-se a tropopausa, onde, segundo Mozeto (2001), a água atmosférica é congelada evitando perda do elemento hidrogênio da Terra para o espaço sideral. Esta seria uma região de transição entre a troposfera e a estratosfera.

Desta forma, logo após a tropopausa, entre 15 e 50 km, encontra-se a estratosfera (BAIRD, 2002), onde há um aumento da temperatura com a altitude, devido à emissão de energia em excesso produzida nas reações de recombinação (principalmente $O + O_2$) e na estabilização colisional dos átomos de oxigênio excitados formados na decomposição fotoquímica do ozônio. Esta representa cerca de 10% da massa da atmosfera (BARRY e CHORLEY, 2009).

Aos 50 km encontra-se a estratopausa, nesta, a temperatura atinge aproximadamente 0 ºC.

Após os 50 km até aproximadamente 85 km, a temperatura volta a diminuir, sendo esta camada é denominada mesosfera, isso devido à redução da concentração de espécies capazes de promover a absorção de energia UV, tais como o ozônio.

Em cerca de 85 km de altitude localiza-se a mesopausa, onde a temperatura chega a atingir -100 ºC.

Entre os 85 e 400 km, a temperatura aumenta com a altitude, e esta camada recebe o nome de termosfera. Nesta camada aparecem espécies iônicas e atômicas, e a temperatura aumenta, a cerca de 1000 °C, como consequência da absorção de radiação ultravioleta extrema pelo oxigênio molecular e atômico (BARRY e CHORLEY, 2009).

Segundo Barry e Chorley (2009), a interação desta camada com o vento solar, gera as chamadas auroras Boreal e Austral, particularmente nas zonas de latitude dos polos magnéticos da Terra.

Encontra-se posicionado entre 300 e 500 km, a termopausa e dependendo da atividade solar os valores de temperatura chegam acima de 700 ºC.

Após essa camada, tem-se a exosfera, que é a camada de transição com o espaço exterior, nesta os valores de temperatura não sofrem variações significativas.

1.1.2 Composição da atmosfera

A composição da atmosfera é considerada constante até aproximadamente os 100 km de altitude (homosfera), sendo de 78% de N_2, 21% de O_2 e 1% de outras substâncias e H_2O em quantidade variável. Após esta altitude, a atmosfera torna-se extremamente rarefeita e é constituída principalmente por N_2, O, O_2, H_2 e He. A composição de outros constituintes minoritários, como H_2O, CO_2 e O_3, varia com a altitude e também de ponto para ponto na superfície (SEINFELD E PANDIS, 1998; BERBERAN-SANTOS, 2008).

Ainda podem-se encontrar outros constituintes minoritários (na ordem de ppbv – parte por bilhão em volume e pptv – parte por trilhão em volume) devidos às atividades humanas, ou a processos naturais, tais como os compostos orgânicos voláteis.

Na atmosfera não há apenas moléculas gasosas. Há também partículas sólidas e líquidas, que mesmo em baixas concentrações, são de extrema importância para a química atmosférica.

Nos últimos 150 anos houve crescimento considerável dos compostos minoritários na atmosfera terrestre. Portanto, a preocupação com as mudanças químicas que ocorrem na atmosfera deve ser centrada não nos compostos majoritários (N_2 ou O_2), mas sim nos minoritários (principalmente naqueles de origem antropogênica) e que possam implicar na qualidade do ar, bem como nas trocas energéticas que ocorrem neste meio (JARDIM, 2001).

1.1.3 Condições Meteorológicas e outras influências

Condições meteorológicas são responsáveis pela dinâmica da atmosfera, assim, podem exercer influência direta sobre a qualidade do ar, pois são responsáveis pelo transporte e características de mistura dos poluentes, relacionadas com a dispersão e/ou deposição no solo dos mesmos (SEINFELD e PANDIS, 1998).

Cenários com emissões de poluentes idênticas, mas com situações meteorológicas distintas, poderão levar à concentrações atmosféricas completamente diferentes, devido à influência das condições da atmosfera. O regime dos ventos, a umidade do ar, a radiação solar, a temperatura ambiente, a opacidade, a estabilidade atmosférica, a altura da camada de mistura e a ocorrência de chuvas são alguns fatores climáticos locais que podem interferir no tempo de permanência

dos poluentes na atmosfera. A circulação geral da atmosfera também interfere na dispersão, uma vez que a movimentação das grandes massas de ar afeta a circulação local (ALVIM, 2013). O perfil de temperatura vertical que se forma, também influencia diretamente a dispersão dos poluentes.

Como já citado, o perfil do comportamento da temperatura na troposfera é em geral uma diminuição da mesma com o aumento da altitude. Entretanto nas camadas inferiores da atmosfera, a temperatura pode aumentar com a variação da altitude devido ao movimento das massas de ar ou pelo tipo de incidência dos raios solares sobre a Terra. Tal fenômeno é conhecido como inversão térmica. Sob condições deste fenômeno, ocorre normalmente o resfriamento irradiativo do solo, isto é, a superfície do solo perde energia radiante para o espaço a uma taxa maior do que recebe, caracterizando, assim, um saldo negativo de radiação à superfície. Tal fenômeno é observado de forma mais intensa durante as noites de céu limpo, e raramente durante o dia (PIRES, 2005; UEHARA, 2009).

A estabilidade atmosférica é que determina a capacidade do poluente de se expandir verticalmente. Em situações estáveis na atmosfera, cria-se uma barreira ao deslocamento vertical dos poluentes. Desta forma, quando ocorre o fenômeno da inversão térmica, a capacidade de dispersão fica bem limitada e assim, os poluentes que estão presentes no ar e mais próximos do solo ficam estagnados.

Em geral, temperaturas mais elevadas conduzem à formação de movimentos verticais ascendentes mais pronunciados, convecção, gerando um eficiente arrastamento dos poluentes localizados dos níveis mais baixos para os níveis mais elevados. Por outro lado, temperaturas mais baixas não induzem aos movimentos verticais termicamente induzidos, o que ocasiona a manutenção de poluentes atmosféricos em níveis mais baixos (DAMILANO, 2006).

Quanto aos fenômenos de transporte e dispersão de poluentes, estes são dados pelos movimentos de massas de ar.

Ainda segundo Damilano (2006), o vento é uma grandeza vetorial e como tal, apresenta 3 componentes (x, y, z) sendo que a sua resultante determina a direção do vento em cada instante. A componente vertical do vento (z) é responsável pela turbulência, enquanto que as outras componentes determinam essencialmente o transporte e a diluição das plumas de poluição. A velocidade do vento varia de acordo com a altitude, podendo influenciar a dispersão dos poluentes.

Em momentos de calmaria, quando a velocidade do vento é baixa, tem-se

uma estagnação, e a dispersão e transporte de poluentes torna-se um processo muito vagaroso, propiciando um aumento na concentração local de poluentes.

A ação do vento sofre grande influência de efeitos locais (relevo, rugosidade e outros obstáculos, tais como vegetação e edificações) que podem influenciar o deslocamento horizontal do ar (TOMASINI, 2011). Desta forma, a ação do vento como fenômeno dispersante e de transporte de poluentes fica deficiente em áreas urbanas, onde construções e edifícios impedem o seu sucesso.

Aos anticiclones, estão associadas condições de grande estabilidade com pouca mistura vertical e, portanto fraca dispersão dos poluentes. Já ao aproximar-se de um sistema de baixa pressão, ou ciclones, ocorrem condições de instabilidade e de grande turbulência favorecendo a dispersão dos poluentes (BRUM, 2010).

Segundo Vaz (2008), outro fator importante na qualidade do ar é a chuva, sendo um importante agente de autodepuração da atmosfera, principalmente em relação às partículas presentes nesta e aos gases solúveis ou reativos com a água.

A radiação solar se torna um importante fator na formação e consumo de diversos compostos atmosféricos. Os principais oxidantes atmosféricos (radical hidroxila, ozônio e NO_3) são formados em processos iniciados fotoquimicamente. Paralelamente, diversos compostos atmosféricos importantes, como ozônio, radical NO_3, NO_2, ácido nítrico, ácido nitroso e aldeídos experimentam processos de fotodecomposição (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

Por tanto, ao se estudar a qualidade do ar, devem ser levados em consideração não apenas os processos químicos, mas também as variáveis meteorológicas e os fatores topográficos.

1.1.4 Poluição Atmosférica

A qualidade do ar está diretamente associada às emissões de poluentes atmosféricos. Em grandes centros urbanos tais emissões têm crescido a ponto de propiciar uma má qualidade atmosférica, que pode afetar à saúde das pessoas.

> A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera vai definir o nível de qualidade do ar, que determina, por sua vez, o surgimento de efeitos adversos da poluição sobre os receptores (CETESB, 2000, p.10).

Órgãos públicos de diferentes esferas estabelecem padrões de qualidade do ar, que definem limites máximos de concentração de um determinado poluente que possam garantir a saúde e bem estar da população e a preservação do meio

ambiente. A Resolução CONAMA 03/90 do Governo Federal define em seu 1º Artigo, e parágrafo único, os poluentes atmosféricos como:

> [...] qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

No âmbito federal, a Resolução CONAMA 03/90 define os padrões de qualidade do ar para alguns parâmetros – partículas totais em suspensão, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio, dióxido de nitrogênio e fumaça. Tais padrões são estabelecidos em dois diferentes tipos: padrões primários e padrões secundários, conforme demonstrado na Tabela 1.

Os padrões primários se referem às concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar diretamente a saúde da população. Já os padrões secundários remetem às concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Ainda são estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/90 critérios para episódios agudos de poluição do ar. A declaração dos estados de Atenção, Alerta e Emergência requer, além dos níveis de concentração atingidos, a previsão de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes, demonstrados na Tabela 2.

Os poluentes da atmosfera podem ser classificados em função do seu estado físico – gases e vapores, e material particulado.

Os gases e vapores são poluentes em forma molecular, quer seja um gás nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), como o CO_2, O_3, CO, entre outros, ou quer seja um composto que nas condições normais do ambiente esteja em uma forma transitória de vapor, assim como acontece com os COVs em geral.

Já para a classificação de materiais particulados, tem-se que estes são partículas sólidas ou líquidas emitidas por fontes poluidoras ou ainda que possam ser formadas na própria atmosfera.

Outra classificação também que pode ser aplicada aos poluentes atmosféricos é dada quanto à sua natureza. Quando uma determinada substância já é emitida na forma de poluente, esta é considerada um poluente primário.

Porém se uma substância qualquer, após a sua emissão, através de reações químicas e/ou fotoquímicas com outras substâncias (poluentes ou não) se tornarem um poluente, classifica-se este último como poluente secundário, como é o caso do ozônio troposférico.

Tabela 1 – Padrões nacionais de qualidade do ar

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão 1^{o} µg m^{-3}	Padrão 2^{o} µg m^{-3}	Método de Medição
partículas totais em suspensão	24 h MGA[2]	240 80	150 60	amostrador de grandes volumes
partículas inaláveis	24 h MAA[3]	150 50	150 50	Separação inercial/filtração
fumaça	24 h MAA[3]	150 60	100 40	Refletância
dióxido de enxofre	24 h MAA[3]	365 80	100 40	Pararosanilina
dióxido de nitrogênio	1 h MAA[3]	320 100	190 100	Quimiluminescência
monóxido de carbono	1 h 8 h	40.000 35 ppm 10.000 9 ppm	40.000 35 ppm 10.000 9 ppm	Infravermelho não dispersivo
ozônio	1 hora[1]	160	160	Quimiluminescência

1 - Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano. 2 - Média geométrica anual. 3 - Média aritmética

Fonte: Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90.

Tabela 2 – Critérios para episódios agudos de poluição do ar

Parâmetros	Atenção	Alerta	Emergência
partículas totais em suspensão (µg m^{-3}) - 24h	375	625	875
partículas inaláveis (µg m^{-3}) - 24h	250	420	500
Fumaça (µg m^{-3}) - 24h	250	420	500
dióxido de enxofre (µg m^{-3}) - 24h	800	1.600	2.100
SO_2 x PTS (µg m^{-3})(µg m^{-3}) - 24h	65.000	261.000	393.000
dióxido de nitrogênio (µg m^{-3}) - 1h	1.130	2.260	3.000
monóxido de carbono (ppm) - 8h	15	30	40
Ozônio (µg m^{-3}) – 1h	400	800	1.000

Fonte: Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90.

1.1.4.1 Fontes

É sabido que existem fontes naturais de poluição do ar, tais como as atividades vulcânicas, incêndios florestais (de causas naturais), os aerossóis dos oceanos etc. (PIRES, 2005).

Segundo Loureiro (2005), dentre as fontes naturais, as biogênicas são as que merecem destaque, estas são obtidas como resultado de algum tipo de atividade biológica. Loureiro (2005) ainda destaca que “[...] a vegetação é uma predominante fonte biogênica de COVs e é tipicamente a única fonte utilizada nas estimativas das emissões biogênicas de COVs”.

Diferentemente das fontes naturais, as fontes de emissão que possuem alguma relação com ação humana são classificadas como fontes antropogênicas (LOUREIRO, 2005), “ […] estão incluídas as emissões das operações na agricultura, a queima de biomassa e as emissões de atividade microbial durante o tratamento de efluentes”

> Os processos industriais e de geração de energia, os veículos automotores e as queimadas são, dentre as atividades antrópicas, as maiores causas da introdução de substâncias poluentes à atmosfera, muitas delas tóxicas à saúde humana e responsáveis por danos à flora e aos materiais. (MMA, 2016).

Devido à sua importância, é comum classificar às fontes antrópicas de emissão em dois grupos, de acordo com suas características:

Fontes estacionárias: também chamadas de fontes fixas. Loureiro (2005) define tal grupo como aquelas fontes referentes às atividades que realizam combustão em locais fixos e unidades em que os processos intrinsecamente geram emissões. Tais como chaminés das fábricas, a queima de óleo nas indústrias, os incineradores domésticos etc.;

Fontes móveis: Pires (2005) define os membros desta classe como “[...] os meios de transporte aéreo, marítimo e terrestre que utilizam motores à combustão como força motriz.”

Ainda quanto às fontes estacionárias, a Resolução CONAMA, Nº 436, de 22 de dezembro de 2011, nas alíneas “d” e “e” do Parágrafo I, Art. 3º, faz distinção deste tipo de fonte quanto às características de sua emissão, podendo estas ser uma emissão fugitiva ou ainda pontual:

> [...] emissão fugitiva: lançamento difuso na atmosfera de qualquer forma de matéria sólida, líquida ou gasosa, efetuado por uma fonte desprovida de dispositivo projetado para dirigir ou controlar seu fluxo [...] emissão pontual:

> lançamento na atmosfera de qualquer forma de matéria sólida, líquida ou gasosa, efetuado por uma fonte provida de dispositivo para dirigir ou controlar seu fluxo, como dutos e chaminés.

Nos grandes centros urbanos, tais como as Regiões Metropolitanas de São Paulo e Rio de Janeiro (RMSP e RMRJ), onde a atividade econômica é mais intensa, associada à grande concentração populacional, as fontes móveis são as principais responsáveis pela poluição atmosférica. E ainda que existam variações locais, pois a poluição do ar em uma cidade apresenta desigualdades, a parcela majoritária de poluição atmosférica é causada por tais fontes.

O conhecimento da intensidade, distribuição e natureza das atividades urbanas que geram impactos na atmosfera é um fator determinante a ser incluído nos processos de acompanhamento da qualidade do ar em um determinado local. Por esse motivo, o inventário de emissões de fontes de poluentes é um instrumento imprescindível para a compreensão da situação (SMAC, 2013).

Um inventário de emissões é baseado em técnicas que se utilizam de “fatores de emissão” referentes a medidas de fontes específicas para um dado nível de atividade, possibilitando a informação de dados sobre estimativas de emissões de fontes com características similares (SEINFELD e PANDIS, 1998). Este instrumento possibilita a elaboração de diagnósticos que permitem fortalecer as tomadas de decisão relativas ao licenciamento de atividades poluidoras e as eventuais ações de controle e mitigadoras necessárias (LOUREIRO, 2005).

Para a RMRJ, o Instituto Estadual do Ambiente – INEA (antiga Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente – FEEMA), no ano de 2004, publicou o seu último inventário de emissões para fontes fixas e móveis. Neste foram identificadas e inventariadas 1901 fontes emissoras significativas, sendo 1641 fontes fixas e 260 segmentos de vias de tráfego (fontes móveis). Para as fontes fixas, no processo de inventário, houve coleta de informações dos processos de licenciamento e arquivos técnicos da FEEMA. As emissões dessas fontes foram calculadas através de taxas de emissão medidas (PROCON-Ar) e métodos recomendados pela U.S.EPA (LOUREIRO, 2005).

Segundo relatório de Qualidade da qualidade do ar do Estado do Rio de Janeiro (INEA, 2015), ainda referente ao seu último inventário publicado em 2004, na RMRJ 77% das emissões atmosféricas são oriundas de fontes veiculares. Tal contribuição de destaque também é observada na RMSP, citada pela CETESB em

seu Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo (2014) “ [...] os veículos são responsáveis por 97% das emissões de CO, 82% de hidrocarbonetos, 78% de NO_x, 43% de SO_x e 40% de MP.”

> Nesse sentido, as Instituições governamentais presentes nas cidades promovem o monitoramento da qualidade do ar urbano, voltando a sua rede, quase em sua totalidade para a medição das concentrações de poluentes provenientes do tráfego de veículos (SILVA, 2012, p. 60).

O controle da poluição atmosférica em escala local ou regional é realizado, usualmente, através de redes de monitoramento da qualidade do ar. Essas redes constituem um instrumento útil para acompanhar os níveis de concentração dos poluentes e, dessa forma, identificar condições que possam prejudicar a segurança da saúde humana e do ambiente, analisar o benefício de ações de saneamento e predispor intervenções específicas no caso de acontecer superação dos níveis do limiar estabelecido pela legislação (MOREIRA et al., 2008).

Os métodos de coleta e leitura da concentração de contaminantes presentes no ar levam em consideração a finalidade das análises e os recursos disponíveis para efetuá-las. Dentre as diferentes classes de monitoramento, destacam-se a amostragem ativa, a amostragem automática e a amostragem passiva (ALVAREZ et al., 2002; CRUZ e CAMPOS, 2008).

O monitoramento dos poluentes atmosféricos pode ser entendido como um processo de amostragem e análise contínua de contaminantes presentes no ar. “Neste contexto, torna-se importante definir os locais, assim como considerar o período temporal no qual se insere o monitoramento” (SMAC, 2013).

No Estado do Rio de Janeiro, a qualidade do ar é monitorada desde 1967, quando foram instaladas, no Município do Rio de Janeiro, as primeiras estações manuais de monitoramento da qualidade do ar (INEA, 2015).

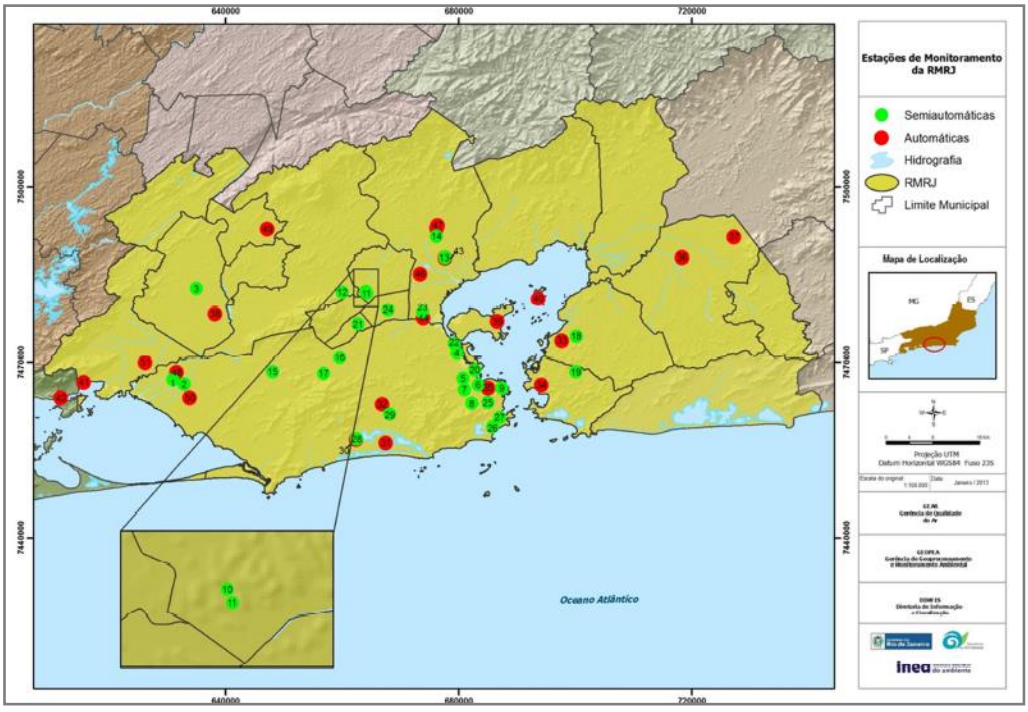
Em seu último relatório, referente ao ano base 2014, publicado em 2015, a rede de monitoramento da qualidade do ar do INEA, para a RMRJ, estava composta por estações da rede própria e da iniciativa privada, contando com 35 estações automáticas, que realizam amostragens de gases (NO_x, CO, SO_2, O_3, HC, COVs) e material particulado, continuamente, e a rede semiautomática, com 37 estações, capazes de realizar o monitoramento das concentrações de material particulado no ar, seja total (PTS), inalável (PI) ou respirável (MP2.5), por 24 horas ininterruptas, de 6 em 6 dias (INEA, 2015).

As estações da rede automática se caracterizam pela capacidade de processar na forma de médias horárias, no próprio local e em tempo real, as medidas dos parâmetros de qualidade do ar. Estas médias são transmitidas para uma central de telemetria e armazenadas em servidor de banco de dados dedicado, onde passam por processo de validação técnica periódica e, posteriormente, são disponibilizadas (INEA, 2015).

> A localização das estações que compõem a rede de monitoramento é realizada de acordo com as políticas de gestão do órgão ambiental [...] segue ainda critérios mínimos de acordo com as características físicas de cada região, já que a área de abrangência da informação gerada dependerá de uma adequada localização do ponto de amostragem (INEA, 2015, p.37).

A localização das estações da rede de monitoramento do INEA na RMRJ está disposta na Figura 3 e Tabela 3.

Figura 3 – Distribuição espacial da rede de estações de monitoramento da qualidade do ar do INEA na RMRJ



Fonte: INEA, 2015, p. 30.

Tabela 3 – Configuração da rede de monitoramento da qualidade do ar do INEA na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (Estações próprias e da inciativa privada).

Estações Automáticas	SO_2	NO_X	O_3	CO	HC	BTX	PI	PTS	T °C	Dv	Vv	UR	RS	P (atm)	Prec.
APA - Guapimirim									x	x	x	x	x	x	x
BR - São Bernardo		x	x	x	X		x		x	x	x	x			

DC - Campos Elíseos	x	x	x	x	X	x	x		x			x				
DC - Jardim Primavera	x	x	x	x	X		x		x	x	x	x				
DC - Meteorológica									x	x	x	x	x	x	x	
DC - Pilar	x	x	x		X		x		x	x	x	x				
DC - São Bento	x	x	x		X	x	x		x	x	x	x				
DC - Vila São Luiz	x	x	x	x	X		x		x	x	x	x	x	x	x	
Itb - Conceição									x	x	x	x	x	x	x	
Itb - Fazenda Macuco									x	x	x	x	x	x	x	
Itb - Porto das Caixas	x	x	x	x	X	x	x		x	x	x	x	x	x	x	
Itb - Sambaetiba	x	x	x	x	X	x	x		x	x	x	x	x	x	x	
Itg - Coroa Grande							x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Itg - Monte Serrat	x	x	x				x	x	x	x	x	x				
Jp - Engenheiro Pedreira	x	x	x	x	X		x		x	x	x	x	x	x	x	
Mt - Itacuruçá							x	x								
NI - Monteiro Lobato	x	x	x	x	X		x		x	x	x	x				
Nit - Caio Martins*	x	x	x		X	x	x		x	x	x	x	x			
RJ - Campo dos Afonsos		x	x						x	x	x	x	x	x		
RJ - Centro	x	x	x	x	X		x		x	x	x	x				
RJ - Engenhão		x	x	x	X		x		x	x	x	x				
RJ - Gamboa			x						x	x	x	x				
RJ - Gericinó			x						x	x	x	x				
RJ - Ilha de Paquetá	x	x	x	x	X	x	x		x	x	x	x	x	x	x	
RJ - Ilha do Governador	x	x	x	x	X	x	x		x	x	x	x	x	x	x	
RJ - João XXIII	x	x	x	x	X	x	x		x	x	x	x	x	x	x	
RJ - Lab. INEA*	x	x	x	x	X		x		x	x	x	x	x	x		
RJ - Leblon			x						x	x	x	x				
RJ - Lourenço Jorge	x	x		x	X				x	x	x	x	x			
RJ - Maracanã			x						x	x	x	x				
RJ - Taquara	x	x	x	x	X		x		x	x	x	x				
RJ - UM_VAN	x	x	x	x	X	x	x		x	x	x	x	x	x	x	
RJ - Urca			x						x	x	x	x				
RJ- Lagoa			x						x	x	x	x				
SC - Adlagisa Nery	x	x	x	x	X	x	x	x	x	x	x	x				
SC - Largo do Bodegão	x	x	x		X	x	x	x	x	x	x	x				
SC - Meteorológica									x	x	x	x	x	x	x	
SG - UERJ	x	x	x	x	X		x		x	x	x	x				
Sp - Pirarema	x	x	x	x	X		x		x	x	x	x		x		

SO_2 - Dióxido de Enxofre; NO_x – Óxidos de Nitrogênio; O_3 – Ozônio; CO – Monóxido de Carbono; HC – Hidrocarbonetos; BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno; PI – Partículas Inaláveis; PTS – Partículas Totais em Suspensão; T ^{o}C - Temperatura; Dv - Direção do Vento;VV - Velocidade do Vento; UR - Umidade Relativa do ar; RS. – Radiação Solar; P (atm) – Pressão; Prec. – Precipitação; Nit – Niterói; RJ – Rio de Janeiro; SG - São Gonçalo; NI – Nova Iguaçu ; RMRJ – Região Metropolitana do RJ; DC - Duque de Caxias; SC - Santa Cruz, Rio de Janeiro; JP - Japeri; Itb - Itaboraí; Itg - Itaguaí; Mt - Mangaratiba; *Estação Móvel
Fonte: Adaptado, INEA 2015, p. 40 – 41.

Sendo a cidade do Rio de Janeiro o principal município da RMRJ, sua Secretaria Municipal de Meio Ambiente, a SMAC, possui um programa de

monitoramento da qualidade do ar próprio, cujo projeto fora desenvolvido pela Universidade Federal do Rio de Janeiro e teve início no ano de 2000, contando com quatro estações fixas automáticas e uma estação móvel. Após um intervalo de dois anos de interrupção do funcionamento da rede de monitoramento da SMAC, em 2008, houve o restabelecimento da operação da rede municipal de monitoramento, através da implantação do Programa MonitorAr-Rio, em convênio com a PETROBRAS (SMAC, 2013).

Além da reativação da coleta de dados, houve a ampliação do serviço com a aquisição de quatro novas estações fixas, assim como a complementação das antigas estações, pelo investimento em sensores meteorológicos e analisadores de ozônio.

A configuração quanto localização das estações da rede de monitoramento da SMAC na Cidade do Rio de Janeiro está disposta na Tabela 4.

Tabela 4 – Configuração da rede de monitoramento da qualidade do ar do SMAC na Cidade do Rio de Janeiro.

Estações Automáticas	SO_2	NO_X	O_3	CO	HC	PM_{10}	$PM_{2,5}$	T ^oC	Dv	Vv	UR	RS	P (atm)	Prec.
Centro	x		x	x		x		X	x	x	x			
Copacabana	x		x	x		x		X	x	x	x			
São Cristóvão	x		x	x		x		X	x	x	x			
Tijuca	x		x	x		x		X	x	x	x	x	x	
Irajá	x	x	x		x	x	x					x		
Bangu	x	x	x	x	x	x		X	x	x	x	x	x	x
Campo Grande	x	x	x	x	x	x		X	x	x	x	x	x	x
Pedra de Guaratiba			x			x		X	x	x	x		x	
Unidade Móvel	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x	x	x	x	x

SO_2 - Dióxido de Enxofre ; HC – Hidrocarbonetos; RS. – Radiação; NO_x – Óxidos de Nitrogênio; ; P (atm) – Pressão; CO – Monóxido de Carbono; O_3 – Ozônio; PM_{10} - Material Particulado 10 µm; $PM_{2,5}$ - Material Particulado 2,5 µm; Dv - Direção do Vento; VV - Velocidade do Vento ; T ^oC - Temperatura; Prec. – Precipitação; UR - Umidade Relativa do ar
Fonte: Adaptado, SMAC, 2013, p.65

1.2 Compostos Orgânicos Voláteis

1.2.1 Definição

Os COVs desempenham um papel fundamental na química da atmosfera urbana, pois participam no processo de formação de ozônio troposférico e outros oxidantes fotoquímicos.

> Composto Orgânico Volátil é qualquer composto que contenha carbono em sua composição e que participe de reações fotoquímicas na atmosfera;

> excluindo o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, o ácido carbônico, os carbetos ou carbonatos metálicos e o carbonato de amônio (U.S.EPA, 2003, p.139).

Os COVs podem estar presentes na atmosfera naturalmente, como produto de processos metabólicos de vegetais, por exemplo. Contudo, em uma atmosfera urbana os COVs são principalmente emitidos pelas atividades antropogênicas como a queima de combustíveis fósseis pela frota veicular ou ainda por perdas evaporativas.

> Os COVs emitidos a partir de veículos automotores são constituídos principalmente de hidrocarbonetos que resultam da combustão incompleta de combustível e também de sua vaporização. Essas contribuições são geralmente classificadas e relatadas como emissões de cárter e evaporativa. Dentro da classe das emissões de cárter são incluídos o combustível não queimado ou parcialmente queimado e o óleo lubrificante que escapam do motor. A classe das emissões evaporativas inclui o vapor de combustível emitido do motor e do sistema de combustível que pode ser atribuído a várias fontes: vaporização do combustível como resultado do aquecimento do tanque de combustível, vaporização do combustível pelo aquecimento do motor após seu desligamento, vaporização do combustível a partir do sistema de combustível enquanto o veículo está operando e perda de vapor de combustível em função do abastecimento do tanque de combustível do veículo (ORLANDO, 2008, p. 3).

A maioria dos compostos orgânicos com menos de 12 átomos de carbono são considerados COVs, e isso inclui a maioria dos compostos orgânicos que poluem o ar (SOUZA, 2004).

Schirmer e Quadros (2010) citam os COVs como uma importante classe de poluentes do ar. Ressaltando ainda a importância destes compostos nos solventes e combustíveis em geral, “[...] tais como hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e clorados, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, etc.” (SCHIRMER, 2004).

Em recente estudo realizado na Região Metropolitana da Cidade de São Paulo, Alvim (2013) determinou as classes mais abundantes em concentração para aquela região: alcanos (45%), alcenos (26%), aromáticos (14%), aldeídos (13%) e alcadienos (2%).

Alguns COVs podem trazer danos à saúde dos seres humanos, outros animais e plantas. Podem ser altamente reativos, possuir elevado caráter tóxico, podem apresentar potencial carcinogênico e ainda participar de inúmeras reações na atmosfera, formando poluentes secundários, tal qual a formação do ozônio troposférico (ATKINSON, 2000; CASTRO *et al.*, 2013; SEINFELD e PANDIS, 1998).

Vários COVs têm diferentes capacidades de formação de O_3. Isto é, na presença de NO_x na atmosfera, diferentes quantidades de O_3 são formadas,

dependendo da reatividade e do mecanismo de reação para o composto orgânico considerado. A quantidade (em massa) de ozônio formada no ar pela unidade (também em massa) do total de emissões de cada COV é definida como reatividade específica. A determinação da reatividade específica requer conhecimento exato das identidades e quantidades de todos os compostos emitidos, bem como o quanto cada um contribui para a formação de O_3 (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

1.2.2 Hidrocarbonetos

Segundo Alves *et al. (*2006), em uma atmosfera urbana as concentrações de hidrocarbonetos atingem em média valores de uma ordem de grandeza superiores aos encontrados no ambiente rural, devido à acumulação e intensidade de emissões.

Tal fato é justificado pela ampla utilização de solventes, intensa atividade industrial, emissões evaporativas e de cárter, processos de combustão nos motores dos veículos, entre outras atividades antropogênicas.

Dois tipos de hidrocarbonetos são particularmente importantes no ambiente urbano: as olefinas, pela reatividade química e contribuição para formação de produtos oxidantes, e os hidrocarbonetos aromáticos, pelos efeitos negativos que exercem na saúde das pessoas e animais (ALVES *et al*., 2006).

Dentre os hidrocarbonetos aromáticos, os mais encontrados em ambientes desta natureza são o benzeno, o tolueno, e os xilenos (SILVEIRA, 2001).

Segundo Alvim *et al.* (2011), benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) são importantes constituintes da composição atmosférica urbana, pois são emitidos por exaustão veicular, evaporação de combustíveis e solventes, queima de material orgânico etc.

Adicionalmente aos hidrocarbonetos de emissão antropogênica observam-se os emitidos de fontes naturais, como a vegetação. Nesta classe tem-se com grande representatividade, tanto pela quantidade emitida quanto pela reatividade, o isopreno e terpenos.

> Estimativas realizadas nos E.U.A. indicaram que o total das emissões antrópicas de HCNM será da ordem das 19 Tg por ano, enquanto que as emissões naturais variarão entre 50 e 90 Tg/ano. A razão natural/ antrópico variará, de acordo com estas estimativas, entre 2,5 e 5, para os E.U.A. As escassas estimativas realizadas para a Europa indicaram que a razão entre a soma das emissões de isopreno e terpenos, consideradas as emissões biogênicas predominantes, e as emissões antrópicas é de aproximadamente 2,3 (ALVES *et al.*, 2006, p. 477).

A preocupação tem sido crescente quanto aos estudos de determinação desta

classe de poluentes, sobretudo nos grandes centros urbanos onde a emissão por fontes antropogênicas é mais intensa.

Em consonância com as atuais preocupações ambientais sobre a qualidade do ar, no que diz respeito à emissão e concentração de hidrocarbonetos e outros COVs na atmosfera, alguns estudos têm sido realizados em grandes centros urbanos no Brasil, tais como as Cidades de São Paulo (Alvim *et al.*, 2011), Rio de Janeiro (MARTINS *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2015), Curitiba (Godoi *et al.*, 2010) Porto Alegre (Grosjean *et al.*, 1999).

Ainda segundo Godoi *et al.* (2010) "[...] as concentrações de BTEX observadas na Cidade de Curitiba-PR são provenientes de emissões veiculares e suficientes para representar um risco de exposição para a população local, principalmente devido ao efeito carcinogênico do benzeno."

Para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro, a Tabela 5 permite uma comparação entre valores obtidos em diferentes estudos para os níveis de concentração de alguns COVs determinados usando método de amostragem por *canister*.

Tabela 5 – Comparação entre as concentrações médias de COV (µg m^{-3}) na Cidade do Rio de Janeiro em diferentes estudos.

	Praça Saens Peña[a]	Ruas do Rio de Janeiro[b]	UERJ - Rio de Janeiro[c]
	2004	2012	2014-2015
n-butano	<L.D.	12,79	16,76
n-pentano	N.D.	11,49	11,55
n-hexano	5,5	15,04	7,87
n-heptano	5,1	1,71	6,28
metilciclopentano	2	7,94	3,02
metilciclohexano	1,4	1,28	1,61
isopentano	19,3	15,07	14,36
isobutano	20,5	0,8	9,73
benzeno	6,6	12,42	3,79
tolueno	14,9	17,74	15,36
m+p-xileno	16,1	18,65	2,09
o-xileno	8,2	8,13	1,72
etilbenzeno	11,2	4,79	2,17
1-etil-4-metil benzeno	ND	2,16	1,87
1-buteno	2,9	2,33	8,77
trans-2-buteno	ND	4,07	4,72
cis-2-penteno	ND	7,73	1,96

	Praça Saens Peña[a]	Ruas do Rio de Janeiro[b]	UERJ - Rio de Janeiro[c]
	2004	2012	2014-2015
isopreno	ND	1,39	3,82

a: Martins *et al.* (2010); b: Martins *et al.* (2015); c: Oliveira (2015); <L.D. – menor que o Limite de Detecção; N.D. – não determinado; Fonte: O autor, 2016.

1.2.3 Aldeídos e Álcoois

Depois dos hidrocarbonetos, os aldeídos são os mais abundantes gases orgânicos presentes na atmosfera. A utilização do etanol anidro, ou ainda na mistura deste com a gasolina (comumente realizado no Brasil), bem como a utilização de GNV, como combustível veicular contribui significativamente à emissão dos aldeídos.

Tais compostos podem representar até 69% dos COVs emitidos em termos de massa, em veículos tendo o etanol como combustível, segundo trabalho realizado por Alvim (2013).

Com a finalidade de ampliação de alternativas para a substituição de derivados de petróleo como combustível, em 1975 foi criado pelo governo federal, o Programa Nacional do Álcool ou Proálcool, com o objetivo de estimular a produção do álcool, visando o atendimento das necessidades do mercado interno e externo e da política de combustíveis automotivos (BERMANN, 2008).

Após este advento, iniciou-se o interesse de estudos de concentração de aldeídos na atmosfera em cidades do Brasil, já que os aldeídos são mais reativos na atmosfera que seus respectivos álcoois (GROSJEAN, 1997; ANDRADE *et al.*, 2002; ALVIM, 2013).

O uso de etanol como combustível automotivo desde a década de 1970 promoveu um aumento significativo das concentrações de acetaldeído na atmosfera, bem como na relação acetaldeído/formaldeído, em comparação com valores encontrados em outros países. Após avanços tecnológicos, no início da década de 1990, tais como injeção eletrônica e conversores catalíticos, é possível observar uma diminuição de tais níveis (CORRÊA *et al.*, 2010).

Ainda segundo Corrêa *et al.* (2010), já na década de 2000, o uso de gás natural veicular (GNV) proporcionou um aumento nas concentrações de formaldeído na atmosfera. Contudo a evolução tecnológica dos kits de conversão para GNV acarreta em uma redução nos níveis de formaldeído. Tal particularidade experimentada no Brasil consegue demonstrar o quanto as emissões veiculares impactam a atmosfera e o quanto os avanços tecnológicos e uso de diferentes

combustíveis podem alterar tais impactos.

A Tabela 6 compara as concentrações médias de formaldeído e acetaldeído das duas maiores cidades do Brasil com algumas outras cidades do mundo.

Tabela 6 – Comparação das concentrações médias de formaldeído e acetaldeído (µg m^{-3}) em cidades do mundo

Compostos	São Paulo [a]	Rio de Janeiro [b]	Atenas[c]	Cidade do México[d]	Beijing[e]	Roma[f]
formaldeído	69,40	39,18	8,97	32,06	14,86	12,28
acetaldeído	19,28	27,75	11,35	27,93	10,27	7,21

a: Pretto, 2004; b: Côrrea *et al*., 2010; c: Bakeas *et al*., 2003; d: Báez *et al*., 2003; e: Pang e Um, 2006
f: Possanzini *et al.*, 2002;
Fonte: ADAPTADO de ALVIM, 2013, p.52

Desta forma também torna-se importante intensificar os estudos sobre álcoois e outros compostos orgânicos oxigenados na atmosfera, sobretudo em grandes centros urbanos onde a utilização destes é considerável. A Tabela 7 compara as concentrações médias de metanol e etanol em algumas cidades do Brasil com algumas outras cidades do mundo.

Tabela 7 – Comparação das concentrações médias de metanol e etanol (µg m^{-3}) em cidades do mundo.

Compostos	São Paulo [a]	Rio de Janeiro [b]	Porto Alegre [b]	Salvador [c]	Ozaka [a]	Wank [d]
metanol	44,69	18,35	-	12,84	9,17	3,01
etanol	332,20	125,12	19,41	123,23	10,74	0,38

a: Nguyen *et al.*, 2001; b: Pereira *et al*., 1999; c: Grosjean *et al*., 1998; d: Leibrock e Slemr, 1997;
Fonte: ADAPTADO de ALVIM, 2013, p.54

1.3 Métodos de determinação de COVs

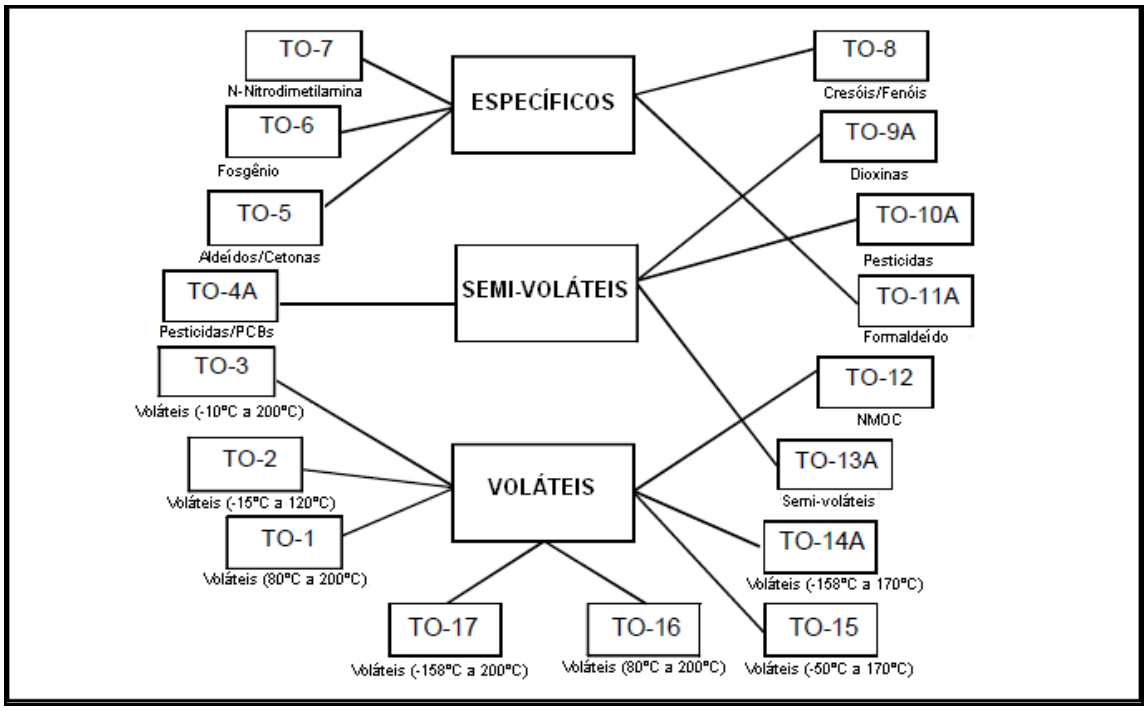
A determinação de poluentes orgânicos na atmosfera é muitas vezes difícil, tanto pela diversidade de substâncias orgânicas de potencial preocupação na atmosfera, quanto pela variedade de técnicas possíveis para a amostragem e análise, e ainda pela falta de métodos automáticos na maioria dos casos (U.S.EPA, 1999a).

A necessidade de se verificar a qualidade de medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões

desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis (RIBANI *et al.*, 2004).

Desta forma, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, estabeleceu 17 métodos para a determinação de poluentes orgânicos tóxicos voláteis e semi-voláteis, ou ainda específicos, conforme demonstrado na Figura 4, ora desenvolvidos e já utilizados por várias organizações de pesquisa e monitoramento ambiental, associados à experiência da U.S.EPA no uso de metodologias durante vários programas de monitoramento de campo ao longo dos últimos anos (U.S.EPA, 1999a).

Figura 4 – Métodos de Determinação de Compostos Orgânicos



Fonte: U.S.EPA, 1999a - p.3, modificada.

Muitos compostos orgânicos tóxicos podem ser coletados e analisados por diferentes métodos, muitas das vezes com diferentes interferências e limites de detecção. Os 17 métodos propostos são apresentados em um formato padronizado com uma variedade de procedimentos de amostragem e análise, para classes específicas de poluentes orgânicos, seu nível, e potenciais interferências (U.S.EPA, 1999a).

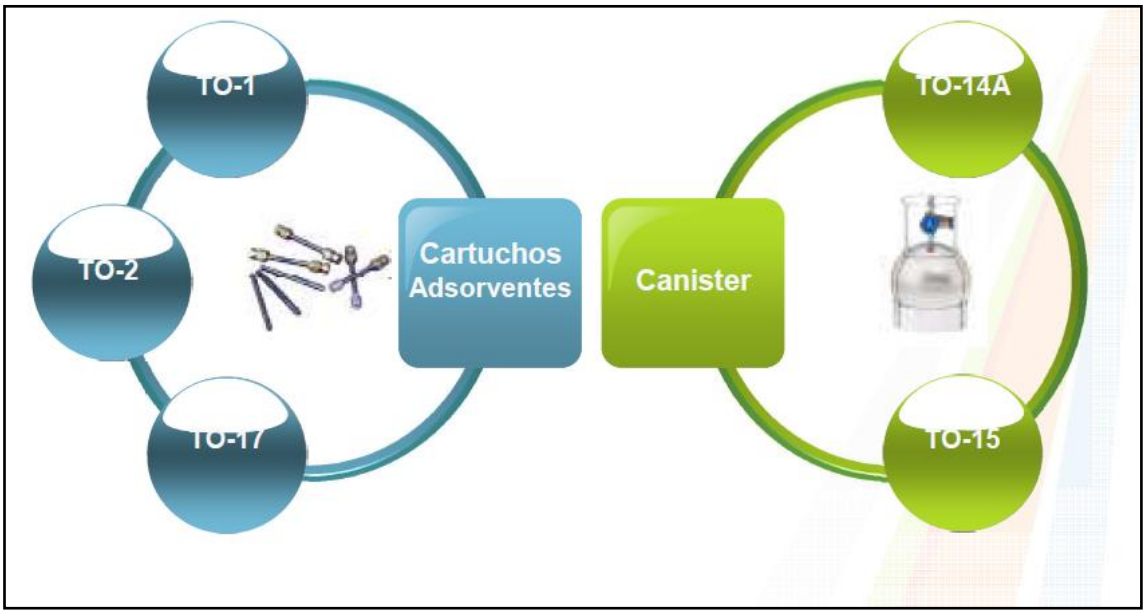
A escolha de utilização de um dos métodos sugeridos pela U.S.EPA como mais adequado dependerá então, de um conjunto de fatores, tais como características dos analitos a serem estudados, técnica de amostragem, técnica de

análise, limites de detecção requeridos, disponibilidade de infraestrutura e custo.

Dentre os 17 métodos U.S.EPA, 8 destes se referem a COVs, existindo diferenças entre si quanto à restrição dos métodos, técnicas de amostragem e análise.

Quanto às técnicas de amostragem descontínua, duas destas possuem grande notoriedade: a utilização de *canisters* e a utilização de cartuchos adsorventes. Desta forma, podem-se classificar os Métodos U.S.EPA de determinação de COVs de acordo com as suas técnicas de amostragem, representadas na Figura 5.

Figura 5 –. Classificação quanto às técnicas de coleta.



Fonte: O autor, 2013.

Neste estudo os métodos mais adequados, levando-se em consideração seu objetivo, metodologia de coleta e análise, confiabilidade, reprodutibilidade e limites de detecção, seriam os métodos TO-14A , TO-15 e TO-17 (U.S.EPA, 1999a).

A Tabela 8 permite a comparação das características destes três métodos, destacando suas vantagens e desvantagens.

Para a determinação dos COVs proposta por este estudo será utilizado o Método TO-15 (U.S.EPA,1999b), que aborda um conjunto mais extenso de COVs, permitindo a análise de compostos polares e não polares em comparação com o Método TO-14A (U.S.EPA,1999c). Já em comparação com o Método TO-17 (U.S.EPA,1999d), o Método TO-15 é mais vantajoso especialmente pela facilidade do método de coleta e de limpeza dos *canisters*, pela possibilidade de realizar

análises cromatográficas em replicatas e o menor risco de perdas de COVs por deficiência na recuperação.

Em 1999, Grosjean *et al.* determinaram as concentrações dos 42 COVs listados pela U.S.EPA no compendio do método TO-14A: 1,3-butadieno, benzeno, estireno, outros compostos aromáticos, e hidrocarbonetos halogenados (CFC-11, CFC-12, CFC-113 e CFC-114). Os dados foram obtidos entre março de 1996 e abril de 1997 e descrevem a variação temporal das concentrações com o objetivo de determinar fontes de emissão.

Em 2001, foi publicado um estudo desenvolvido, em colaboração entre a CETESB (São Paulo) e a U.S.EPA, em sete locais da cidade de São Paulo (Cerqueira Cesar, Parque de Ibirapuera, Lapa, Congonhas, Parque Dom Pedro e Túnel 9 de Julho). Foram coletadas 64 amostras com *canisters* e analisadas usando o método TO14A nos laboratórios da U.S.EPA (COLON *et al.*, 2001).

O estudo mostrou concentrações de compostos aromáticos, álcoois e aldeídos muito superiores aos determinados pelos pesquisadores da U.S.EPA na Bacia Aérea da cidade de Los Angeles (COLON *et al.*, 2001). Foram identificados n-alcanos (C_4–C_{11}), n-aldeídos (C_4–C_9), sete compostos aromáticos e três hidrocarbonetos clorados. Os resultados foram comparados com outros obtidos usando coleta com cartuchos adsorventes e com resultados para outros lugares do mundo. Os resultados obtidos por Colon *et al.* (2001) para o etanol são particularmente interessantes já que foi determinada uma concentração média de 761 $\mu g\ m^{-3}$. Esse valor é muito superior a outros valores reportados na literatura para outros países, geralmente inferiores a 30 $\mu g\ m^{-3}$ (LONNEMAN, 1998).

Tabela 8 – Características dos Métodos TO-14A, TO-15 e TO-17

Método	Tipos de Compostos determinados	Técnicas de Amostragem e Análise	Limite de Detecção	Vantagens	Desvantagens
TO-14A	COVs apolares	Amostragem com *canisters* e Análise por GC/ FID/ ECD ou CG/ Detector de Massa: As amostras de ar são coletadas em *canisters* de aço inoxidável pré submetido a vácuo. Os COVs são concentrados em laboratório com sistema de criogenia, e depois revolatilizados, separados em coluna cromatográfica (CG), e recebido por um ou mais detectores para identificação e quantificação	0,2 - 25 ppbv	• Melhor método para ampla especiação de COVs desconhecidos em concentrações traço; • Técnica de amostragem simples; • Método validado para trabalho de campo e análise de laboratório;	• Limitada a COVs apolares devido ao devido ao método utilizado para eliminar a água; • Alguns componentes podem ser adsorvidos ou decompostos através de interações com parede do *canister*; • Em amostras com alto teor de umidade pode ocorrer condensação de água;, • Preparação complexa dos equipamentos; • Equipamentos analíticos de elevado custo;
TO-15	COVs polares e apolares	Amostragem com *canisters* e Análise por CG/ Detector de Massa: Toda a amostra de ar é coletada em *canister* de aço inoxidável pré submetido a vácuo. Os COVs são concentrados em laboratório com *trap* sólido ou outro arranjo, e depois reorientados para	0,2 - 25 ppbv	• Incorporação de multisorventes/técnicas de purga seca ou equivalente para o controle de água, permitindo assim uma maior abrangência de grupos de COVs; • Estabelece critério para a aceitação de dados; • Fornece disposições avançados	• Requer alto nível de habilidade operacional; • Equipamentos analíticos de elevado custo;

Método	Tipos de Compostos determinados	Técnicas de Amostragem e Análise	Limite de Detecção	Vantagens	Desvantagens
		um outro *trap*, separados em coluna cromatográfica (CG), e recebido por um MS para identificação e quantificação;		para controle de qualidade; • Controle exclusivo de água permite análise de COVs polares;	
TO-17	COVs polares e apolares	Amostragem com tubos de cartuchos adsorventes e Análise por CG/ Detector de Massa: A amostra de ar é direcionada a passar através de um cartucho contendo um material adsorvente específico, onde os COVs são capturados. Em laboratório, a amostra contida no cartucho é termicamente dessorvida, separados em coluna cromatográfica (CG), e recebido por um MS para identificação e quantificação, ou ainda outros métodos;	0,2 - 25 ppbv	• A alocação do material adsorvente como primeiro elemento minimiza a contaminação dos outros componentes do trem da amostra; • Ampla seleção de adsorventes para abrangência de analitos alvos. • Melhor controle da água que a técnica TO-14, quando se utiliza de adsorventes hidrofóbicos; • Vantagens de tamanho e custo de equipamentos de amostragem;	• A amostra contida em cada cartucho pode ser analisada uma única vez e por tanto é necessária realizar coletas em duplicata para garantia da qualidade; • Necessidade de limpeza rigorosa do material adsorvente; • Impossibilidade de análises múltiplas; • Aquisição de unidade de termossorção para análise; • Dificuldade de desorção de alguns COVs; • Possíveis problemas com a contaminação do material adsorvente;

Fonte: ADAPTADO de U.S.EPA, 1999a

Em 2008, Orlando publicou estudo de determinação de COVs coletados com *canisters* durante uma campanha realizada em conjunto pelo Laboratório de Química Atmosférica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (LQA-IPEN) e pela CETESB na Faculdade de Saúde Pública da USP, na primavera de 2006.

Nesta campanha a CETESB mediu as concentrações de formaldeído e acetaldeído, usando ao método TO-11A, enquanto o LQA-IPEN mediu os demais hidrocarbonetos usando o método TO-14A. Posteriormente foram coletadas outras amostras de COVs com *canisters* na Faculdade de Saúde Pública da USP (ORLANDO, 2008).

Foram determinados 69 compostos e os resultados foram utilizados como dados de entrada para construir um modelo fotoquímico para determinar a escala de reatividade incremental para COVs na cidade de São Paulo e para a simulação de diversas situações de redução das emissões de NO_x e COVs. Nesse trabalho não foram medidos o etanol e metanol.

No Rio de Janeiro foram coletadas amostras durante os anos de 2003 e 2004 em vários lugares do centro da cidade, usando o método TO-14A. Foram quantificados 73 compostos na atmosfera e usando o método TO-11 A, 70 compostos carbonilados, com destaque aos aldeídos e cetonas. As amostras foram coletadas por técnicos e pesquisadores do CENPES/Petrobras e analisadas nos Estados Unidos pelos Doutores Daniel Grosjean e Eric Grosjean. Infelizmente esses dados não foram publicados e não estão disponíveis para consulta (CENPES, 2006).

Em 2012, Martins *et al.* (2015) determinaram 65 compostos utilizando os métodos TO-11A e TO-15, nos bairros de Bangu, Campo Grande e Irajá, todos localizados no Município do Rio de Janeiro.

Esses resultados mostram a complexidade do problema diante da extensa list a de COVs que devem ser identificados e quantificados. Surge assim o interesse em identificar um conjunto mínimo de COVs que seja representativo para a formação do ozônio, evitando deste modo uma especiação rotineira e laboriosa de dezenas de C OVs.

1.4 Ozônio Troposférico

O ozônio é um poluente secundário formado através de um conjunto complexo de reações envolvendo os compostos orgânicos voláteis e os óxidos de nitrogênio (NO_x) (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). O sinergismo existente entre estes atua como um fator complicador para o entendimento do problema, dificultando a modelagem e previsão da formação ozônio.

> Dentre os poluentes fotoquímicos, o ozônio é de maior conhecimento do público, devido à importância do ozônio estratosférico, ou melhor, a redução dos níveis de ozônio nesta camada. Na troposfera é o aumento progressivo desses níveis, principalmente, em grandes centros urbanos, o alvo de pesquisas em todo o mundo. As consequências diretas da exposição da população às altas concentrações deste poluente, próximo a superfície, são irritação nos olhos e nas vias respiratórias, entre outros danos à vida em geral (CETESB, 2002).

1.4.1. Formação de Ozônio na presença de NO_x e COVs

A formação do ozônio pode ocorrer através da fotólise do dióxido de nitrogênio (NO_2), em óxido nítrico e um átomo de oxigênio O (^3P):

$$NO_2 + hv\ (\lambda<430\ nm) \rightarrow NO + O(^3P) \qquad (1)$$

Em seguida o átomo de oxigênio gerado na reação acima se combina com uma molécula de gás oxigênio, formando assim o ozônio:

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

Em atmosferas consideradas limpas, o O_3 reage rapidamente com o NO, através da reação deste, o que provocaria uma produção líquida de ozônio nula, pois fechar-se-ia um ciclo:

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

A manutenção de níveis relativamente baixos de O_3 na troposfera está relacionada à fotólise deste, que ocorre em comprimento de ondas na faixa de aproximadamente 290 nm < λ <340 nm (ATKINSON, 2000; FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000), formando o oxigênio $O(^3P)$. A formação do $O(^1D)$ a partir da fotólise de O_3 é minoritária para a química troposférica (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000):

$$O_3 + h\nu\ (\lambda<340\ nm) \rightarrow O(^1D) + O_2 \qquad (4)$$

Parte das espécies $O(^1D)$ se estabilizam por colisão, formando o $O(^3P)$, segundo a reação:

$$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M \qquad (5)$$

Desta forma, a molécula de O_3 pode ser restaurada de acordo com a reação (2), ou ainda permitir a formação do radical hidroxila •OH:

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\ \bullet OH \qquad (6)$$

Em condições de temperatura de 298 K, e pressão atmosférica com 50% de umidade relativa, cerca de 0,2 radicais •OH são formados para cada $O(^1D)$ disponível. A fotólise de O_3 na presença de vapor de água constitui na fonte de maior contribuição para a formação destes radicais, especialmente na baixa troposfera, onde a concentração de vapor de água é elevada (ATKINSON, 2000).

Este radical não tem nenhuma reação significativa com os constituintes majoritários da atmosfera – N_2, O_2, CO_2 e H_2O. Mas na troposfera, o radical hidroxila é a espécie química reativa mais importante, pois é possível uma reação desta com grande parte dos gases minoritários da troposfera, em especial os COVs.

Na troposfera, o radical hidroxila reage rapidamente com os COVs, especialmente aqueles que possuem ligações insaturadas, na presença do oxigênio molecular, obtendo-se assim os radicais alquil-peróxido.

Em geral, as reações de degradação/transformação dos COVs existentes na troposfera podem ser representadas pela Figura 6, onde são mostrados os mais importantes intermediários formados: radicais alquil ou alquil substitutos (R•),

peróxido alquil ou peróxido alquil substitutos (RO_2•) e alcoxi ou alcoxi substitutos (RO•) (ATIKINSON, 2000).

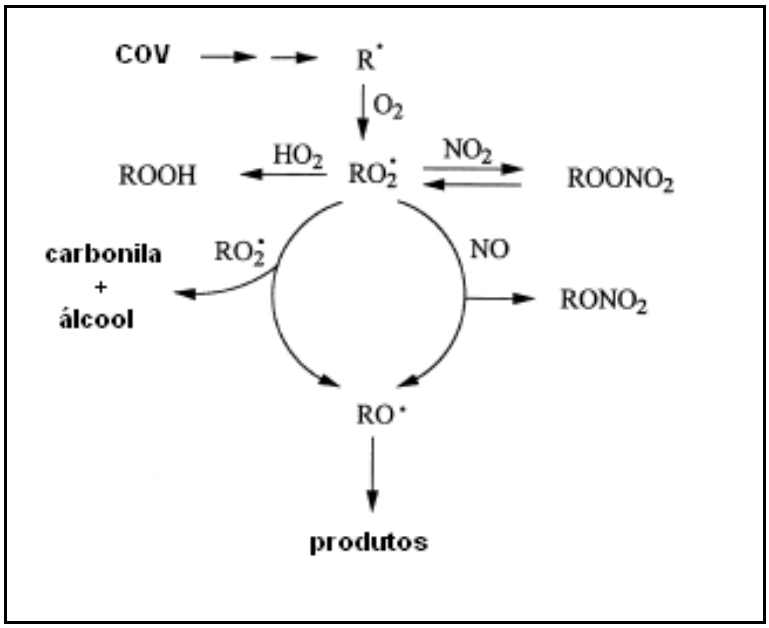
De acordo com as reações (1), (2) e (3), o processo de formação/ degradação do ozônio troposférico, se apresentaria em um ciclo em equilíbrio, com saldo nulo de concentração de O_3, Figura 7A.

No entanto, devido à presença dos COVs, isso não ocorre, pois há a formação de radicais intermediários HO_2 • e RO_2•, que convertem o NO a NO_2, resultando em uma produção líquida de ozônio não nula, Figura 7B (ATKINSON, 2000).

$$HO_2\bullet + NO \rightarrow \bullet OH + NO_2 \quad (7)$$

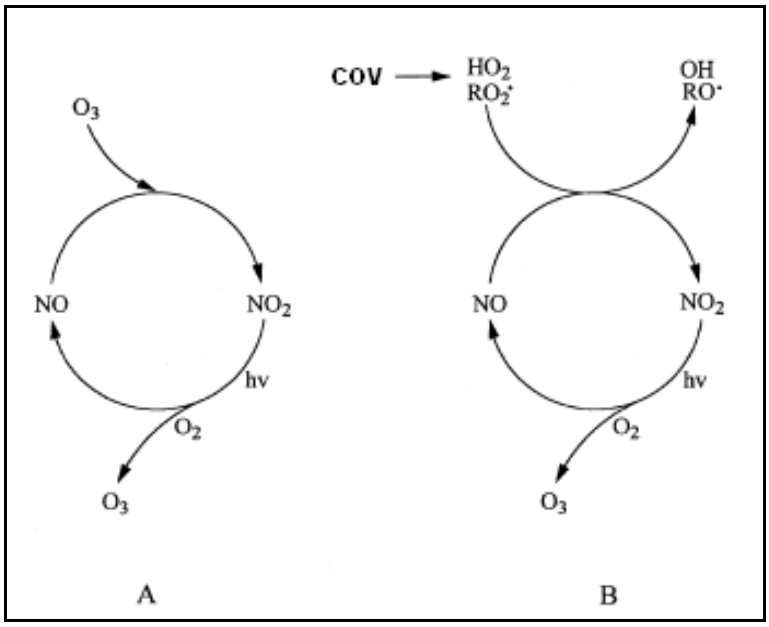
$$RO_2\bullet + NO \rightarrow RO\bullet + NO_2 \quad (8),$$

Figura 6 –Reações gerais de COVs na troposfera



Fonte: ATKINSON, 2000 - p.2067, modificada.

Figura 7 – Esquemas de reações envolvendo a conversão de NO em NO_2 e formação de O_3



Em (A), sistemas com a ausência da COVs, e em (B), sistemas com a presença de COVs. Fonte: ATKINSON, 2000 - p.2067, modificada.

Na ausência ou em concentrações suficientemente baixas de NO, reações do O_3 com os radicais HO_2• e RO_2•, contribuem com a degradação do ozônio troposférico.

$$HO_2\bullet + O_3 \rightarrow \bullet OH + 2\ O_2 \quad (9)$$

$$RO_2\bullet + O_3 \rightarrow RO\bullet + 2\ O_2 \quad (10)$$

Desta forma, qualquer fator que afete as concentrações do radical •OH e o número de moléculas de NO convertidas em NO_2, afetará também tanto a velocidade de formação de O_3 quanto a quantidade de suas moléculas formadas; tais fatores incluem fontes e sumidouros de radicais, sumidouros de NO_x e diferentes vias de reação de moléculas de NO convertidas a NO_2, em um mecanismo de degradação de COVs.

Incertezas nas concentrações e parâmetros cinéticos nos mecanismos de degradação dos COVs se traduzem em incertezas no potencial de formação de O_3 a

partir de cada COV.

Na troposfera diferentes classes de COVs possuem sequências de reações em comum (ATKINSON, 2000), e desta forma, determinadas incertezas na influência da formação de O_3 e no ciclo de NO_x também são comuns à maioria dos COVs de uma mesma classe.

Em linhas gerais, COVs saturados reagem com os radicais •OH, por abstração de H, promovendo a formação de radicais alquil ou alquil substitutos (R•). Tais radicais, na presença do O_2 levam à formação de radicais peróxidos orgânicos (RO_2•), alquil peróxi.

Os alquenos ou outros COVs que possuam ligações do tipo carbono – carbono insaturadas, reagem com o O_3 ou radical •OH, também formando radicais peróxidos orgânicos (RO_2•), na presença de O_2.

Os radicais peróxido oxidam a espécie NO a NO_2. O NO_2 pode se decompor fotoquimicamente, tal qual a equação (1).

Baseado nas reações citadas pode-se perceber que a formação e consumo que determinam a concentração de ozônio na troposfera são dependem tanto da concentração de NO_x presente na troposfera quanto pela relação de concentrações NO_x/COVs e ainda pela natureza dos COVs presentes na mistura gasosa. Por exemplo, alquenos e aldeídos são, em geral, mais reativos que os alcanos e compostos aromáticos.

Infere-se então que a formação e concentração do ozônio na trosposfera é dependente das concentrações dos COVs e NO_x, contudo, “o aumento ou a diminuição destes precursores não significa que irá aumentar ou diminuir a concentração do ozônio formado” (ORLANDO, 2008).

Esta dinâmica pode ser representada por isolinhas, construídas por simulação, como as da Figura 8, que indicam a concentração máxima de ozônio em unidades de ppbv para um dado cenário.

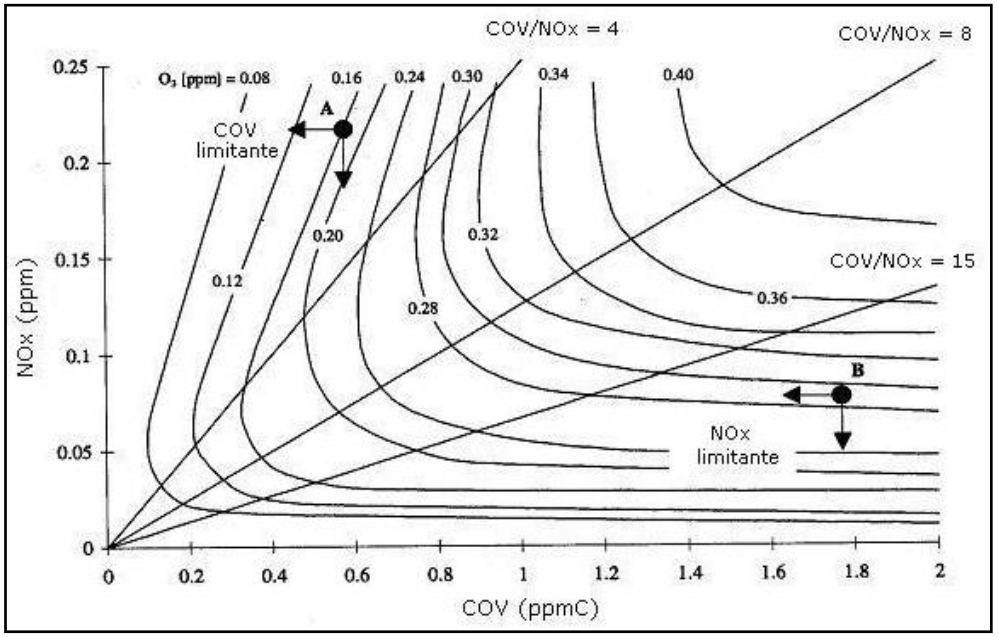
Essas isolinhas são conhecidas como isopletas de ozônio e podem ser obtidas usando um modelo de qualidade do ar para determinadas condições (concentrações iniciais de NO_x e COVs, distribuição de COVs e emissões de poluentes). A partir desses resultados será possível identificar a forma mais eficiente de mitigar os problemas referentes à formação de ozônio troposférico.

A parte inferior direita do diagrama (Figura 8) corresponde às altas concentrações de COVs em comparação com as de NO_x, ou seja relações

COVs/NO_x altas. Estas regiões são tipicamente áreas de subúrbio, rurais ou *downwind*. Neste caso, os processo químicos são controlados pelas concentrações de NO_x (chamadas de NO_x- limitantes ou limitadas por NO_x) e, nesses casos ainda, a redução de NO_x é mais efetiva no controle de O_3.

Em contraste, a parte superior esquerda do diagrama corresponde às relações COVs/NO_x baixas, que corresponde tipicamente a regiões urbanas com alta poluição veicular. Para este caso, os processos químicos são controlados pelas concentrações de COVs (essa condição é chamada de COVs-limitante ou limitada por COVs) e a forma mais efetiva de controle das concentrações de ozônio é redução das emissões de COVs. Ainda nessas condições, uma redução das concentrações de NO_x, mantendo constante a concentração de COVs, levará a um aumento das concentrações de ozônio.

Figura 8 – Isolinhas de formação de ozônio em relação às concentrações de NO_x e COVs.



Fonte: Adaptado, Seinfeld e Pandis, 1998.

Tal comportamento é explicado através de mecanismos de reação. Como já mencionado, onde o processo é iniciado pela reação do radical hidroxila com COVs. Existe uma competição entre os COVs e o NO_x pelos radicais hidroxila. Em altas relações COVs/NO_x, o radical •OH reage principalmente com COVs e os níveis de ozônio são controlados pela reação do O_3 com NO. Já em baixas relações

$COVs/NO_x$, a reação do radical hidroxila com NO_2 predomina. Ao mesmo tempo o ozônio reage com NO sendo consumido e a concentração de O_3 depende principalmente do processo de formação a partir das reações dos COVs.

1.5 A Região Metropolitana do Rio de Janeiro - RMRJ

O Estado do Rio de Janeiro está dividido em 8 Regiões de Governo (Lei n° 1.227/87), dentre essas, 4 regiões foram definidas pelo INEA como prioritárias em termos de monitoramento da qualidade do ar, por concentrarem uma densa ocupação urbana e um elevado número de fontes de emissões atmosféricas (INEA, 2015), sendo destas a RMRJ – Região Metropolitana do Rio de Janeiro, a de maior relevância dentre as outras.

A Região Metropolitana do Rio de Janeiro abrange um total de 6.737 km², sendo composta por 21 municípios), de acordo com a configuração territorial de 23 de dezembro de 2013, segundo a Lei Complementar nº158/13 desta mesma data (IPEA, 2014).

Constituem esta Região Metropolitana os municípios do Rio de Janeiro, Belford Roxo, Duque de Caxias, Guapimirim, Itaboraí, Japeri, Magé, Maricá, Mesquita, Nilópolis, Niterói, Nova Iguaçu, Paracambi, Queimados, São Gonçalo, São João de Meriti, Seropédica, Tanguá, Itaguaí, Rio Bonito e Cachoeiras de Macacu (ERJ, 2013).

A instituição e configuração da RMRJ, de acordo com a Figura 9, tem como objetivos a organização, o planejamento e execução de funções públicas, bem como serviços de interesse metropolitano em comum (ERJ, 2013).

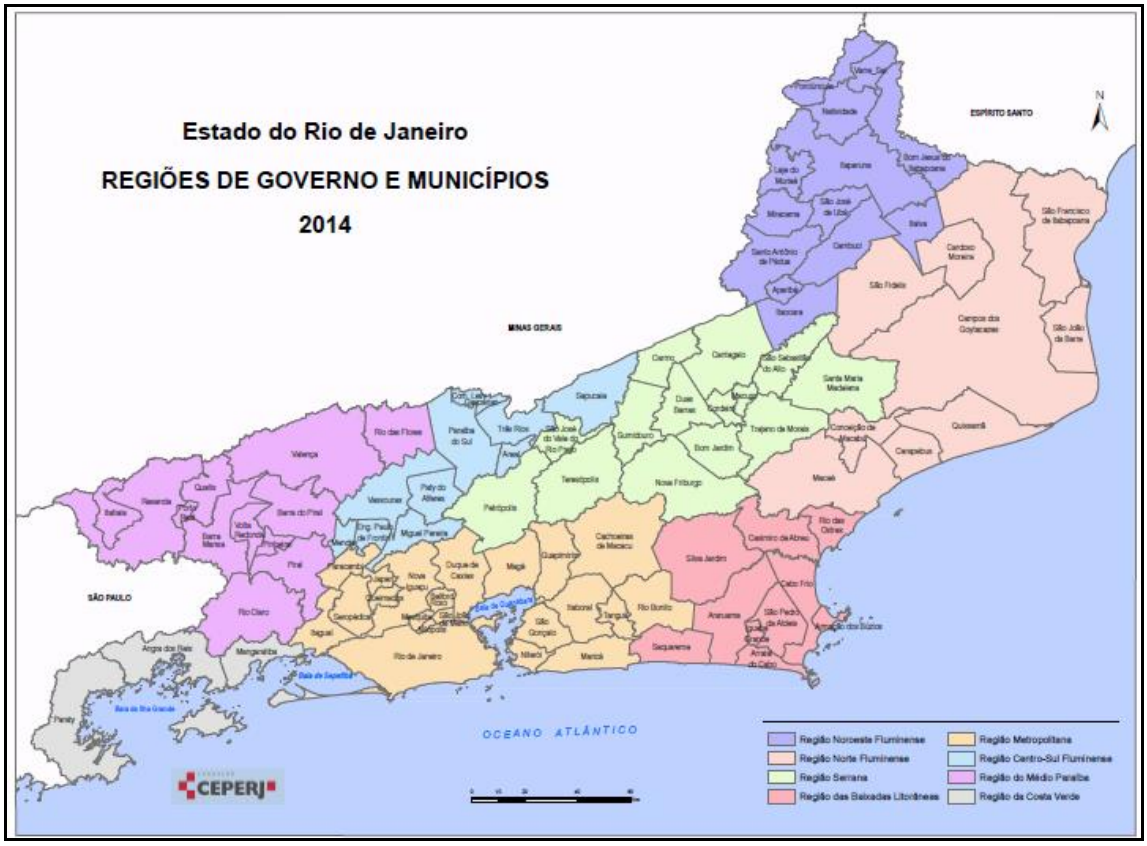
A RMRJ possui uma topografia caracterizada por domínios de montanha e baixada. Ao norte, a Serra do Mar limita a Bacia da Baía de Guanabara e alcança altitudes de até 2.000 metros. Ao sul, o terreno é formado pelas áreas de baixadas que não ultrapassam altitudes de 100 metros (SMAC, 2013).

Nos últimos anos a cidade do Rio de Janeiro, bem como a RMRJ, vem ganhando notoriedade e importância no cenário global, seja pelas atividades turísticas que esta cidade proporciona ou pelas tantas outras atividades econômicas exploradas pela cidade - petróleo, siderurgia, entre outras. Tal importância tem sido amplificada, uma vez que a cidade do Rio de Janeiro tem conquistado o direito de sediar importantes eventos do mundo nas mais diversas áreas.

Tais atividades proporcionam o crescimento da economia, aceleram o desenvolvimento da Região, e como consequência provocam o aumento do número de veículos circulando nas ruas. Esse cenário converge para a elevação das emissões de poluentes atmosféricos afetando a saúde e a qualidade de vida da população (SMAC, 2013), aumentando também a notoriedade das questões ambientais referentes à Cidade.

Atualmente a Região Metropolitana do Rio de Janeiro possui cerca de 12 milhões de habitantes, tendo uma concentração populacional que corresponde aproximadamente 75% do total do Estado do Rio de Janeiro (IPEA, 2014). É a segunda maior área metropolitana do Brasil, terceira da América do Sul e 20ª maior do mundo (CEPERJ, 2014).

Figura 9 – Mapa do Estado do Rio de Janeiro, e suas Regiões de Governo



Fonte: CEPERJ, 2014.

Ao final da primeira década do século XXI, a região apresentou o segundo maior PIB do país, cerca de 277 bilhões de reais, (IPEA, 2014), o que representou cerca de 8,2% do todos os bens e serviços produzidos no Brasil no ano de 2012 (SMAC, 2013). Desta forma, é possível observar um grande volume de atividades,

fluxos e oferta de bens e serviços, dentre os quais se destacou o crescimento dos chamados serviços avançados, característicos da nova economia (SMAC, 2013).

A RMRJ possui a segunda maior concentração de veículos e indústrias do país, fatores estes que tendem a gerar problemas locais de concentração de poluição atmosférica, uma vez que a topografia da região influencia na dispersão dos poluentes, ocasionando para esta região o maior comprometimento da qualidade do ar do Estado (INEA, 2015). Nesta região, 77% das emissões atmosféricas são oriundas de fontes veiculares, os 23% restantes provém de fontes fixas, onde, setores como o petroquímico, naval, químico, alimentício e de transformação de energia, são os majoritários, segundo o último inventário de emissões realizado pelo INEA, no ano de 2004 (INEA, 2015).

Ainda segundo o INEA (2015), em seu relatório da Qualidade do Ar, ano base 2014, duas das três principais fontes fixas de emissão atmosférica do Estado estão localizadas na RMRJ (a Refinaria Duque de Caxias - Reduc e a ThyssenKrupp CSA). O INEA assinou com estas empresas Termos de Ajustamento de Conduta, com a finalidade de controlar e gerir a qualidade do ar nas suas respectivas áreas de influência, através de ações específicas.

Quanto à implantação de novos grandes empreendimentos industriais, tal qual o COMPERJ - Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro, no Município de Itaboraí, padrões mais rigorosos nos licenciamento ambientais referente às emissões atmosféricas vem sendo adotados (INEA, 2015).

Ainda em relação às fontes fixas, o INEA promove o PROMON Ar – Programa de Monitoramento de Emissões de Fontes Fixas para a Atmosfera, com a finalidade de obrigar a realização de amostragem nas chaminés das instalações para atividades com maior potencial poluidor, possibilitando o controle e a gestão das mesmas.

Para o controle das emissões veiculares na RMRJ, bem como em todo o Estado do Rio de Janeiro, o INEA aprovou em 2011 o Plano de Controle da Poluição por Veículos em Uso – PCPV para o Estado do Rio de Janeiro com base no estabelecido pela Resolução CONAMA nº 418/2009.

Em 2012, o INEA promoveu uma ratificação do PCPV, com a possibilidade de reprovação de veículos de passeio nas vistorias para o licenciamento anual do DETRAN, obrigando em caso de reprovação, a uma manutenção corretiva no veículo.

No ano de 2013, em parceria com o DETRAN, aplicou-se nas vistorias para o licenciamento anual, limites de emissão 60% mais restritivos que o praticado no ano de 2012, tal medida foi estabelecida através da Resolução CONEMA nº43, de 14 de dezembro de 2012 (INEA, 2015).

Diante da necessidade de monitoramento da qualidade do ar em vista dos grandes eventos mundiais que vem sendo promovidos na Cidade do Rio de Janeiro, a Copa do Mundo de 2014, as Olimpíadas e as Paraolimpíadas de 2016, o INEA também expandiu a sua capacidade de monitoramento de poluentes atmosféricos, de forma a monitorar a concentração de poluentes na atmosfera, assim como estendeu a lista a poluentes ainda não regulados, como os hidrocarbonetos, as partículas inaláveis ($MP_{2,5}$) e o benzeno.

A expansão do monitoramento da qualidade do ar para a RMRJ leva em consideração uma maior abrangência de todos os possíveis cenários desta extensa região.

1.5.1. Avaliação climatológica da RMRJ

O INEA em seu relatório da Qualidade do Ar, ano base 2014 (INEA, 2015) sugere que uma avaliação climatológica da região é imprescindível para o estudo da qualidade do ar desta, pois é possível a verificação da influência das condições meteorológicas da região e seus efeitos sobre a qualidade do ar.

Para o estudo da climatologia na RMRJ, o INEA e a SMAC utilizam os dados gerados pelas estações que compõem a sua rede de monitoramento de qualidade do ar, que possuem também equipamentos de avaliação meteorológica. Os dados são confrontados aos valores das normais climatológicas definidas pelo Instituto Nacional de Meteorologia – INMET, através de suas estações climatológicas localizadas na RMRJ.

O INEA destaca alguns parâmetros importantes para avaliação meteorológica da RMRJ (INEA, 2015):

- Temperatura do Ar: A avaliação do comportamento mensal da temperatura do ar demonstra que as temperaturas médias mais altas são registradas no trimestre janeiro/fevereiro/março e as mínimas no período entre junho e setembro.
- Precipitação Total: Através dos valores normais pode ser identificado que, na região, a precipitação anual encontra-se mais bem distribuída entre os meses mais quentes, como a primavera e o verão. Também pode ser identificado um

período mais seco que ocorre durante os meses de inverno.

- Direção e Velocidade do Vento: O regime de ventos nesta região apresenta características de influência de sistemas sinóticos, como o Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul, ASAS, que resulta em acentuada ocorrência de ventos de quadrante leste e nordeste e intermitentes incursões de frentes frias, resultando em uma marcante sazonalidade, sendo de maior intensidade nos meses da primavera e comportamento mais brando no final do outono e meses do inverno. Entretanto, devido à diversidade das características do terreno e da cobertura vegetal, além da existência de grandes extensões de massas de água, as características do regime de vento se tornam influenciadas também por circulações de vento locais bastante distintos, como as brisas marinhas, terrestres e lacustres, brisas montanhosas e jatos noturnos, configurando variações significativas na mesoescala e na microescala.

Os dados de parâmetro do vento (direção e sentido) são obtidos através dos anemômetros e são expressos por meio das rosas dos ventos sazonais (verão, outono, inverno e primavera), de forma a caracterizar a circulação atmosférica local no ano de monitoramento. Os dados de direção do vento estão expressos em graus (°), sendo os mesmos dispostos em um círculo, cujo sentido de movimento é horário (rosa dos ventos), e a direção do vento observada indica de onde o mesmo vem (INEA, 2015).

Sendo a RMRJ detentora da segunda maior concentração de população, de veículos, de indústrias e de fontes emissoras de poluentes do país, fatores que tendem a gerar problemas locais de poluição do ar (INEA, 2015), esta possui em todo o seu território diferentes cenários ocasionados não só pela concentração pontual de tais fontes, mas também pela configuração do terreno, bem como a variação desta última que influencia diretamente no transporte de poluentes na atmosfera, podendo acentuar ou reduzir os níveis de concentração de poluentes na atmosfera (INEA, 2015), tais como os maciços da Tijuca e da Pedra Branca, paralelos à orla marítima, que atuam como barreiras físicas aos ventos predominantes do mar (INEA, 2015).

Tais fatores, associados às condições climatológicas, delimitam cenários caracterizando as “Bacias Aéreas.”

> A geografia da região, com áreas de planície circundadas por montanhas, delimita a formação de “Bacia Aérea”, que caracteriza–se por topografia, aspectos meteorológicos e de uso do solo homogêneos (LOUREIRO, 2005,

p.108).

1.5.2. As Bacias Aéreas da RMRJ

Tal qual os conceitos de bacias hidrográfica, o INEA, ainda como a antiga Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA), utilizou a nomenclatura de “Bacias Aéreas” para tratar das áreas de gestão da qualidade do ar do Estado do Rio de Janeiro, designando áreas em que o relevo, as correntes eólicas e, consequentemente, a dispersão dos poluentes do ar determinem um cenário de poluição atmosférica relacionado com às atividades antrópicas (MARTINS *et al.*, 2014). Ainda segundo Martins *et al.* (2014), uma bacia aérea é delimitada por sua topografia e pelos seus espaços aéreos verticais e horizontais.

Desta forma, compreendendo a topografia acidentada da RMRJ e a dispersão de suas fontes de emissão, bem como a influência meteorológica sobre estas, o conceito bacias aéreas pode ser bem aplicado para o monitoramento da qualidade do ar desta região. Muito embora, atualmente, o INEA utilize o termo sub-regiões para adotar o mesmo conceito que outrora havia sido utilizado.

Quando instituído o conceito, a FEEMA dividiu a RMRJ em quatro bacias aéreas: Bacia Aérea I (730 km^2) , Bacia Aérea II (140 km^2), Bacia Aérea III (700 km^2) e Bacia Aérea IV (830 km^2) (LOUREIRO, 2005), de acordo com a Figura 10. Tal divisão foi realizada para 100 metros de altitude, com a utilização de cartas topográficas.

Figura 10 – Foto de Satélite contemplando as quatro Bacias Aéreas da RMRJ

Fonte: LOUREIRO, 2005, p.109, *apud* FEEMA, 2004.

Em recente estudo, Martins *et al.* (2014), propõem uma atualização de dados para a melhor representação do espaço geográfico com a utilização do *software ArcGis*, com visualização de banco de dados referentes às estações de monitoramento SMAC, INEA etc., todos em conjunto, possibilitando importantes considerações.

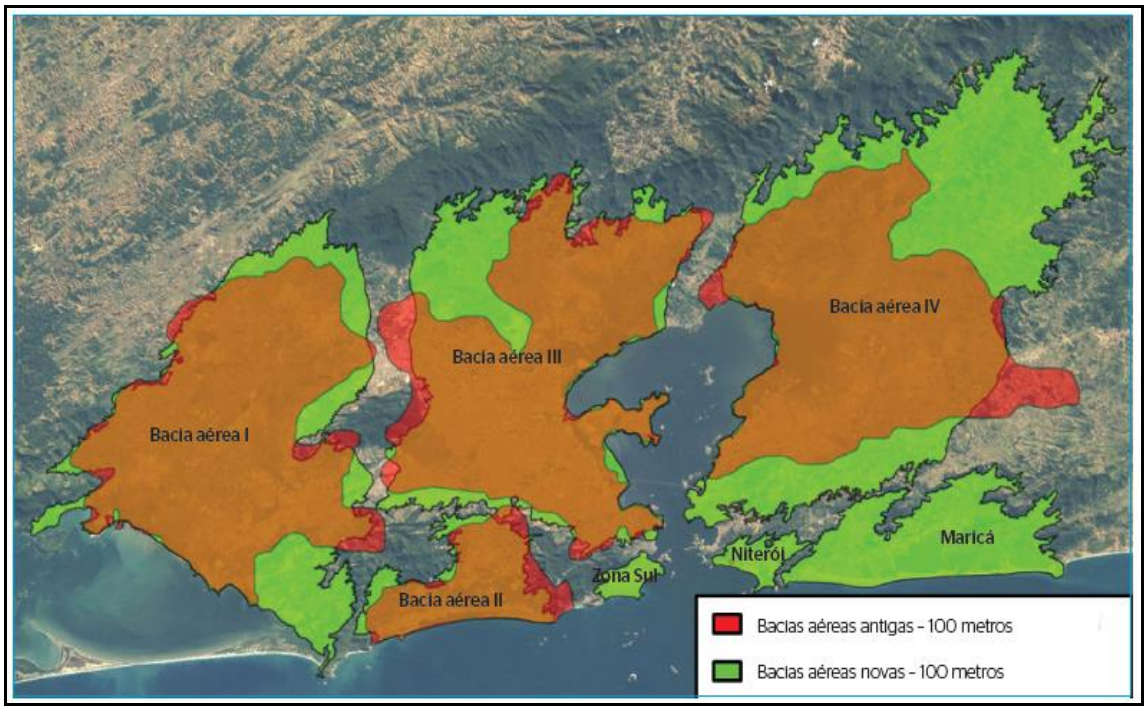
> Com essas ferramentas computacionais foi possível a realização de cálculos de área, volume, verificação de espaços não ocupados, direção de ventos e avaliação dos impactos das inversões térmicas, quando analisadas em conjunto com as barreiras físicas. Assim, os fenômenos externos aos estudos de monitoramento, já realizados para o entendimento da dinâmica da poluição atmosférica na RMRJ, puderam ser vetorizados e analisados espacialmente (MARTINS *et al.,* 2014, p.45).

Como conclusão do referido trabalho de MARTINS *et al.* (2014, p.45 - 46), foi possível observar um aumento de área das Bacias Aéreas I, III e IV em 23, 17 e 66%, respectivamente, e redução da área da Bacia Aérea II em 4%, além do surgimento dos três novos polígonos (três novas sub-regiões de bacias aéreas – Bacias Aéreas da Zona Sul, Niterói e Maricá), conforme Figura 11.

Dentre as sub-regiões citadas, a Bacia Aérea III assume elevada importância quando comparada às demais, tanto antes quanto após novo estudo para a determinação destas sub-regiões, uma vez que “[...] possui um grande potencial de fontes de emissões de poluentes, sendo considerada área prioritária para as ações de controle da gestão da qualidade do ar”, conforme ressalta Pires (2005).

> Nessa bacia aérea estão localizadas as rodovias Washington Luiz e Presidente Dutra, a Linha Vermelha, a Linha Amarela, um trecho da Ponte Rio-Niterói e grande parte da Avenida Brasil, todas importantes vias de trânsito [...] Além da contribuição de significativas fontes móveis, o polo industrial de Campos Elíseos, em Duque de Caxias, que [...] apresenta a maior densidade de indústrias não só da RMRJ como também do Estado do Rio de Janeiro, afetando a qualidade do ar da Bacia Aérea III (MARTINS *et al.,* 2014, p.46).

Figura 11 – Configuração espacial das bacias aéreas novas geradas a partir das curvas de nível de 100 metros com dados digitais e das bacias aéreas antigas geradas a partir de cartas topográficas



Fonte: MARTINS *et al.* (2014, p.46).

1.5.3. O Ozônio Troposférico na RMRJ

A Região Metropolitana do Rio de Janeiro, assim como outros grandes centros urbanos, apresenta problemas com altos índices de ozônio. Segundo o INEA, em seu relatório de qualidade do ar, baseado no ano de 2014, 67% das estações de monitoramento apresentaram elevados valores de concentração e número de ultrapassagens ao padrão horário de qualidade do ar, quanto aos limites estabelecidos para a concentração de ozônio troposférico, não estando assim em conformidade com a legislação, a qual diz que pode haver apenas uma ultrapassagem no ano (INEA, 2015).

O referido estudo demonstrou que as maiores concentrações horárias e maior número de violações ao padrão ocorreram nas estações localizadas no Município de Duque de Caxias, demonstrando a influência das fontes emissoras desta região, especialmente o denso fluxo de veículos nas principais rodovias e as atividades do Polo Petroquímico de Campos Elíseos, refletindo então no comprometimento da qualidade do ar (INEA, 2015).

Ainda segundo o INEA (2015), além do Município de Duque de Caxias, nos

municípios de Itaboraí, Niterói, Nova Iguaçu, São Gonçalo e Rio de Janeiro, também houveram estações que apresentaram violações ao padrão de qualidade do ar referentes a este parâmetro, porém com menor frequência.

Tanto o crescimento industrial quanto o aumento da frota veicular, aliados à alta incidência de radiação solar durante todo o ano, tornam a região propícia à formação de ozônio, por isso, faz-se necessário um diagnóstico e monitoramento do ozônio e de seus precursores, tais como os COVs.

As localidades com os maiores valores de concentração de O_3 registrados tendem a apresentar relação direta com os valores de concentração de COVs, que em função da exposição à radiação solar e da estagnação atmosférica, provocam a geração de elevadas concentrações de ozônio.

Tais resultados são ratificados pela rede de monitoramento da qualidade do ar realizada pela SMAC. Em seu relatório anual (SMAC, 2013), baseado no monitoramento referentes aos anos 2011 e 2012, apontou-se a violação dos parâmetros de qualidade para o ozônio em quase todas as suas estações de monitoramento, sendo que as estações de Irajá e Bangu, juntas, apresentaram os mais altos níveis de ozônio em toda a rede, tal fato pôde ser explicado pela presença de importante vias de circulação próximas a esses dois pontos de amostragem, a Avenida Brasil e a Via Dutra, aliados às direções predominantes de vento nesta região (SMAC, 2013).

A rede de monitoramento da SMAC aponta, para o poluente ozônio, algumas violações do padrão de qualidade do ar na Estação Tijuca, tanto nos anos de 2011 quanto para 2012, sendo o maior número de registros no primeiro trimestre destes anos, ou seja no período do verão, devido ao aumento na incidência de radiação solar, apresentando um máximo de concentração durante o dia, no horário das 14h e 15h (SMAC, 2013).

Estudos, como Correa *et al.*, 2003; Correa e Arbilla, 2005; Martins *et al.*, 2007; Custodio *et al.,* 2010, Guimarães *et al.,* 2010; referentes ao ozônio, alguns de seus precursores e suas respetivas fontes de emissão neste local de coleta se intensificam na medida em que aumenta a importância desta área para a RMRJ, aumentando também o interesse no estudo de suas proximidades.

2 . METODOLOGIA

2.1 Determinação e caracterização dos pontos de amostragem

2.1.1. O Bairro da Tijuca

O local escolhido para monitoramento das concentrações com o objetivo de obter os dados para construção do caso base do presente estudo foi a Praça Saens Peña, localizada no bairro da Tijuca, zona norte da cidade do Rio de Janeiro, RJ.

Este bairro pertence à RA-VIII (Região Administrativa VIII) do Município do Rio de Janeiro. A esta Região Administrativa pertencem integralmente três bairros – Alto da Boa Vista, Praça da Bandeira e Tijuca, sendo este último o maior destes, e abrangendo também parcialmente os bairros do Rio Comprido, São Francisco Xavier, Maracanã, São Cristóvão, Mangueira, Vila Isabel, Andaraí, Alto da Boa Vista e Santa Teresa (SMAC, 2013).

O bairro da Tijuca possui uma área territorial de 1.006,56 km^2, onde residem cerca de 165.000 habitantes (RIO, 2016), sendo este bairro o com maior população da referida RA e ocupando a 5ª posição no município, concentrando importante núcleo populacional de classe média (SMAC, 2013). Também é possível observar, segundo Freitas *et al.* (2015), que esta região possui "[...] 60,2% de áreas urbanizadas; 21,1% com cobertura florestal; 10,8% com área de reflorestamento desenvolvido pela prefeitura da cidade; e 7,9% com outros tipos de usos."

> Do ponto de vista geográfico, a Tijuca é cercada de morros por todos os lados. Essa cadeia de montanhas é conhecida como Maciço da Tijuca [...] Este aglomerado de montanhas transforma a Tijuca, em um vale cercado por montanhas por praticamente todos os lados, causando uma estagnação da massa de ar e dificultando a dispersão dos poluentes (MARTINS, 2005, p.21).

Quanto à divisão de sub-regiões de gestão da qualidade do ar, as bacias aéreas, o bairro da Tijuca está localizado na Bacia Aérea III, região de maior importância dentre as demais, conforme descrito anteriormente.

Um dos pontos mais importantes do bairro é estabelecido pela Praça Saens Peña, área de grande número de estabelecimentos comerciais e intenso fluxo de veículos, principalmente veículos leves. O fluxo de tráfego de ônibus representa de 7 – 20% da frota total circulante na região, o que depende do horário do dia (MARTINS

et al., 2010).

Dentre as principais vias da Tijuca, se encontra a Rua Conde de Bonfim, que cruza o bairro em grande parte de sua extensão e passa pela Praça Saens Peña. Ainda segundo MARTINS (2005) circulam por esta via, um grande número linhas de ônibus (sendo na região da Praça Saens Peña cerca de 25 linhas), além de uma grande quantidade de veículos leves (em elevado número de táxis).

Desta forma, esta localidade possui uma diversidade de fontes móveis de emissão atmosférica de COVs, uma vez que estes são emitidos principalmente pelos veículos automotores.

A Praça Saens Peña também conta com uma estação de metrô (Linha 1), instalada em um dos polos comerciais mais importantes da Tijuca. Tal estação foi inaugurada em 1982, e é a quarta estação mais movimentada do sistema, tendo seis acessos: Rua Conde de Bonfim com General Roca, Praça Saens Peña, Rua Carlos Vasconcelos, Rua Major Ávila, Rua Dr. Pereira dos Santos e Rua Heitor Beltrão. Possui ainda integração com linhas de ônibus com destinos aos bairros Grajaú, Andaraí, Muda e Usina (MetrôRio, 2016)

Nesta região é grande o número de pessoas circulantes, isso devido à facilidade de transporte (metrô, táxis e ônibus para diversos pontos do município e ainda outros, como Duque de Caxias, Niterói e São Gonçalo), associada à intensa atividade de comércio e serviços, já que nesta região além do grande número de lojas, *shopping centers* e restaurantes, também facilmente se encontra escritórios de advocacia, contadores, clínicas e consultórios médicos etc.

Ainda que a atividade econômica desta região seja bem ativa, segundo relatório de monitoramento de qualidade do ar (SMAC, 2013), são observadas somente a presença de 08 unidades com atividades com potencial poluidor licenciadas pela SMAC, e nenhuma pelo INEA, tais como indústrias ou outras fontes fixa de emissão atmosférica. Desta forma, as emissões antropogênicas desta localidade são essencialmente provenientes de fontes veiculares e seus combustíveis.

Esta região se encontra a menos de 1 km do Morro de Sumaré, com 700 m de altitude e vegetação da mata Atlântica. Ainda nas proximidades desta região (a uma distância de cerca de 10 km) está localizada uma das entradas oficiais da Floresta da Tijuca, habitat de centenas de espécies de plantas e animais encontrados somente na Mata Atlântica, muitos deles ameaçados de extinção.

A Floresta da Tijuca compõe o Parque Nacional da Tijuca, instituído desde 1961, através de Decreto Federal Nº 50.923, que passou a unir e restaurar algumas áreas de florestas separadas entre si por vias de circulação e edificações (ICMBIO, 2016), passando a representar a maior floresta urbana replantada do mundo, ocupando uma área de cerca de 40 km^2 (PARNA, 2016).

> O Parque Nacional da Tijuca [...] protege desde fragmentos de Mata Atlântica com alta diversidade biológica e em bom estado de conservação, às áreas naturais de excepcional beleza cênica, a exemplo do mirante da Vista Chinesa [...] e a obra do Monumento do Cristo Redentor [...] uma das sete maravilhas do mundo moderno, em julho de 2007. (ICMBIO, 2016, p.3).

O Parque Nacional da Tijuca é um parque urbano coberto por floresta tropical secundária, onde, no século XIX, ocorreram a pioneira restauração da floresta tropical, e, posteriormente, nos anos 70, um projeto de manejo da fauna, com uma lista de mamíferos constituída de 49 espécies, dentre elas algumas ameaçadas de extinção (FREITAS *et al.*, 2006).

Desta forma, Freitas *et al.* (2006) classificam o Parque Nacional da Tijuca como uma importante área urbana para a manutenção da diversidade da fauna e da flora, propiciando também, a melhoria da qualidade de vida da população da cidade do Rio de Janeiro, fornecendo áreas verdes, recreação, turismo e abastecimento de água, tornando, assim, o Parque Nacional da Tijuca uma área de estudo prioritária para monitoramento, conservação e manejo.

> [...] o valor da natureza dentro ou em torno cidades está em aumentar e tornar-se uma alternativa viável para preservar e promover a biodiversidade em áreas urbanas. Áreas verdes em regiões urbanas também podem promover regulação do clima, balanço hídrico armazenamento de carbono, e mitigação da poluição atmosférica. Além disso, a presença destas áreas nas cidades pode enriquecer as vidas humanas trazendo uma sensação de liberdade, contato com a natureza e felicidade, e também a criação de beleza, o silêncio, tranquilidade, melhor saúde física e interação social e integração (POUGY et al., 2014, p.170).

Alguns poucos estudos realizados no setor da Floresta da Tijuca e seus entornos já indicam esta área como importante fonte natural de emissão de COVs biogênicos (CUSTODIO *et al.,* 2010; GUIMARÃES *et al.,* 2010; OLIVEIRA, 2015).

Entendendo que o bairro da Tijuca possui uma boa representatividade em termos de emissões veiculares na RMRJ (muito comum em diversos outros bairros da região) e sendo esta, um possível cenário de estudos comparativos com outras fontes de emissão (fontes fixas – em zonas industriais, fontes naturais – no próprio Parque Nacional da Tijuca e outros), a escolha desta localidade se dá forma

estratégica.

Alguns outros fatores contribuem para a escolha da Praça Saens Peña como ponto principal de amostragem deste estudo:

- Facilidade de acesso, localizada em área central da cidade do Rio de Janeiro, com vias e transporte abundante para a região;
- Segurança – é possível observar na Praça Saens Peña, a presença constante de uma cabine da PMRJ – Polícia Militar do Rio de Janeiro;
- Aquisição de dados – também na Praça Saens Peña, ao lado do ponto de amostragem deste trabalho, existe uma Estação de Monitoramento Automática da Rede de Monitoramento da Qualidade do Ar da Secretaria Municipal de Meio Ambiente da cidade do Rio de Janeiro (Latitude 22°55'30.07"S Longitude 43°13'57.33"O) e a obtenção de tais dados além de facilitados pela colaboração desta, são de extrema importância para um melhor estudos dos compostos determinados, bem como possibilidade de simulações e modelagens.

2.1.2. Demais pontos de amostragem

A amostragem durante a etapa de validação e controle de qualidade dos dados analíticos foi realizada na Praça Afonso Viseu, no Alto da Boa Vista, Rio de Janeiro. A localização de tal ponto de amostragem se dá na entrada do setor Floresta da Tijuca do Parque Nacional da Tijuca, sendo bem arborizado, com fluxo moderado de pessoas e veículos. A escolha do local foi devida a susceptibilidade de emissões tanto naturais quanto antropogênicas, apresentando ainda condições ambientais típicas da área urbana cercada pela Mata Atlântica (sendo este o bioma predominante da RMRJ).

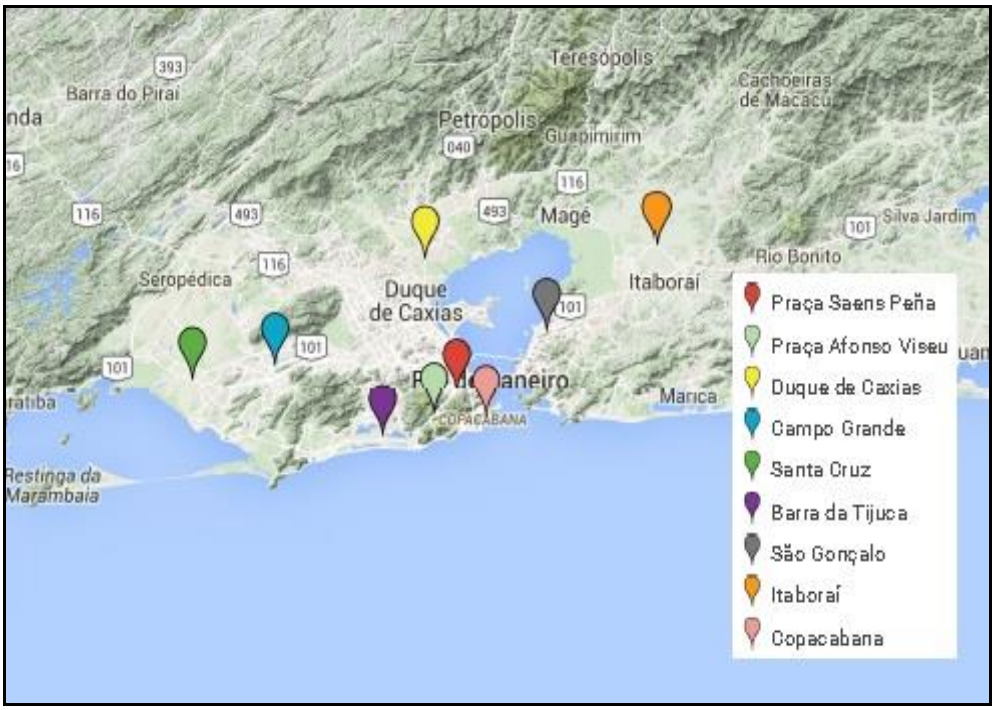
Como já citado, o local escolhido para monitoramento como caso base do presente estudo foi a Praça Saens Peña, no bairro da Tijuca, zona norte da cidade do Rio de Janeiro, RJ, pertencente à Bacia Aérea III da RMRJ. Contudo para avaliação dos COVs em diferentes bacias aéreas, e posterior análise comparativa entre os resultados foram escolhidos alguns outros pontos de coleta.

Em bacias aéreas de maior extensão territorial (Bacias Aéreas I, III e IV) foram escolhidos 02 pontos de amostragem, já nas demais bacias, 01 ponto foi selecionado. Quando possível, os pontos selecionados foram preferencialmente localizados próximos às estações de monitoramento pertencentes à rede de

monitoramento de qualidade do ar, ora da SMAC, ora do INEA.

A localização dos pontos de coleta estão representados através da Figura 12.

Figura 12 – Localização dos pontos de coletas realizadas no presente estudo



Fonte: O autor (adaptado do Google Maps), 2016.

2.1.2.1 Bacia Aérea I

A Bacia Aérea I compreende bairros dos municípios de Itaguaí, Japeri, Queimados, Rio de Janeiro e Seropédica (LOUREIRO, 2005).

A área compreendida por esta Bacia Aérea possui importantes fontes de emissão que podem comprometer a qualidade do ar da região.

Nesta bacia estão localizadas trechos das rodovias Presidente Dutra e Rio-Santos, grande parte da Avenida Brasil (MARTINS *et al*., 2014), além de expressivos empreendimentos industriais, tais como a *ThyssenKrupp CSA* (Companhia Siderúrgica do Atlântico), Casa da Moeda do Brasil, *Quaker Chemical Corporation*, Cimenteira Mizu S.A., entre outros, concentrados em sua maioria nos distritos industriais de Campo Grande e Santa Cruz, localizados no Município do Rio de Janeiro.

Entendendo a extensão desta Bacia Aérea, bem como a quantidade de fontes fixas e grande tráfego veicular (caracterizando a importância das fontes móveis para

a região) foram escolhidos dois pontos de amostragem, um localizado no bairro de Campo Grande e outro no bairro de Santa Cruz.

Campo Grande:

Um dos locais escolhidos para a amostragem na Bacia Aérea I está localizado no bairro de Campo Grande, zona oeste da cidade do Rio de Janeiro.

O bairro de Campo Grande situa-se entre as serras de Paciência e Inhoaíba, sendo também constituído por terrenos de pequenas elevações em toda a sua extensão, que variam de altitudes entre 15 e 200 m. Neste bairro observa-se que grande parte de seu território é ocupado por áreas antrópicas, com a predominância da categoria de área urbana e porções menores de vegetação arbóreo-arbustiva e vegetação gramíneo-lenhosa. Contudo, apesar da predominância de área urbana, observa-se significativa área de reflorestamento na Serra da Paciência e a presença de fragmentos de vegetação secundária como a única porção de área natural.

Pode ser considerado um bairro de expansão urbana, concentrando núcleos habitacionais de média e baixa renda, atividade rural e ainda um importante pólo industrial (distante do ponto de amostragem).

Próximo ao local de amostragem encontra-se uma Estação Automática pertencente à rede de monitoramento de qualidade do ar da SMAC, localizada na Praça Maina, n° 1 (Escola Municipal Che Guevara).

O ponto de monitoramento é caracterizado pela proximidade de uma via de tráfego considerada arterial principal do bairro, a Estrada do Mendanha, que liga o bairro à Avenida Brasil, e início de outra importante via, a Estrada da Posse, que liga a bairros adjacentes. Outras vias de importância para emissões veiculares que cruzam o bairro podem ser citadas: Estrada Rio-São Paulo, Estrada do Rio do A, Estrada das Capoeiras, Estrada da Caroba, Avenida Cesário de Melo, Rua Artur Rios.

Ainda na proximidade do local de amostragem, é possível observar a existência do principal *shopping* do bairro, o *West Shopping*, um ponto final de ônibus e uma estação de tratamento de esgoto.

Santa Cruz:

Santa Cruz é um distrito da cidade do Rio de Janeiro, localizado na zona oeste deste mesmo município, e também na Bacia Aérea I da RMRJ, sendo o bairro mais distante da região central da cidade, onde se encontram grandes empreendimentos, que constituem o Distrito Industrial de Santa Cruz.

Neste Distrito Industrial encontram-se importantes indústrias, tais quais a Casa da Moeda do Brasil, Cosigua (Grupo Gerdau), Valesul, *White Martins*, Glasurit, a Usina de Santa Cruz, Linde S/A, Ecolab Química Ltda, Latas de Alumínio S/A – LATASA, Fábrica Carioca de Catalisadores – FCC , Pan-Americana S/A Indústrias Químicas entre outras.

Tal Distrito Industrial está localizado nos limites entre o Município do Rio de Janeiro e o de Itaguaí, tendo como ponto logístico o Porto de Itaguaí. Já no Município de Itaguaí, ainda neste mesmo Distrito Industrial, encontra-se o complexo siderúrgico da *ThyssenKrupp CSA* (Companhia Siderúrgica do Atlântico), sendo a maior usina siderúrgica da América do Sul.

Esta região apresenta uma das maiores densidades industriais do município, juntamente com as regiões de Realengo, Bangu e Campo Grande, sendo responsáveis por cerca de um quarto do valor adicionado fiscal da cidade do Rio de Janeiro.

Tais empreendimentos associados a outros, como a base aérea de Santa Cruz e a Termoelétrica de Santa Cruz, proporcionam à região grande parte dos empregos oferecidos e aumento da urbanização local, e levam ainda ao comprometimento da qualidade do ar daquela região.

No bairro de Santa Cruz residem cerca de 218.000 habitantes (RIO, 2016), possuindo em seu território 114 loteamentos em situação ilegal, destes 46 irregulares e 68 clandestinos. Além disso, encontram-se no bairro 33 favelas.

Não obstante à concentração de indústrias na região, o bairro de Santa Cruz apresenta uma significativa ocupação rural com uma taxa de cerca de 25% no uso do solo para agricultura (RIO, 2016).

As principais vias de acesso para este bairro são a Avenida Brasil e a ferrovia que liga a Estação Dom Pedro II (Central do Brasil) à Estação de Santa Cruz.

A Avenida Brasil apresenta permanentes problemas de engarrafamentos, excesso de tráfico, também neste bairro foi construída recentemente um corredor expresso do tipo BRT (*Bus Rapid Transit*) (um ônibus articulado com via exclusiva e interligado ao sistema ferroviário) que faz a ligação deste mesmo bairro com o bairro da Barra da Tijuca.

A região em torno de Santa Cruz apresenta um padrão de vento marcantemente influenciado pelas brisas de mar e de terra, determinado pela Baía de Sepetiba (WALDHEIM e SANTOS, 2003).

A qualidade do ar da região é monitorada através de 6 estações que contribuem para a obtenção de dados da rede de monitoramento da qualidade do ar do INEA.

Em consonância com os critérios estabelecidos na escolha dos pontos de amostragem, o ponto neste bairro está localizado ao lado do CIEP João XXIII, no conjunto habitacional de mesmo nome, onde está instalada uma Estação Automática do INEA.

O ponto escolhido se encontra a cerca de 5 km do ponto central do Distrito de Santa Cruz e importantes vias de acesso encontram-se em sua proximidade: Avenida Brasil, Rodovia Governador Mario Covas, Estrada do Guandu e Avenida João XXIII.

2.1.2.2 Bacia Aérea II

A Bacia Aérea II encontra-se integralmente no Município do Rio de Janeiro, compreendendo as regiões administrativas da Barra da Tijuca e de Jacarepaguá (LOUREIRO, 2005; MARTINS *et al.*, 2014), ambas regiões com aumento expressivo de crescimento e desenvolvimento urbano.

Nesta bacia encontram-se importantes unidades de atividades industriais, sendo de grande expressão as da área farmacêutica, tais como a GlaxoSmithKline Brasil, a Roche Brasil, a Merck Brasil entre outras.

Ainda nesta bacia aérea estão localizadas a Estrada dos Bandeirantes, as avenidas Ayrton Sena e das Américas, e a Linha Amarela, sendo consideradas vias de grande contribuição na emissão de poluentes (MARTINS *et al*., 2014).

Apesar de expressiva importância para a RMRJ, esta bacia aérea possui pequena área de abrangência (182,54 km^2, para altitude de 100 m, segundo MARTINS *et al*., 2015). Desta forma, um único ponto de amostragem, localizado no bairro da Barra da Tijuca, foi escolhido para obtenção de dados para a região.

Barra da Tijuca:

O bairro da Barra da Tijuca está localizado na zona oeste do Município do Rio de Janeiro, situado entre o Oceano Atlântico e os maciços da Pedra Branca e Tijuca, ainda em sua topografia encontram-se diversas ilhas arenosas paralelas à costa do atlântico e separadas do continente por um complexo lagunar.

A Região da Barra da Tijuca teve crescimento urbano recente. Desde a década de 1970, a região que era habitacional rural vem sofrendo constante

desenvolvimento urbano, em razão tanto da expansão imobiliária destinada às classes de média e alta renda quanto do crescimento das favelas, onde reside a população de baixa renda (SILVA, 2005).

A expansão urbana na região, observada nos últimos anos, permitiu um aumento na densidade demográfica do bairro (SILVA, 2005). Segundo dados do IBGE (IBGE, 2015), o bairro apresenta uma população de aproximadamente 136.000 habitantes.

Este distrito é pertencente à Bacia Aérea II, na região administrativa de mesmo nome, e que em conjunto com a Região Administrativa de Jacarepaguá compõem esta bacia. Nessa Bacia Aérea estão localizadas a Avenida Ayrton Sena, a Avenida das Américas, Avenida Lúcio Costa a Linha Amarela, sendo estas as principais vias de acesso à região, constituindo ainda vias de grande contribuição na emissão de poluentes veiculares (MARTINS *et al.,* 2014).Tais vias citadas possuem parte de sua extensão localizadas no bairro da Barra da Tijuca, distrito escolhido para o monitoramento desta bacia aérea.

O ponto de amostragem determinado está localizado adjacente à Avenida Ayrton Sena, ao lado do Hospital Municipal Lourenço Jorge, ponto este que possui uma estação de monitoramento da qualidade do ar da rede do INEA.

2.1.2.3 Bacia Aérea III

A Bacia Aérea III abrange bairros dos municípios de Belford Roxo, Duque de Caxias, Magé, Mesquita, Nilópolis, Nova Iguaçu, Rio de Janeiro e São João de Meriti (LOUREIRO, 2005).

Nesta bacia aérea estão localizadas trechos das rodovias Washington Luiz e Presidente Dutra, das Linha Amarela e Vermelha, da Ponte Rio-Niterói e grande parte da Avenida Brasil, todas importantes vias com alto tráfego veicular, tanto de veículos leves quanto de veículos pesados, caracterizando a região como considerável fonte de emissão veicular (MARTINS *et al.,* 2014).

Encontra-se também localizada nesta bacia aérea, o polo industrial de Campos Elíseos, no Município de Duque de Caxias, concentrando grandes indústrias da área de refino de petróleo, estocagem de combustíveis e geração de energia, além de outros tipos de atividade industriais, sendo esta região a de maior densidade de indústrias não só da RMRJ como também do Estado do Rio de Janeiro, contribuindo fortemente para a degradação da qualidade do ar nessa região

(LOUREIRO, 2005; MARTINS *et al.*, 2014).

Ainda segundo Martins *et al.* (2014), por ser a bacia mais degradada em termos de qualidade do ar da RMRJ dentre as bacias estudadas, observa-se nesta o maior número de estações de monitoramento, justamente nas áreas com os maiores problemas de qualidade do ar.

Reconhecendo a relevância desta Bacia Aérea quanto à complexidade de quantidade e tipos de fontes emissoras, bem como o impacto na qualidade do ar na RMRJ e ainda a sua extensão, foram escolhidos dois pontos de amostragem nesta região: a Praça Saens Peña, no bairro da Tijuca (Município do Rio de Janeiro), e o bairro de Campos Elíseos, localizado no Município de Duque de Caxias.

Praça Saens Peña:

A caracterização deste ponto de amostragem é a mesma descrita anteriormente, bairro da Tijuca, local escolhido para aquisição de dados do caso base.

Duque de Caxias:

O Município de Duque de Caxias está localizado em uma região denominada Baixada Fluminense, no Estado do Rio de Janeiro e possui limites com os municípios de Belford Roxo, Magé, Miguel Pereira, Nova Iguaçu, Petrópolis, Rio de Janeiro e São João de Meriti. Tal município ainda possui limites com a Baía de Guanabara e proximidade com a Serra dos Órgãos.

Com uma população estimada de 883.000 habitantes em 2015 (IBGE, 2015), o Município de Duque de Caxias apresentou expressivo crescimento econômico nos últimos anos, e segundo dados do IBGE (2015), o PIB deste município foi o 2º maior do Estado do Rio de Janeiro, em 2013, apresentando-se como uma das dez maiores economias municipais do país.

Após a instalação da Refinaria Duque de Caxias (Reduc), pertencente a PETROBRAS S.A., em 1961, o município se tornou um dos mais importantes polos petroquímicos do país. Atualmente, além da Reduc, outras empresas compõem o complexo gás, químico e petroquímico da Região (MILANI e LOUREIRO, 2013), tais como ALESAT, Braskem, Ipiranga, Nitriflex, Ultragas, White Martins, entre outras (ASSECAMPE, 2016). Outras empresas de grande relevância para a região encontram-se instaladas em Duque de Caxias, com proximidade ao seu polo petroquímico – Ciferal, Jornal O Globo, Sadia, Turbomeca, entre outras, constituindo um total de 1.984 indústrias e 19.562 estabelecimentos comerciais (MILANI e

LOUREIRO, 2013).

Ainda segundo Milani e Loureiro (2013), o município de Duque de Caxias desempenhou uma função importante na política do lixo no Estado do Rio de Janeiro, já que neste município está localizado em uma de suas áreas menos desenvolvidas o Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho.

Tendo iniciado suas atividades em 1978, o Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho recebia, até junho de 2012 (apesar de seu fechamento ter sido sentenciado desde 2005, por já ter atingido nesta época sua capacidade máxima), cerca de sete mil toneladas diárias de resíduos de quatro municípios da Baixada Fluminense – Duque de Caxias, Nilópolis, São João de Meriti e Queimados – além de 85% do lixo produzido no Município do Rio de Janeiro.

Além das potenciais fontes fixas de poluição atmosférica citadas, o município conta com importantes vias de acesso (Avenidas Governador Leonel de Moura Brizola e Washington Luiz, proximidade com trechos da Avenida Brasil e Linha Vermelha, grande parte da Rodovia Rio – Magé), todas com intenso fluxo veicular, tanto de transportes leves (entendendo a alta densidade demográfica da região) como de veículos pesados (necessários para o escoamento de expressiva produção das indústrias instaladas, bem como transporte público coletivo), o que caracterizam relevante concentração de fontes móveis de emissões atmosféricas.

O ponto escolhido para aquisição de dados para este trabalho foi dado no distrito de Campos Elíseos, onde está instalada a ASSECAMPE (Associação de Empresas de Campos Elíseos), próximo ao pólo petroquímico citado, que conta com uma estação da rede de monitoramento da qualidade do ar do INEA.

2.1.2.4 Bacia Aérea IV

A Bacia Aérea IV abrange, segundo Martins *et al.* (2014), os municípios de Itaboraí, São Gonçalo, Magé e Guapimirim. Nesta bacia está em fase de construção um complexo petroquímico, o COMPERJ, localizado no Município de Itaboraí e com previsão para início de operação em agosto de 2016, tendo como objetivo a expansão de capacidade de refino da PETROBRAS S.A. (PETROBRAS, 2016).

A operação de tal empreendimento possivelmente modificará as condições atuais da composição e dinâmica da região – não somente pelo lançamento dos poluentes atmosféricos do COMPERJ, mas também pelo aumento do tráfego de veículos pesados na região. Desta forma, se faz necessário o início do

monitoramento da qualidade do ar desta área, de modo a realizar um estudo de *background* da região para o entendimento e mitigação dos possíveis impactos ambientais.

Nesta Bacia Aérea, devido ao seu tamanho, foram escolhidos dois pontos de amostragem, um localizado no distrito de Porto das Caixas, Município de Itaboraí e o outro no bairro de nome Patronato, Município de São Gonçalo.

Itaboraí:

O Município de Itaboraí encontra-se localizado a 45 km de distância da capital e faz divisa com os município de Cachoeiras de Macacu, Guapimirim, Maricá, São Gonçalo e Tanguá, se encontrando ainda às margens da Baía de Guanabara.

Apesar de apresentar relevo variado, no Município de Itaboraí predominam as planícies, onde se concentram os rios que convergem para a Baía de Guanabara, com morros que geralmente não ultrapassam 50 m de altitude, sendo as serras do Barbosão, do Lagarto e de Cassoratiba do Sul, suas maiores altitudes. A vegetação do município é composta basicamente por pastagens, mata de encosta, mangues e brejos (PEFEITURA DE ITABORAÍ, 2016).

Segundo dados do IBGE (2015), o Município de Itaboraí possui uma população de aproximadamente 230.000 habitantes, e de acordo com informações da Prefeitura de Itaboraí (2016), o mesmo é considerado uma região de baixo IDH – Índice de Desenvolvimento Humano, caracterizando-o como um dos municípios mais pobres do Estado do Rio de Janeiro.

Quanto à economia do município, esta possui atividades variadas – manufatura de cerâmica, agricultura, apicultura, pecuária extensiva, comércio e serviços. Devido à importância da manufatura cerâmica para o município, esta se torna a atividade econômica mais importante da região, sendo também responsável por passivos ambientais ligados à degradação dos solos onde existem jazidas de argila, ao assoreamento dos rios e à poluição atmosférica provocada pelo lançamento e poluentes das chaminés (PEFEITURA DE ITABORAÍ, 2016). Ainda, como já citado, encontra-se em fase de conclusão de construção o COMPERJ, que possivelmente proporcionará mudanças tanto na economia local quanto nas condições de qualidade do ar da região.

O ponto escolhido para aquisição de dados foi o distrito de Porto das Caixas, bairro de histórica importância para região e pela localização estratégica próximo ao Rio Aldeia, com acesso pluvial à Baía de Guanabara (PREFEITURA DE ITABORAÍ,

2016). Devido à sua proximidade ao COMPERJ, neste bairro encontra-se uma das estações de monitoramento da qualidade do ar do INEA.

São Gonçalo:

O Município de São Gonçalo, no Estado do Rio de Janeiro, possui uma área total de 248,4 km² (correspondentes a 5% da área da Região Metropolitana do Rio de Janeiro), e uma população de aproximadamente 1.000.000 de habitantes. Está localizado à cerca de 20 km da cidade do Rio de Janeiro, fazendo ligação deste com importantes áreas turísticas do Estado, tais como a Região dos Lagos (PREFEITURA DE SÃO GONÇALO, 2016).

O Município de São Gonçalo possui como limites os municípios de Itaboraí, Maricá e Niterói, além de ser banhado pela Baía de Guanabara (em seu lado oriental). É atravessado por três grandes vias de acesso: RJ-106 (estrada litorânea – direção Região dos Lagos Fluminenses), RJ-104 (indo até Magé em direção às cidades serranas) e BR-101.

Foi escolhido para amostragem o *campus* da UERJ – São Gonçalo, localizado no distrito Patronato, região central do município, o local de amostragem fica às margens da Rua Francisco Portela, importante via para a região, onde há tráfego intenso de automóveis e ônibus. Também neste ponto encontra-se uma estação da rede de monitoramento da qualidade do ar do INEA.

2.1.2.5 Microbacia Aérea da Zona Sul

A Microbacia Aérea da Zona Sul, também conhecida como Microbacia de Copacabana, compreende os bairros do Leblon, Ipanema, Lagoa, Copacabana, Leme e parte dos bairros da Gávea, Humaitá, Botafogo e Urca, todos localizados no Município do Rio de Janeiro (MARTINS *et al.*, 2014). Os bairros constituintes desta Bacia Aérea possuem alta densidade demográfica e são de extrema importância turística para a região.

Assim sendo, as vias de trânsito destes bairros possuem alto tráfego veicular (principalmente veículos leves e ônibus), constituindo importantes fontes de emissões atmosféricas para a região. Ainda conta com ventos predominantemente vindos do mar e possui ainda pequena área de abrangência, cerca de 24 km^2 (MARTINS *et al.,* 2014).

Uma vez que a referida Microbacia Aérea possui pequena área de abrangência, um único ponto foi escolhido para amostragem: o Bairro de

Copacabana, tradicional bairro da região.

Copacabana:

Localizado na cidade do Rio de Janeiro, o bairro de Copacabana é um importante bairro da zona sul do município. É constituído em grande parte pela faixa litorânea da Praia de Copacabana e pelo mar, e em outros quadrantes (noroeste, nordeste e sudoeste) encontram-se áreas de encosta de altas declividades, que definem uma microbacia conforme já citado e que ultrapassam a cota 100 m. No quadrante sudoeste, pode-se encontrar o Morro dos Cabritos que atinge 375 m (SMAC, 2013).

Embora existam algumas áreas de vegetação natural (principalmente nas encostas citadas), o uso do solo é predominantemente urbano. O distrito de Copacabana possui alta densidade populacional, com grandes núcleos de classe alta e média, e reúne parcela significativa em importância de áreas turísticas e de lazer do município.

A alta densidade populacional associada a verticalização dos núcleos habitacionais, constituídos por edifícios de oito pavimentos em média e sem afastamento lateral, classificando a região como um "*canyon* urbano", dificulta a dispersão de poluentes atmosféricos, propiciando o acumulo dos mesmos.

O ponto de amostragem foi localizado na Praça Cardeal Arcoverde, que constitui um dos principais pontos de movimentação do bairro, possuindo uma estação de metrô (linha 1) e grande tráfego de veículos leves e ônibus (com pontos de passageiros nas proximidades), já que adjacente à praça encontra-se vias de grande importância para a região– Rua Barata Ribeiro e Rua Tonelero.

Também ao redor do ponto de amostragem está localizada uma estação automática da rede de monitoramento da SMAC.

2.2 Método U.S.EPA TO-15

O método TO-15 (U.S.EPA, 1999b), que fora desenvolvido para a determinação de 97 COVs, estabelece os procedimentos gerais para a amostragem de COVs usando *canisters* (botijões de aço inoxidável eletropolidos) com a determinação destes por cromatografia gasosa/espectrometria de massas, utilizando a técnica de injeção das amostras por termodessorção (CG-EM-DT). Tal método estabelece também critérios de qualidade que devem ser atingidos na

implementação do método e que serão discutidos mais adiante.

2.2.1. Metodologia de Amostragem

Um *canister* é um recipiente de aço inox com uma válvula projetada para conservar amostras no intervalo de pressões 10 mm Hg a 40 psig. Existem *canisters* de diversos tamanhos, geralmente entre 400 mL e 6 L dependendo da utilização que será dada. Em geral *canisters* menores são usados para amostras mais concentradas. O material aço inox garante que a amostra não seja fotolizada. Em seu interior, um *canister* deve ser inerte para evitar a degradação das amostras.

Desta forma, existem dois tipos de tratamento / revestimento disponíveis no mercado para tal inertização, tais tipos de tratamento e revestimento recebem nomes registrados de acordo com os seus respectivos fabricantes, tais como o SUMMA®, o TO-Can® o Silonite®, o SilcoCan®, entre outros.

Os *canisters* SUMMA® e TO-Can® são eletropolidos num procedimento no qual a parede interna é enriquecida em óxido de cromo-níquel ($NiCrO_x$), protegendo a amostra do contato direto com o material do *canister*, que contem 70% de ferro (metal reativo e catalítico). O revestimento de $NiCrO_x$ (500-1000 angstroms) evita a exposição da amostra ao ferro e evita o processo de corrosão do *canister* devido a ozônio, oxigênio, água, NO_x e outros compostos oxidantes.

Já os *canisters* SilcoCan® e Silonite® possuem os mesmos tratamentos de passivação do tratamento SUMMA® porém com um tratamento adicional, um revestimento cerâmico de aproximadamente 500 angstroms que os torna inertes não apenas para os compostos orgânicos menos reativos mas também para os compostos com enxofre.

Os *canisters* apresentam vantagens em sua utilização como a robustez, a possibilidade de reutilização e durabilidade por vários anos. Na Figura 13 pode ser observado o conjunto *canister* – restritor. O valor aproximado de um *canister* de 6 L situa-se na faixa de US$ 1500.

Figura 13 – Conjunto *canister* – restritor

Fonte: O autor, 2014.

2.2.1.1 Limpeza dos canisters

O Método TO-15 prevê um procedimento de limpeza e controle de qualidade dos *canisters* a serem utilizados, que consiste na realização de ciclo de introdução de gás umidificado inerte (N_2 ou He, por exemplo), ou ainda ar comprimido ultrapuro sob pressão positiva, tendo-se uma recomendação de no mínimo 3 ciclos (U.S.EPA , 1999b).

A função da umidificação do gás é hidrolisar as impurezas polares no *canister*, além de ocupar sítios ativos em sua superfície interior, deslocando as impurezas e permitindo que estas sejam eliminadas ao submeter o *canister* ao vácuo. Durante cada ciclo, os *canisters* são despressurizados e, no último ciclo, é realizado vácuo (< 0,05 mm Hg), com o uso de sistema de duplo estágio de vácuo, com bomba mecânica e turbomolecular. Durante todo o processo de limpeza, a temperatura do sistema deve ser mantida a 120 ^{o}C, devendo esta ser maior quando a amostra consistir em uma mistura complexa de COVs, permitindo uma maior volatilização de compostos menos voláteis e consequentemente a facilitação da eliminação destes.

O controle do procedimento de limpeza deve ser realizado inicialmente em todos os *canisters*. Após a limpeza, os *canisters* devem ser pressurizados com gás inerte ou ar ultrapuro e analisados por CG/EM.

O processo de limpeza é considerado eficiente se a concentração dos compostos de interesse é menor que 0,2 ppbv. Neste caso os *canisters* são evacuados novamente (< 0,05 mm Hg) e guardados até sua utilização. Caso contrário, deverão ser submetidos a um novo procedimento de limpeza.

Após certificada a eficiência do processo de limpeza do sistema, o procedimento de controle pode ser reduzido para um número menor de *canisters* controle (brancos). Para *canisters* novos, que não foram utilizados previamente, geralmente é necessário fazer um número maior de ciclos de limpeza até atingir os critérios de qualidade estabelecidos, eliminando compostos adsorvidos nas paredes e que possivelmente tenham sido utilizados no processo de fabricação e/ou passivação do *canister*.

Com a finalidade de evitar a adsorção de amostra residual ou a entrada de ar ambiente através da válvula, é recomendável que os *canisters* que serão guardados durante algum tempo, sem a utilização imediata, sejam previamente submetidos a dois ciclos de limpeza com gás inerte ou ar ultrapuro + vapor de água e guardados com gás inerte ou ar ultrapuro em seu interior até serem utilizados. A limpeza completa, tal como descrita, é realizada, preferencialmente, no dia anterior à coleta de amostra.

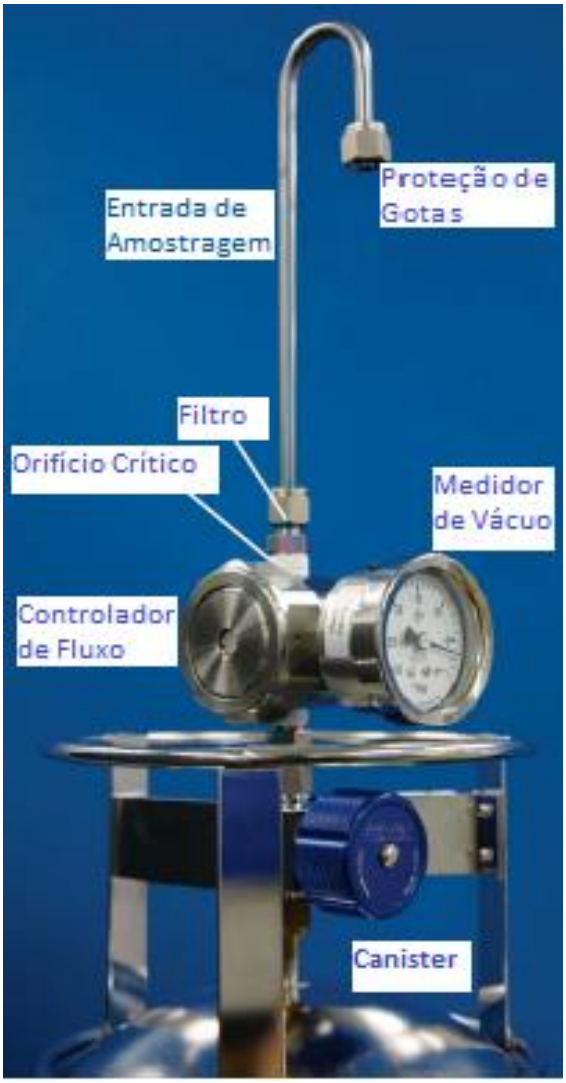
2.2.1.2 Tipo de Amostras

A aplicação do Método TO-15 contempla uma classificação das amostras quanto ao método de introdução do ar atmosférico no *canister* previamente evacuado: amostra instantânea, na qual a válvula é aberta até igualar a pressão interna com a pressão externa, e amostra integrada (TWA - *Time-Weighted Average*) com utilização de um restritor de fluxo calibrado para a restrição da vazão do ar durante um período determinado de tempo em condições controladas.

Amostras instantâneas podem ser obtidas durante um pequeno intervalo tempo, geralmente de 10 a 30 s, dependendo do volume amostrado, e é indicada para uma avaliação qualitativa do local de amostragem ou para aplicações específicas (antes e depois de odores, ou episódios pontuais de poluição). Já as amostras integradas podem ser obtidas em um intervalo de tempo de 1 a 24 h,

requerendo o uso de um restritor de fluxo em conjunto com outros dispositivos (Figura 14), e permitem a demonstração média de um cenário, sendo preferida para amostras ambientais ou para questões mandatórias de saúde (RESTEK, 2010).

Figura 14 – Dispositivo de Restritor e válvula controladora de fluxo.



Fonte: Figura Adaptada de RESTEK, 2010, p.2.

2.2.1.3 Coleta das Amostras

Após a determinação do local de amostragem, dispositivos a serem utilizados, bem como o condicionamento destes, pode-se realizar a amostragem.

Após o tempo total de amostragem, que está condicionado ao uso ou não do restritor, a pressão interna é igualada ou maior que a pressão atmosférica e a válvula pode ser fechada e todo o sistema de amostragem (restritores e acessórios podem ser guardados). O *canister* é então identificado e transportado ao laboratório.

2.2.2. Metodologia de Análise Química

A análise das amostras é realizada utilizando técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com injeção com pré-concentração e por dessorção térmica (CG-EM-DT).

A transferência das amostras para o cromatógrafo é realizada através de uma unidade amostradora, onde uma quantidade em volume pré-determinada de amostra gasosa é transferida do *canister*. A eliminação da água da amostra é realizada durante a concentração da amostra usando concentradores multisorventes a temperaturas próximas a ambiente que permite a purga seletiva da água e a posterior análise de compostos polares como álcoois, cetonas e ésteres.

Eventualmente, dependendo da configuração do aparelho, o leito adsorvedor pode ser resfriado com dióxido de carbono, desde que a água seja retida previamente. Em alguns casos, nos quais não serão analisados compostos polares, a membrana permeável Nafion® pode ser utilizada para eliminar a água, desta forma os compostos podem ser concentrados a temperaturas entre -25 a 25 ºC. As condições específicas usadas neste trabalho serão relatadas mais adiante.

Após a concentração da amostra e a eliminação da água, a amostra é dessorvida termicamente, focalizada na entrada da coluna e introduzida no cromatógrafo.

Uma vez separados, os diferentes compostos são enviados para o detector seletivo de massas para a identificação e quantificação. Após a separação e análise da amostra, um cromatograma é obtido para posterior tratamento dos dados obtidos.

O Método TO-15 contempla apenas o uso de espectrometria de massas como sistema de detecção.

2.3 Validação e Aplicação do Método U.S.EPA TO-15

Como já citado, o Método TO-15 estabelece critérios de qualidade a serem atingidos em sua implementação: limite de detecção ≤ 0,5 ppbv, precisão das replicatas dentro de 25% e exatidão dentro de 30% para as concentrações esperadas em amostras ambientais (0,5 a 25 ppbv).

Contudo, os resultados dependem de diversos fatores, tais como a limpeza dos *canisters*, a umidade do ar coletado, o método de coleta, a estabilidade das amostras, as condições utilizadas na transferência das amostras e as condições

cromatográficas, entre outras.

A estabilidade das amostras é um fator crítico. Sob as condições controladas, com baixo teor de umidade, é geralmente aceito que as amostras possam ser guardadas em *canisters* por trinta dias (U.S.EPA, 1999b). Entretanto, a estabilidade não é conhecida sob condições variadas. Existe a possibilidade de perdas devidas à adsorção física dos compostos nas paredes do *canister* e dissolução dos compostos na água condensada nas paredes, já que amostras ambientais podem apresentar alta umidade. Estes processos geralmente acontecem numa escala de tempo de minutos a horas e depende da temperatura, do material do *canister*, da pressão e da umidade. Geralmente num prazo maior (dias ou semanas) podem ocorrer reações químicas, descaracterizando a composição inicial da amostra.

2.3.1. Metodologia de amostragem aplicada

A metodologia de amostragem aplicada foi a descontínua sem pré-concentração, baseada no Método TO-15. Neste trabalho foram utilizados *canisters* de 6 L, marca *Restek* com tratamento Silonite®. Como já mencionado, é possível a coleta das amostras de duas formas: coleta passiva a pressão atmosférica ou menor, e coleta a pressão maior que a atmosférica usando uma bomba. E a coleta se deu na forma passiva à pressão atmosférica.

As amostras foram introduzidas em *canisters* previamente submetidos a procedimento de limpeza e vácuo, permitindo a coleta passiva, sem o uso de uma bomba auxiliar, e pressões maiores que a atmosférica não foram alcançadas uma vez que para tal seria necessário um sistema auxiliar para pressurização.

Para a limpeza e evacuação dos *canisters* foi utilizado um equipamento da empresa *RM Environmental Systems Inc.*, modelo 960 (Figura 15) e gás Hélio 5.0 (He). O procedimento básico baseado nas recomendações do Método TO-15 consiste na realização de seis ciclos de limpeza, onde nos três primeiros é introduzida, com pressão positiva, uma mistura de gás hélio 5.0 (He) + vapor de água e, nos três seguintes, é introduzido somente He 5.0, e durante todo o procedimento de limpeza a temperatura é mantida a 120 ºC.

Figura 15– Equipamento utilizado para limpeza e limpeza dos *canisters*

Fonte: O autor, 2014.

Quanto ao tipo de amostras, se instantânea ou integrada, neste trabalho, durante a fase de implementação e validação do Método TO-15 foram utilizados ambos os procedimentos para comparação e tomada de decisão de escolha para a amostragem e estudo do caso base, Tijuca – Praça Saens Peña, bem como nos demais locais de amostragem para estudo das diferentes bacias aéreas da RMRJ.

Quando obtidas as amostras integradas, o fluxo de ar dentro do *canister* foi controlado com uma válvula *Restek* com um fluxo de 67-83 mL min^{-1} (*Passive Canister Sampler* CS1200E com um filtro de Silonite®).

Neste trabalho, determinou-se que não seriam coletadas amostras em dias em que se pudessem prever chuva ou ainda condições atípicas de meteorologia (tais como momentos de ventania), bem como outras condições anormais de emissões antrópicas.

Os *canisters* e aparatos de amostragem foram dispostos em uma altura de cerca de 1 m do nível da rua, onde permaneceram intactos durante todo o período de amostragem.

No momento inicial da coleta e durante a amostragem foram monitorados parâmetros meteorológicos, como Umidade Relativa, Luminosidade, Velocidade do Vento e Temperatura, para tal foi utilizado um dispositivo portátil da empresa

Instrutherm, modelo THAL300 – Figura 16, bem como tomadas anotações relevantes para análise dos futuros dados.

Figura 16 – Equipamento portátil para monitoramento das condições meteorológicas

Fonte: O autor, 2014.

2.3.2. Metodologia de análise aplicada

A análise das amostras foi realizada de acordo com o Método TO-15 utilizando o equipamento CG/EM modelo Agilent 7890A e a unidade de dessorção térmica Modelo Markes CIA *Advanced UNITY Air Server*.

Para a análise das amostras foi utilizada uma coluna cromatográfica DB-624, com 60 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno e 1,8 µm de espessura de filme e He como gás de arrastre. A DB-624 é composta de 6% de cianopropil-fenil e

94% de dimetilsiloxano, possui polaridade média, podendo ser utilizada no intervalo de temperatura de 40 °C a 260 °C. O equipamento é mostrado na Figura 17.

Figura 17 – Equipamento CG/EM (modelo Agilent 7890A) acoplado a unidade para dessorção térmica (modelo Markes CIA Advanced UNITY Air Server)

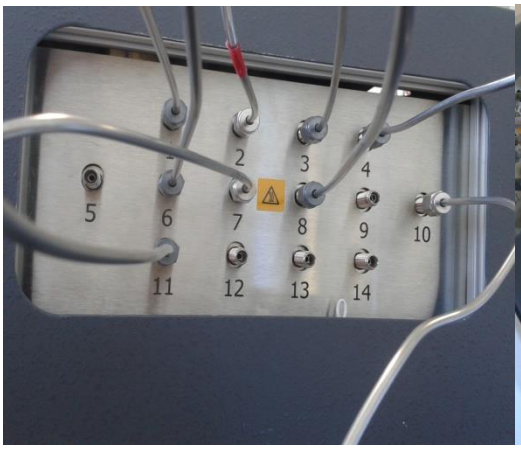
Fonte: O autor, 2014.

A unidade amostradora utilizada para a transferência das amostras para o cromatógrafo foi o equipamento *CIA Advanced* da *Markes*. A Figura 18 demonstra o sistema de injeção de forma mais detalhada.

Posteriormente os COVs são retidos numa *coldtrap*, modelo *Markes Air Toxic Analyser*, UT15ATA 2S, que contem 3 leitos de adsorção - *Tenax®, Carboxen®* 1003 e *Carbopack X®*, presente na unidade de termo-dessorção. O processo de adsorção se dá a uma temperatura de -10 ^{o}C. Finalmente, os compostos orgânicos são dessorvidos a 300 ^{o}C, focalizados na entrada da coluna e transferidos para o cromatógrafo. A Figura 19 demonstra o forno do cromatógrafo, onde é abrigada a coluna DB-624 utilizada neste trabalho.

Figura 18 – Equipamento utilizado para limpeza dos *canisters*

(a)



(b) (c)

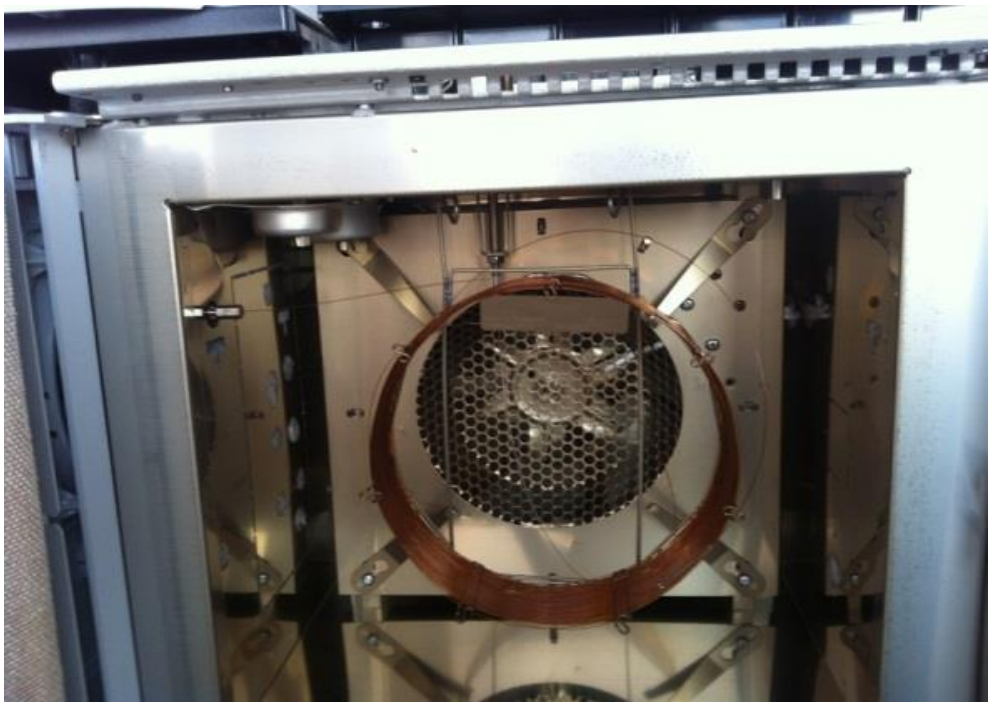
(a) Unidade amostradora de *canisters CIA Advanced*. (b) canais de conexão entre os *canisters* e a unidade amostradora. (c) *canisters* conectados à unidade amostradora.

Fonte: O autor, 2014.

Os parâmetros utilizados na etapa de injeção das amostras foram:

- Temperatura de adsorção (*traplow*): -10 °C;
- Temperatura de dessorção (*traphigh*): 300 °C;
- Temperatura da linha de transferência: 190 °C;
- Tempo de purga da linha: 1 minuto;
- Vazão de purga da linha: 20 mL min^{-1};
- Vazão de purga do *trap*: 50 mL min^{-1};
- Injeção (em modo *split*): 20 mL min^{-1}.

Figura 19– Forno do equipamento de cromatografia gasosa e coluna DB-24



Fonte: O autor, 2014.

Para a análise cromatográfica, os seguintes parâmetros foram utilizados:

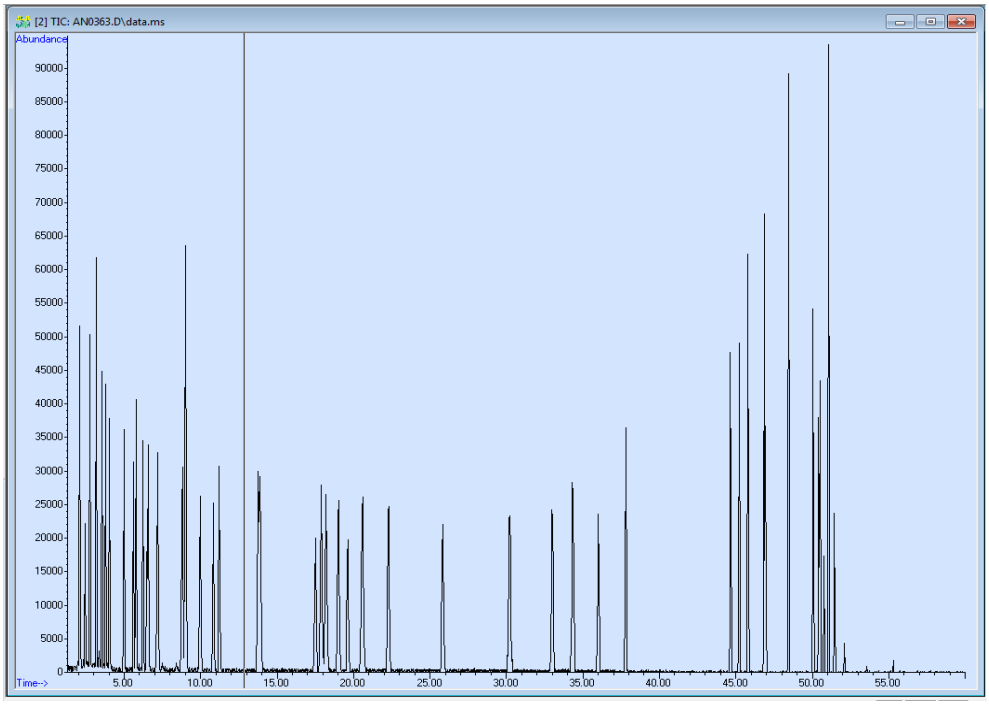
- Temperatura inicial do forno: 25 °C;
- Isoterma: 2 minutos;
- Rampa de 25 °C a 40 °C: 0,8 °C min^{-1};
- Rampa de 40 °C a 120 °C: 3 °C min^{-1};
- Rampa de 120 °C a 240 °C: 5 °C min^{-1};
- *Post run*: 2 minutos a 240 °C;
- Pressão: 6,96 psi (constante) sem divisão de fluxo.

Junto com os seguintes parâmetros para detector de íons:

- Temperatura da linha de transferência: 250 °C;
- Tipo de detecção: monitoramento seletivo de íons (MSI);

Uma vez separados, os diferentes compostos são enviados para o detector seletivo de massas para a identificação e quantificação. Após a separação e análise da amostra, um cromatograma é obtido para posterior tratamento dos dados obtidos. Na Figura 20 é mostrado um cromatograma típico obtido nas condições especificadas.

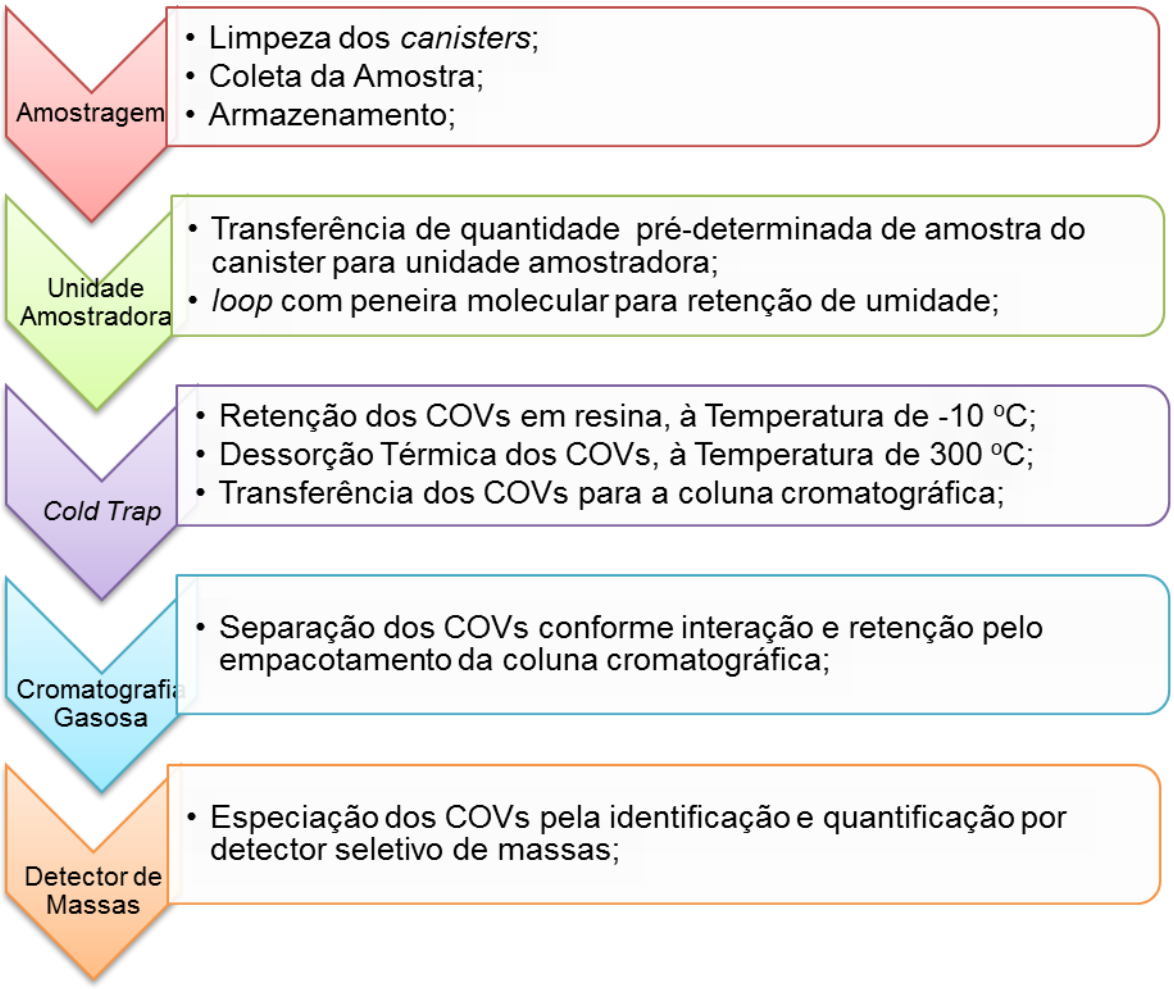
Figura 20 – Cromatograma de íons totais do padrão *Restek* contendo 57 componentes (COVs)



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 21 apresenta um fluxograma simplificado da amostragem e análise dos COVs segundo o Método TO-15.

Figura 21 – Fluxograma Simplificado da Amostragem e Análise de COVs



Fonte: O autor, 2016.

2.3.3. Curvas e parâmetros analíticos

Para a obtenção das curvas analíticas, utilizou-se o método do padrão externo (com superposição de matriz). No método de padronização externa, compara-se a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas utilizando soluções de concentrações conhecidas, preparadas a partir de um padrão. Os cromatogramas são obtidos e é construída uma figura, onde são apresentadas as áreas em função das concentrações dos diferentes compostos presentes nos padrões. A partir desta curva uma equação da reta é obtida, assim como o coeficiente de correlação. Um valor de coeficiente de determinação de 0,999 é considerado ótimo, entretanto a ANVISA sugere um valor de 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90 (RIBANI, 2004).

Após a obtenção da curva analítica, é possível determinar a concentração do analito de interesse na amostra. O método TO-15 descreve o procedimento para

preparo de padrões de trabalho (*working standards*). A Técnica de Diluição Dinâmica requer um sistema de manipulação de gases e controladores mássicos. A alternativa é injetar no cromatógrafo volumes diferentes do padrão gasoso, utilizando o próprio *massflow meter* do equipamento. O instrumento determina a massa de gás por unidade de tempo, este valor depende da densidade do gás, que por sua vez, depende da temperatura, pressão e composição do gás.

É importante salientar que o padrão certificado deverá estar em uma concentração tal que seja possível obter a curva analítica no intervalo de concentrações de interesse, injetando quantidades de padrão que possam ser medidas em forma precisa.

A identificação dos analitos foi realizada, preliminarmente, com auxílio do espectro de massas e confirmadas por comparação dos tempos de retenção com os dos compostos obtidos no padrão certificado. Posteriormente, as curvas analíticas foram obtidas utilizando um padrão gasoso certificado (Lindle Spectra *Restek*), contendo 57 componentes. A fim de cobrir todo o intervalo de concentrações foram usados dois padrões: *Restek* 34445 (Padrão 1, Padrão de calibração de gases para monitoramento do ar, precursor de Ozônio/PAMS *Mix*, com concentrações na faixa 20-60 ppbC em nitrogênio) e *Restek* 26369 (Padrão 2, Padrão de calibração de gases para monitoramento do ar, precursor de Ozônio/PAMS *Mix*, com concentrações de 100 ppbC em nitrogênio). Os certificados do padrões utilizados podem ser observados no ANEXO A e B, respectivamente para as concentrações de 20-60 ppbC e 100 ppbC, com a lista dos compostos presentes no mesmo bem como as suas respectivas concentrações.

Um cromatograma de íons totais (TIC) em modo SCAN, obtido para o padrão *Restek* 34445 de 57 componentes (COVs), foi mostrado na Figura 20, anteriormente.

Na Tabela 9 são listados os COVs analisados, seus respectivos tempos de retenção nas condições de análise adotadas neste trabalho e os íons utilizados para a quantificação e confirmação.

Tabela 9 – Compostos analisados com respectivos tempos de retenção (TR) e íons para quantificação

Composto	t_r (minutos)	Ion principal	Ion secundário	Ion Terciário
propano	3,21	28	29	27
isobutano (metil-propano)	3,73	43	41	42
1-buteno (but-1-eno)	4,14	41	56	39
n-butano	4,19	43	29	27
trans-2-buteno	4,44	41	56	39
cis-2-buteno	4,75	41	56	39
isopentano (2-metil-butano)	5,88	43	42	41
1-penteno	6,58	42	55	70
n-pentano	6,79	43	41	57
2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	7,62	67	68	53
trans-2-penteno	7,71	55	70	42
cis-2-penteno	7,31	55	70	42
2,2-dimetilbutano	8,44	43	57	71
2,3-dimetilbutano	10,29	43	42	71
2-metilpentano	10,53	43	42	71
3-metilpentano	11,61	57	56	41
1-hexeno	12,55	56	41	84
n-hexano	13	57	43	41
metilciclopentano	16,008	56	69	41
2,4dimetilpentano	15,88	43	57	85
benzeno	22,09	78	77	51
ciclohexano	19,95	56	84	69
2-metil-hexano	20,35	43	85	57
2,3-dimetilpentano	20,7	56	43	71
3-metilhexano	21,52	43	70	57
isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	23,06	57	56	43
n-heptano	24,48	43	57	71
metilciclohexano	27,19	83	55	98
2,3,4-trimetilpentano	29,88	43	71	70
Tolueno	33,22	91	92	65
2-metilheptano	31,31	43	57	70
3-metilheptano	32,07	43	57	85
n-octano	34,39	43	57	85
etilbenzeno	40,52	91	106	51
m+p-xilenos	41,51	91	106	105
estireno	43,47	104	103	78
o-xileno	43,39	91	106	105
n-nonano	42,06	43	57	85
cumeno (1-metil-etilbenzeno)	45,28	105	120	77
n-propilbenzeno	47,28	91	120	92
1-etil,4-metilbenzeno	47,76	105	120	91
1-etil,3-metilbenzeno	47,86	105	120	91

Composto	t_r (minutos)	Ion principal	Ion secundário	Ion Terciário
1,3,5-trimetilbenzeno	51,547	105	120	119
1-etil,2-metilbenzeno	49,004	105	120	91
1,2,4-trimetilbenzeno	49,816	105	120	28
n-decano	48,611	43	57	71
1,2,3-trimetilbenzeno	48,192	105	120	77
1,3-dietilbenzeno	52,49	119	105	134
1,4-dietilbenzeno	52,81	119	105	134
undecano	53,62	57	43	71
dodecano	57,6	57	71	85

Fonte: O autor, 2014.

Diferentes volumes foram injetados para obtenção da curva analítica e, uma vez que o gás contido no padrão foi submetido às condições de adsorção, foi possível determinar a massa de cada analito de interesse que ficou retida na *coldtrap*. O *software* do equipamento forneceu o valor exato de cada volume injetado através do *massflow meter*. Utilizando cada valor de volume injetado e as respectivas concentrações fornecidas pelo certificado de análise do padrão, foi possível determinar a massa em ng injetada de cada analito de interesse e obter as curvas analíticas. A fim de considerar todas as concentrações possíveis nos ambientes estudados, foram construídas duas curvas, uma num intervalo de concentrações menores, com o padrão mais diluído, e outra num intervalo de concentrações maiores. Cada curva analítica foi construída com 10 pontos e cada ponto foi feito em triplicata.

Os pontos foram obtidos injetando volumes na faixa 10 a 350 mL para cada um dos padrões. Para todos os compostos as curvas analíticas tiveram $R^2 \geq 0,99$.

Os limites de detecção e quantificação e os outros parâmetros analíticos (seletividade, linearidade e faixa de aplicação e precisão) também foram determinados (RIBANI *et al.,* 2004).

Limite de detecção: O limite de detecção (LD) é a menor quantidade de substância que pode ser detectada, mesmo que não necessariamente possa ser quantificada (RIBANI *et al.,* 2004). Os dois métodos mais usados para sua determinação são o baseado na relação sinal-ruído e o baseado nos parâmetros da curva analítica. No primeiro caso é realizada a comparação entre a medição dos sinais de amostras em baixas concentrações conhecidas do composto de interesse na matriz e um branco (matriz isenta do composto de interesse) destas amostras. Neste trabalho foi admitido que uma relação sinal-ruído de 3:1 era aceitável como

LD. Posteriormente, usando os parâmetros da curva analítica construída com valores de concentração de padrão próximos ao LD determinado anteriormente, foi calculado um valor como:

LD = 3,3 (s/S) (1)

Onde s é a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação e S é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (RIBANI *et al.,* 2004).

O LD foi determinado em unidades de massa do composto de interesse e, assim, para uma dada concentração esperada do composto no ar atmosférico que está sendo estudado, foi estimado o volume mínimo de ar (na realidade massa de ar) que deveria ser injetada no CG.

Limite de quantificação: O limite de quantificação (LQ) é a mínima quantidade que pode ser medida para o procedimento experimental que está sendo utilizado (RIBANI *et al.,* 2004). Os mesmos critérios de LD podem ser adotados para o LQ, utilizando a relação:

LD = 10 (s/S) (2)

Repetitividade: A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo (RIBANI *et al.,* 2004). Neste caso foi determinada passando iguais volumes do padrão certificado. Neste trabalho foram realizadas 10 determinações de uma quantidade de padrão predeterminada. Conforme recomendação do Método TO-15, a precisão das replicatas deve ser calculada como:

$$PR = {}^{100\ |x_1 - x_2|}/_{x_m} \quad (3)$$

Onde x_1 e x_2 são os valores obtidos para duas determinações e x_m é o valor médio. Neste trabalho foi usada a equação:

$$PR = {}^{100\ |x_{max} - x_{min}|}/_{x_m} \quad (4)$$

Onde x_{max} e x_{min} são o maior e o menor valores, respectivamente obtidos para as dez determinações e x_m é o valor médio.

2.3.4. <u>Controle de qualidade e validação</u>

A fim de verificar a qualidade do método de coleta, foram realizadas as seguintes determinações: determinação da estabilidade da amostra guardada no

canister, determinação da repetitividade de replicatas verdadeiras e de sucessivas determinações cromatográficas da mesma amostra, avaliação do uso de restritores de fluxo em comparação a coletas instantâneas. Para tal foram analisados os seguintes compostos: propeno, buteno, isopreno, hexano, benzeno, tolueno, etil-benzeno, m- e p-xilenos e o-xileno.

As amostras utilizadas para o controle de qualidade foram coletadas na Praça Afonso Viseu, no Alto da Boa Vista, Rio de Janeiro, conforme descrito anteriormente, devido à sua proximidade à Floresta da Tijuca, e possuir vias de grande tráfego, este local apresenta condições críticas de umidade e composição, com contribuição de fontes biogênicas e antrópicas.

- Estabilidade das amostras: A estabilidade das amostras nos *canisters* foi verificada realizando coletas simultâneas de ar atmosférico em condições reais. Foram coletadas 3 amostras simultâneas usando os *canisters* de 6 L e analisadas no dia seguinte a coleta, 15 e 20 dias depois.
- Repetitividade dos resultados para coletas simultâneas: Foram feitas duas coletas simultâneas, com os *canisters* de 6 L, usando um restritor de fluxo de 1 hora.
- Comparação das coletas com e sem restritor de fluxo: Foram comparados os resultados obtidos coletando as amostras usando um restritor de uma hora (duas coletas) e coletas instantâneas (abertura da válvula do *canister* previamente evacuado que permite a entrada do gás em 30-60 segundos).

2.4 Tratamento Estatístico dos Dados

As técnicas estatísticas permitem avaliar a confiabilidade e a qualidade dos dados analíticos.

Desta forma neste trabalho foi realizada uma análise estatística descritiva e multivariada dos dados com o objetivo de melhor organizar, compreender e interpretar os dados obtidos, com o auxílio dos *softwares Excel* e *Statistica.*

2.4.1. Análise Estatística Descritiva

Com o objetivo de descrever e sumarizar os dados tanto das amostragens quanto os obtidos das redes de monitoramento serão aplicados os principais

parâmetros da estatística descritiva, que são geralmente aceitos como indicadores de tendência central e dispersão: média aritmética $(\bar{X})$, mediana $(\tilde{x})$, desvio padrão (*sd*), máximo e mínimo.

2.4.2. Análise Estatística Multivariada

A análise estatística multivariada permite correlacionar as variáveis analisadas simultaneamente, de modo a obter informações complementares que a análise univariada não consegue evidenciar, principalmente no caso de muitas variáveis (VICINI e SOUZA, 2005).

Um dos objetivos da utilização da análise multivariada é reduzir a representação dimensional dos dados, organizando-os em uma estrutura que facilita a visualização de todo o conjunto de dados.

A análise por extração de componentes principais é uma das técnicas da estatística multivariada que consiste em transformar um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis de menor dimensão denominadas de componentes principais. A análise de componentes principais é associada à idéia de redução de massa de dados, com menor perda possível da informação (VARELLA, 2008).

Tal técnica agrupa os indivíduos de acordo com sua variação, isto é, segundo suas variâncias, ou seja, segundo seu comportamento dentro da população, representado pela variação do conjunto de características que os define. Assim, o método agrupa os componentes de uma população segundo a variação de suas características (VARELLA, 2008).

Os componentes principais são determinados resolvendo-se uma equação característica de matriz. Os componentes principais apresentam as seguintes propriedades (VARELLA, 2008):

- a variância do componente principal Yi é igual ao valor do autovalor λi,

$$\hat{Var}(Y_i) = \lambda_i \tag{5}$$

- a primeiro componente é o que apresenta maior variância e assim por diante:

$$\hat{Var}(Y_1) > \hat{Var}(Y_2) > \cdots > \hat{Var}(Y_p) \tag{6}$$

- o total de variância das variáveis originais é igual ao somatório dos autovalores que é igual ao total de variância dos componentes principais:

$$\sum \hat{V}ar(X_i) = \sum \lambda_i = \sum \hat{V}ar(Y_i) \tag{7}$$

- os componentes principais não são correlacionados entre si:

$$\hat{C}ov(Y_i, Y_j) = 0 \tag{8}$$

A contribuição C_i de cada componente principal Yi é expressa em porcentagem. É calculada dividindo-se a variância de Yi pela variância total. Representa a proporção de variância total explicada pelo componente principal Yi.

$$C_i = \frac{\hat{V}ar(Y_i)}{\sum_{i=1}^{p} \hat{V}ar(Y_i)} \cdot 100 = \frac{\lambda_i}{\sum_{i=1}^{p} \lambda_i} \cdot 100 = \frac{\lambda_i}{traço(S)} \cdot 100 \tag{9}$$

A importância de um componente principal é avaliada por meio de sua contribuição, isto é, pela proporção de variância total explicada pelo componente. A soma dos primeiros k autovalores representa a proporção de informação retida na redução de p para k dimensões.

O grau de influência é de cada componente é dado pela correlação entre cada Xj e o componente Yi que está sendo interpretado.

Será necessário calcular os escores para cada componente principal que será utilizado na análise. Os escores são os valores dos componentes principais, que podem ser organizados através de quadros ou gráficos que permitam a comparação entre os indivíduos.

Para avaliar a similaridade entre os conjuntos de dados para os diferentes locais, será previamente verificado se a distribuição de dados é gaussiana para escolher o método apropriado de comparação. No caso mais frequente de distribuições não paramétrica será realizado um teste não paramétrico *Kruskal-Wallis* que é apropriado para comparar amostras independentes. Este método está bem documentado na literatura e implementado em diversos programas para análise estatístico (MILLER e MILLER, 2010).

Este teste é considerado uma alternativa do ANOVA, aplicável para dados não paramétricos (i.e. dados que não tem uma distribuição normal), e uma extensão do teste U de *Mann-Whitney* aplicável apenas a dois conjuntos. O teste supõe que a distribuição dos resultados é randômica e que as populações que estão sendo comparadas são independentes, o que é o caso dos resultados obtidos nas quatro campanhas.

O teste permite verificar a hipótese nula supondo que todos os conjuntos de dados têm a mesma distribuição através do cálculo de p, que é o nível de significância do desvio.

Em geral, é aceito que se o valor de p calculado no teste é maior que 0,05 a hipótese nula não pode ser rejeitada e por tanto não existem motivos para considerar que as amostras são estatisticamente diferentes. O valor de p está relacionado à confiança das conclusões obtidas e assim um valor de p de 0,05 indica que existe uma probabilidade de 5% de que a hipótese nula seja válida.

2.5 Estudo de Reatividade

2.5.1. Descrição do modelo de trajetórias OZIPR

O modelo de trajetórias OZIPR (GERY e CROUSE, 1990; TONNESSEN, 2000) foi desenvolvido por solicitação da agência ambiental americana (U.S.EPA) para auxiliar na previsão de cenários de poluição urbana.

Em linhas gerais, o OZIPR apresenta-se como um modelo relativamente simples, unidimensional, conhecido como modelo “em caixa” ou de trajetórias, que requer dados de concentrações iniciais, emissões e parâmetros meteorológicos, com resolução temporal, sem a necessidade de uma descrição espacial destes parâmetros. Permite ainda o uso de diversos modelos químicos, inclusive aqueles com grau de complexidade e detalhamento elevado, possuindo também mecanismos internos tipo EKMA (*Empirical Kinetic Modeling Approach*) que possibilitam o cálculo do nível de redução dos poluentes a fim de se atingir os padrões de qualidade do ar.

Não obstante, o OZIPR possibilita a realização de múltiplas simulações para diversas condições de compostos orgânicos voláteis (COVs) e óxidos de nitrogênio (NO_x), fornecendo um gráfico de isopletas para diferentes poluentes secundários em função destes dois precursores, sendo uma ferramenta muito útil na previsão de

cenários e elaboração de estratégias de controle ambiental.

Pode-se entender o modelo como uma coluna de ar que na base engloba toda a região de estudo e que se projeta para cima até a camada de mistura da atmosfera, como se fosse uma caixa com uma tampa móvel, que é função da altura da camada de mistura ao longo do dia. Toda a caixa é considerada perfeitamente homogênea e move-se de acordo com a trajetória do vento mas de modo a não se expandir horizontalmente. As emissões provenientes da base da coluna são computadas, assim como as deposições secas e úmidas podem ser implementadas. Desta forma, o OZIPR possibilita a simulação simplificada dos processos químicos e físicos que acontecem na troposfera urbana, através de um modelo de trajetórias.

Cabe ressaltar que este modelo de trajetórias fornece bons resultados para localidades onde se pode considerar a atmosfera homogênea em toda a sua extensão. Para localidades onde as emissões não são bem distribuídas ou com uma topografia muito heterogênea é mais recomendado a utilização de modelos tridimensionais. Contudo, este tipo de modelo requer uma quantidade de dados de entrada muito maior, e em uma resolução espacial, tipicamente 4 x 4 km. Na indisponibilidade de dados com esta resolução, um modelo unidimensional fornece resultados úteis, especialmente para o cálculo de reatividade.

Basicamente os dados de entrada, utilizados no OZIPR, para uma simulação são: especiação dos COVs, ou seja, as concentrações individuais das diferentes espécies na mistura de COVs; concentrações iniciais totais de NO, NO_2, COVs totais, CO e CH_4; dados meteorológicos horários de temperatura, pressão, umidade e altura da camada de mistura; emissões primárias de COVs totais, NO_x e CO; localização geográfica e data (para o cálculo do fluxo solar actínico); cobertura de nuvens; coeficientes de deposição seca e úmida e modelo químico.

Os dados de saída são as concentrações médias horárias das espécies químicas que se desejar e as isopletas dos poluentes secundários para intervalos de valores estabelecidos de COVs e NO_x.

Os dados meteorológicos e concentrações de poluentes legislados foram obtidos das estações de monitoramento do INEA e SMAC e foram previamente tratados estatisticamente para determinar os valores médios.

Já as concentrações dos COVs foram obtidas usando o método TO-15, já descrito. As emissões horárias de poluentes primários (CO, NO_x e COVs) foram avaliadas a partir de dados das estações de monitoramento e dados de inventários

de emissões, bem como os dados de O_3 para a comparação com os dados da modelagem.

Usando o modelo OZIPR e o mecanismo SAPRC, descrito a seguir, foi possível avaliar as concentrações de ozônio para diversos cenários e composições de COVs.

2.5.2. Modelo Químico SAPRC

Os modelos de qualidade do ar são essenciais para o desenvolvimento de estratégias de controle para reduzir os efeitos da poluição, estimar o efeito de mudanças nos combustíveis e nas emissões veiculares e industriais, estimar o efeito das emissões biogênicas. O modelo químico é uma parte fundamental dos modelos de qualidade do ar já que se ele for incompleto ou incorreto irá fornecer concentrações erradas dos poluentes secundários formados a partir dos poluentes primários (principalmente, compostos orgânicos e óxidos de nitrogênio). A maioria dos modelos de qualidade do ar tem como principal objetivo o cálculo das concentrações de ozônio. Paralelamente, os modelos permitem avaliar o potencial de formação de ozônio dos compostos orgânicos voláteis e construir escalas de reatividade para esses compostos, os COVs. Está claramente documentada na literatura a diferença de reatividade entre os diferentes compostos orgânicos, que depende fundamentalmente do coeficiente de velocidade para reação com o radical hidroxila (k_{OH}), e, em menor medida com ozônio e radical NO_3. Já o potencial de formação de ozônio irá depender do coeficiente de velocidade da etapa inicial (k_{OH}), do mecanismo de reação e da concentração de cada composto na atmosfera (ATKINSON, 2000).

Diversos mecanismos têm sido propostos na literatura. Por sua versatilidade, documentação detalhada, disponibilidade pública e ampla aceitação, neste projeto será considerado o modelo químico SAPRC (*Statewide Air Pollution Research Center*) para a simulação da qualidade do ar urbano. O SAPRC-90 foi desenvolvido e proposto por Carter em 1990 na Universidade de Riverside (CARTER, 2003; 2010; 2013) e, desde o seu início, sofreu diversas atualizações (como SAPRAC 07 e SAPRC 11).

O modelo SAPRC-90 original foi amplamente testado contra 550 experimentos controlados em câmaras de reação, obtendo excelentes resultados para os mais diferentes conjuntos experimentais, o que não seria o suficiente para

comprovar a sua total eficiência para um determinado cenário. Posteriormente foi atualizado dando lugar a versão SAPRC-99 que foi avaliada comparando com os resultados de aproximadamente 1700 experimentos, também realizados em câmaras de reação na Universidade da Califórnia em Riverside, que incluíram 80 tipos de COVs. É provavelmente o mecanismo mais utilizado e tem sido implementado para diferentes modelos de qualidade do ar, desde modelos em caixa, como o OZIPR (GERY e CROUSE, 1990), até modelos 3D.

Uma das maiores vantagens na utilização deste modelo é a fácil modificação e posterior adequação para o cenário proposto: os arquivos encontram-se em modo texto e, com isso, as diversas variáveis são reprogramáveis. Além disso o mecanismo está bem documentado e é possível obter atualizações periódicas no site do modelo (CARTER, 2013).

O mecanismo SAPRC tem uma estrutura modular e inclui as reações das espécies inorgânicas, orgânicas e dos intermediários radicais que levam aos produtos finais. Em seu mecanismo base, alguns compostos orgânicos são representados em forma individual ou explícita, e outros em forma de grupos (*lumped model*). Os compostos representados forma individual são os que têm maior importância química, ou ainda que não podem ser agrupados, porque sua reatividade é diferente a dos demais compostos.

Estão incluídos nesse conjunto o formaldeído, acetaldeído, PAN (peroxiacetilnitrato), acetona, metanol, ácido fórmico, ácido acético, glioxal, metil-glioxal, metacroleína, metil-vinil-cetona, metano, eteno, isopreno, acetileno, benzeno.

O SAPRC e outros mecanismos disponíveis na literatura encontram-se em constante evolução devido aos diversos estudos que avaliam as medidas dos parâmetros cinéticos e, ainda, a transformação de poluentes primários e secundários.

As reações dos COVs tem sido muito estudadas, contudo há ainda muitas incertezas quanto aos intermediários, produtos e coeficientes de velocidade. A grande dificuldade encontrada é a proposta do mecanismo para as predições do modelo de formação de poluentes secundários. Tendo em vista que não há conhecimento de nenhuma fonte específica que emita diretamente ozônio, o modelo encontra-se ajustado para tal poluente secundário.

O modelo engloba reações térmicas e fotoquímicas, e neste trabalho será utilizada a versão atualizada na UERJ, que considera 214 reações e 83 espécies (CORRÊA *et al.*, 2015). Como já mencionado, nem todas as espécies são tratadas

explicitamente em seu mecanismo. Isso se deve a três razões principais: a pouca importância que as referidas espécies têm no modelo, incerteza no valor do coeficiente de velocidade e para se diminuir o tempo computacional.

2.5.3. Agrupamento de compostos no SAPRC

O modelo SAPRC foi especificamente elaborado para estimar a reatividade dos compostos orgânicos voláteis na atmosfera e é utilizado para elaborar escalas de reatividade empregadas por agências regulatórias. Por esse motivo o agrupamento dos compostos orgânicos é realizado segundo um critério de reatividade (com respeito ao radical •OH). Cada conjunto de compostos com estrutura e reatividade semelhante é incluído num grupo generalizado e representado por uma espécie. Esta espécie que representa o grupo poderá ser um composto "subrogado" ou um composto fictício, chamado de "*lumped*". Por exemplo o tolueno e o m-xileno podem ser usados como espécies subrogadas para representar os compostos aromáticos monossubstituídos e dissubstituídos, respectivamente. De outra forma, pode ser usado um composto hipotético que represente as propriedades médias do grupo ("*lumped*"). Entretanto, algumas espécies com coeficientes de velocidades bem estabelecidos e/ou grande importância para a química atmosférica são mantidas explícitas.

Neste trabalho foram utilizados alguns compostos explícitos, cinco agrupamentos de alcanos, dois grupos de alcenos e dois de aromáticos, como será detalhado mais adiante.

É importante ressaltar que, o uso de diferentes mecanismos ou diferentes agrupamentos poderá levar a diferentes predições com respeito a formação de poluentes secundários, e desta forma, diferentes propostas de medidas de controle.

Para a utilização do mecanismo SAPRC é necessário conhecer as concentrações iniciais de cada COV em termos de ppmC (partes por milhão em base de carbono), dados estes a serem obtidos através da aplicação do Método TO-15 já descrito.

A partir das medidas experimentais de concentração (μg m^{-3}) obtém-se esta informação das espécies presentes na atmosfera a ser estudada, preferencialmente no período do início da manhã, correspondendo ao horário de *rush* e pouca atividade foto e termoquímica (Martins *et al.,* 2015), em função da baixa intensidade de radiação solar.

A transformação de unidades de massa/volume (como geralmente são obtidos os resultados experimentais) para ppmC (como requerido pelo programa) é realizada como descrito em continuação:

$$ppmC_i = \frac{Concentracao_i\left(\frac{\mu g}{m^3}\right).N^{\underline{o}}deCarbonos}{40{,}9.PesoMolecular_i} \quad (10)$$

Em seguida calcula-se a fração de cada espécie do grupo em relação aos demais, segundo a equação 11:

$$Fracao_i = \frac{ppmC_i.N^{\underline{o}}deCarbonos}{\sum_i ppmC_i} \quad (11)$$

Os somatórios das i espécies das equações 10 e 11 fornecem então as frações de ppmC e os números médios de átomos de carbono (NC) de cada grupo j, como nas Equações 12 e 13:

$$ppmC_j = \sum_i ppmC_i \quad (12)$$

$$NC_j = \sum_i Fracao_i \quad (13)$$

Finalmente, pode-se então calcular as frações, em termos de ppmC e número médio de carbono, de cada grupo em relação aos demais, como nas Equações 14 e 15:

$$Fracao_{ppmC_j} = \frac{ppmC_j}{\sum_j ppmC_j} \quad (14)$$

$$Fracao_{NC_j} = \frac{NC_j}{\sum_j NC_j} \quad (15)$$

Essas frações serão usadas como dados iniciais da simulação.

2.5.4. Escalas de Reatividade

Neste trabalho serão usadas duas escalas de reatividade: reatividade cinética e reatividade mecanistica.

A reatividade cinética, em unidade de s^{-1}, está relacionada à velocidade de reação de cada COV na atmosfera e está diretamente vinculada ao tempo de vida dos compostos e a sua capacidade para ser oxidado na atmosfera. Neste trabalho foi calculada como o produto do coeficiente de velocidade para a reação com radical hidroxila (k_{OH}) e a concentração (mediana) de cada um dos COVs para cada campanha. A reação dos COVs com radicais hidroxila é o principal processo de consumo dos COVs e é a etapa determinante do processo de oxidação fotoquímica dos mesmos que leva à formação de ozônio através da transformação de NO a NO_2.

A velocidade da etapa determinante da reação é o produto obtido entre a reatividade cinética com o valor médio das concentrações do radical para o período diurno (12 horas) ($v = k_{OH}$ [•OH] [COV]).

Por ser essa a etapa determinante do mecanismo de reação dos COVs, os valores obtidos para reatividade cinética são proporcionais à velocidade da reação.

Já a reatividade mecanística indica o potencial de formação de ozônio de cada COV e depende do coeficiente de velocidade (k_{OH}) e do mecanismo de reação que inclui outras reações paralelas e as reações posteriores dos intermediários formados na primeira etapa determinante da velocidade global. A reatividade mecanística pode ser expressada através da reatividade incremental (RI) que é definida como número de moléculas de ozônio formadas por uma quantidade adicional de moléculas de COVs adicionadas à mistura gasosa.

Os estudos de modelagem predizem que as reatividades incrementais dependem significantemente das condições do ambiente, principalmente da disponibilidade relativa de NO_x. Geralmente, COVs tem uma maior reatividade incremental sob condições relativamente altas de NO_x (baixo COV/NO_x) e tem uma reatividade muito menor ou até negativa sob condições onde o NO_x é o limitante (alta COV/NO_x) (CARTER, 2013).

Tradicionalmente é utilizada a escala MIR (máxima reatividade incremental ou *Maximum Incremental Reactivity*) proposta por Carter (2013) estabelecida como gramas de ozônio formadas por grama de COV adicionada. O coeficiente MIR é adimensional e neste trabalho a reatividade foi calculada como o produto entre a massa de cada COV (µg m^{-3}) e o seu respectivo coeficiente MIR (adimensional).

O coeficiente MIR proposto por Carter (2013) foi calculado para uma condição tipicamente urbana com concentrações de NO_x relativamente altas, e relações COVs/NO_x igual a aproximadamente 6 (região da isopleta onde o processo é

controlado por COVs). O coeficiente MIR permite uma maior sensibilidade às emissões e especiações de COVs, sendo apropriado para aplicações de agências regulatórias, uma vez que reflete as condições controladas por COVs sejam mais efetivas na redução de ozônio.

Carter (2013) também desenvolveu outras duas escalas usadas neste trabalho: MOIR (*Maximum Ozone Incremental Reactivity*) que representa a condição de concentração de NO_x que permite as máximas concentrações de ozônio e a EBIR (*Equal Benefit Incremental Reactivity*) que representa concentrações ainda menores de NO_x onde as concentrações de NO_x e COVs são igualmente efetivas para controlar a concentração de ozônio formado.

A reatividade mecanistica ou potencial de formação de ozônio é geralmente calculada como a “reatividade incremental” que é definida pela mudança na concentração de O_3 causada pela adição de uma quantidade pequena de um dado COV, dividida pela quantidade de COV adicionada.

3 . RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Controle de Qualidade e Validação do Método TO-15

3.1.1. Curvas analíticas

Para a construção das curvas analíticas, as faixas de massa para cada composto variaram, já que as concentrações dos compostos nos padrões são diferentes. A modo de exemplo, o intervalo da curva para o benzeno foi de 0,37 – 7,44 (Padrão 1) e 5,10 - 63,80 µg m^{-3} (Padrão 2), e os coeficientes de determinação de 0,996 para ambas as curvas. Para o tolueno os intervalos de concentração foram de 0,50 – 10,10 (Padrão 1) e 7,22 – 90,30 µg m^{-3} (Padrão 2), e os coeficientes de determinação 0,991 e 0,997, respectivamente.

3.1.2. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e precisão das replicatas

O limite de detecção determinado neste trabalho foi entre 0,1 a 0,2 ng para todos os compostos. Isso significa que sendo injetados volumes de 500 mL de ar, como geralmente recomendado, será possível detectar compostos que estão em concentrações de aproximadamente 0,2 a 0,4 µg m^{-3}. Esses valores estão em acordo com o LD indicado para o Método TO-15 de 0,5 ppbv (U.S.EPA, 1999b).

A precisão determinada para a análise de 10 amostras foi maior que um erro de 25% em todos os casos. Esses valores são afetados por diversos fatores, como massa molecular, solubilidade em água, polarizabilidade etc., sendo em geral maior para compostos não polares. Os valores achados estão em bom acordo com os requeridos no Método TO-15 (valor típico de 25%).

Determinou-se, no entanto, que em cada 3 a 5 cromatogramas fosse feito um branco do aparelho para verificar a limpeza do sistema (*coldtrap*, coluna etc.) e observação para se necessário, realizar um novo condicionamento da *cold-trap*. Foi observado em alguns casos um desvio sistemático para áreas menores no caso de replicatas sucessivas de amostras de padrão indicando um possível efeito de saturação da *cold-trap*. Desta forma, determinou-se também, que todos os dias fosse realizada a injeção de um branco do sistema antes de começar as análises para verificar a limpeza do sistema, a altura da linha de base e descartar possíveis contaminações ou vazamentos.

Um cromatograma típico de um branco encontra-se disponível no ANEXO C.

3.1.3. Avaliação da qualidade das coletas

Estabilidade das amostras:

A estabilidade das amostras depende de diversos fatores como material do *canister*, pressão e umidade da amostra, solubilidade em água e reatividade dos compostos. Por esse motivo, para avaliar a estabilidade neste trabalho, as amostras foram coletadas em condições próximas as esperadas no meio ambiente. De uma forma geral, o Método TO-15 e os diversos fabricantes de *canisters* indicam que as amostras sejam analisadas em até 30 dias (U.S.EPA, 1999b), mas recomendam que este período seja verificado para as condições específicas de cada estudo e considerando compostos de diversas reatividades.

O prazo de até 30 dias recomentado, tanto pelo Método TO-15, quanto pelos fabricantes de *canisters* é dado baseado em testes com padrões diluídos, utilizando N_2 como gás de balanceamento deste padrão. Desta forma, nestas condições há controle tanto de umidade quanto dos compostos oxidantes que possivelmente implicariam em uma variação na degradação dos compostos de interesse.

Neste trabalho foram escolhidos compostos muito reativos (isopreno, propeno e buteno), compostos aromáticos e o hexano que apresenta baixa reatividade em condições atmosféricas para a avaliação da estabilidade das amostras. No entanto, tais compostos foram obtidos a partir de coleta de amostras ambientais, onde os valores de umidade e outros compostos oxidantes não podem ser controlados. Os resultados são mostrados na Tabela 10 onde foram representados os valores de DP (diferença porcentual) calculados como:

$$DP = 100.\frac{|x_1 - x_n|}{x_1} \quad (16)$$

Onde x_1 é o sinal analítico para a análise ao dia seguinte da coleta, x_n é o sinal analítico para a amostra considerada (dia 15 ou 30).

Os valores de DP são sempre apresentados como valores absolutos, mas podem acontecer desvios negativos ou positivos (KELLY e HOLDREN, 1995). Neste trabalho os desvios foram negativos para todos os compostos exceto para o hexano 15 dias após a coleta. Os desvios negativos são mais frequentes, no geral são

devidos a adsorção na parede do *canister*, reações químicas com água ou outros compostos presentes (COUTANT, 1993).

Tabela 10 – Valores de DP (%) mostrando o desvio das áreas para as análises realizadas 15 e 30 dias depois, com respeito à análise realizada ao dia seguinte da coleta, calculados usando a equação 16

Composto	DP% (Dia 15)	DP% (Dia 30)
propeno	1,94	80,98
1-buteno	9,94	56,41
isopreno	61,64	82,07
hexano	191,19	92,85
benzeno	60,24	91,12
tolueno	37,53	72,15
etil-benzeno	44,60	64,21
m+p-xilenos	39,64	68,42
o-xileno	48,93	69,36

Fonte: O autor, 2016.

Desvios positivos podem ser atribuídos à partição dos COVs entre a fase gás e a água condensada na superfície do *canister*, que depende da temperatura, pressão e umidade. Análises sucessivas levam à diminuição de pressão que reduz a quantidade de água condensada nas paredes e, portanto, aumenta a fração de composto orgânico na fase gás (KELLY e HOLDREN, 1995).

Em particular, no caso de amostras coletadas na saída de motores, é importante salientar que a *California Environmental Protection Agency* (CARB, 2015) recomenda que as amostras sejam coletadas e analisadas “o antes possível” e que seja tomados extremos cuidados para evitar contaminação no processo de coleta e transporte.

Os valores de DP obtidos neste trabalho, para as condições de coleta, são na maior parte dos casos maiores que 25% após 15 dias, indicando que as amostras não são estáveis para períodos maiores que este prazo. Por esse motivo todas as determinações de amostras coletadas neste trabalho foram realizadas no período máximo de 4 dias e, sempre que possível, no mesmo dia ou o dia seguinte da coleta.

Repetitividade dos resultados para coletas simultâneas (REP):

Foram calculados os valores de REP1 para as duas coletas simultâneas, com os *canisters* de 6 L, usando um restritor de fluxo de 1 hora. Os valores calculados para a primeira análise das amostras, usando a equação 17, foram 6%, 19%, 21%, 22%, 20%, 21%, 14%, 15% e 19% para propeno, buteno, isopreno, hexano, benzeno, tolueno, etil-benzeno, m+p-xilenos e o-xileno, respectivamente.

$$REP1 = {}^{100\ |x_1 - x_2|}/_{x_{(média\ 1,2)}} \quad (17)$$

Posteriormente foram realizadas análises sucessivas (replicatas, até um total de quatro injeções) de cada *canister*. Os resultados são mostrados na Tabela 11 onde foram representados os valores de REP2 calculados como:

$$REP2 = {}^{100\ |x_{n\ injeção} - x_{1ª\ injeção}|}/_{x_{média}} \quad (18)$$

Onde $x_{n\ injeção}$ é o sinal analítico para a enésima injeção de cada um dos *canisters*, e $x_{1ª\ injeção}$ é o sinal analítico da primeira injeção do mesmo *canister* e x_m é o valor médio de ambos os valores. Assim, este valor representa o desvio das sucessivas replicatas devido não apenas ao erro da determinação cromatográfica mas, também, as diferenças inerentes as injeções sucessivas devidas a mudança de pressão residual dentro do *canister*, que é agravada a cada injeção, e a processos de adsorção/dessorção dos compostos.

Tabela 11 – Valores de REP2 (%) mostrando o desvio das áreas para as quatro replicatas de cada *canister*, calculados usando a equação 18

Composto	2ª injeção	3ª injeção	4ª injeção
Canister 1			
propeno	9,9	18,8	19,9
1-buteno	6,3	11,9	16,4
isopreno	7,2	10,6	16,1
hexano	5,8	12,1	19,3
benzeno	2,6	9,5	13,0
tolueno	1,8	6,7	10,3
etil-benzeno	3,6	2,6	3,8
m+p-xilenos	4,4	6,4	5,7
o-xileno	3,5	5,1	8,6
Canister 2			
propeno	19,8	10,1	14,7
1-buteno	3,6	7,6	7,3
isopreno	2,3	9,1	11,0
hexano	1,2	6,2	8,0
benzeno	0,2	2,1	7,1
tolueno	1,6	5,1	6,0
etil-benzeno	2,0	1,1	3,1
m+p-xilenos	<0,1	8,3	3,8
o-xileno	6,5	7,0	7,0

Fonte: O autor, 2016.

Os resultados da Tabela 11 mostram que as análises sucessivas do mesmo *canister*, nas condições que foram utilizadas neste trabalho são reproduzíveis dentro de uma incerteza de aproximadamente $\leq$20%, o que satisfaz o requerimento do Método TO-15 de 25%. Note-se que foram injetados 500 mL de gás em cada injeção, correspondendo para a quarta injeção a uma diminuição de pressão de aproximadamente 33%. O volume de 500 mL é geralmente apropriado para amostras ambientais, fornecendo geralmente sinais acima do LQ para os compostos de interesse e permitindo, no caso que sejam usados *canisters* de 6 L, a realização de triplicatas com um valor de REP dentro dos critérios de qualidade.

Testes realizados no laboratório com *canisters* de menor capacidade (1,5 L) não se mostraram satisfatórios para a realização de triplicatas, provavelmente pela diminuição de pressão na medida da tomada de alíquotas. Por este motivo, para a continuidade deste trabalho, foram utilizados apenas *canisters* de 6 L.

Comparação das coletas com e sem restritor de fluxo:

Como já mencionado, para duas coletas simultâneas usando restritores de fluxo (1 h), os valores de REP1 calculados para a primeira análise das amostras, usando a equação 17, foram sempre menores que 25%, o que indica uma reprodutibilidade aceitável em comparação com os critérios de qualidade estabelecidos para o Método TO-15.

Na Tabela 12 são comparados os resultados obtidos coletando as amostras usando um restritor de uma hora (duas coletas) com coletas instantâneas (abertura da válvula do *canister* previamente evacuado que permite a entrada do gás em 30-60 segundos). As coletas instantâneas foram realizadas durante a coleta de 1 hora com restritor (nos minutos 0, 15, 30, 45 e 60). A comparação foi feita para a primeira injeção usando a relação da equação 19:

$$Relação1 = {}^{x_{canister\ n}}/_{x_{média\ restritor}} \qquad (19)$$

Onde $x_{canister\ n}$ é o sinal analítico para a primeira injeção de cada um dos *canisters* (coleta instantânea), e $x_{média\ restritor}$ é a média do sinal analítico da primeira injeção dos dois *canisters* para os quais foi usado restritor de fluxo.

Tabela 12 – Relações calculadas usando a equação 19 entre as áreas concentrações obtidas para coletas instantâneas e coleta com restritor de fluxo

Composto	*Canister 1*	*Canister 2*	*Canister 3*	*Canister 4*	*Canister 5*
propeno	2,07	1,09	1,26	1,01	1,15
1-buteno	2,03	1,09	1,26	1,01	1,15
isopreno	2,03	1,07	1,38	1,57	1,72
hexano	2,35	0,95	1,44	1,91	1,32
benzeno	2,56	1,00	1,52	1,95	1,31
tolueno	2,59	0,96	1,53	2,03	1,36
etil-benzeno	2,80	0,88	1,57	2,01	1,63
m+p-xilenos	2,65	0,90	1,56	2,04	1,59
o-xileno	2,90	0,78	1,67	2,00	1,79

Fonte: O autor, 2016.

Como pode ser observada na Tabela 12, muitos dos valores obtidos para as coletas instantâneas diferem em um fator maior que 25%. Os motivos dessa diferença podem estar relacionados a diversos fatores como variações instantâneas das concentrações e, principalmente, fatores relacionados à abertura da válvula do *canister*, que determinam que o processo aconteça num tempo variável, geralmente 10 a 30 segundos.

Como não foi possível contornar este problema, foi decidido fazer coletas apenas com restritor de fluxo para a continuidade do trabalho. Tal decisão coincide com as recomendações dos fabricantes de *canisters* quanto ao uso de restritores de fluxo para a coleta de amostras ambientais, além da segurança adicional na utilização de filtros que impedem a entrada de Material Particulado no *canister*.

3.2 Determinação das concentrações de COVs na Praça Saens Peña

3.2.1. Tratamento dos dados de amostragem de COVs na Praça Saens Peña

Foram realizadas 4 campanhas de amostragem na Praça Saens Peña e posteriormente analisadas as amostras.

Neste local, para cada campanha, foram coletados de 6 a 8 *canisters* e posteriormente levados ao laboratório e realizadas as análises conforme Método TO-15, já descritas anteriormente.

Os períodos determinados para as campanhas foram escolhidos de forma a coincidirem com períodos climatológicos seco e úmido da região. Desta forma as campanhas foram estabelecidas nos seguintes períodos:

- Campanha 01– 02/03/2015 a 16/03/2015.
- Campanha 02– 26/05/2015 a 03/06/2015.
- Campanha 03– 15/09/2015 a 22/09/2015.

- Campanha 04– 11/11/2015 a 12/11/2015.

Segundo informações do Sistema Alerta Rio (2016), da Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro, os dados mensais pluviométricos acumulados para a Estação Tijuca (Muda), localizada na Escola Municipal Soares Pereira (Avenida Maracanã, 1450) oram respectivamente de 133, 51, 87 e 144 (em unidade de mm), para os meses de coincidentes com o período de amostragem (março, maio, setembro e novembro). Tais valores sugerem que as campanhas 1 e 4 foram realizadas durante comportamento climatológico úmido, e as campanhas 2 e 3, realizadas para um período com um comportamento climatológico seco.

Os dados obtidos para cada campanha, e seus respectivos tratamentos estatísticos descritivos (valor médio, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo, em unidade de µg m^{-3}) são demonstrados nas Tabelas 13, 14, 15 e 16, onde os COVs estão dispostos em ordem crescente de tempos de retenção referentes à separação cromatográfica.

Na Tabela 17 estão apresentados dados referentes ao tratamento estatístico descritivo (valores médios, mínimos e máximos de concentração) compilados para todas as campanhas, de forma a promover uma melhor comparação entre as mesmas.

Tabela 13 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Campanha 01 (02/03/2015 a 16/03/2015). Valores médios em triplicatas de cada *canister* em µg m^{-3}.

COV	1	2	3	4	5	6	7	8	Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
	02/03/15	02/03/15	05/03/15	05/03/15	12/03/15	12/03/15	16/03/15	16/03/15					
propano	N.D	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
isobutano (metil-propano)	9,72	*	N.D.	N.D.	19,32	17,46	8,56	7,51	12,51	5,46	9,72	7,51	19,32
1-buteno (but-1-eno)	4,28	*	5,44	6,65	17,07	15,68	7,62	6,18	8,99	5,17	6,65	4,28	17,07
n-butano	13,22	*	15,96	23,11	42,12	34,08	17,28	14,76	22,93	11,06	17,28	13,22	42,12
trans-2-buteno	0,69	*	0,80	0,91	3,87	3,54	3,04	5,68	2,65	1,91	3,04	0,69	5,68
cis-2-buteno	N.D	*	0,80	0,74	1,76	1,89	N.D.	3,72	1,78	1,20	1,76	0,74	3,72
isopentano (2-metil-butano)	6,39	*	13,16	13,29	26,38	23,25	10,84	6,35	14,24	7,81	13,16	6,35	26,38
1-penteno	N.D	*	N.D.	N.D.	0,94	0,82	N.D.	N.D.	0,88	0,09	0,88	0,82	0,94
n-pentano	6,71	*	13,21	14,74	24,23	19,33	10,60	6,25	13,58	6,55	13,21	6,25	24,23
cis-2-penteno	0,78	*	1,61	1,68	7,85	6,88	N.D.	4,15	3,83	2,98	2,91	0,78	7,85
isopreno	2,65	*	3,75	3,49	2,92	2,85	2,81	11,91	4,34	3,36	2,92	2,65	11,91
trans-2-penteno	N.D	*	0,48	0,52	1,60	1,44	N.D.	N.D.	1,01	0,59	0,98	0,48	1,60

COV	1	2	3	4	5	6	7	8	Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
	02/03/15	02/03/15	05/03/15	05/03/15	12/03/15	12/03/15	16/03/15	16/03/15					
2,2-dimetilbutano	N.D	*	N.D.	N.D.	1,11	N.D.	N.D.	N.D.	1,11	N.D.	1,11	1,11	1,11
2,3-dimetilbutano	N.D	*	1,03	1,20	1,85	1,80	N.D.	N.D.	1,47	0,42	1,50	1,03	1,85
2-metilpentano	1,42	*	2,53	2,90	4,62	4,45	1,88	1,26	2,72	1,37	2,53	1,26	4,62
3-metilpentano	1,31	*	2,04	2,40	6,70	5,33	1,61	8,38	3,97	2,81	2,40	1,31	8,38
1-hexeno	N.D	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-hexano	4,28	*	4,98	9,81	8,53	6,61	2,62	2,42	5,61	2,84	4,98	2,42	9,81
2,4dimetilpentano	N.D	*	N.D.	N.D.	0,56	0,56	N.D.	N.D.	0,56	0,00	0,56	0,56	0,56
metilciclopentano	0,95	*	1,70	1,97	4,90	3,83	2,60	9,91	3,69	3,05	2,60	0,95	9,91
ciclohexano	N.D	*	N.D.	0,91	1,76	1,42	N.D.	3,11	1,80	0,94	1,59	0,91	3,11
2-metil-hexano	0,72	*	1,28	1,28	2,42	2,11	N.D.	4,44	2,04	1,33	1,69	0,72	4,44
2,3-dimetilpentano	N.D	*	N.D.	N.D.	0,84	0,71	N.D.	N.D.	0,77	0,09	0,77	0,71	0,84
3-metilhexano	N.D	*	0,96	1,29	2,58	2,51	N.D.	4,33	2,33	1,33	2,51	0,96	4,33
benzeno	1,48	*	2,90	3,66	3,78	3,72	1,45	2,06	2,72	1,05	2,90	1,45	3,78
isooctano	N.D	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-heptano	2,89	*	4,46	4,62	7,11	7,10	1,76	18,49	6,63	5,59	4,62	1,76	18,49
metilciclohexano	N.D	*	0,96	1,40	3,27	2,98	N.D.	4,43	2,61	1,42	2,98	0,96	4,43
2,3,4-trimetilpentano	N.D	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metilheptano	N.D	*	N.D.	0,66	1,54	1,35	N.D.	N.D.	1,18	0,46	1,35	0,66	1,54
3-metilheptano	N.D	*	N.D.	N.D.	0,99	N.D.	N.D.	N.D.	0,99	N.D.	0,99	0,99	0,99
tolueno	4,01	*	8,61	9,89	11,12	10,75	5,29	3,11	7,54	3,34	8,61	3,11	11,12
n-octano	0,54	*	1,06	1,28	2,62	2,24	N.D.	6,49	2,37	2,16	1,76	0,54	6,49
etilbenzeno	0,72	*	1,63	1,75	5,29	4,89	0,65	<L.Q.	2,49	2,07	1,69	0,65	5,29
m+p-xilenos	1,13	*	2,12	2,22	5,48	5,04	1,36	0,63	2,57	1,92	2,12	0,63	5,48
n-nonano	0,67	*	1,06	1,18	3,64	3,19	N.D.	3,98	2,29	1,47	2,18	0,67	3,98
o-xileno	0,91	*	1,56	1,64	3,82	3,72	0,88	4,27	2,40	1,48	1,64	0,88	4,27
estireno	N.D	*	N.D.	0,54	1,06	1,18	1,23	4,63	1,73	1,65	1,18	0,54	4,63
cumeno	N.D	*	N.D.	N.D.	<L.Q.	0,52	N.D.	N.D.	0,52	N.D.	0,52	0,52	0,52
n-propilbenzeno	N.D	*	0,44	0,46	0,70	0,69	N.D.	1,39	0,74	0,39	0,69	0,44	1,39
1-etil,4-metilbenzeno	0,70	*	1,62	2,21	3,84	3,56	2,66	5,90	2,93	1,70	2,66	0,70	5,90
1-etil,3-metilbenzeno	N.D	*	0,41	0,36	0,91	1,09	N.D.	1,31	0,82	0,42	0,91	0,36	1,31
1,2,3-trimetilbenzeno	N.D	*	<L.Q.	0,17	1,28	0,96	N.D.	0,85	0,82	0,47	0,91	0,17	1,28
n-decano	N.D	*	1,11	1,24	2,51	2,46	N.D.	4,27	2,32	1,27	2,46	1,11	4,27
1-etil,2-metilbenzeno	N.D	*	0,39	0,37	0,83	0,83	N.D.	1,93	0,87	0,63	0,83	0,37	1,93
1,2,4-trimetilbenzeno	0,62	*	1,79	1,86	5,46	5,13	0,72	5,62	3,03	2,27	1,86	0,62	5,62
1,3,5-trimetilbenzeno	N.D	*	0,31	0,41	0,95	0,93	N.D.	N.D.	0,65	0,34	0,67	0,31	0,95
1,3-dietilbenzeno	N.D	*	N.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,4-dietilbenzeno	N.D	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
undecano	N.D	*	0,44	0,64	1,03	1,24	N.D.	N.D.	0,84	0,36	0,84	0,44	1,24
dodecano	N.D	*	N.D.	0,75	1,07	1,24	N.D.	N.D.	1,02	0,25	1,07	0,75	1,24

* *Canister* desconsiderado por vazamento na conexão entre o mesmo e o canal de injeção; N.D. - Não Determinado; <L.Q. - Menor que o Limite de Quantificação Fonte: O autor, 2016.

Tabela 14 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Campanha 02 (26/05/2015 a 03/06/2015). Valores médios em triplicatas de cada *canister* em µg m^{-3}.

COV	1 26/05/15	2 26/05/15	3 30/05/15	4 30/05/15	5 03/06/15	6 03/06/15	Média	Desvio padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
propano	N.D.	N.D.	*	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,00
isobutano (metil-propano)	53,87	63,29	*	*	23,47	32,12	43,19	18,53	43,00	23,47	63,29
1-buteno (but-1-eno)	29,40	28,52	*	*	12,17	18,07	22,04	8,35	23,29	12,17	29,40
n-butano	92,97	103,96	*	*	37,40	43,01	69,33	34,01	67,99	37,40	103,96
trans-2-buteno	5,54	5,21	*	*	1,73	3,51	4,00	1,75	4,36	1,73	5,54
cis-2-buteno	2,31	2,74	*	*	1,15	1,67	1,97	0,70	1,99	1,15	2,74
isopentano (2-metil-butano)	74,26	68,12	*	*	10,87	11,51	41,19	34,73	39,81	10,87	74,26
1-penteno	1,51	1,65	*	*	N.D.	N.D.	1,58	0,09	1,58	1,51	1,65
n-pentano	73,01	70,03	*	*	8,12	9,46	40,15	36,24	39,74	8,12	73,01
cis-2-penteno	4,07	3,43	*	*	0,93	1,22	2,41	1,57	2,32	0,93	4,07
2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	2,81	2,88	*	*	1,16	1,47	2,08	0,89	2,14	1,16	2,88
trans-2-penteno	0,96	0,72	*	*	N.D.	N.D.	0,84	0,17	0,84	0,72	0,96
2,2-dimetilbutano	1,69	1,30	*	*	N.D.	N.D.	1,50	0,28	1,50	1,30	1,69
2,3-dimetilbutano	3,02	2,69	*	*	N.D.	N.D.	2,85	0,23	2,85	2,69	3,02
2-metilpentano	9,53	9,46	*	*	1,71	1,80	5,62	4,47	5,63	1,71	9,53
3-metilpentano	8,41	7,91	*	*	1,12	1,28	4,68	4,03	4,60	1,12	8,41
1-hexeno	N.D.	N.D.	*	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-hexano	20,08	30,51	*	*	3,19	10,02	15,95	11,93	15,05	3,19	30,51
2,4dimetilpentano	0,81	N.D.	*	*	N.D.	N.D.	0,81	N.D.	0,81	0,81	0,81
metilciclopentano	5,91	5,07	*	*	1,13	1,07	3,30	2,56	3,10	1,07	5,91
ciclohexano	3,25	3,23	*	*	N.D.	N.D.	3,24	0,02	3,24	3,23	3,25
2-metil-hexano	3,42	3,86	*	*	N.D.	0,92	2,73	1,59	3,42	0,92	3,86
2,3-dimetilpentano	0,96	1,20	*	*	N.D.	N.D.	1,08	0,17	1,08	0,96	1,20
3-metilhexano	5,05	4,54	*	*	N.D.	N.D.	4,80	0,36	4,80	4,54	5,05
benzeno	7,24	7,51	*	*	1,89	3,13	4,94	2,86	5,19	1,89	7,51
isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	0,46	0,40	*	*	N.D.	N.D.	0,43	0,04	0,43	0,40	0,46
n-heptano	5,90	7,45	*	*	2,25	2,52	4,53	2,56	4,21	2,25	7,45
metilciclohexano	5,41	4,28	*	*	0,97	0,75	2,85	2,35	2,63	0,75	5,41
2,3,4-trimetilpentano	N.D.	N.D.	*	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metilheptano	1,73	1,37	*	*	N.D.	N.D.	1,55	0,26	1,55	1,37	1,73
3-metilheptano	1,89	1,62	*	*	N.D.	N.D.	1,75	0,19	1,75	1,62	1,89
tolueno	28,00	29,19	*	*	5,05	6,51	17,19	13,19	17,26	5,05	29,19
n-octano	3,48	N.D.	*	*	1,20	1,00	1,89	1,37	1,20	1,00	3,48
etilbenzeno	4,04	4,23	*	*	0,61	0,85	2,43	1,97	2,45	0,61	4,23
m,p-xileno	4,52	4,38	*	*	0,95	1,15	2,75	1,96	2,76	0,95	4,52
n-nonano	3,06	3,03	*	*	1,28	1,39	2,19	0,99	2,21	1,28	3,06
o-xileno	3,81	3,59	*	*	0,72	0,86	2,24	1,68	2,23	0,72	3,81
estireno	1,11	1,17	*	*	N.D.	N.D.	1,14	0,04	1,14	1,11	1,17
cumeno (1-metil-etilbenzeno)	0,33	N.D.	*	*	N.D.	N.D.	0,33	N.D.	0,33	0,33	0,33

COV	1 26/05/15	2 26/05/15	3 30/05/15	4 30/05/15	5 03/06/15	6 03/06/15	Média	Desvio padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
n-propilbenzeno	0,69	0,72	*	*	N.D.	0,14	0,52	0,33	0,69	0,14	0,72
1-etil,4-metilbenzeno	5,82	3,10	*	*	0,99	1,09	2,75	2,27	2,09	0,99	5,82
1-etil,3-metilbenzeno	0,78	0,77	*	*	0,14	<L.Q.	0,57	0,37	0,77	0,14	0,78
1,2,3-trimetilbenzeno	0,73	0,74	*	*	N.D.	N.D.	0,74	0,01	0,74	0,73	0,74
n-decano	3,00	2,64	*	*	1,01	1,13	1,94	1,02	1,88	1,01	3,00
1-etil,2-metilbenzeno	0,80	N.D.	*	*	N.D.	N.D.	0,80	N.D.	0,80	0,80	0,80
1,2,4-trimetilbenzeno	3,77	3,88	*	*	1,18	0,96	2,45	1,59	2,47	0,96	3,88
1,3,5-trimetilbenzeno	0,72	0,73	*	*	N.D.	N.D.	0,73	0,01	0,73	0,72	0,73
1,3-dietilbenzeno	<L.Q.	<L.Q.	*	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,00
1,4-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	*	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
undecano	2,51	2,30	*	*	0,59	N.D.	1,80	1,05	2,30	0,59	2,51
dodecano	2,06	N.D.	*	*	N.D.	N.D.	2,06	N.D.	2,06	2,06	2,06

* *canisters* desconsiderados por coleta em dia de sábado e valores distribuição incomum dos COVs obtidos; N.D. - Não Determinado; <L.Q. - Menor que o Limite de Quantificação. Fonte: O autor, 2016.

Tabela 15 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Campanha 03 (15/09/2015 a 22/09/2015). Valores médios em triplicatas de cada *canister* em µg m^{-3}.

COV	1 15/09/15	2 15/09/15	3 15/09/15	4 15/09/15	5 16/09/15	6 16/09/15	7 22/09/15	8 22/09/15	Média	Desvio padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
Propano	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,00
isobutano (metil-propano)	21,83	*	18,76	16,26	44,26	36,50	28,51	21,83	27,52	12,21	21,83	16,26	44,26
1-buteno (but-1-eno)	8,81	*	8,23	8,88	17,32	14,37	11,60	10,54	11,52	4,09	8,88	8,23	17,32
n-butano	39,57	*	36,68	29,31	80,20	66,38	45,77	31,58	50,43	21,76	39,57	29,31	80,20
trans-2-buteno	1,99	*	1,42	1,03	3,54	4,85	2,33	1,22	2,57	1,59	1,99	1,03	4,85
cis-2-buteno	1,61	*	1,69	1,72	2,43	2,22	2,03	1,33	1,94	0,37	1,72	1,61	2,43
isopentano (2-metil-butano)	16,35	*	16,46	15,41	41,45	37,69	30,66	27,05	25,47	12,95	16,46	15,41	41,45
1-penteno	0,58	*	N.D.	0,60	1,37	0,77	N.D.	N.D.	0,83	0,37	0,69	0,58	1,37
n-pentano	13,98	*	15,00	17,65	34,20	35,13	23,67	22,31	23,19	10,56	17,65	13,98	35,13
cis-2-penteno	2,76	*	2,45	2,72	6,76	4,48	1,67	1,68	3,83	1,82	2,76	2,45	6,76
2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	1,19	*	N.D.	1,73	3,78	3,44	1,53	1,27	2,53	1,27	2,58	1,19	3,78
trans-2-penteno	0,62	*	0,47	0,76	0,74	1,00	0,58	0,51	0,72	0,20	0,74	0,47	1,00
2,2-dimetilbutano	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00
2,3-dimetilbutano	1,48	*	1,37	1,39	1,45	1,52	1,25	1,05	1,44	0,06	1,45	1,37	1,52
2-metilpentano	3,24	*	3,08	3,07	6,87	6,04	4,11	3,66	4,46	1,84	3,24	3,07	6,87
3-metilpentano	2,56	*	2,44	2,69	4,61	3,63	2,87	2,82	3,19	0,93	2,69	2,44	4,61
1-hexeno	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,00
n-hexano	11,02	*	17,75	12,22	11,00	12,67	6,42	4,77	12,94	2,79	12,22	11,00	17,75
2,4dimetilpentano	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,00
metilciclopentano	2,33	*	1,90	1,81	4,11	3,29	2,01	1,85	2,69	0,99	2,33	1,81	4,11

COV	1 15/09/15	2 15/09/15	3 15/09/15	4 15/09/15	5 16/09/15	6 16/09/15	7 22/09/15	8 22/09/15	Média	Desvio padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
ciclohexano	N.D.	*	N.D.	0,91	1,87	N.D.	N.D.	N.D.	1,39	0,68	1,39	0,91	1,87
2-metil-hexano	N.D.	*	1,37	1,35	2,41	2,16	1,68	1,14	1,82	0,54	1,77	1,35	2,41
2,3-dimetilpentano	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,00
3-metilhexano	1,42	*	1,40	2,07	1,47	1,29	1,83	1,83	1,53	0,31	1,42	1,29	2,07
benzeno	2,96	*	2,73	1,02	2,74	3,32	2,93	1,68	2,56	0,89	2,74	1,02	3,32
isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,00
n-heptano	5,54	*	6,80	7,13	7,91	5,18	4,31	3,00	6,51	1,13	6,80	5,18	7,91
metilciclohexano	1,57	*	1,40	1,80	2,86	2,61	1,78	0,91	2,05	0,65	1,80	1,40	2,86
2,3,4-trimetilpentano	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,00
2-metilheptano	0,52	*	N.D.	0,79	1,13	1,12	0,99	1,03	0,89	0,29	0,96	0,52	1,13
3-metilheptano	N.D.	*	N.D.	1,45	1,55	1,62	N.D.	N.D.	1,54	N.D.	1,55	1,45	1,62
tolueno	8,15	*	9,79	10,95	16,66	15,61	11,29	11,00	12,23	3,72	10,95	8,15	16,66
n-octano	1,53	*	2,34	1,95	2,81	3,26	2,10	1,98	2,38	0,68	2,34	1,53	3,26
etilbenzeno	2,77	*	1,85	1,57	2,84	2,34	1,59	1,09	2,27	0,56	2,34	1,57	2,84
m,p-xileno	2,10	*	2,20	1,87	3,90	3,31	1,85	1,45	2,68	0,88	2,20	1,87	3,90
n-nonano	2,08	*	1,49	2,92	4,81	3,35	1,73	1,14	2,93	1,28	2,92	1,49	4,81
o-xileno	1,51	*	1,61	1,22	2,32	2,02	1,23	0,91	1,73	0,43	1,61	1,22	2,32
estireno	N.D.	*	0,58	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,58	N.D.	0,58	0,58	0,58
cumeno (1-metil-etilbenzeno)	0,64	*	0,30	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,47	N.D.	0,47	0,30	0,64
n-propilbenzeno	1,13	*	0,60	0,39	0,81	0,52	0,27	0,36	0,69	0,29	0,60	0,39	1,13
1-etil,4-metilbenzeno	4,34	*	2,14	1,20	5,82	2,56	1,53	1,81	3,21	1,85	2,56	1,20	5,82
1-etil,3-metilbenzeno	1,02	*	0,76	0,38	0,62	0,67	0,23	0,25	0,69	0,23	0,67	0,38	1,02
1,2,3-trimetilbenzeno	1,18	*	1,11	0,03	1,01	0,71	0,18	0,08	0,81	0,47	1,01	0,03	1,18
n-decano	2,80	*	1,54	1,34	4,26	3,21	1,71	1,36	2,63	1,21	2,80	1,34	4,26
1-etil,2-metilbenzeno	1,50	*	1,05	0,46	0,83	0,67	N.D.	N.D.	0,90	0,40	0,83	0,46	1,50
1,2,4-trimetilbenzeno	4,37	*	1,86	2,31	4,67	2,68	0,74	1,13	3,18	1,26	2,68	1,86	4,67
1,3,5-trimetilbenzeno	3,11	*	1,76	0,55	1,20	0,81	0,25	0,30	1,49	1,02	1,20	0,55	3,11
1,3-dietilbenzeno	3,24	*	1,76	N.D.	0,41	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,41	3,24
1,4-dietilbenzeno	3,17	*	1,53	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,53	3,17
undecano	11,51	*	9,59	2,83	3,95	4,21	N.D.	N.D.	6,42	3,87	4,21	2,83	11,51
dodecano	59,38	*	59,47	14,32	29,78	21,29	5,41	7,72	36,85	21,32	29,78	14,32	59,47

* *canisters* desconsiderados por coleta em dia de sábado e valores distribuição incomum dos COVs obtidos; N.D. - Não Determinado; <L.Q. - Menor que o Limite de Quantificação. Fonte: O autor, 2016.

Tabela 16 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Campanha 04 (11/11/2015 a 12/11/2015). Valores médios em triplicatas de cada *canister* em µg m^{-3}.

COV	1 11/11/15	2 11/11/15	3 11/11/15	4 11/11/15	5 12/11/15	6 12/11/15	Média	Desvio padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
propano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,00
isobutano (metil-propano)	28,81	25,54	20,58	25,51	21,04	36,71	26,36	5,94	25,53	20,58	36,71
1-buteno (but-1-eno)	15,41	14,38	9,19	14,19	5,91	13,76	12,14	3,74	13,97	5,91	15,41
n-butano	41,76	45,52	24,66	35,27	34,41	61,31	40,49	12,45	38,51	24,66	61,31
trans-2-buteno	0,81	0,89	0,96	1,28	4,07	4,86	2,15	1,82	1,12	0,81	4,86
cis-2-buteno	0,92	1,28	1,39	1,88	3,91	2,40	1,96	1,08	1,64	0,92	3,91
isopentano (2-metil-butano)	11,50	12,70	11,50	15,39	15,18	32,71	16,50	8,12	13,94	11,50	32,71
1-penteno	N.D.	0,57	0,72	0,65	1,20	1,61	0,95	0,44	0,72	0,57	1,61
n-pentano	6,49	8,67	6,94	12,15	13,48	19,48	11,20	4,93	10,41	6,49	19,48
cis-2-penteno	0,91	0,93	1,25	1,54	3,83	3,07	1,92	1,23	1,39	0,91	3,83
2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	2,08	2,46	2,27	3,18	6,23	6,41	3,77	2,01	2,82	2,08	6,41
trans-2-penteno	N.D.	N.D.	N.D.	0,53	N.D.	N.D.	0,53	N.D.	0,53	0,53	0,53
2,2-dimetilbutano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilbutano	N.D.	2,80	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2,80	N.D.	2,80	2,80	2,80
2-metilpentano	2,11	2,03	2,04	2,64	N.D.	N.D.	2,20	0,29	2,07	2,03	2,64
3-metilpentano	1,72	1,46	1,28	1,85	1,94	2,95	1,87	0,58	1,79	1,28	2,95
1-hexeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-hexano	6,13	6,68	3,00	3,65	2,56	16,36	6,40	5,16	4,89	2,56	16,36
2,4dimetilpentano	1,62	2,20	2,12	1,82	4,08	4,03	2,65	1,11	2,16	1,62	4,08
metilciclopentano	1,03	1,17	1,14	1,51	1,15	0,80	1,13	0,23	1,14	0,80	1,51
ciclohexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metil-hexano	N.D.	N.D.	0,94	0,96	N.D.	N.D.	0,95	0,02	0,95	0,94	0,96
2,3-dimetilpentano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilhexano	1,37	N.D.	N.D.	0,69	N.D.	N.D.	1,03	0,48	1,03	0,69	1,37
benzeno	4,33	4,39	3,16	3,49	2,95	2,80	3,52	0,69	3,33	2,80	4,39
isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-heptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
metilciclohexano	0,87	0,82	0,95	1,73	N.D.	N.D.	1,09	0,43	0,91	0,82	1,73
2,3,4-trimetilpentano	0,46	0,65	N.D.	N.D.	1,22	3,46	1,45	1,38	0,94	0,46	3,46
2-metilheptano	0,70	0,82	N.D.	0,70	N.D.	N.D.	0,74	0,07	0,70	0,70	0,82
3-metilheptano	1,48	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,48	N.D.	1,48	1,48	1,48
tolueno	40,14	40,87	20,84	26,53	12,34	18,82	26,59	11,70	23,68	12,34	40,87
n-octano	1,48	1,67	1,56	1,76	2,83	2,21	1,92	0,51	1,72	1,48	2,83
etilbenzeno	15,14	15,74	7,16	6,31	6,65	5,12	9,35	4,76	6,90	5,12	15,74
m,p-xileno	13,04	15,22	6,99	10,27	5,97	4,84	9,39	4,16	8,63	4,84	15,22
n-nonano	1,40	2,08	1,74	2,14	2,75	2,00	2,02	0,45	2,04	1,40	2,75
o-xileno	2,61	3,20	2,55	1,74	1,94	1,71	2,29	0,59	2,24	1,71	3,20
estireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
cumeno (1-metil-etilbenzeno)	2,17	2,86	2,79	1,93	2,52	2,26	2,42	N.D.	2,39	1,93	2,86

COV	1 11/11/15	2 11/11/15	3 11/11/15	4 11/11/15	5 12/11/15	6 12/11/15	Média	Desvio padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
n-propilbenzeno	0,32	0,35	0,35	0,39	0,32	0,37	0,35	0,03	0,35	0,32	0,39
1-etil,4-metilbenzeno	1,46	1,44	1,41	1,69	1,56	0,93	1,42	0,26	1,45	0,93	1,69
1-etil,3-metilbenzeno	0,22	0,29	0,20	0,28	<L.Q.	<L.Q.	0,25	0,05	0,25	0,20	0,29
1,2,3-trimetilbenzeno	0,55	0,83	0,86	0,79	0,70	0,54	0,71	0,14	0,75	0,54	0,86
n-decano	1,40	1,47	1,26	1,22	1,40	1,40	1,36	0,10	1,40	1,22	1,47
1-etil,2-metilbenzeno	0,40	0,52	0,40	0,39	0,40	N.D.	0,42	N.D.	0,40	0,39	0,52
1,2,4-trimetilbenzeno	0,94	1,07	0,85	1,29	1,00	0,90	1,01	0,16	0,97	0,85	1,29
1,3,5-trimetilbenzeno	0,18	0,34	0,27	0,26	< L.Q.	0,42	0,29	0,09	0,27	0,18	0,42
1,3-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,4-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Undecano	N.D.	1,86	1,12	1,29	N.D.	N.D.	1,42	0,39	1,29	1,12	1,86
Dodecano	N.D.	8,36	N.D.	N.D.	1,64	1,97	3,99	N.D.	1,97	1,64	8,36

N.D. - Não Determinado; <L.Q. - Menor que o Limite de Quantificação. Fonte: O autor, 2016.

Tabela 17 – Valores Médios e Medianos obtidos para as 4 campanhas em µg m^{-3}.

	Campanha 1 (02/03/2015 a 16/03/2015)		Campanha 2 (26/05/2015 a 03/06/2015)		Campanha 3 (15/09/2015 a 22/09/2015)		Campanha 4 (11/11/2015 a 12/11/2015)	
	Média	Mediana	Média	Mediana	Média	Mediana	Média	Mediana
propano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
isobutano (metil-propano)	12,51	9,72	43,19	43,00	27,52	21,83	26,36	25,53
1-buteno (but-1-eno)	8,99	6,65	22,04	23,29	11,52	8,88	12,14	13,97
n-butano	22,93	17,28	69,33	67,99	50,43	39,57	40,49	38,51
trans-2-buteno	2,65	3,04	4,00	4,36	2,57	1,99	2,15	1,12
cis-2-buteno	1,78	1,76	1,97	1,99	1,94	1,72	1,96	1,64
isopentano (2-metil-butano)	14,24	13,16	41,19	39,81	25,47	16,46	16,50	13,94
1-penteno	0,88	0,88	1,58	1,58	0,83	0,69	0,95	0,72
n-pentano	13,58	13,21	40,15	39,74	23,19	17,65	11,20	10,41
cis-2-penteno	3,83	2,91	2,41	2,32	3,83	2,76	1,92	1,39
2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	4,34	2,92	2,08	2,14	2,53	2,58	3,77	2,82
trans-2-penteno	1,01	0,98	0,84	0,84	0,72	0,74	0,53	0,53
2,2-dimetilbutano	1,11	1,11	1,50	1,50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilbutano	1,47	1,50	2,85	2,85	1,44	1,45	2,80	2,80
2-metilpentano	2,72	2,53	5,62	5,63	4,46	3,24	2,20	2,07
3-metilpentano	3,97	2,40	4,68	4,60	3,19	2,69	1,87	1,79
1-hexeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-hexano	5,61	4,98	15,95	15,05	12,94	12,22	6,40	4,89
2,4dimetilpentano	0,56	0,56	0,81	0,81	N.D.	N.D.	2,65	2,16
metilciclopentano	3,69	2,60	3,30	3,10	2,69	2,33	1,13	1,14
ciclohexano	1,80	1,59	3,24	3,24	1,39	1,39	N.D.	N.D.
2-metil-hexano	2,04	1,69	2,73	3,42	1,82	1,77	0,95	0,95
2,3-dimetilpentano	0,77	0,77	1,08	1,08	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilhexano	2,33	2,51	4,80	4,80	1,53	1,42	1,03	1,03

	Campanha 1 (02/03/2015 a 16/03/2015)		Campanha 2 (26/05/2015 a 03/06/2015)		Campanha 3 (15/09/2015 a 22/09/2015)		Campanha 4 (11/11/2015 a 12/11/2015)	
	Média	Mediana	Média	Mediana	Média	Mediana	Média	Mediana
benzeno	2,72	2,90	4,94	5,19	2,56	2,74	3,52	3,33
isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	N.D.	N.D.	0,43	0,43	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-heptano	6,63	4,62	4,53	4,21	6,51	6,80	N.D.	N.D.
metilciclohexano	2,61	2,98	2,85	2,63	2,05	1,80	1,09	0,91
2,3,4-trimetilpentano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,45	0,94
2-metilheptano	1,18	1,35	1,55	1,55	0,89	0,96	0,74	0,70
3-metilheptano	0,99	0,99	1,75	1,75	1,54	1,55	1,48	1,48
tolueno	7,54	8,61	17,19	17,26	12,23	10,95	26,59	23,68
n-octano	2,37	1,76	1,89	1,20	2,38	2,34	1,92	1,72
etilbenzeno	2,49	1,69	2,43	2,45	2,27	2,34	9,35	6,90
m,p-xileno	2,57	2,12	2,75	2,76	2,68	2,20	9,39	8,63
n-nonano	2,29	2,18	2,19	2,21	2,93	2,92	2,02	2,04
o-xileno	2,40	1,64	2,24	2,23	1,73	1,61	2,29	2,24
estireno	1,73	1,18	1,14	1,14	0,58	0,58	N.D.	N.D.
cumeno (1-metil-etilbenzeno)	0,52	0,52	0,33	0,33	0,47	0,47	2,42	2,39
n-propilbenzeno	0,74	0,69	0,52	0,69	0,69	0,60	0,35	0,35
1-etil,4-metilbenzeno	2,93	2,66	2,75	2,09	3,21	2,56	1,42	1,45
1-etil,3-metilbenzeno	0,82	0,91	0,57	0,77	0,69	0,67	0,25	0,25
1,2,3-trimetilbenzeno	0,82	0,91	0,74	0,74	0,81	1,01	0,71	0,75
n-decano	2,32	2,46	1,94	1,88	2,63	2,80	1,36	1,40
1-etil,2-metilbenzeno	0,87	0,83	0,80	0,80	0,90	0,83	0,42	0,40
1,2,4-trimetilbenzeno	3,03	1,86	2,45	2,47	3,18	2,68	1,01	0,97
1,3,5-trimetilbenzeno	0,65	0,67	0,73	0,73	1,49	1,20	0,29	0,27
1,3-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,4-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
undecano	0,84	0,84	1,80	2,30	6,42	4,21	1,42	1,29
dodecano	1,02	1,07	2,06	2,06	36,85	29,78	3,99	1,97
Total de COVs determinados em µg m^{-3}	162,86	140,16	335,91	333,02	275,67	224,96	210,47	191,47

N.D. - Não Determinado; <L.Q. - Menor que o Limite de Quantificação. Fonte: O autor, 2016.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 17, os valores médios para a concentração total de COVs obtidos para as quatro campanhas varia na faixa de 162, 86 – 335,91 µg m^{-3}. Estes valores são semelhantes a valores obtidos em outros estudos realizados na Cidade do Rio de Janeiro.

Martins *et al.* (2015) determinaram 65 compostos, incluindo compostos oxigenados, determinados com Método TO-11A, obtendo um valor médio de concentração total de 275,90 µg m^{-3} para 16 *canisters* coletados nas principais vias da cidade, no ano de 2012, no período de 06:00 – 07:00 h.

Da mesma forma, Martins *et al.* (2010) determinaram 66 COVs (C_3 – C_{12}), através do Método TO-14A, uma concentração média total de 220,5 µg m^{-3}, no

mesmo local avaliado pelo presente estudo, para 4 *canisters*, às 09:00 h, no mês de março de 2004.

Quanto ao benzeno, os valores médios obtidos nas quatro campanhas encontram-se na faixa de 2,72 – 4,94 µg m^{-3}. O benzeno é considerado um composto carcinogênico e é responsável por 68% do risco de câncer associado a poluentes veiculares (CHAN *et al.*, 2002). Ainda que no Brasil, existam limites quanto às concentrações atmosféricas de benzeno, estas somente estão disponíveis para legislação trabalhista (3,19 – 7,98 mg m^{-3}) que são referentes a diferentes riscos ocupacionais de exposição a este. No entanto, para limites de qualidade do ar, não existe nenhuma especificação para tal poluente.

A União Européia (EU, 2008) estabelece na forma da Diretriz (2008/50/Ec), limite para a concentração ambiental de benzeno, associando este à proteção à saúde humana. Nesta, o limite é de 5,0 µg m^{-3}, sendo este um valor máximo médio para o período de 1 ano. Já o Departamento de Meio Ambiente, Alimentos e Atividades Rurais do Reino Unido (DEFRA, 2011), estabelece para o mesmo período, um objetivo a ser alcançado como valor limite de benzeno, de 3,25 µg m^{-3} para países como a Escócia e Irlanda, e um valor de 5,0 µg m^{-3} para a Inglaterra e País de Gales, em consonância com as recomendações da União Européia.

Observa-se então, de acordo com as Tabelas 13, 14, 15 e 16, que somente duas amostras, referentes a segunda campanha, ultrapassaram o limite de 5,0 µg m^{-3} sugerido pela União Européia (2008) e, ao considerar os valores mais restritivos sugeridos pela DEFRA para a Escócia e Irlanda, observa-se que 9 amostras apresentaram valores superiores a 3,25 µg m^{-3}, (3 amostras para a campanha 1, 2 amostras para a campanha 2, 1 amostra para a campanha 3 e 4 amostras para a campanha 4).

Ainda que tenham ocorrido ultrapassagens nos valores estabelecidos pelas agências ambientais citadas, o valor médio para o benzeno, considerando somente as 24 amostras válidas para as 4 campanhas, permaneceu abaixo do valor mais restritivo determinado pela DEFRA (2011), sendo igual a 3,22 µg m^{-3}.

Outros compostos, tais como tolueno e xilenos, apesar de sua importância por suas respectivas toxicidades, não apresentam valores de limites para concentração ambiental estabelecidos por agências ambientais do Brasil, Estados Unidos ou ainda União Européia.

Quanto ao isopreno, considerado na literatura como o principal COV de

origem biogênica, as concentrações médias determinadas nas quatro campanhas se encontram na faixa de 2,08 – 4,34 µg m^{-3}. Para a cidade do Rio de Janeiro, conforme o nosso conhecimento, tal composto ainda não havia sido publicado, exceto por Martins *et al.* (2015), onde obtiveram um valor de 1,39 µg m^{-3}. Oliveira (2015) determinou em sua tese de doutorado valores de concentração de isopreno igual a 3,82 µg m^{-3}, para 7 *canisters* coletados na UERJ, *campus* Maracanã, e 4,53 µg m^{-3}, para 14 *canisters* coletados na Floresta da Tijuca na Casa do Pesquisador.

No mesmo período de execução deste trabalho, este composto foi determinado no Jardim Botânico do Rio de Janeiro, no intervalo de 3,16 – 11,27 µg m^{-3}, para a coleta de 24 *canisters*, no período de março a maio do ano de 2015 (SILVA *et al.*, 2016).

3.2.2. Cálculo das reatividades cinética e mecanísticas dos COVs

Foram analisadas as contribuições por grupos (alcanos, alquenos, aromáticos e isopreno) quanto às reatividades dos compostos determinados, em termos das 04 escalas de reatividade cinética e mecanística dos COVs individuais. Os coeficientes previamente determinadas na literatura para tais COVs estão dispostas na Tabela 18.

Anterior a etapa de análise quanto às reatividades dos compostos determinados, realizou-se a verificação da contribuição dos grupos citados quanto à abundância mássica destes nas amostras obtidas. A Figura 22 permite a análise da contribuição por grupo, bem como a comparação entre as 4 campanhas realizadas na Praça Saens Peña.

Tabela 18 – Coeficientes de velocidade k_{OH} e de reatividade (MIR, MOIR e EBIR) para os compostos determinados.

Composto	k_{OH} (cm3/(moléculas . s)) (T= 300K)	MIR	MOIR	EBIR
propano	$1{,}11 \times 10^{-12}$	0,49	0,34	0,25
2,2-dimetilbutano	$2{,}14 \times 10^{-12}$	1,23	0,73	0,50
isobutano (metil-propano)	$2{,}38 \times 10^{-12}$	1,15	0,76	0,52
n-butano	$2{,}27 \times 10^{-12}$	1,17	0,71	0,46
2,3,4-trimetilpentano	$3{,}60 \times 10^{-12}$	1,45	0,93	0,65
2,3-dimetilbutano	$3{,}84 \times 10^{-12}$	1,31	0,88	0,56
2,4dimetilpentano	$5{,}79 \times 10^{-12}$	0,97	0,65	0,44
2-metilpentano	$5{,}20 \times 10^{-12}$	1,50	0,92	0,57
3-metilpentano	$5{,}20 \times 10^{-12}$	1,80	1,11	0,73
isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	$5{,}25 \times 10^{-12}$	1,24	0,84	0,50

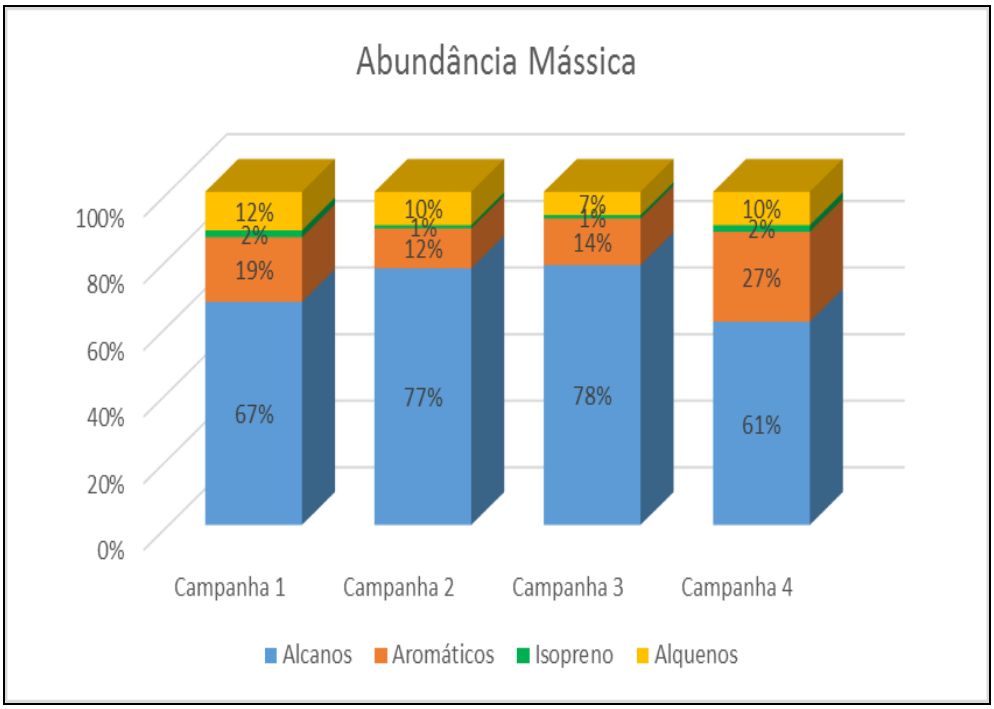
Composto	k_{OH} (cm3/(moléculas . s)) (T= 300K)	MIR	MOIR	EBIR
isopentano (2-metil-butano)	$4,77x10^{-12}$	1,55	0,90	0,55
metilciclopentano	$5,68x10^{-12}$	2,19	1,23	0,73
n-hexano	$3,38x10^{-12}$	1,26	0,71	0,44
n-pentano	$6,60x10^{-12}$	1,03	0,65	0,39
2,3-dimetilpentano	$7,02x10^{-12}$	1,25	0,82	0,47
2-metilheptano	$6,89x10^{-12}$	1,19	0,76	0,42
2-metil-hexano	$7,15x10^{-12}$	1,34	0,83	0,52
3-metilheptano	$7,17x10^{-12}$	1,61	0,96	0,57
3-metilhexano	$6,81x10^{-12}$	1,07	0,73	0,39
ciclohexano	$9,64x10^{-12}$	1,70	1,00	0,53
dodecano	$8,31x10^{-12}$	1,07	0,69	0,35
metilciclohexano	$8,59x10^{-12}$	1,24	0,78	0,41
n-decano	$8,16x10^{-12}$	0,90	0,61	0,29
n-heptano	$9,75x10^{-12}$	0,78	0,53	0,23
n-nonano	$1,10x10^{-11}$	0,68	0,47	0,18
n-octano	$1,23x10^{-11}$	0,61	0,42	0,16
undecano	$1,32x10^{-11}$	0,55	0,38	0,14
benzeno	$1,22x10^{-12}$	0,72	0,10	-0,16
cumeno (1-metil-etilbenzeno)	$5,58x10^{-12}$	4,00	1,36	0,52
etilbenzeno	$7,00x10^{-12}$	3,04	1,15	0,50
n-propilbenzeno	$6,30x10^{-12}$	2,52	0,94	0,39
tolueno	$5,80x10^{-12}$	2,03	0,82	0,36
1,2,3-trimetilbenzeno	$2,31x10^{-11}$	7,80	2,51	1,15
1,2,4-trimetilbenzeno	$1,36x10^{-11}$	7,64	2,51	1,16
1,3,5-trimetilbenzeno	$5,80x10^{-11}$	1,73	0,21	-0,48
1,3-dietilbenzeno	$1,64x10^{-11}$	4,44	1,54	0,67
1,4-dietilbenzeno	$2,55x10^{-11}$	7,39	2,40	1,13
1-etil,2-metilbenzeno	$3,27x10^{-11}$	11,97	3,93	2,12
1-etil,3-metilbenzeno	$1,64x10^{-11}$	5,59	1,90	0,87
1-etil,4-metilbenzeno	$3,25x10^{-11}$	8,87	3,05	1,65
estireno	$5,67x10^{-11}$	11,76	3,80	2,05
m,p-xileno	$2,55x10^{-11}$	7,10	2,30	1,12
o-xileno	$1,64x10^{-11}$	4,43	1,54	0,71
2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	$9,96x10^{-11}$	10,61	3,92	2,35
1-buteno (but-1-eno)	$3,11x10^{-11}$	9,73	3,82	2,37
1-hexeno	$3,14x10^{-11}$	7,21	3,82	2,37
1-penteno	$3,70x10^{-11}$	5,49	2,33	1,45
cis-2-buteno	$6,32x10^{-11}$	15,16	5,30	3,16
cis-2-penteno	$5,58x10^{-11}$	14,24	5,08	3,08
trans-2-buteno	$6,50x10^{-11}$	10,38	3,94	2,45
trans-2-penteno	$6,70x10^{-11}$	10,56	3,97	2,45

Fonte: Carter, 2013.

Observa-se, através da Figura 22, que em todas as campanhas, a

contribuição mássica dos alcanos é majoritária nas amostras obtidas (61 – 78%), sendo seguida pela contribuição dos compostos aromáticos (12 – 27%) e alquenos (7 – 12%), a contribuição do isopreno é demonstrada de forma minoritária para todas as campanhas (1 – 2%).

Figura 22 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à abundância mássica nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)



Fonte: O autor, 2016.

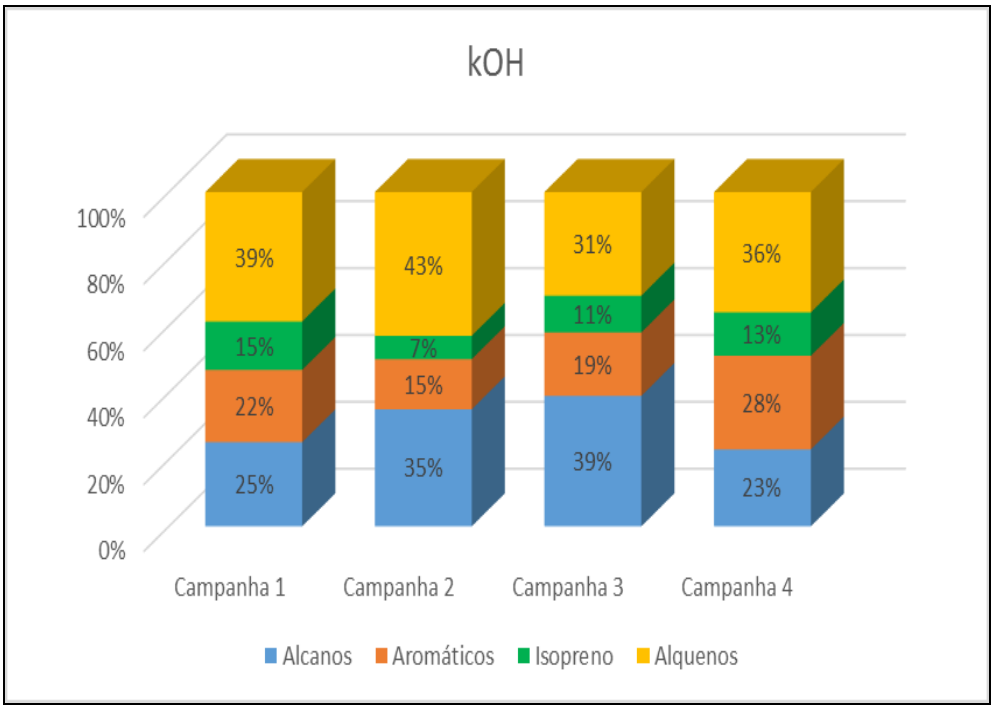
Conforme ainda demonstrado na Figura 22, pode-se observar que a distribuição dos grupos nas campanhas 1 e 4 se apresentam de forma semelhante, tal qual a distribuição nas campanhas 2 e 3. Isto pode ser explicado pelo fato de que as campanhas 1 e 4 são referentes a períodos de condições climatológicas úmidas, sendo o contrário das campanhas 2 e 3, que são coincidentes com período seco.

O cálculo da reatividade cinética foi obtido pelo produto entre a concentração de cada composto e o seu respectivo valor de k_{OH}. Após a obtenção deste produto, e agrupamento dos compostos de acordo com os grupos estabelecidos, foi realizada a análise da contribuição de tais grupos, bem como a comparação entre as campanhas, conforme demonstrado na Figura 23.

Observa-se através da comparação entre as Figuras 22 e 23, que apesar da contribuição mássica dos alcanos ser majoritária para todas as campanhas, esta passa a ser secundária ou terciária em termos de importância cinética, isso é devido

aos baixos valores de coeficiente de velocidade (k_{OH}) para os compostos deste grupo em comparação aos compostos pertencentes aos grupos dos alquenos e aromáticos. Para tal análise, observa-se que os alquenos representam um maior valor de contribuição quanto a reatividade cinética.

Figura 23 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade cinética nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)



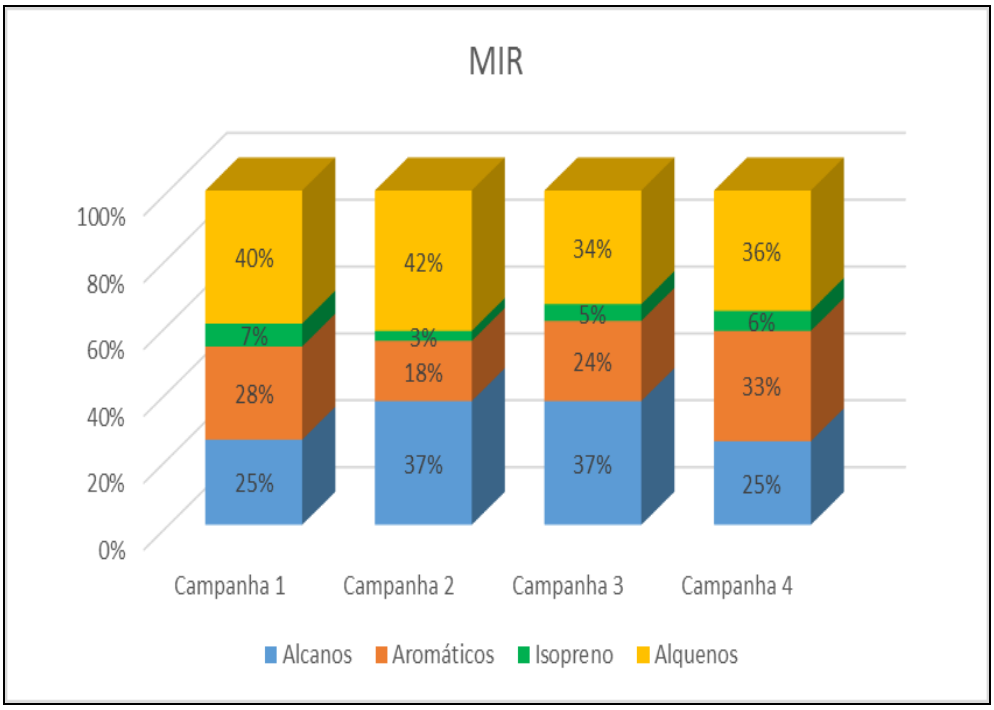
Fonte: O autor, 2016.

Já para o isopreno que outrora como informado, apresenta uma contribuição mássica de 1 – 2%, representa uma contribuição de 7 – 15% quanto à distribuição da reatividade cinética. Isso é devido ao fato de o coeficiente k_{OH} do isopreno ser o maior dentre os COVs determinados, sendo este na ordem de 10 a 100 vezes maior que os alcanos, por exemplo.

O cálculo da reatividade mecanística foi obtido pelo produto entre a concentração de cada composto e o seu respectivo valor de MIR, MOIR e EBIR, valores estes que foram determinados em diferentes condições experimentais, permitindo o estabelecimento de três diferentes escalas de reatividade mecanística, para três diferentes cenários. Após a obtenção deste produto, e agrupamento dos compostos de acordo com os grupos estabelecidos, foi realizada a análise da contribuição de tais grupos, bem como a comparação entre as campanhas, conforme demonstrado nas Figuras 24, 25 e 26.

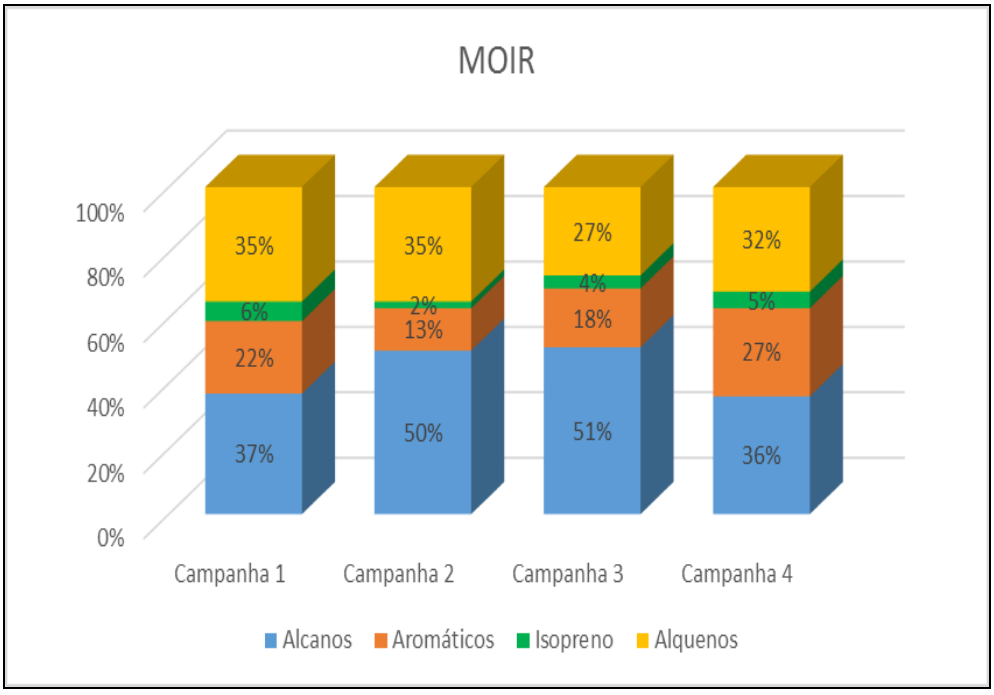
A utilização de três escalas distintas para a avaliação da reatividade mecanística teve como objetivo considerar as diferentes condições possíveis de relações COVs /NO_x.

Figura 24 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade mecanístíca em termos de escala MIR nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)



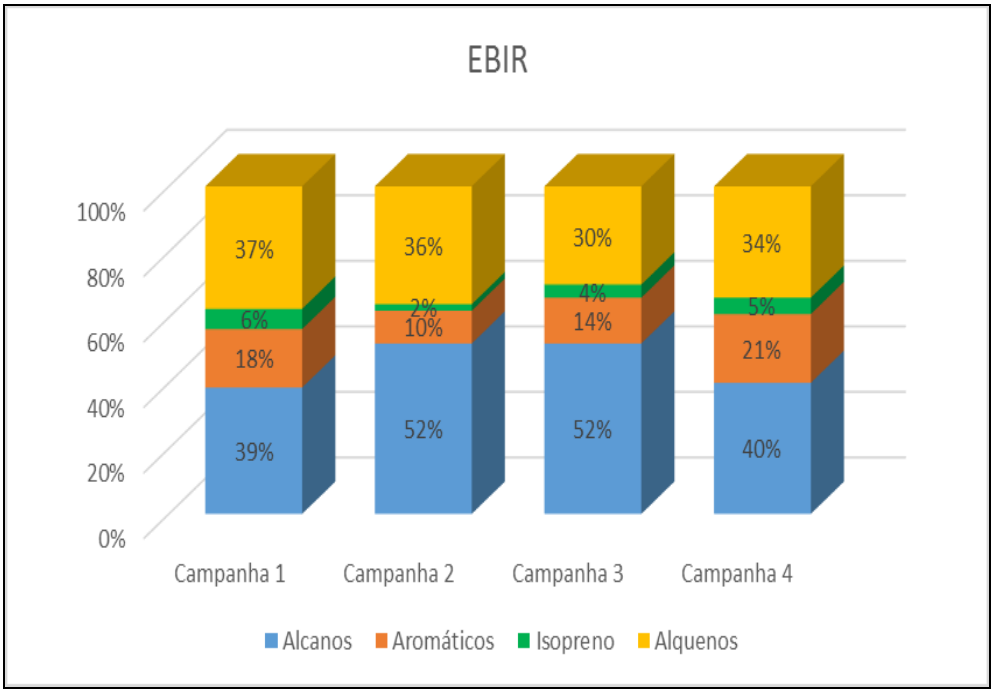
Fonte: O autor, 2016.

Figura 25 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade mecanístíca em termos de escala MOIR nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)



Fonte: O autor, 2016.

Figura 26 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade mecanístíca em termos de escala EBIR nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)



Fonte: O autor, 2016.

Apesar de a distribuição dos grupos nas três diferentes escalas apresentarem comportamentos semelhantes, observa-se, na Figura 24, que a escala MIR sugere uma maior contribuição dos alquenos na reatividade mecanística total, diminuindo a contribuição dos alcanos, uma vez que esta apresenta maior sensibilidade à especiação dos COVs, já que os cenários representados por este coeficiente são controlados por COVs. Já para as escalas MOIR e EBIR (Figuras 25 e 26), a contribuição dos alcanos aumenta, apresentando-se como majoritária em todas as campanhas.

Em todas as escalas de reatividade analisadas (Figuras 24 a 26) observou-se o comportamento semelhante entre as campanhas 1 e 4, e as campanhas 2 e 3, ratificando a observação realizada quando a escala de abundância mássica foi determinada.

3.2.3. Análise estatística multivariada dos COVs na Praça Saens Peña

Com o objetivo de verificar se os dados obtidos nas quatro campanhas são estatisticamente iguais, foi realizado um teste de *Kruskal-Wallis* (ANOVA não-paramétrico), tal como implementado no programa *Statistica*. Este método é um teste não paramétrico que pode ser usado para determinar se existem diferenças estatisticamente significativas entre dois ou mais conjuntos de amostras independentes.

Para a análise das quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña foram usados apenas os 28 compostos que estavam presentes em ao menos 80% das amostras analisadas.

Quando foram comparados os quatro conjuntos de dados, foi obtido o valor de p igual a 0,553. Ao comparar as campanhas 1 (março) e 4 (novembro) foi obtido o valor de 0,797 e ao comparar as campanhas 2 (maio) e 3 (junho) o valor de 0,819. Esses resultados indicam que a hipótese nula não pode ser rejeitada e que os resultados obtidos nas quatro campanhas não podem ser considerados estatisticamente diferentes e ainda que os resultados das campanhas 1 e 4 (período úmido) e, 2 e 3 (período seco) apresentam ainda menor diferença quanto ao ponto de vista estatístico, como esperado, conforme discussão apresentada no item anterior.

Este resultado indica, também, que os efeitos climatológicos como temperatura, umidade, radiação solar e índice pluviométrico influenciam muito pouco

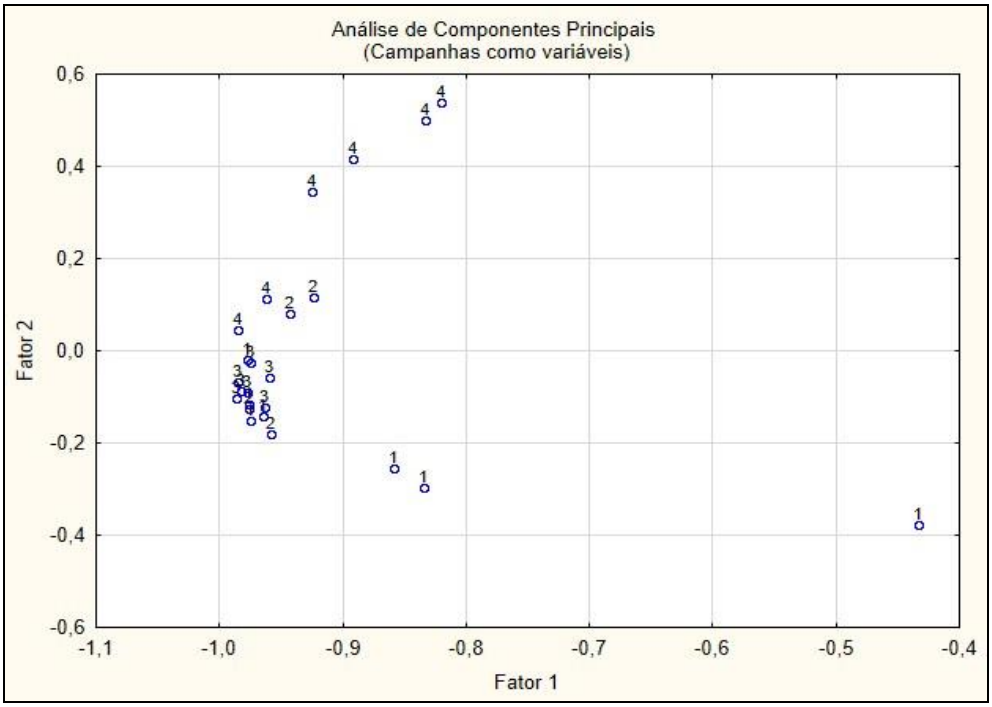
os resultados, para a localidade estudada, sugerindo que possivelmente existe uma distribuição característica para esse local independentemente da época do ano. Esta hipótese será verificada posteriormente ao determinar o conjunto mínimo de COVs característico do local.

Posteriormente foi realizada uma análise de fatores com extração por componentes principais utilizando o programa *Statistica*. Nesta análise foram considerados os mesmos compostos utilizados no teste de *Kruskal-Wallis*.

Ao considerar as campanhas como variáveis da análise, observou-se que somente 2 fatores representavam 87,35% da variância total (sendo o Fator 1 responsável por 81,92% e o Fator 2 responsável por 5,43%). O resultado na análise pode ser observado através da Figura 27, onde novamente é possível verificar o agrupamento das amostras coletadas nas campanhas 2 e 3, indicando a semelhança entre estas duas.

Quando considerados os 28 compostos como variáveis da análise, observou-se 4 fatores representam 86,65% da variância total. No entanto, os fatores 1 e 2, representam juntos 69,81% (sendo o Fator 1 responsável por 50,12% e o Fator 2 responsável por 19,69%). Por isto na Figura 28 são apresentados os resultados da análise em função dos fatores 1 e 2.

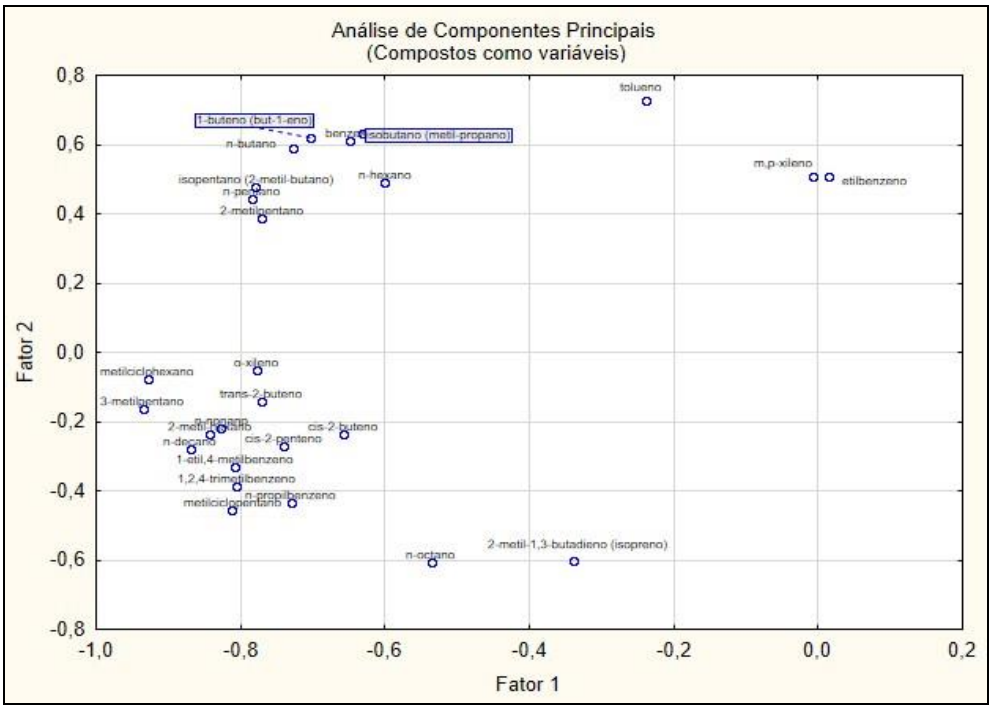
Figura 27 – Análise de Componentes Principais tendo as 4 campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015) como variáveis



Fonte: O autor, 2016.

Através da Figura 28 pode-se observar que não há uma separação efetiva dos compostos avaliados, provavelmente pelo fato de que todos provém da mesma fonte de emissão, com exceção ao isopreno, que possui como principal fonte as emissões biogênicas.

Figura 28 – Análise de Componentes Principais tendo os COVs determinados nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015) como variáveis



Fonte: O autor, 2016.

3.3 Determinação das concentrações de COVs nas Bacias Aéreas

3.3.1. Tratamento dos dados de amostragem de COVs nas Bacias Aéreas

Foi realizada uma campanha de amostragem em pontos estabelecidos em diferentes Bacias Aéreas da RMRJ, em locais conforme detalhados anteriormente. Em cada Bacia Aérea foram coletados de 2 a 4 *canisters* e, posteriormente levados ao laboratório, e assim realizadas as análises conforme Método TO-15, já descrita anteriormente. O período de duração total da campanha foi equivalente à Campanha 4, realizada na Praça Saens Peña.

Desta forma a amostragem em cada bacia se deu nos seguintes dias:

- Bacia Aérea I (Campo Grande e Santa Cruz) – 09/11/2015.

- Bacia Aérea II (Barra da Tijuca) – 16/11/2015.
- Bacia Aérea III (Duque de Caxias e Praça Saens Peña) – 11/11/2015.
- Bacia Aérea IV (Itaboraí e São Gonçalo) – 18/11/2015.
- Microbacia da Zona Sul (Copacabana) – 16/11/2015.

Os dados obtidos para cada Bacia Aérea e seus respectivos tratamentos estatísticos descritivos (valor médio, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo, na unidade de µg m^{-3}) são apresentados nas Tabelas 19 a 23, onde os COVs estão dispostos em ordem crescente de tempos de retenção referentes à separação cromatográfica.

Na Tabela 24 estão apresentados dados referentes ao tratamento estatístico descritivo (valores médios, mínimos e máximos de concentração) compilados para todas as Bacias Aéreas, de forma a promover uma melhor comparação entre as mesmas quanto aos compostos analisados.

Tabela 19 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Bacia Aérea I. Valores médios das triplicatas em µg m^{-3}.

COV	Campo Grande 1 09/11/15	Campo Grande 2 09/11/15	Santa Cruz 1 09/11/15	Santa Cruz 2 09/11/15	Média	Desvio padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
propano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
isobutano (metil-propano)	15,46	13,68	15,58	14,37	14,77	0,91	14,92	13,68	15,58
1-buteno (but-1-eno)	13,07	10,13	15,63	17,33	14,04	3,14	14,35	10,13	17,33
n-butano	37,26	24,15	49,92	45,99	39,33	11,42	41,62	24,15	49,92
trans-2-buteno	2,34	2,79	2,06	1,75	2,24	0,44	2,20	1,75	2,79
cis-2-buteno	2,46	1,65	1,42	1,30	1,71	0,52	1,54	1,30	2,46
isopentano (2-metil-butano)	17,17	20,27	10,77	11,77	15,00	4,50	14,47	10,77	20,27
1-penteno	0,89	0,49	0,74	0,50	0,66	0,20	0,62	0,49	0,89
n-pentano	11,54	14,35	10,35	10,08	11,58	1,95	10,95	10,08	14,35
cis-2-penteno	4,61	3,51	2,91	3,11	3,54	0,76	3,31	2,91	4,61
2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	1,23	1,05	1,21	1,14	1,15	0,08	1,17	1,05	1,23
trans-2-penteno	0,78	0,79	0,50	0,59	0,66	0,14	0,68	0,50	0,79
2,2-dimetilbutano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilbutano	1,81	N.D.	1,22	N.D.	1,51	0,42	1,51	1,22	1,81
2-metilpentano	3,70	3,30	2,17	2,60	2,94	0,68	2,95	2,17	3,70
3-metilpentano	4,66	2,48	1,70	2,06	2,72	1,33	2,27	1,70	4,66
1-hexeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-hexano	8,78	5,76	5,46	6,45	6,61	1,50	6,11	5,46	8,78
2,4dimetilpentano	1,30	0,97	1,03	1,19	1,12	0,15	1,11	0,97	1,30
metilciclopentano	1,68	1,75	1,57	1,28	1,57	0,21	1,63	1,28	1,75

COV	Campo Grande		Santa Cruz						
	1	2	1	2					
	09/11/15	09/11/15	09/11/15	09/11/15	Média	Desvio padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
ciclohexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metil-hexano	2,56	0,97	N.D.	0,52	1,35	1,07	0,97	0,52	2,56
2,3-dimetilpentano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilhexano	1,84	1,33	1,35	0,92	1,36	0,37	1,34	0,92	1,84
benzeno	2,83	2,00	3,75	4,81	3,35	1,21	3,29	2,00	4,81
isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-heptano	14,81	9,43	N.D.	N.D.	12,12	3,81	12,12	9,43	14,81
metilciclohexano	1,69	1,50	0,99	1,17	1,34	0,32	1,33	0,99	1,69
2,3,4-trimetilpentano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metilheptano	N.D.	0,84	0,95	0,84	0,88	0,06	0,84	0,84	0,95
3-metilheptano	N.D.	N.D.	N.D.	0,99	0,99	N.D.	0,99	0,99	0,99
tolueno	8,65	6,38	44,42	51,56	27,75	23,57	26,54	6,38	51,56
n-octano	1,27	1,24	1,54	1,81	1,47	0,27	1,41	1,24	1,81
etilbenzeno	1,39	1,01	5,45	5,33	3,30	2,43	3,36	1,01	5,45
m,p-xileno	2,21	1,75	4,60	5,87	3,61	1,96	3,41	1,75	5,87
n-nonano	1,27	N.D.	0,82	0,72	0,94	0,29	0,82	0,72	1,27
o-xileno	1,18	1,27	1,65	2,37	1,62	0,54	1,46	1,18	2,37
estireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
cumeno (1-metil-etilbenzeno)	N.D.	N.D.	1,63	2,29	1,96	N.D.	1,96	1,63	2,29
n-propilbenzeno	N.D.	N.D.	0,28	0,40	0,34	0,09	0,34	0,28	0,40
1-etil,4-metilbenzeno	1,91	1,17	1,38	2,53	1,75	0,61	1,65	1,17	2,53
1-etil,3-metilbenzeno	<L.Q.	<L.Q.	0,26	0,48	0,37	0,15	0,37	0,26	0,48
1,2,3-trimetilbenzeno	<L.Q.	<L.Q.	0,28	<L.Q.	0,28	N.D.	0,28	0,28	0,28
n-decano	N.D.	0,86	N.D.	1,02	0,94	0,11	0,94	0,86	1,02
1-etil,2-metilbenzeno	N.D.	0,20	0,33	0,29	0,28	N.D.	0,29	0,20	0,33
1,2,4-trimetilbenzeno	1,33	1,17	1,84	2,21	1,64	0,48	1,58	1,17	2,21
1,3,5-trimetilbenzeno	N.D.	N.D.	<L.Q.	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,3-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,4-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Undecano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dodecano	1,80	1,97	0,82	N.D.	1,53	N.D.	1,80	0,82	1,97

N.D. - Não Determinado; <L.Q. - Menor que o Limite de Quantificação.
Fonte: O autor, 2016.

Tabela 20 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Bacia Aérea II. Valores médios das triplicatas em µg m^{-3}.

COV	Barra 1 16/11/15	Barra 2 16/11/15	Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
propano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
isobutano (metil-propano)	19,14	19,88	19,51	0,53	19,51	19,14	19,88
1-buteno (but-1-eno)	13,24	19,00	16,12	4,07	16,12	13,24	19,00
n-butano	29,09	40,66	34,88	8,18	34,88	29,09	40,66
trans-2-buteno	5,39	8,74	7,07	2,37	7,07	5,39	8,74
cis-2-buteno	3,72	3,95	3,84	0,16	3,84	3,72	3,95
isopentano (2-metil-butano)	19,95	17,90	18,93	1,45	18,93	17,90	19,95
1-penteno	0,86	1,31	1,09	0,32	1,09	0,86	1,31
n-pentano	8,20	6,04	7,12	1,53	7,12	6,04	8,20
cis-2-penteno	5,88	4,76	5,32	0,79	5,32	4,76	5,88
2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	1,32	1,54	1,43	0,16	1,43	1,32	1,54
trans-2-penteno	N.D.	0,88	0,88	N.D.	0,88	0,88	0,88
2,2-dimetilbutano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilbutano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metilpentano	3,18	3,76	3,47	0,41	3,47	3,18	3,76
3-metilpentano	1,97	2,50	2,23	0,37	2,23	1,97	2,50
1-hexeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-hexano	9,17	5,41	7,29	2,66	7,29	5,41	9,17
2,4dimetilpentano	3,65	2,96	3,31	0,49	3,31	2,96	3,65
metilciclopentano	1,25	1,13	1,19	0,09	1,19	1,13	1,25
ciclohexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metil-hexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilpentano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilhexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
benzeno	3,13	2,19	2,66	0,66	2,66	2,19	3,13
isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-heptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
metilciclohexano	2,41	2,41	2,41	0,00	2,41	2,41	2,41
2,3,4-trimetilpentano	1,76	N.D.	1,76	N.D.	1,76	1,76	1,76
2-metilheptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilheptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
tolueno	11,23	9,45	10,34	1,26	10,34	9,45	11,23
n-octano	1,37	1,34	1,36	0,02	1,36	1,34	1,37
etilbenzeno	3,27	2,59	2,93	0,48	2,93	2,59	3,27
m,p-xileno	3,26	2,71	2,98	0,39	2,98	2,71	3,26
n-nonano	1,43	1,64	1,54	0,15	1,54	1,43	1,64
o-xileno	1,43	1,23	1,33	0,14	1,33	1,23	1,43
estireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
cumeno (1-metil-etilbenzeno)	2,05	1,61	1,83	N.D.	1,83	1,61	2,05

COV	Barra 1 16/11/15	Barra 2 16/11/15	Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
n-propilbenzeno	0,24	0,20	0,22	0,03	0,22	0,20	0,24
1-etil,4-metilbenzeno	1,24	1,06	1,15	0,13	1,15	1,06	1,24
1-etil,3-metilbenzeno	0,10	0,08	0,09	0,01	0,09	0,08	0,10
1,2,3-trimetilbenzeno	0,65	0,55	0,60	0,07	0,60	0,55	0,65
n-decano	1,21	N.D.	1,21	N.D.	1,21	1,21	1,21
1-etil,2-metilbenzeno	0,24	N.D.	0,24	N.D.	0,24	0,24	0,24
1,2,4-trimetilbenzeno	1,11	0,87	0,99	0,17	0,99	0,87	1,11
1,3,5-trimetilbenzeno	0,30	N.D.	0,30	N.D.	0,30	0,30	0,30
1,3-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,00
1,4-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,00
undecano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,00
dodecano	1,70	N.D.	1,70	N.D.	1,70	1,70	1,70

N.D. - Não Determinado; <L.Q. - Menor que o Limite de Quantificação.
Fonte: O autor, 2016.

Tabela 21 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Bacia Aérea III. Valores médios das triplicatas em µg m^{-3}.

COV	Saens Peña 1 11/11/15	Saens Peña 2 11/11/15	Duque de Caxias 1 11/11/15	Duque de Caxias 2 11/11/15	Média	Desvio padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
propano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
isobutano (metil-propano)	28,81	25,54	12,02	10,57	19,24	9,28	18,78	10,57	28,81
1-buteno (but-1-eno)	15,41	14,38	8,02	8,77	11,65	3,79	11,58	8,02	15,41
n-butano	41,76	45,52	18,58	18,76	31,15	14,50	30,26	18,58	45,52
trans-2-buteno	0,81	0,89	1,06	0,85	0,90	0,11	0,87	0,81	1,06
cis-2-buteno	0,92	1,28	1,07	1,14	1,10	0,15	1,10	0,92	1,28
isopentano (2-metil-butano)	11,50	12,70	9,61	9,35	10,79	1,59	10,55	9,35	12,70
1-penteno	N.D.	0,57	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-pentano	6,49	8,67	6,12	7,56	7,21	1,15	7,02	6,12	8,67
cis-2-penteno	0,91	0,93	1,51	1,87	1,30	0,47	1,22	0,91	1,87
2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	2,08	2,46	2,99	2,41	2,49	0,38	2,43	2,08	2,99
trans-2-penteno	N.D.	N.D.	0,60	0,72	0,66	0,08	0,66	0,60	0,72
2,2-dimetilbutano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilbutano	N.D.	2,80	N.D.	N.D.	2,80	N.D.	2,80	2,80	2,80
2-metilpentano	2,11	2,03	1,62	1,91	1,92	0,21	1,97	1,62	2,11
3-metilpentano	1,72	1,46	1,19	1,32	1,42	0,23	1,39	1,19	1,72
1-hexeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-hexano	6,13	6,68	5,22	3,89	5,48	1,22	5,67	3,89	6,68
2,4dimetilpentano	1,62	2,20	1,66	2,00	1,87	0,28	1,83	1,62	2,20

COV	Saens Peña 1 11/11/15	Saens Peña 2 11/11/15	Duque de Caxias 1 11/11/15	Duque de Caxias 2 11/11/15	Média	Desvio padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
metilciclopentano	1,03	1,17	1,42	1,21	1,21	0,16	1,19	1,03	1,42
ciclohexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metil-hexano	N.D.	N.D.	0,84	1,08	0,96	0,17	0,96	0,84	1,08
2,3-dimetilpentano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilhexano	1,37	N.D.	0,98	N.D.	1,17	0,28	1,17	0,98	1,37
benzeno	4,33	4,39	4,62	5,49	4,71	0,54	4,50	4,33	5,49
isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-heptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
metilciclohexano	0,87	0,82	N.D.	0,95	N.D.	0,06	0,87	0,82	0,95
2,3,4-trimetilpentano	0,46	0,65	N.D.	N.D.	0,56	N.D.	0,56	0,46	0,65
2-metilheptano	0,70	0,82	0,80	N.D.	0,77	0,07	0,80	0,70	0,82
3-metilheptano	1,48	N.D.	N.D.	N.D.	1,48	N.D.	1,48	1,48	1,48
tolueno	40,14	40,87	52,07	54,16	46,81	7,33	46,47	40,14	54,16
n-octano	1,48	1,67	1,85	1,86	1,71	0,18	1,76	1,48	1,86
etilbenzeno	15,14	15,74	17,84	18,46	16,80	1,61	16,79	15,14	18,46
m,p-xileno	13,04	15,22	15,72	15,59	14,90	1,25	15,41	13,04	15,72
n-nonano	1,40	2,08	1,05	1,31	1,46	0,44	1,35	1,05	2,08
o-xileno	2,61	3,20	3,95	4,13	3,47	0,70	3,57	2,61	4,13
estireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
cumeno (1-metil-etilbenzeno)	2,17	2,86	2,34	2,39	2,44	N.D.	2,36	2,17	2,86
n-propilbenzeno	0,32	0,35	0,47	0,49	0,41	0,09	0,41	0,32	0,49
1-etil,4-metilbenzeno	1,46	1,44	1,63	1,71	1,56	0,13	1,55	1,44	1,71
1-etil,3-metilbenzeno	0,22	0,29	0,40	0,42	0,33	0,09	0,34	0,22	0,42
1,2,3-trimetilbenzeno	0,55	0,83	0,41	0,50	0,57	0,18	0,52	0,41	0,83
n-decano	1,40	1,47	1,14	0,90	1,23	0,26	1,27	0,90	1,47
1-etil,2-metilbenzeno	0,40	0,52	0,29	0,51	0,43	N.D.	0,46	0,29	0,52
1,2,4-trimetilbenzeno	0,94	1,07	2,12	2,18	1,58	0,66	1,60	0,94	2,18
1,3,5-trimetilbenzeno	0,18	0,34	0,33	0,45	0,33	0,11	0,34	0,18	0,45
1,3-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,4-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
undecano	N.D.	1,86	1,11	1,19	1,39	0,41	1,19	1,11	1,86
dodecano	N.D.	8,36	1,83	1,38	3,86	N.D.	1,83	1,38	8,36

N.D. - Não Determinado; <L.Q. - Menor que o Limite de Quantificação.
Fonte: O autor, 2016.

Tabela 22 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Bacia Aérea IV. Valores médios das triplicatas em µg m^{-3}.

COV	Itaboraí				São Gonçalo						
	1	2	3	4	1	2					
	18/11/15	18/11/15	18/11/15	18/11/15	18/11/15	18/11/15	Média	Desvio padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
propano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
isobutano (metil-propano)	8,53	23,59	19,33	21,38	27,90	17,22	19,66	6,57	20,35	8,53	27,90
1-buteno (but-1-eno)	7,11	15,78	18,70	19,09	18,15	17,86	16,12	4,56	18,01	7,11	19,09
n-butano	23,13	46,86	43,57	39,87	40,60	38,11	38,69	8,22	40,23	23,13	46,86
trans-2-buteno	3,48	N.D.	7,50	5,84	20,21	19,25	11,26	7,87	7,50	3,48	20,21
cis-2-buteno	4,36	6,00	7,53	N.D.	8,72	11,80	7,68	2,82	7,53	4,36	11,80
isopentano (2-metil-butano)	27,17	29,97	34,68	35,79	29,07	28,08	30,79	3,58	29,52	27,17	35,79
1-penteno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-pentano	31,57	32,05	39,28	43,68	27,07	32,05	34,28	6,04	32,05	27,07	43,68
cis-2-penteno	5,47	5,38	5,33	5,99	4,23	5,35	5,29	0,57	5,36	4,23	5,99
2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	14,49	11,11	15,19	18,52	20,54	20,70	16,76	3,80	16,86	11,11	20,70
trans-2-penteno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,2-dimetilbutano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilbutano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2,58	2,70	2,64	0,09	2,64	2,58	2,70
2-metilpentano	3,46	9,36	4,22	3,54	6,77	8,06	5,90	2,52	5,50	3,46	9,36
3-metilpentano	6,31	5,57	7,25	7,57	5,94	6,02	6,44	0,79	6,16	5,57	7,57
1-hexeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-hexano	6,74	18,80	7,02	6,84	7,71	23,40	11,75	7,40	7,36	6,74	23,40
2,4dimetilpentano	3,27	14,00	11,46	11,72	2,32	1,65	7,40	5,56	7,36	1,65	14,00
metilciclopentano	8,02	8,08	9,68	11,23	1,72	1,68	6,73	4,08	8,05	1,68	11,23
ciclohexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metil-hexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilpentano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilhexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
benzeno	3,53	3,93	3,72	4,97	2,59	3,31	3,68	0,78	3,62	2,59	4,97
isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-heptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
metilciclohexano	4,39	5,67	4,08	4,87	4,17	5,36	4,76	0,66	4,63	4,08	5,67
2,3,4-trimetilpentano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metilheptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilheptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
tolueno	11,61	10,74	10,36	11,40	10,45	9,88	10,74	0,66	10,60	9,88	11,61
n-octano	2,80	3,51	3,48	3,77	3,60	3,37	3,42	0,33	3,50	2,80	3,77
etilbenzeno	2,77	2,41	1,88	1,48	1,75	1,62	1,98	0,50	1,81	1,48	2,77
m,p-xileno	2,93	2,75	2,85	2,59	2,10	1,97	2,53	0,40	2,67	1,97	2,93
n-nonano	3,63	3,56	2,37	4,61	2,00	1,78	2,99	1,11	2,97	1,78	4,61
o-xileno	1,50	1,14	1,19	1,46	0,98	0,93	1,20	0,24	1,16	0,93	1,50
estireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
cumeno (1-metil-etilbenzeno)	1,97	1,78	1,40	1,85	0,74	0,62	1,39	N.D.	1,59	0,62	1,97

n-propilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,25	0,21	0,23	0,03	0,23	0,21	0,25
1-etil,4-metilbenzeno	0,88	1,12	0,94	1,05	1,18	1,25	1,07	0,14	1,08	0,88	1,25
1-etil,3-metilbenzeno	0,18	0,20	0,20	0,23	0,17	0,22	0,20	0,02	0,20	0,17	0,23
1,2,3-trimetilbenzeno	0,94	0,67	0,48	0,94	0,50	0,42	0,66	0,23	0,59	0,42	0,94
n-decano	1,72	1,81	1,90	2,02	1,50	1,70	1,77	0,18	1,76	1,50	2,02
1-etil,2-metilbenzeno	0,36	0,40	0,41	0,38	0,35	0,42	0,39	N.D.	0,39	0,35	0,42
1,2,4-trimetilbenzeno	1,73	1,43	1,51	1,37	1,66	1,21	1,48	0,19	1,47	1,21	1,73
1,3,5-trimetilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,3-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,00
1,4-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
undecano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
dodecano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2,01	1,84	1,93	N.D.	1,93	1,84	2,01

N.D. - Não Determinado; <L.Q. - Menor que o Limite de Quantificação.
Fonte: O autor, 2016.

Tabela 23 – Dados obtidos e estatística descritiva para a Microbacia Aérea da Zona Sul. Valores médios das triplicatas em µg m^{-3}.

COV	Copacabana 1 16/11/15	Copacabana 2 16/11/15	Média	Desvio padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
propano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
isobutano (metil-propano)	26,74	16,91	21,82	6,95	21,82	16,91	26,74
1-buteno (but-1-eno)	13,50	9,51	11,51	2,82	11,51	9,51	13,50
n-butano	41,01	33,76	37,39	5,13	37,39	33,76	41,01
trans-2-buteno	14,51	16,83	15,67	1,64	15,67	14,51	16,83
cis-2-buteno	5,61	6,37	5,99	0,53	5,99	5,61	6,37
isopentano (2-metil-butano)	59,04	65,25	62,15	4,39	62,15	59,04	65,25
1-penteno	2,26	1,51	1,89	0,53	1,89	1,51	2,26
n-pentano	46,98	59,16	53,07	8,61	53,07	46,98	59,16
cis-2-penteno	13,93	13,70	13,82	0,17	13,82	13,70	13,93
2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	2,45	2,40	2,43	0,04	2,43	2,40	2,45
trans-2-penteno	2,69	2,61	2,65	0,06	2,65	2,61	2,69
2,2-dimetilbutano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilbutano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metilpentano	3,68	3,74	3,71	0,04	3,71	3,68	3,74
3-metilpentano	7,83	7,02	7,43	0,58	7,43	7,02	7,83
1-hexeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-hexano	6,47	5,96	6,21	0,36	6,21	5,96	6,47
2,4dimetilpentano	2,43	2,31	2,37	0,08	2,37	2,31	2,43
metilciclopentano	1,25	1,33	1,29	0,06	1,29	1,25	1,33
ciclohexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metil-hexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilpentano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilhexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
benzeno	2,84	2,92	2,88	0,05	2,88	2,84	2,92
isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

COV	Copacabana 1 16/11/15	Copacabana 2 16/11/15	Média	Desvio padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
n-heptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
metilciclohexano	2,21	2,33	2,27	0,09	2,27	2,21	2,33
2,3,4-trimetilpentano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metilheptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilheptano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
tolueno	10,12	8,53	9,32	1,13	9,32	8,53	10,12
n-octano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
etilbenzeno	2,04	1,48	1,76	0,40	1,76	1,48	2,04
m,p-xileno	2,43	2,14	2,28	0,21	2,28	2,14	2,43
n-nonano	1,79	2,00	1,89	0,15	1,89	1,79	2,00
o-xileno	1,26	0,99	1,12	0,19	1,12	0,99	1,26
estireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
cumeno (1-metil-etilbenzeno)	1,49	1,12	1,30	0,26	1,30	1,12	1,49
n-propilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1-etil,4-metilbenzeno	1,03	0,82	0,93	0,15	0,93	0,82	1,03
1-etil,3-metilbenzeno	0,11	0,19	0,15	0,05	0,15	0,11	0,19
1,2,3-trimetilbenzeno	0,44	0,23	0,34	0,15	0,34	0,23	0,44
n-decano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1-etil,2-metilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,4-trimetilbenzeno	0,77	0,89	0,83	0,08	0,83	0,77	0,89
1,3,5-trimetilbenzeno	0,19	0,12	0,16	0,04	0,16	0,12	0,19
1,3-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,4-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
undecano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
dodecano	1,94	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. - Não Determinado; <L.Q. - Menor que o Limite de Quantificação. Fonte: O autor, 2016.

Tabela 24 – Valores Médios e Medianos obtidos para as 5 Bacias Aéreas (BA) estudadas. Valores em µg m^{-3}

COV	BA I (02/03/2015 a 16/03/2015)		BA II (16/11/2015)		BA III (11/11/2015)		BA IV (18/11/2015)		MBA ZS (16/11/2015)	
	Média	Mediana	Média	Mediana	Média	Mediana	Média	Mediana	Média	Mediana
propano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
isobutano (metil-propano)	14,77	14,92	19,51	19,51	19,24	18,78	19,66	20,35	21,82	21,82
1-buteno (but-1-eno)	14,04	14,35	16,12	16,12	11,65	11,58	16,12	18,01	11,51	11,51
n-butano	39,33	41,62	34,88	34,88	31,15	30,26	38,69	40,23	37,39	37,39
trans-2-buteno	2,24	2,20	7,07	7,07	0,90	0,87	11,26	7,50	15,67	15,67
cis-2-buteno	1,71	1,54	3,84	3,84	1,10	1,10	7,68	7,53	5,99	5,99
isopentano (2-metil-butano)	15,00	14,47	18,93	18,93	10,79	10,55	30,79	29,52	62,15	62,15
1-penteno	0,66	0,62	1,09	1,09	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,89	1,89

n-pentano	11,58	10,95	7,12	7,12	7,21	7,02	34,28	32,05	53,07	53,07
cis-2-penteno	3,54	3,31	5,32	5,32	1,30	1,22	5,29	5,36	13,82	13,82
2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	1,15	1,17	1,43	1,43	2,49	2,43	16,76	16,86	2,43	2,43
trans-2-penteno	0,66	0,68	0,88	0,88	0,66	0,66	N.D.	N.D.	2,65	2,65
2,2-dimetilbutano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilbutano	1,51	1,51	N.D.	N.D.	2,80	2,80	2,64	2,64	N.D.	N.D.
2-metilpentano	2,94	2,95	3,47	3,47	1,92	1,97	5,90	5,50	3,71	3,71
3-metilpentano	2,72	2,27	2,23	2,23	1,42	1,39	6,44	6,16	7,43	7,43
1-hexeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-hexano	6,61	6,11	7,29	7,29	5,48	5,67	11,75	7,36	6,21	6,21
2,4dimetilpentano	1,12	1,11	3,31	3,31	1,87	1,83	7,40	7,36	2,37	2,37
metilciclopentano	1,57	1,63	1,19	1,19	1,21	1,19	6,73	8,05	1,29	1,29
ciclohexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metil-hexano	1,35	0,97	N.D.	N.D.	0,96	0,96	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilpentano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilhexano	1,36	1,34	N.D.	N.D.	1,17	1,17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
benzeno	3,35	3,29	2,66	2,66	4,71	4,50	3,68	3,62	2,88	2,88
isooctano (2,2,4-pentanotrimetilpentano)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-heptano	12,12	12,12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
metilciclohexano	1,34	1,33	2,41	2,41	N.D.	0,87	4,76	4,63	2,27	2,27
2,3,4-trimetilpentano	N.D.	N.D.	1,76	1,76	0,56	0,56	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metilheptano	0,88	0,84	N.D.	N.D.	0,77	0,80	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilheptano	0,99	0,99	N.D.	N.D.	1,48	1,48	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
tolueno	27,75	26,54	10,34	10,34	46,81	46,47	10,74	10,60	9,32	9,32
n-octano	1,47	1,41	1,36	1,36	1,71	1,76	3,42	3,50	N.D.	N.D.
etilbenzeno	3,30	3,36	2,93	2,93	16,80	16,79	1,98	1,81	1,76	1,76
m,p-xileno	3,61	3,41	2,98	2,98	14,90	15,41	2,53	2,67	2,28	2,28
n-nonano	0,94	0,82	1,54	1,54	1,46	1,35	2,99	2,97	1,89	1,89
o-xileno	1,62	1,46	1,33	1,33	3,47	3,57	1,20	1,16	1,12	1,12
estireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
cumeno (1-metil-etilbenzeno)	1,96	1,96	1,83	1,83	2,44	2,36	1,39	1,59	1,30	1,30
n-propilbenzeno	0,34	0,34	0,22	0,22	0,41	0,41	0,23	0,23	N.D.	N.D.
1-etil,4-metilbenzeno	1,75	1,65	1,15	1,15	1,56	1,55	1,07	1,08	0,93	0,93
1-etil,3-metilbenzeno	0,37	0,37	0,09	0,09	0,33	0,34	0,20	0,20	0,15	0,15
1,2,3-trimetilbenzeno	0,28	0,28	0,60	0,60	0,57	0,52	0,66	0,59	0,34	0,34
n-decano	0,94	0,94	1,21	1,21	1,23	1,27	1,77	1,76	N.D.	N.D.
1-etil,2-metilbenzeno	0,28	0,29	0,24	0,24	0,43	0,46	0,39	0,39	N.D.	N.D.
1,2,4-trimetilbenzeno	1,64	1,58	0,99	0,99	1,58	1,60	1,48	1,47	0,83	0,83
1,3,5-trimetilbenzeno	N.D.	N.D.	0,30	0,30	0,33	0,34	N.D.	N.D.	0,16	0,16
1,3-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,4-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Undecano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,39	1,19	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dodecano	1,53	1,80	1,70	1,70	3,86	1,83	1,93	1,93	N.D.	N.D.
Total de COVs em µg m^{-3}	190,30	188,50	169,32	169,32	210,09	206,90	261,82	254,67	274,62	274,62

N.D. - Não Determinado; <L.Q. - Menor que o Limite de Quantificação. Fonte: O autor, 2016.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 24, os valores médios para a concentração total de COVs obtidos para as Bacias Aéreas variam na faixa de 169,32 µg m^{-3}, para a Bacia Aérea II, até 274,62 µg m^{-3} para a Microbacia Aérea da Zona Sul.

Estes valores estão em consonância com os já apresentados nas 4 campanhas realizadas na Praça Saens Peña, bem como em outros valores de referência para comparação apresentados para o Estado do Rio de Janeiro, no item 3.2.1.

Os maiores valores para COVs totais foram obtidos para a Microbacia Aérea da Zona Sul. Como discutido por Martins *et al.* (2014), essa região possui características importantes no que diz respeito à poluição atmosférica, já que está localizada em área de grande densidade demográfica e fluxo veicular.

Os menores valores para COVs totais foram observados na Bacia Aérea II, seguidos pelos valores obtidos na Bacia Aérea I. Cabe ressaltar que tais pontos de amostragem pertencentes a estas bacias estão localizados na Zona Oeste da cidade do Rio de Janeiro. E, que apesar de se observar nas proximidades um tráfego veicular significativo, estes são consideravelmente menores que os observados em áreas centrais da cidade, tal qual a Praça Saens Peña.

Outro fato de relevância se dá pela possibilidade facilitada de dispersão dos poluentes por correntes de ar provenientes do mar, no caso da amostragem realizada na Barra da Tijuca (Bacia Aérea II).

Quanto aos valores determinados para o benzeno, estes se encontram entre 2,66 µg m^{-3}, como menor valor ainda para a Bacia Aérea II, até 4,71 µg m^{-3}, para a Bacia Aérea III. Tais dados sugerem discussão semelhante a realizada no item 4.2.1, no que diz respeito aos limites estabelecidos para este composto, indicando que os valores obtidos se encontram dentro do limite estabelecido pela União Européia (EU, 2008).

Já em relação às concentrações do isopreno, observa-se que os valores determinados para o mesmo encontraram-se entre 1,15 µg m^{-3} para a Bacia Aérea I, e 16,76 µg m^{-3} para a Bacia Aérea IV. Tal variação considerável para os valores encontrados para este composto, principalmente na Bacia Aérea IV, pode ser justificada pelo local de amostragem, uma vez que os pontos de coleta desta Bacia Aérea são os localizados em áreas menos urbanizadas, quando comparados aos

demais pontos. Em ambos os pontos desta Bacia Aérea é observada a presença considerável de vegetação. Ressalta-se ainda que durante a coleta realizada em São Gonçalo, em *campus* da UERJ, foi observado o manejo de grama, o que implica o aumento na emissão de isopreno, conforme observado por Oliveira (2015), devido o aumento de estresse da vegetação.

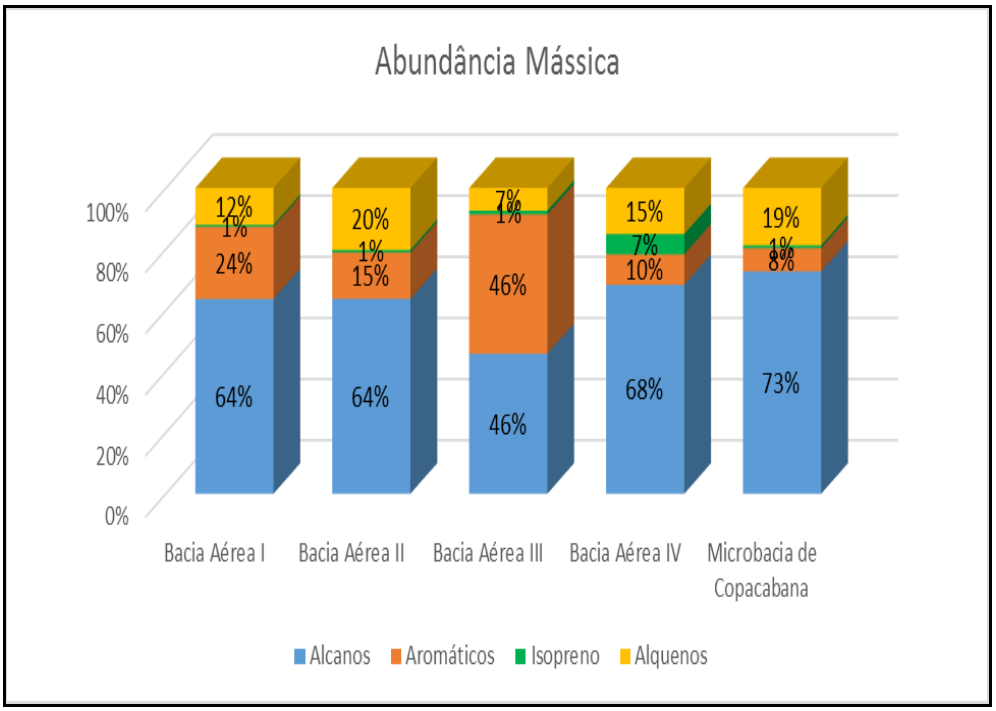
Ainda sobre estes dados, cabe ressaltar a influência da radiação solar sobre a emissão de isopreno. Observa-se que em dias de maior incidência solar sobre a vegetação, ocorre um aumento na emissão deste, conforme Kesselmeier e Staudt (1999), o que foi observado nas coletas realizadas na Bacia Aérea IV, o contrário foi constatado nos dias de coleta na Bacia Aérea I e Microbacia Aérea da Zona Sul, quando realizou-se as amostragens em dias nublados, observando valores mais baixos de concentração de isopreno.

3.3.2. Cálculo da reatividades cinética e mecanística dos COVs nas Bacias Aéreas

Tal qual realizado no item 4.2.2, para os dados obtidos na Praça Saens Peña, foram analisadas as contribuições por grupos quanto às reatividades dos compostos determinados nas Bacias Aéreas, utilizando os coeficientes dispostos na Tabela 18.

Foi realizado também, em momento inicial, a verificação da contribuição dos grupos quanto à abundância mássica destes nas amostras obtidas para as diferentes Bacias Aéreas estudadas, tal qual realizado nas campanhas de amostragem na Praça Saens Peña. A Figura 29 permite a verificação da contribuição por grupo e comparação entre as Bacias Aéreas.

Figura 29 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à abundância mássica nas Bacias Aéreas (09/11/2015 a 18/11/2015)



Fonte: O autor, 2016.

Observa-se, através da Figura 29, que em todas as Bacias Aéreas, com exceção à Bacia Aérea III, a contribuição mássica dos alcanos foi majoritária. Para a Bacia Aérea III tal contribuição foi de 46% igual à contribuição dos compostos aromáticos, e para as demais bacias, tal contribuição de alcanos variou na faixa de 64% a 73%.

A alta contribuição dos compostos aromáticos na Bacia Aérea III se deu pela elevada concentração dos compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), principalmente do tolueno.

É importante ressaltar a existência de refinaria e indústrias petroquímicas localizadas nesta bacia, o que pode contribuir na emissão de tais compostos aromáticos em adição às emissões veiculares, conforme também discutido por Martins *et al.* (2014).

No entanto como a amostragem realizada para a avaliação das Bacias Aéreas se deu em um único dia, e consequentemente obtendo poucas amostras, eventuais variáveis atípicas, não observadas, podem ter tido influência sobre este comportamento.

Outra Bacia Aérea que apresentou contribuição expressiva de compostos

aromáticos é a Bacia Aérea I, que também apresenta forte contribuição de emissões provenientes de fontes fixas, uma vez que existem dois distritos industriais localizados nesta Bacia Aérea (Distritos Industriais de Campo Grande e Santa Cruz).

Estes resultados sugerem que as Bacias Aéreas I e III possuem semelhança quanto à contribuição significativa na abundância de compostos aromáticos em adição das emissões fixas às veiculares.

Nas demais bacias, a contribuição majoritária dos alcanos é seguida dos alquenos.

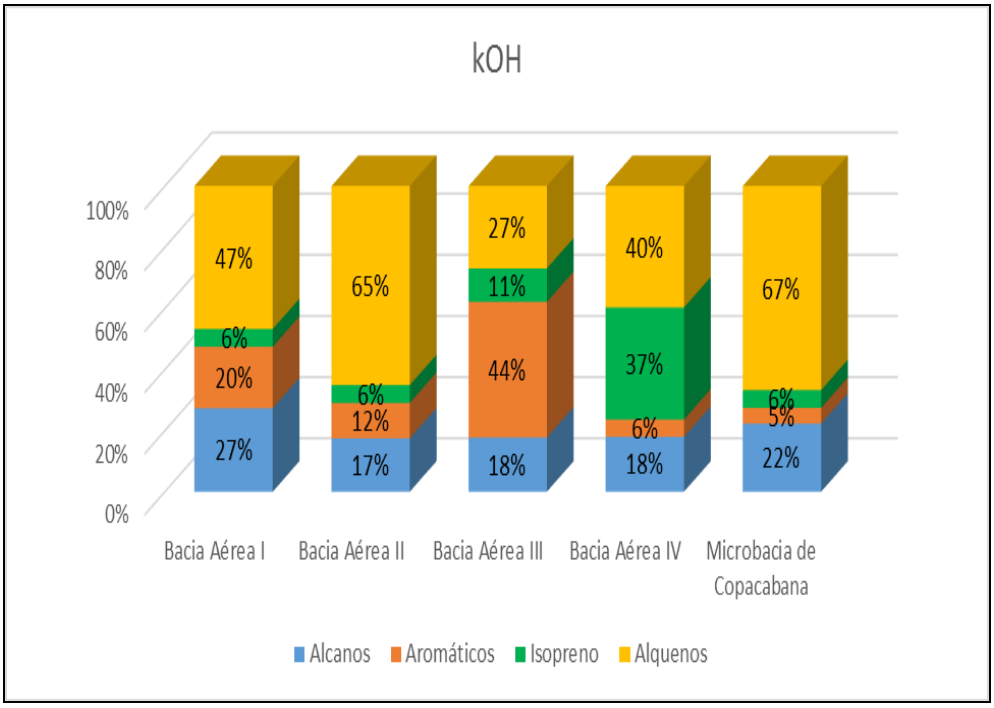
A contribuição mássica do isopreno é minoritária em todas as bacias. No entanto, na Bacia Aérea IV, ainda que minoritária, tal contribuição chega a ser de 7%, obtendo destaque conforme já explicado no item 4.3.1.

A análise da reatividade cinética, obtida pelo produto entre a concentração de cada composto e o seu respectivo valor de k_{OH}, e ainda a contribuição dos grupos e comparação entre as diferentes Bacias Aéreas, estão apresentados na Figura 30.

A distribuição da contribuição dos grupos quanto à reatividade cinética apresentada na Figura 30 permite a observação da significância de contribuição dos alquenos em todas as Bacias Aéreas. Não obstante, a contribuição cinética dos alcanos foi reduzida quando comparada às suas respectivas contribuições mássicas, conforme explicação dada no item 4.2.2.

Também pode-se observar a elevada contribuição dos compostos aromáticos quanto à reatividade cinética na Bacia Aérea III, sendo consequência da elevada contribuição mássica para este caso.

Figura 30 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade cinética nas Bacias Aéreas (09/11/2015 a 18/11/2015)



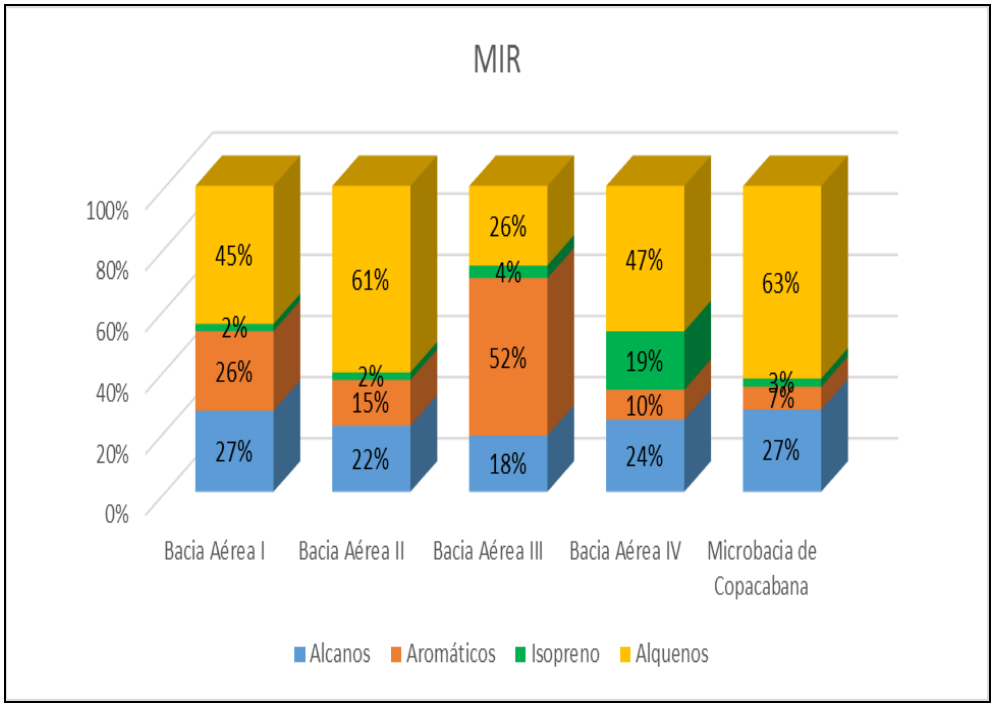
Fonte: O autor, 2016.

Como já explicado no item 3.2.2, no que diz respeito à grandeza dos coeficientes de velocidade, e devido à sua abundância significativa na Bacia Aérea IV, o isopreno apresenta contribuição na reatividade cinética para esta bacia de 37%. Ao comparar o processo competitivo das reações do radical •OH com os COVs, neste caso, o isopreno contribui aproximadamente igual ao grupo dos alquenos (40%). Analisando os compostos individuais do grupo dos alquenos, pode ser observado que o isopreno representa aproximadamente 3 vezes mais que o alqueno de maior contribuição (1-buteno).

A semelhança observada na distribuição da reatividade cinética entre a Bacia Aérea II e a Microbacia Aérea da Zona Sul pode ser explicada por ambas possuírem as emissões veiculares como principal fonte de emissão de poluentes.

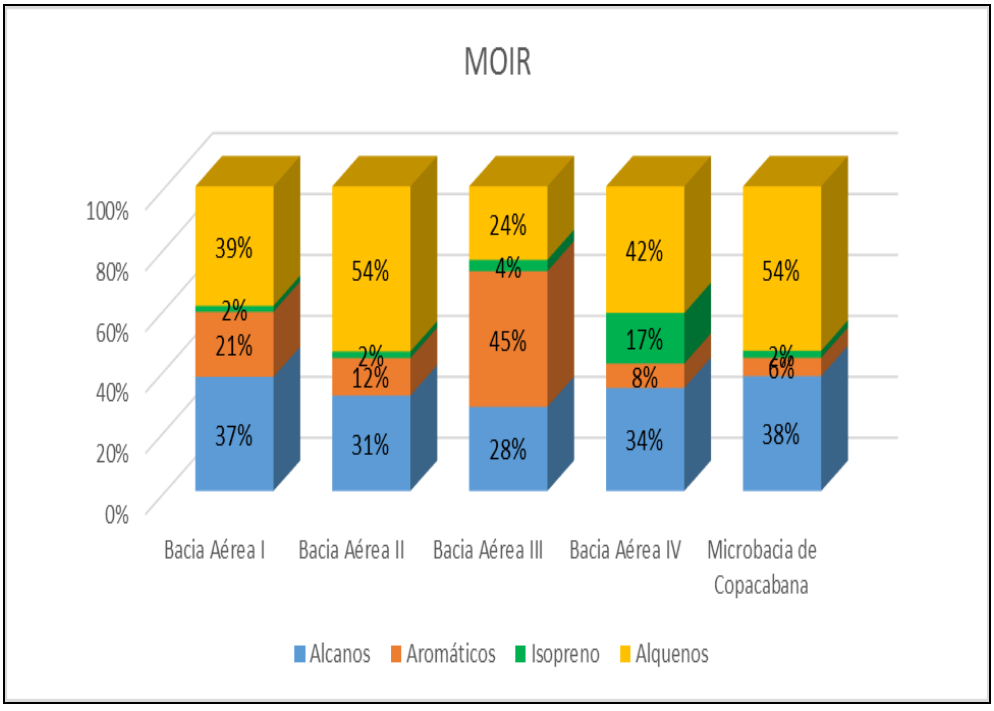
A reatividade mecanística quanto aos valores de MIR, MOIR e EBIR e a análise da contribuição dos grupos estabelecidos, juntamente com a comparação entre as Bacias Aéreas podem ser observadas nas Figuras 31 a 33.

Figura 31 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade mecanístíca em termos de escala MIR nas Bacias Aéreas (09/11/2015 a 18/11/2015)



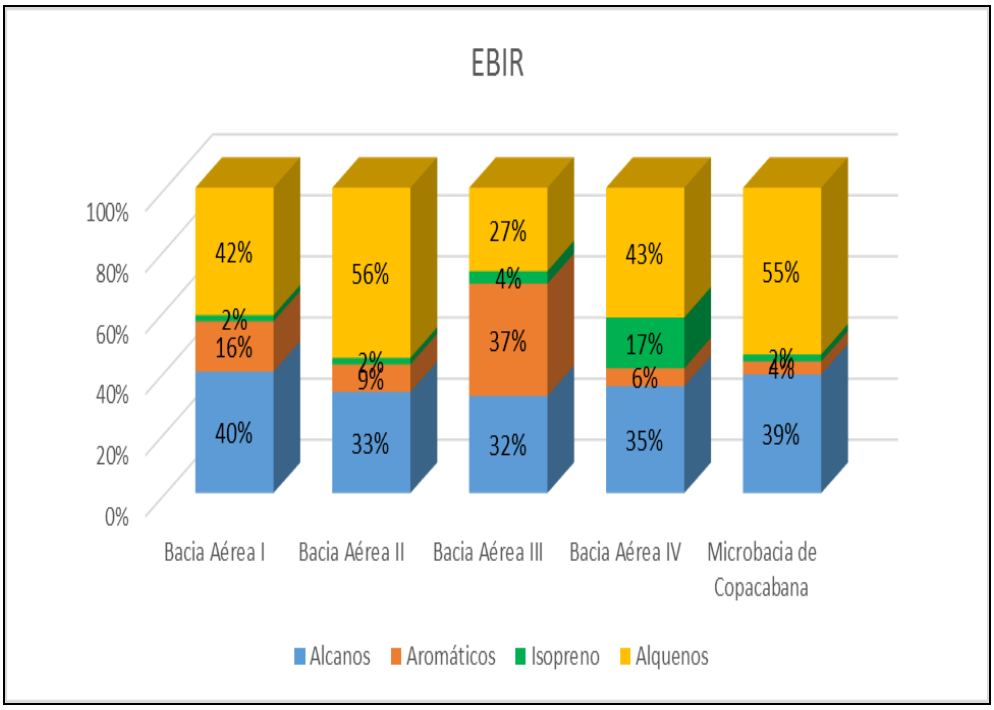
Fonte: O autor, 2016.

Figura 32 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade mecanístíca em termos de escala MOIR nas Bacias Aéreas (09/11/2015 a 18/11/2015)



Fonte: O autor, 2016.

Figura 33 – Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade mecanístíca em termos de escala EBIR nas bacias aéreas (09/11/2015 a 18/11/2015)



Fonte: O autor, 2016.

Tal qual observado para as campanhas realizadas na Praça Saens Peña, a distribuição dos grupos nas três diferentes escalas apresentarem comportamentos semelhantes.

É possível observar, na Figura 31, que a escala MIR sugere uma maior contribuição dos alquenos na reatividade mecanística total, para todas as Bacias Aéreas, com exceção da Bacia Aérea III, por motivos já explicados em itens anteriores.

Para as escalas MOIR e EBIR (Figuras 32 e 33), a contribuição dos alcanos aumenta, no entanto, não sendo ainda considerada de forma majoritária em nenhum dos casos estudados.

Conforme já discutido, ratifica-se a semelhança na distribuição em todas as escalas de reatividade entre a Bacia Aérea II e a Microbacia Aérea da Zona Sul.

3.3.3. Análise estatística multivariada dos COVs

Da mesma forma como realizada com os dados da Praça Saens Peña, com o objetivo de verificar se estes são estatisticamente iguais, foi realizado um teste de *Kruskal-Wallis* (ANOVA non-paramétrico) tal como implementado no programa *Statistica.*

Para a análise dos cinco conjuntos de dados foram utilizados os mesmos 28 compostos que o caso anterior.

Devido ao número reduzido de amostras foram comparados apenas os cinco conjuntos de dados simultaneamente, obtendo-se o valor de p igual a 0,1543. Como geralmente é utilizado o valor de p=0,05 como valor de corte, ou eventualmente p=0,10 para a rejeição de hipótese nula, não existem razões estatísticas para supor que tais dados são diferentes. Contudo, o valor de p é muito menor que o valor obtido para a Praça Saens Peña (p=0,55), sugerindo que como esperado, a semelhança entre as distribuições das Bacias Aéreas é menor que as diferentes campanhas na Praça Saens Peña.

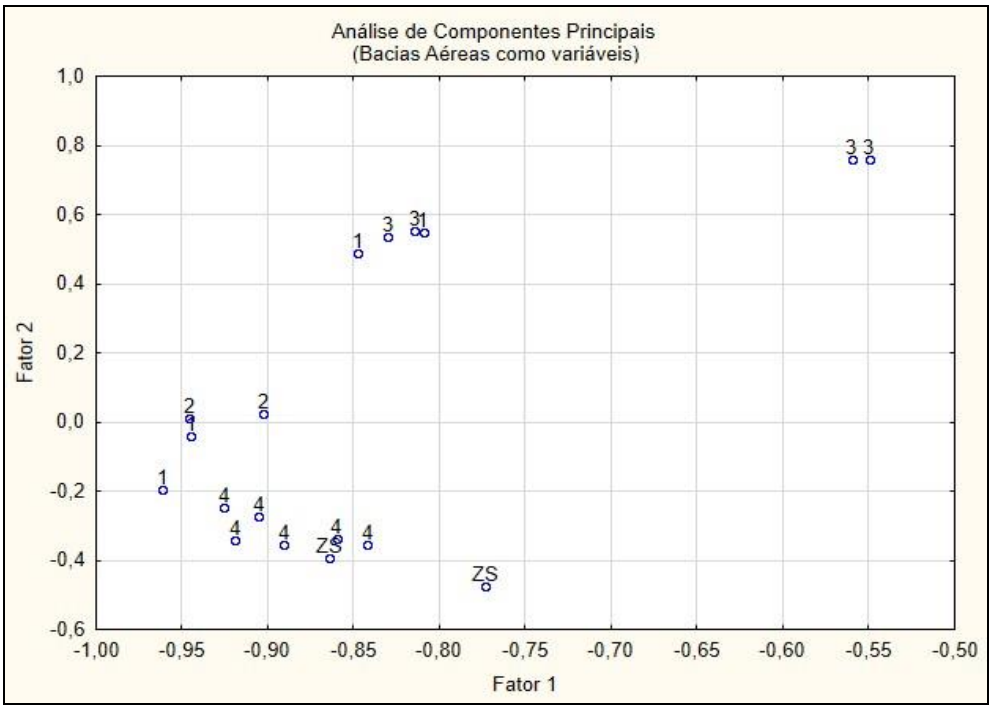
Da mesma forma que realizado no item 4.2.3, posterior ao teste de *Kruskal-Wallis*, foi realizada uma análise de fatores com extração por componentes principais utilizando o programa S*tatistica*, considerando os mesmos compostos.

Quando foram consideradas as Bacias Aéreas como variáveis, foi possível representar 90,52% da variância total dos dados com somente dois fatores, sendo o Fator 1 responsável por 72,07% e o Fator 2 responsável por 18,45%. Os resultados são apresentados na Figura 34, onde é possível verificar o agrupamento das amostras coletadas nas Bacias Aéreas 1 e 3, bem como nas Bacias Aéreas 2 e 4, e Microbacia Aérea da Zona Sul, indicando semelhança entre os componentes de cada agrupamento, o que confirma as semelhanças sugeridas no item 4.3.2.

Ao considerar os compostos como variáveis e utilizando 2 fatores, obteve-se a representação de 60,90% da variância total, sendo o Fator 1 responsável por 40,45% e o Fator 2 responsável por 20,45%. A não utilização de mais fatores para a representação da variância total dos dados, se deu pelo fato de que os dois fatores que seguiam representavam juntos valor menor que o observado para o Fator 2 (Fator 3, representando 9,94% e Fator 4, 8,02%). O resultado da análise é apresentado na Figura 35.

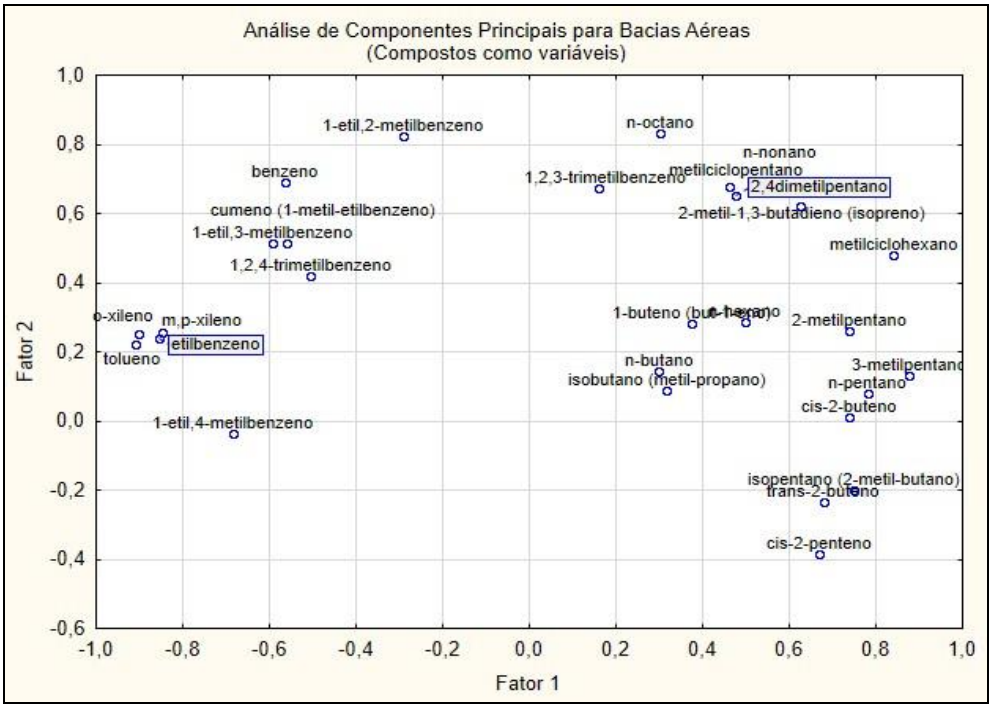
A Figura 35 demonstra não ocorrer uma separação efetiva dos compostos avaliados, provavelmente pelo fato de que todos provém da mesma fonte de emissão, como informado no item 4.3.2. No entanto é possível observar pequenos agrupamentos, com destaque no obtido para os compostos aromáticos, indicando a relevância destes, outrora observada para as Bacias Aéreas I e III.

Figura 34 – Análise de Componentes Principais tendo as Bacias Aéreas avaliadas como variáveis (09/11/2015 a 18/11/2015)



Fonte: O autor, 2016.

Figura 35 – Análise de Componentes Principais tendo os COVs determinados nas Bacias Aéreas (09/11/2015 a 18/11/2015) como variáveis



Fonte: O autor, 2016.

Nas Bacias Aéreas I e III, ainda que existam instalações industriais e de geração de energia de contribuições significativas, a contribuição veicular também se faz muito importante, uma vez que é alto o fluxo de carros, ônibus e caminhões, muitos dos quais são utilizados nas citadas atividades industriais.

Em um trabalho realizado em 2009-2010, na região do Complexo Petroquímico de Duque de Caxias, Oliveira *et al.* (2014), a respeito dos compostos policíclicos aromáticos presentes no material particulado (PM_{10} e $PM_{2,5}$), não encontraram diferenças significativas entre as diversas localidades de coleta do estudo, e concluíram que as poucas diferenças encontradas eram devidas principalmente às diferentes contribuições existentes entre as emissões dadas pelos veículos leves e a diesel. Resultados similares já tinham sido observados em Cubatão (ALLEN *et al.*, 2008) e área industrial e urbana da cidade de Porto Alegre (TEIXEIRA *et al.,* 2012).

3.4 Estudo Caso Base – Praça Saens Peña

3.4.1. Tratamento dos dados da estação de monitoramento

Para avaliação das concentrações de poluentes CO, NO_x e O_3, e dos parâmetros meteorológicos (temperatura, umidade e radiação solar) em função do tempo, foram obtidos dados referentes à estação da rede de monitoramento da SMAC, localizada na Praça Saens Peña (Figura 36).

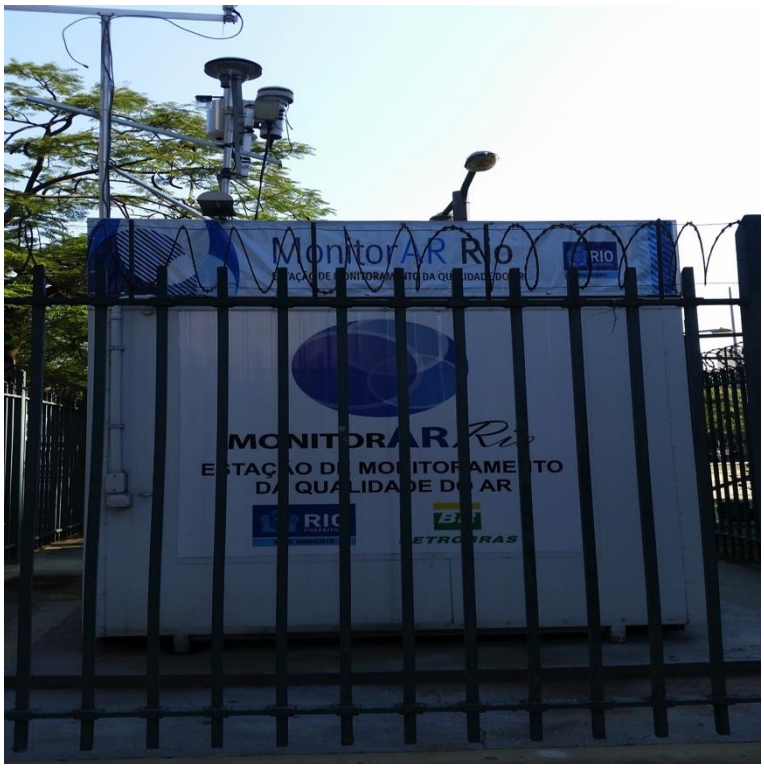
Para a construção do caso base foram escolhidos os dados de concentração de COVs do mês de março do ano de 2015. Por este motivo, foram utilizados os dados da estação de monitoramento referentes a este mês, excluindo-se dias atípicos, como sábados, domingos e feriados ou ainda dias chuvosos.

Foram construídas figuras das concentrações dos poluentes CO, NO_x e O_3, e dos parâmetros meteorológicos (temperatura, umidade e radiação solar) em função do tempo para o período considerado.

Os resultados são apresentados nas Figuras 37 a 45.

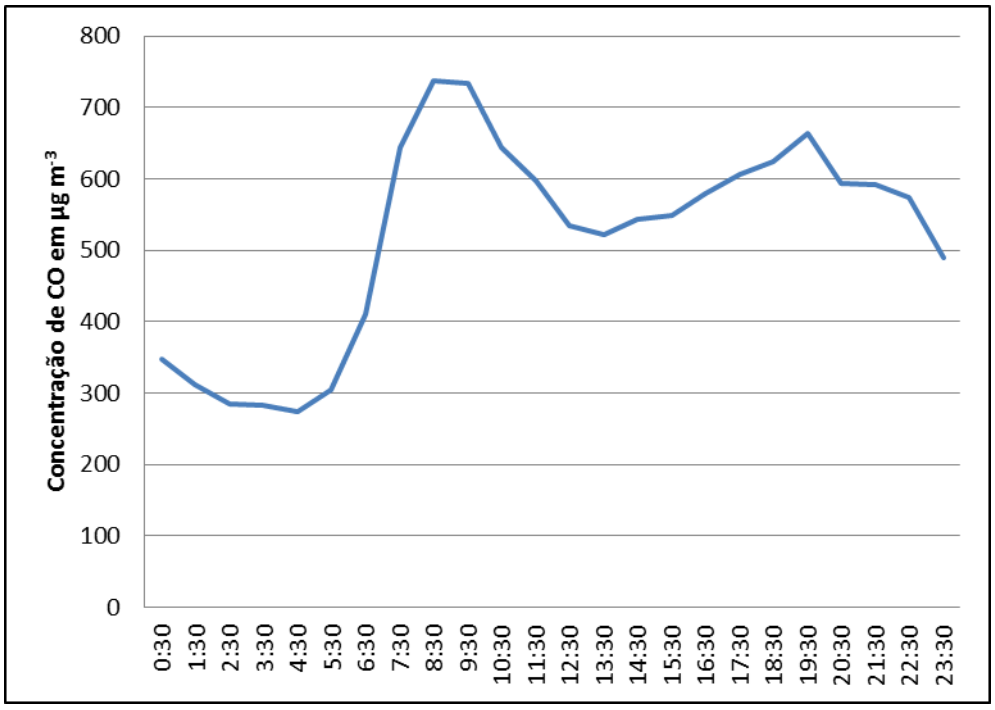
A Figura 37 apresenta os valores médios para a concentração de CO para os dias considerados válidos para o período de março de 2015. Já na Figura 38, pode-se observar os valores extremos e os *outliers* de valores de mediana para a concentração de CO em função do tempo em gráficos tipo *box plot*.

Figura 36 – Estação de monitoramento da qualidade do ar, Praça Saens Peña



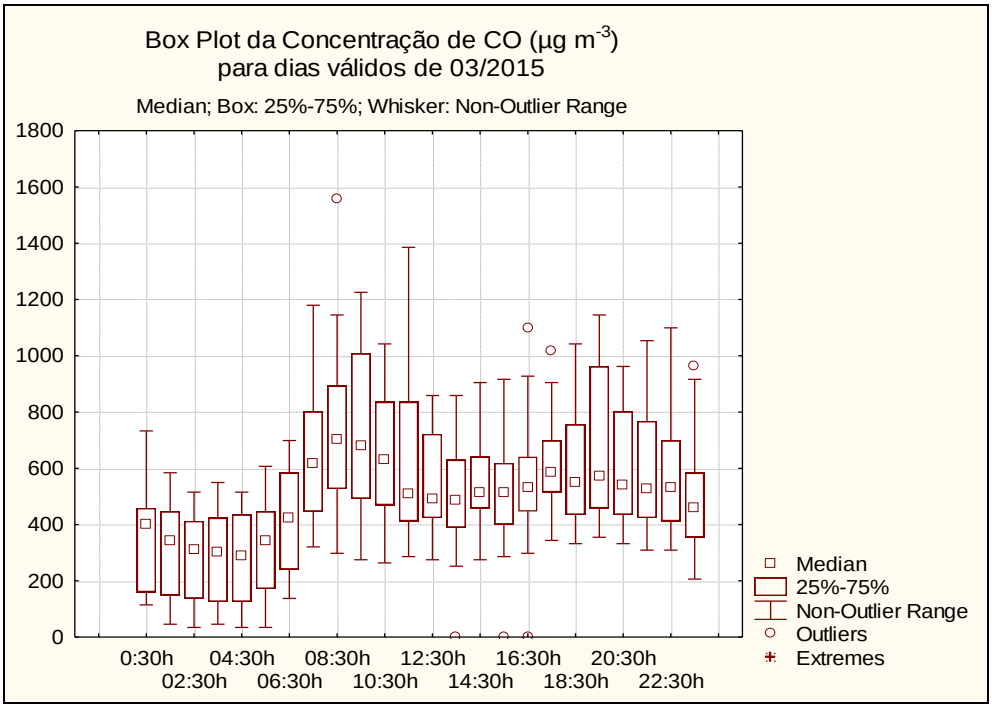
Fonte: O autor, 2016.

Figura 37 – Variação da concentração média de CO em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña



Fonte: O autor, 2016.

Figura 38 – *Box Plot* dos valores de mediana para a concentração de CO em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña



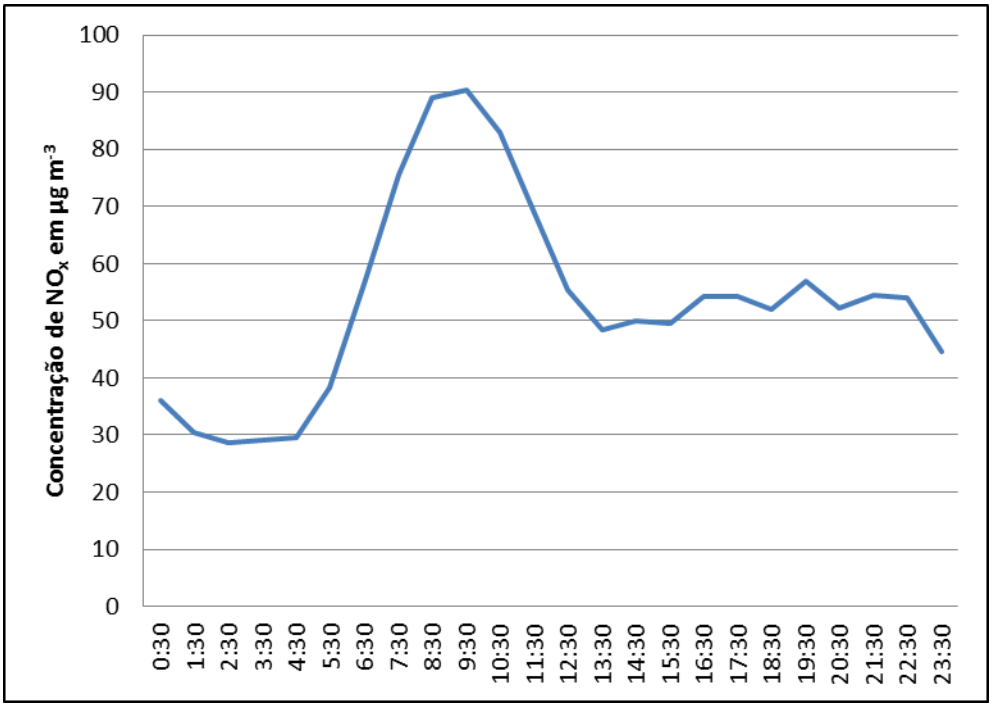
Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 37 observa-se que o valor médio da concentração de CO apresenta um pico em torno das 08:30h de 792,93 µg m^{-3}, mantendo-se sem muitas variações durante o dia, e voltando a ter um novo máximo às 19:30h, onde alcança o valor de 664,22 µg m^{-3}. Tais horários de máximos são coincidentes com os horários de tráfego veicular intenso.

Na Figura 38 pode-se observar que em nenhum dos dados apresentados houve ultrapassagem dos valores estabelecidos pela Resolução CONAMA Nº03/1990 para a Qualidade do Ar (média para 1 hora) tanto para o padrão primário quanto secundário, sendo o valor máximo observado de 1.557 µg m^{-3} às 08:30 h, para o dia 12/03/2015.

A Figura 39 apresenta os valores médios para a concentração de NO_x para os dias considerados válidos para o período de março de 2015.

Figura 39 – Variação da concentração média de NO_x em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña



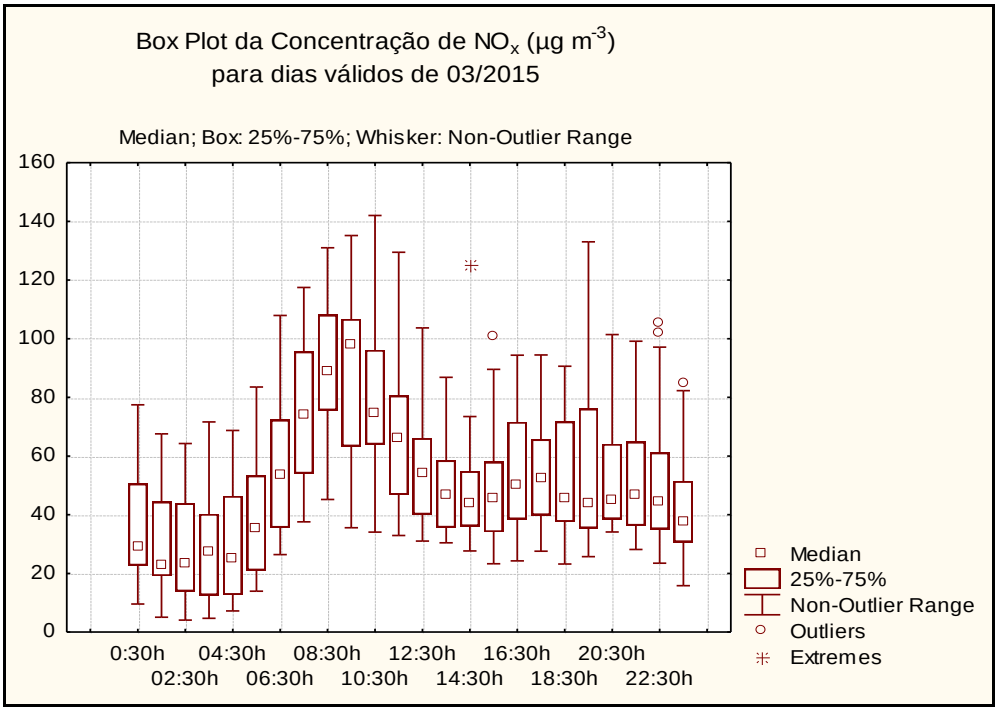
Fonte: O autor, 2016.

Observa-se na Figura 39 que o comportamento da variação dos valores de concentração média de NO_x apresenta um pico pela manhã (90,44 µg m^{-3}), por volta das 09:30h, decrescendo suavemente durante o dia e apresentando um novo pico (mais discreto, de 56,90 µg m^{-3}) às 19:30h, coincidindo com o comportamento de CO, e consequentemente do perfil das emissões veiculares.

Para a melhor avaliação da dispersão dos dados, bem como realizado para os valores de concentração de CO, construiu-se também o gráficos do tipo *box plot* para as medianas, bem como valores máximos e mínimos, das concentração de NO_x para o citado período, conforme demonstrado na Figura 40.

Entendendo que NO_x, é a soma de NO e NO_2, e que não existem padrões estabelecidos para NO_x, utilizou-se os valores estabelecidos para NO_2, para a Qualidade do Ar, para o padrão primário e secundário (320 µg m^{-3} e 190 µg m^{-3} , respectivamente). Desta forma, observou-se que não houve ultrapassagem destes valores em nenhum dos dados apresentados, sendo o valor máximo observado de 142,02 µg m^{-3}, dia 19/03/2015 às 10:30h.

Figura 40 – *Box Plo*t dos valores de mediana para a concentração de NO_x em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña



Fonte: O autor, 2016.

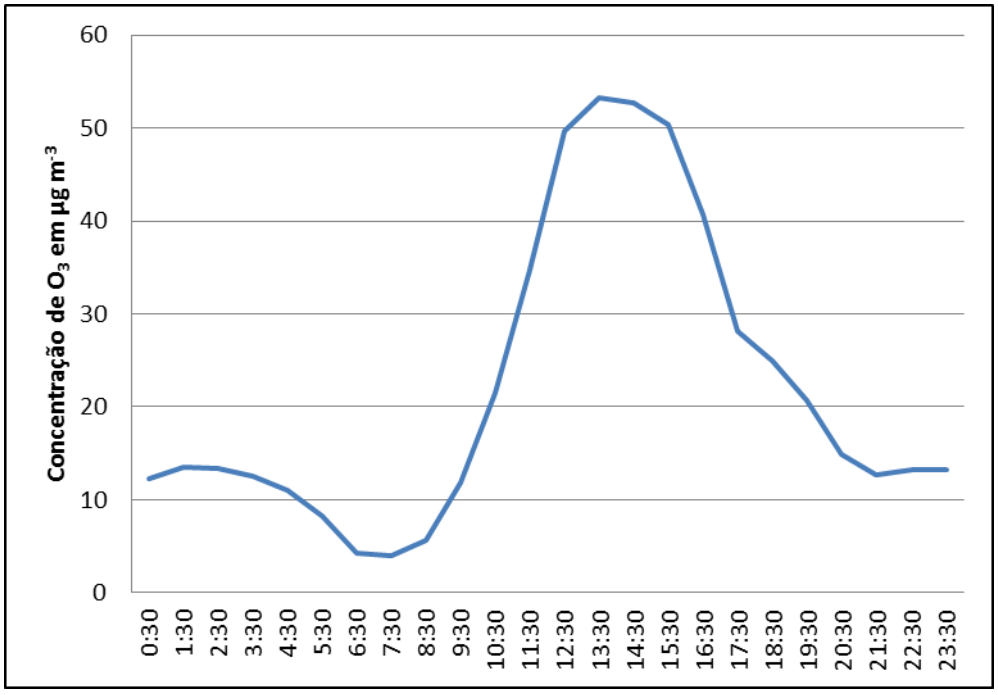
Para os valores das concentrações de O_3, tem-se a dispersão dos dados com o comportamento conforme o esperado, tendo um início de acréscimo de sua concentração média por volta das 07:30h, com um máximo de 53,24 µg m^{-3} às 13:30h, onde após inicia-se um decréscimo da concentração devido à diminuição da incidência de radiação solar, conforme demonstrado na Figura 41.

Construiu-se a Figura 42, gráfico do tipo *box plot* para os valores de medianas das concentrações de O_3, com a finalidade de melhor observação do comportamento deste parâmetro.

Na Figura 42 observa-se que houve um único episódio de violação dos valores estabelecidos para a Qualidade do Ar para o O_3 (160 µg m^{-3}), sendo o valor observado de 161,4 µg m^{-3} às 15:30h, para o dia 16/03/2015.

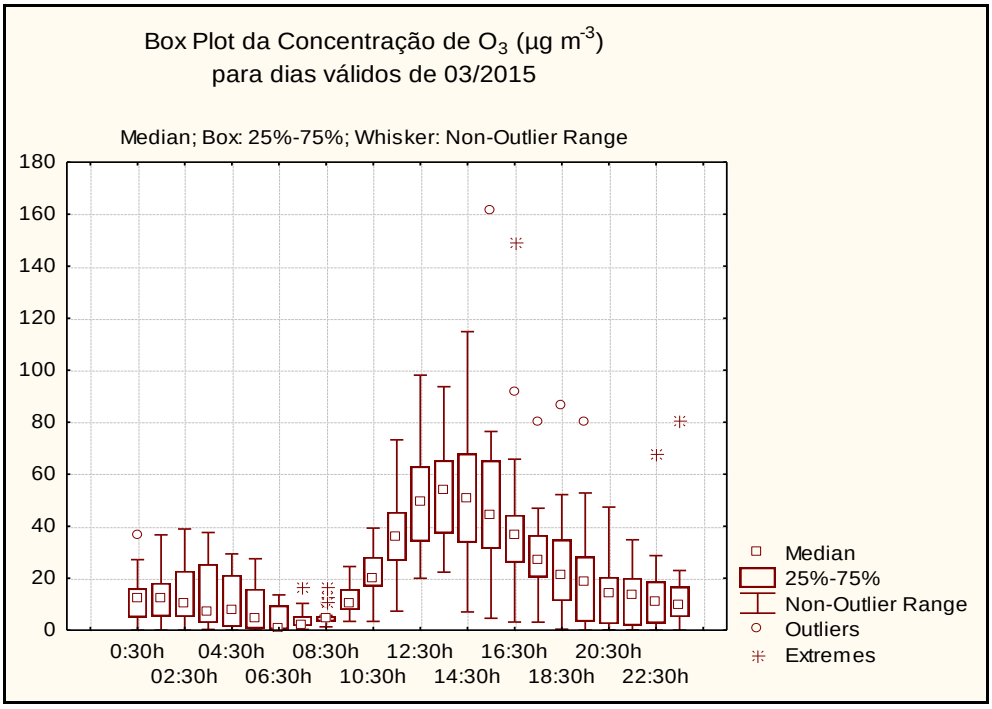
As Figuras 43 a 45, demonstram em gráficos do tipo *box plot*, a variação dos valores de mediana dos parâmetros meteorológicos – temperatura, umidade e radiação solar, respectivamente.

Figura 41 – Variação da concentração média de O_3 em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña



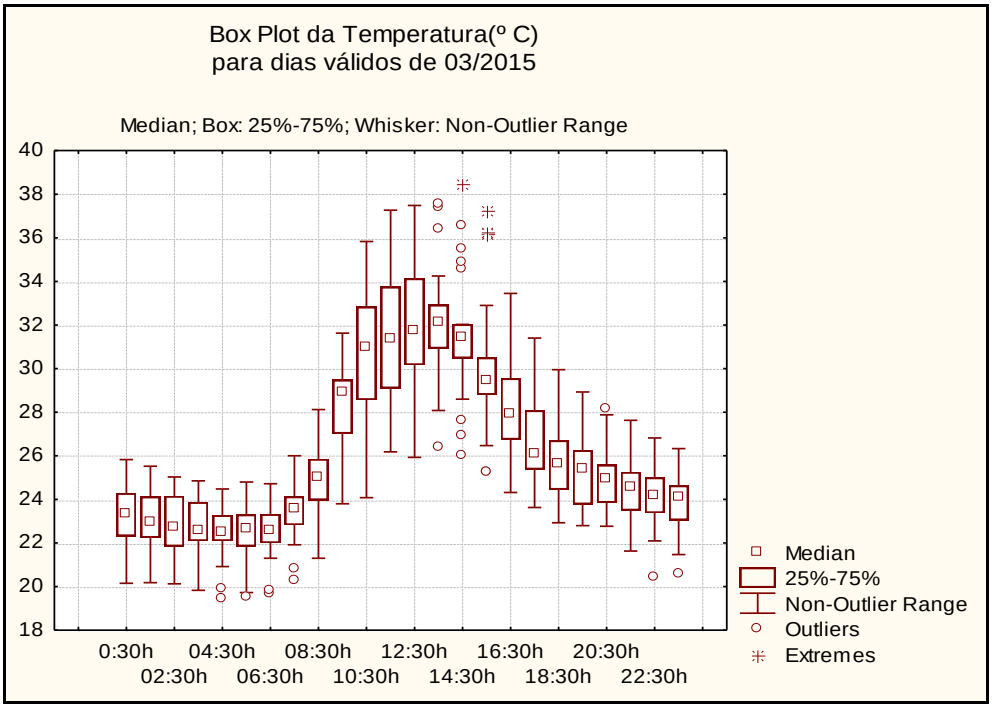
Fonte: O autor, 2016.

Figura 42 – *Box Plot* dos valores de mediana para a concentração de O_3 em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña



Fonte: O autor, 2016.

Figura 43 – *Box Plot* dos valores de mediana para a Temperatura em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña



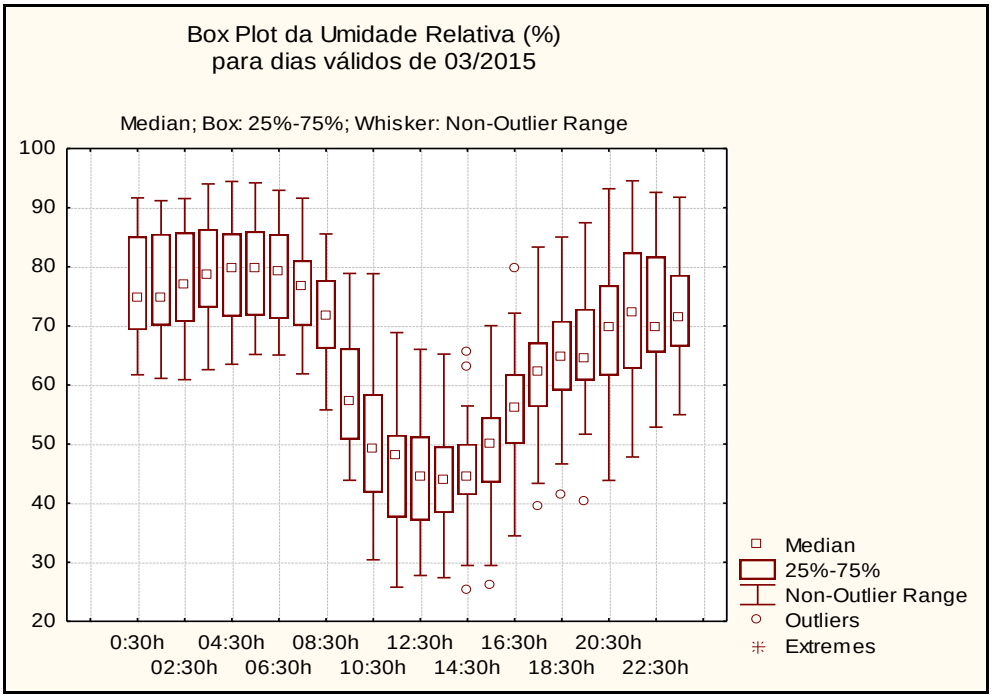
Fonte: O autor, 2016.

A Figura 43 demonstra que a amplitude térmica diária registrada neste período é considerada pequena, tendo o seu máximo por volta de 13:30h, nesta observa-se que a temperatura máxima registrada para o período estudado foi de 38,52 ºC, para o dia 06/03/2015 às 14:30h e a mínima de 19,42 ºC, para o dia 24/03/2015 às 04:30h.

A Figura 44 demonstra o comportamento da umidade relativa, que é inverso ao perfil da temperatura, nesta observa-se um máximo de 92,93%, registrado às 06:30h do dia 24/03/2015 e um mínimo de 25,77% para o dia 05/03/2015 às 11:30h.

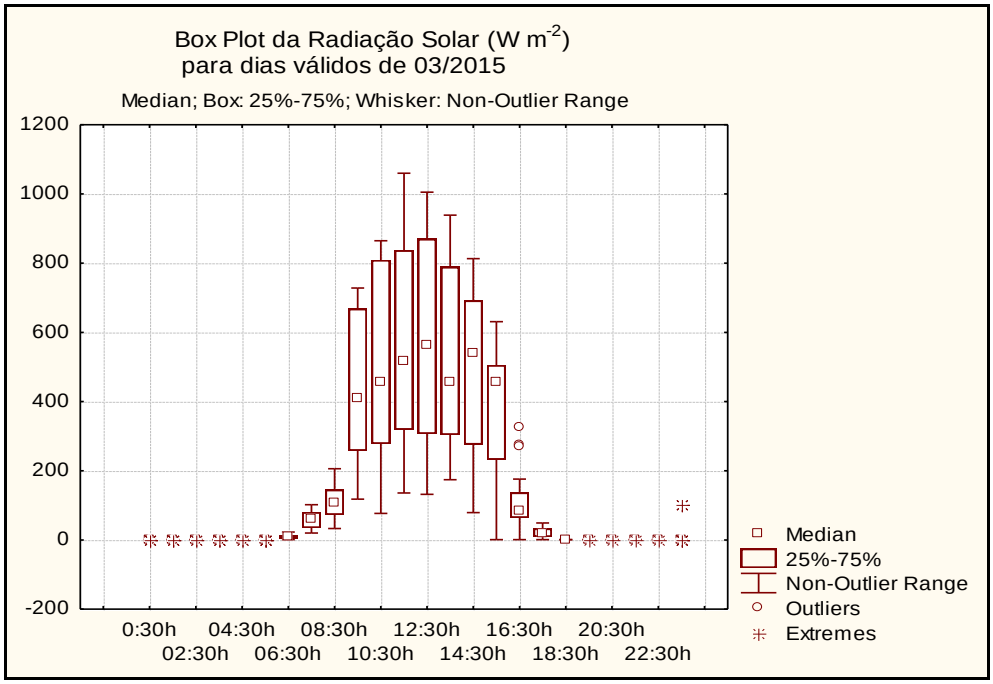
Finalmente, a Figura 45 apresenta a variação incidência de radiação solar ao longo do dia, onde observa-se o início desta as 06:30h e término as 18:30h, tendo o seu máximo por volta das 12:30h. O maior valor obtido para a série de dados apresentados se deu no dia 02/03/2015 às 11:30h.

Figura 44 – *Box Plot* dos valores de mediana para a Umidade Relativa em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña



Fonte: O autor, 2016.

Figura 45 – Box Plot dos valores de mediana para a Radiação Solar em função do horário dos dias considerados válidos para o período de março de 2015. Dados fornecidos pela estação de monitoramento da SMAC na Praça Saens Peña



Fonte: O autor, 2016.

3.5 Implementação do caso base usando o modelo OZIPR

O modelo OZIPR é de domínio público e pode ser executado em ambiente *Windows*. A entrada dos dados é feita em forma modular através dos seguintes arquivos, demonstrados no ANEXO E :

- entrada.inp: arquivo básico de entrada com os dados principais (título, data e localização geográfica). Nesse arquivo estão as chamadas para os outros módulos, a saber:
- saprc05.mec: arquivo com o mecanismo;
- saprc05.zen: arquivo para calcular as constantes fotoquímicas;
- boundary.rea: arquivo com as especiações de COVs;
- deposita.dat: arquivo com os coeficientes de deposição;
- meteorol.dat: arquivo com os dados meteorológicos e altura da camada de mistura;
- emissoes.dat: arquivo com as emissões horárias de COVs totais, CO e NO_x ;
- isopleta.dat: arquivo para cálculo da isopleta;
- mir.dat: arquivo para cálculos MIR (o que não foi utilizado neste trabalho).

3.5.1. Arquivo saprac05.mec.

Este arquivo contém o mecanismo conforme o modelo SAPRC (CARTER, 2013), onde são listados os grupos e os compostos explícitos e seus respectivos número de átomos de carbono.

Na versão mais usual do mecanismo são usados os grupos de COVs indicados na Tabela 25.

Como pode ser observado na Tabela 25, o agrupamento de espécies é feito usando um critério combinado: em primeiro lugar as espécies são agrupadas por funções químicas (alcanos, alcenos etc.) e, posteriormente, efeito um novo agrupamento (i. e., ALK1, ALK2 etc.) em base a sua reatividade com respeito ao radical •OH.

Esse agrupamento pode ser modificado na medida de que se dispõe de mais informações e que isso resulta interessante para o local em estudo. Por exemplo, no caso de que a área de estudo seja próxima a uma floresta, se for possível determinar a especiação dos terpenos, o grupo TERP poderia ser subdividido em isopreno (o compostos biogênico mais abundante) e terpenos (ou outros

isoprenoides).

Tabela 25 – Grupos de COVs usados no mecanismo SAPRC

Grupo	Número médio de carbonos	Tipo de compostos	k_{OH} * ppm^{-1} min^{-1}
ALK1	3	Alcanos e outros não-aromáticos	$< 5x10^2$
ALK2	3	Alcanos e outros não-aromáticos	entre $5,0x10^2$ e $2,5x10^3$
ALK3	4,127	Alcanos e outros não-aromáticos	entre $2,5x10^3$ e $5,0x10^3$
ALK4	5,361	Alcanos e outros não-aromáticos	entre $5,0x10^3$ e $1x10^4$
ALK5	7,732	Alcanos e outros não-aromáticos	$>1x10^4$
ARO1	7,277	Aromáticos	$<2x10^4$
ARO2	8,189	Aromáticos	$>2x10^4$
OLE1	4	Alquenos	$<7x10^4$
OLE2	4,685	Alquenos	$>7x10^4$
ISOP	10	Isopreno	$1,5x\ 10^5$

*unidade de k_{OH} utilizada pelo mecanismo SAPRC. Fonte: O autor, 2016.

Neste trabalho foi utilizado o agrupamento, tal como apresentado na Tabela 25, e os compostos isopreno, formaldeído, acetaldeído, etanol, 1,3-butadieno e acetona foram tratados de forma explícita.

3.5.2. Arquivo saprac05.zen.

Este arquivo contem os coeficientes fotoquímicos em função do angulo zenital. Essa informação é bem consolidada e é fornecida em intervalos de 10º. Em geral os coeficientes fotoquímicos são medidos relativos ao do NO_2 (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). A principal incerteza está na radiação solar efetiva que atinge o solo e não nos valores dos coeficientes que são dados considerando o valor médio de radiação que atinge o solo para uma determinada latitude e longitude, data e hora supondo que a atmosfera está perfeitamente limpa. O efeito dessas incertezas foi avaliado nas simulações realizadas neste trabalho.

3.5.3. Arquivo boundary.rea.

Neste arquivo é informada a especiação, ou seja, a distribuição de COVs para o local de estudo. O modelo permite ingressar apenas uma especiação para toda a simulação. Isso supõe que a distribuição de COVs no início da simulação (início do dia) é igual a distribuição de COVs emitidos e que as emissões tem a mesma

especiação ao longo do dia. Neste trabalho foram usados os dados obtidos na coleta com *canisters*, para o início da manhã, e já tratados estatisticamente neste trabalho.

3.5.4. Arquivo deposita.dat.

Neste arquivo são colocados os coeficientes de deposição dos gases. É recomendável usar os valores propostos na literatura (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000), como sendo valores médios ou faixas de valores mais frequentes, já que não estão disponíveis dados para locais específicos. Esses coeficientes quando usados inapropriadamente podem alterar consideravelmente os valores de concentração, diminuindo a concentração de espécies livres na atmosfera. Os valores para ozônio e os NO_X são especialmente importantes. Nesta simulação foram usados valores da literatura.

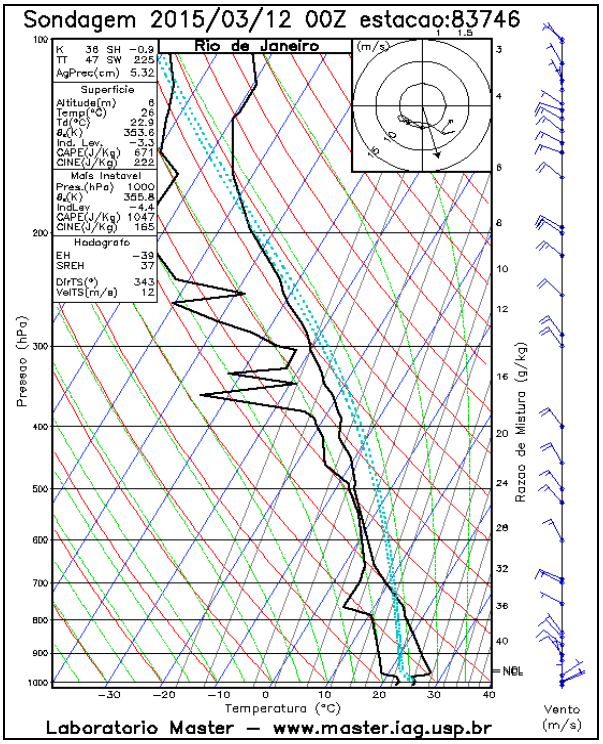
3.5.5. Arquivo meteorol.dat.

Neste arquivo foram utilizados os valores horários de temperatura, pressão e umidade obtidas pela estação de monitoramento localizada na Praça Saens Peña, da rede de monitoramento da SMAC.

Neste arquivo devem ser incluídos também os dados de altura da camada de mistura (variação horária). Essa informação geralmente não está disponível para o Rio de Janeiro. Em geral são adotados um dos seguintes procedimentos: a) são usados um valor experimental para o início do dia e valores típicos para o resto do dia, sendo usado este parâmetro como parâmetro de ajuste junto com as emissões de CO (MARTINS e ARBILLA, 2003); b) é feita uma estimativa da altura da camada de mistura a partir de dados de temperatura do ar, sem usar estes valores como parâmetros de ajuste do modelo.

Neste trabalho foi usada uma combinação de ambos procedimentos. Inicialmente os valores foram escolhidos usando o valor experimental para as 10:00 h obtidos para a estação de radiossondagem localizada no Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro – Antônio Carlos Jobim – Rio Galeão, disponível na homepage base de dados do Laboratório Master da IAG-USP, conforme demonstrado na Figura 46, e os outros valores foram ajustados seguindo o perfil de temperatura do ar para esse dia, demonstrado na Figura 47. Posteriormente foi realizado um pequeno ajuste junto com as emissões de CO (CORRÊA, 2003; ORLANDO, 2008; SILVA, 2012).

Figura 46 – Radiossondagem realizada no Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro no dia 12/03/2015 às 10:00 h. Representação da temperatura (ºC) em função da pressão (mbar)



Fonte: IAG, 2016

A altura da camada de mistura às 10:00h foi calculada conforme explicado em Silva (2012) e explicitada na equação 20.

$$altitude = -\ln\left({}^{p_z}/_{p_o}\right).{}^{R\,T}/_{M_{ar}\,g} \qquad (20)$$

Utilizando as constantes:

M_{ar} = 28,7 g mol^{-1} g = 9,807 m s^{-2}

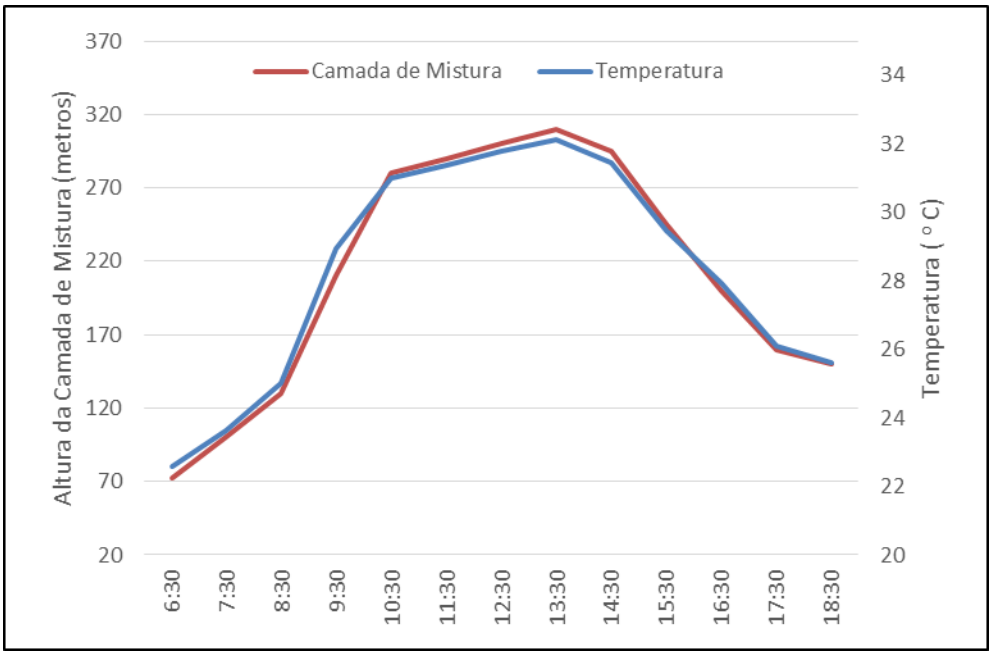
R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1} p_o = 1013,25 mbar (nível do mar)

Dados obtidos da Figura 46:

P_z = 985 mbar T = (26 + 273). K = 299 K

Altitude da camada de mistura no dia 12/03/2015 = 250 m (às 10:00 h)

Figura 47 – Simulação da altura da camada e mistura para o dia 12/03/2015, a partir de valores iniciais de radiossondagem e perfil de temperatura para o mesmo dia



Fonte: O autor, 2016.

3.5.6. Arquivo emissoes.dat.

Não existem dados detalhados de emissões para a cidade do Rio de Janeiro. Um procedimento bastante utilizado é estabelecer um valor para a relação das emissões (i.e., COVs/NO_x/CO) e manter constantes estes valores durante a simulação já que essa relação depende fundamentalmente, num ambiente urbano, das características da frota, qualidade dos combustíveis e trânsito veicular (RODRIGUES *et al.*, 2007; MARTINS e ARBILLA, 2003). As emissões absolutas são ajustadas para o CO (usando como base os dados experimentais de uma estação de monitoramento) já que o CO é uma espécie pouco reativa. Este procedimento já foi utilizado em numerosos trabalhos de simulação (RODRIGUES *et al.*, 2007; ORLANDO, 2008).

Na literatura são apresentados diversos valores para a relação COVs/NO_x/CO determinados a partir de diversas fontes: inventário de emissões veiculares; dados de concentração medidos em túneis; dados ambientais de concentração medidos na primeira hora da manhã em alguns locais. Cada um desses métodos fornece resultados diferentes e nenhum deles representará satisfatoriamente a relação para o local estudado.

Existem evidencias de que essas relações variam muito ao longo do dia, bem

como em finais de semana, uma vez que ocorrem diferenças significativas nas atividades antropogênicas, como por exemplo o tráfego veicular (principal fonte de emissão de COVs e NO_x), que se apresenta distinto entre dias da semana e finais de semana, bem como ao longo de um mesmo dia (MARTINS *et al.*, 2015).

Martins *et al.* (2015) indicam ainda que os níveis de ozônio podem ser diferentes em finais de semana por quatro principais possibilidades: redução nas concentrações de NO_x, alterando a relação COVs/NO_x, alteração nos horários de emissões veiculares, já que em finais de semana ocorrem em horário mais tardio quando comparados a dias de semana, o aumento nas emissões de COVs e NO_x nas noites de sexta-feira e sábado podendo resultar em níveis maiores de ozônio após o nascer do sol, e ainda aumento na luminosidade solar em finais de semana devido à diminuição nas emissões de material particulado. Tais possibilidades e consequências caracterizam o chamado "*weekend effect".*

Na Tabela 26 são mostradas algumas relações obtidas para Rio de Janeiro e outras cidades. Como pode ser observado os valores são bastante díspares, especialmente para a relação NO_x/CO e, levam a grandes incertezas nas simulações.

Neste trabalho optou-se por não usar relações fixas e ajustar as emissões de poluentes utilizando como guia aproximada os valores experimentais de concentração fornecidos pela Estação de Monitoramento (ORLANDO, 2008) em combinação com uma análise das condições de trânsito na região estudada e dos valores apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 – Relações em massas entre COVs/CO e NO_x/CO, estimadas para Rio de Janeiro e outras cidades

COV/CO	NOx/CO	Observações	Referências
0,173	0,157	Estimativa a partir de inventários	Rodrigues *et al.*, 2007; Correa *et al.*, 2003
0,17	0,191	Estimativa a partir de inventários	INEA, 2009
0,247	0,282	Valor médio para toda a RMRJ (inventário)	INEA, 2009
0,137	0,074	Inventário veicular para RJ	Correa, 2003
0,133	0,094	Inventario veicular para Porto Alegre	CENPES, 2006 (Relatório interno)
0,196	0,666	Inventário de emissões	CETESB, 2011
0,25	0,09	Estimativa a partir de dados ambientais	Orlando, 2008

COV/CO	NOx/CO	Observações	Referências
0,099	0,083	Valor obtido no túnel Rebouças	Almeida, 2004
0,066	0,074	Emissões médias estimadas para veículos leves (RJ)	Garcia *et al.*, 2013

Fonte: O autor, 2016.

3.5.7. Caso base usando dados para o período 01/03/2015 a 31/03/2015

Inicialmente foi proposto um caso base, considerado representativo da área urbana, usando os dados experimentais obtidos na Praça Saens Peña, o mecanismo SAPRC e o programa OZIPR, já descritos. Os dados descritos a seguir são as entradas do programa e serão apresentados no formato do código OZIPR.

Os dados meteorológicos utilizados para simular o caso base são os valores médios de temperatura e umidade relativa, correspondentes ao período de 1 de março a 31 de março de 2015, excluindo-se os dias atípicos de chuva, sábados, domingos e feriados. Foi considerada a latitude (22.979 S) e longitude (43.232 O) da cidade de Rio de Janeiro e a radiação solar do dia 12 de março.

As concentrações iniciais usadas para a simulação do cenário base foram determinadas a partir dos dados médios experimentais obtidos na Estação de Monitoramento localizada na Praça Saens Peña, durante o mês de março de 2015 (excluindo-se os dias chuvosos e finais de semana): CO 0,370 ppm e NO_x 0,028 ppm. Para os COVs totais, foi usado o valor médio experimental de 0,248 ppmC. Este valor corresponde a soma de todos os COVs determinados com os *canisters* da Campanha 1, durante o mês de março de 2015 e valores médios de concentração de formaldeído e acetaldeído determinados a partir de 4 avaliações realizadas no mesmo local usando o Método TO-11A (U.S.EPA, 1999e). Esses experimentos usando o Método TO-11A não são descritos neste trabalho porque foram realizados apenas para dispor de um valor aproximado de concentrações de formaldeído e acetaldeído no modelo.

Os valores de emissões de poluentes primários, conforme mostrado na Tabela 27, foram determinados através de ajustes, até a melhor sobreposição da curva dos valores ajustados com a dos valores obtidos experimentalmente, como explicado mais adiante.

Tabela 27 – Valores de Emissão de Poluentes Primários

	Emissões (kg h^{-1})		
Hora	CO	NO_x	COVs
6:30	51,00	4,00	6,00
7:30	55,00	4,50	6,50
8:30	74,00	9,80	12,00
9:30	60,00	3,10	4,50
10:30	0,30	0,10	0,01
11:30	10,00	1,50	0,01
12:30	18,00	1,50	0,01
13:30	18,00	3,80	0,01
14:30	25,00	3,80	0,01
15:30	25,00	3,00	15,00
16:30	25,00	1,00	15,00
17:30	30,00	0,50	15,00
18:30	0,50	0,01	15,00

Fonte: O autor, 2016.

A especiação dos COVs é mostrada na Tabela 28. Estes valores foram determinados a partir dos dados de concentração de COVs já descritos e classificação conforme os critérios de reatividade estabelecidos por Carter (2013) e previamente indicados neste trabalho. Foram utilizados os valores médios de concentração de COVs determinados na Campanha 1 e os valores médios de concentração de formaldeído e acetaldeído. Os valores são expressos como frações na base ppmC.

Tabela 28 – Especiação de COVs para o caso base

Espécies ou Grupos	Fração em ppmC
Alcanos 3	0,1905
Alcanos 4	0,2796
Alcanos 5	0,1716
Olefinas 1	0,0528
Olefinas 2	0,0609
Aromáticos 1	0,1077
Aromáticos 2	0,0943
Formaldeído	0,0076
Acetaldeído	0,0139
Isopreno	0,0211

Fonte: O autor, 2016.

As velocidades de deposição utilizadas foram compatíveis com os valores

informados por Finlayson-Pitts e Pitts (2000). O arquivo original do modelo considera os coeficientes fotoquímicos calculados para a Radiação Solar de um dia sem nuvens, ou seja, 100% de radiação solar. Contudo a radiação solar é atenuada, pelas nuvens e pelos processos de dispersão devidos ao material particulado, de uma forma variável dependendo do local e condições atmosféricas. Foram estimados valores médios de atenuação entre 9 e 40% (MONTEITH, 1962). Para este trabalho foi considerado um valor de 20% atenuação de radiação.

3.5.8. Resultados da Simulação

3.5.8.1 Simulação das concentrações de CO

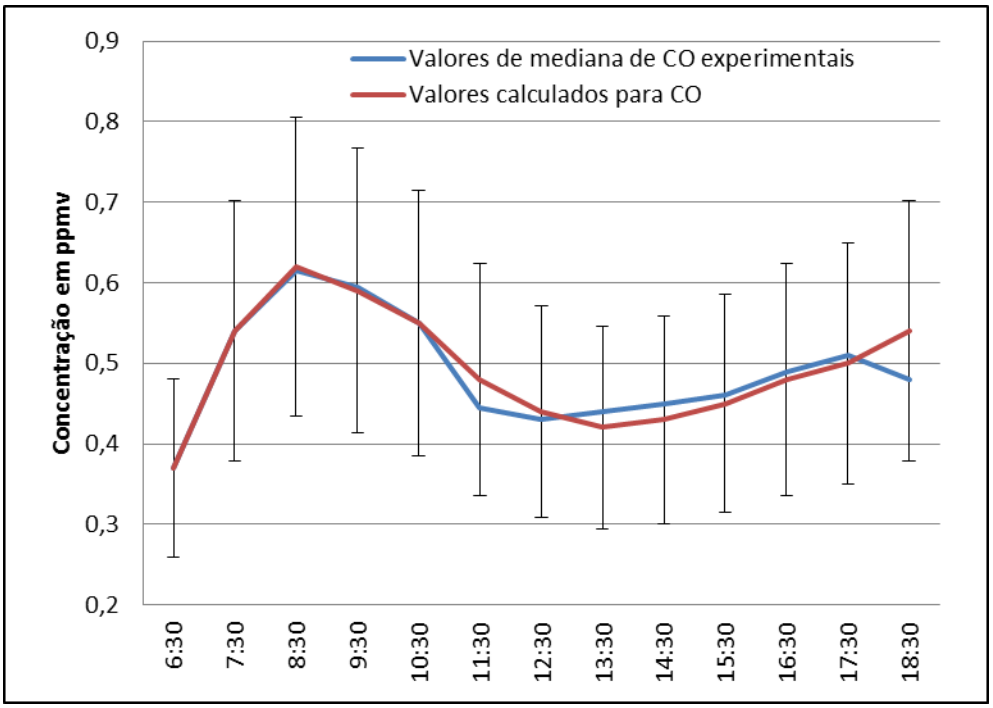
Inicialmente, as emissões de CO foram ajustadas para reproduzir os dados experimentais de concentração deste para o período de 1 a 31 de março de 2015 (período modelado: de 06:30 às 18:30h).

O ajuste das emissões de CO a partir dos valores experimentais de concentração é considerada uma aproximação razoável ao problema, isso porque este poluente é quimicamente pouco reativo e, sendo assim, suas mudanças de concentração são devidas fundamentalmente aos processos de emissão, transporte e diluição (MARTINS, 2005). Note-se que nesta etapa foram usados como parâmetros de ajuste apenas a altura da camada de mistura e as massas de CO emitidas. No caso da altura da camada de mistura foi feito apenas um pequeno ajuste, já que os valores originais tinham sido determinados a partir do perfil de temperatura do ar, como explicado no item 4.5.5. Os outros parâmetros meteorológicos e as concentrações iniciais foram valores experimentais.

Como já mencionado, os valores para os coeficientes de deposição foram valores típicos da literatura e os coeficientes fotoquímicos, os que correspondem ao dia 12 de março de 2015. Os resultados para as concentrações de CO são mostrados na Figura 48.

Observa-se que as concentrações calculadas a partir das estimativas de emissões realizadas, são apenas uma aproximação aos valores experimentais, mas levando-se em conta a grande dispersão dos resultados cedidos pela estação de monitoramento foi considerado que o ajuste do modelo era adequado para os propósitos deste trabalho, já que o caso base tem como objetivo apenas representar as condições típicas da região estudada e não um dia ou mês em particular.

Figura 48 – Valores de concentração simulados e valores de mediana experimentais para o CO, concentrações em unidades de ppmv

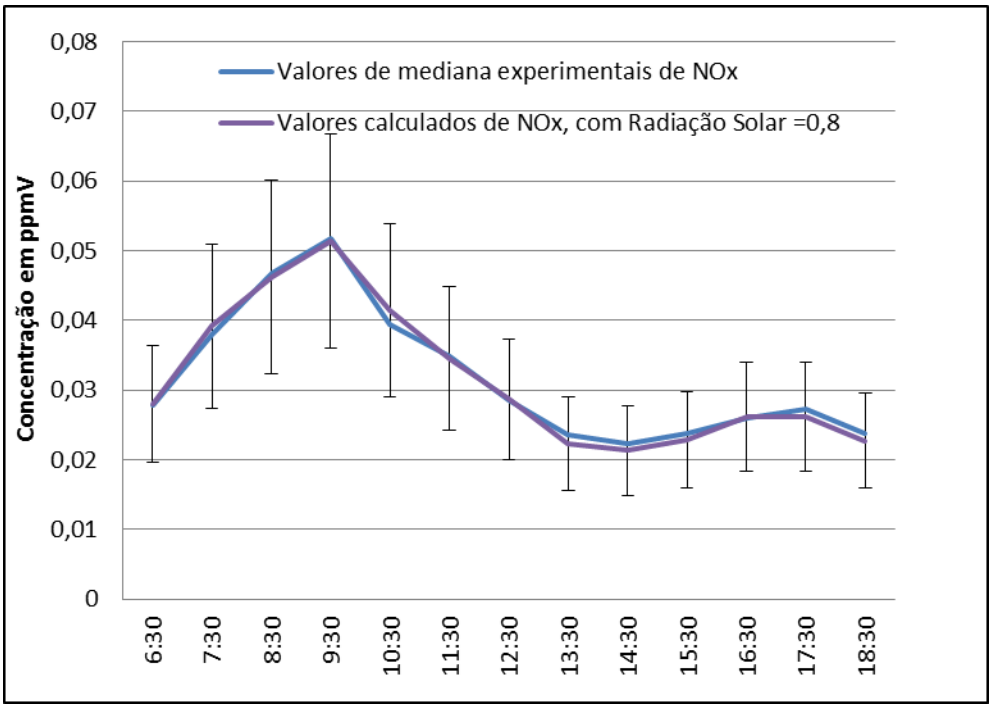


Fonte: O autor, 2016.

3.5.8.2 Simulação do NO_x e do O_3

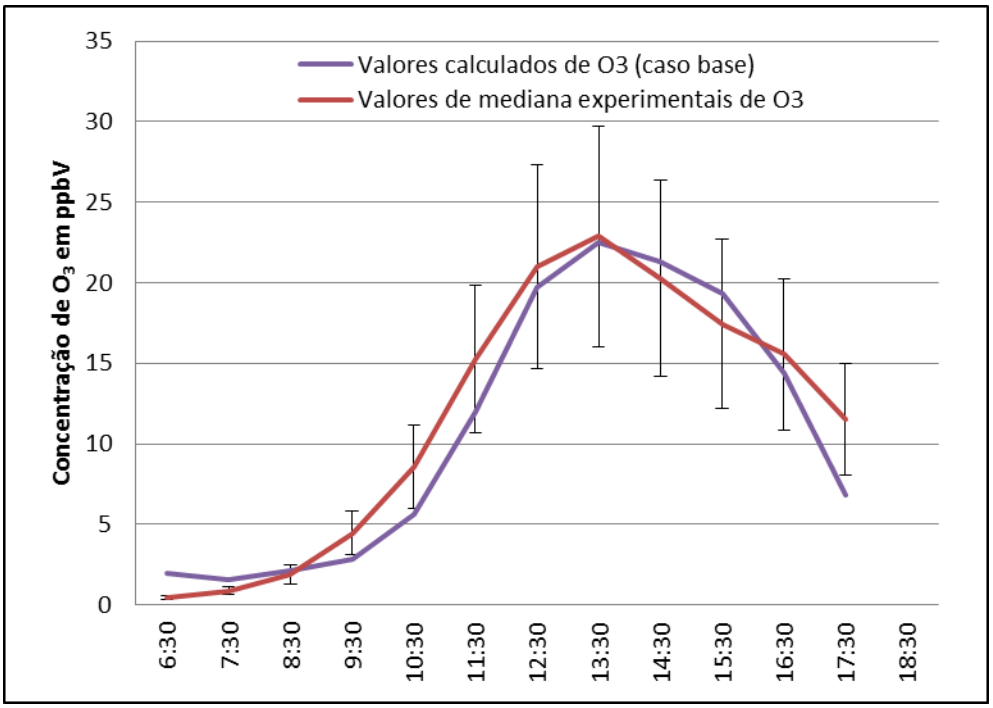
Após o ajuste das emissões de CO foi realizado o ajuste das emissões de NO_x tendo como base os valores experimentais obtidos da estação da SMAC. Posteriormente foi realizado o ajuste final das emissões de COVs, de forma que as concentrações calculadas fossem o mais próximas possível que os valores experimentais de O_3. Usando os valores mostrados na Tabela 27 foram obtidos os resultados apresentados nas Figuras 49 e 50 para as concentrações de NO_x e de ozônio, respectivamente. Nas figuras são comparadas as concentrações simuladas entre 06:30 e 18:30h, num acordo razoável com as medianas dos dados experimentais do período de 01 a 31 de março de 2015. O valor máximo de ozônio foi obtido para às 13:37 h, sendo de 22,36 ppbv, e os valores de média e mediana experimentais de 22,87 e 22,64 ppbv, respectivamente, às 13:30h.

Figura 49 – Valores de concentração simulados e experimentais para o NO_x, concentrações em unidades de ppmv



Fonte: O autor, 2016.

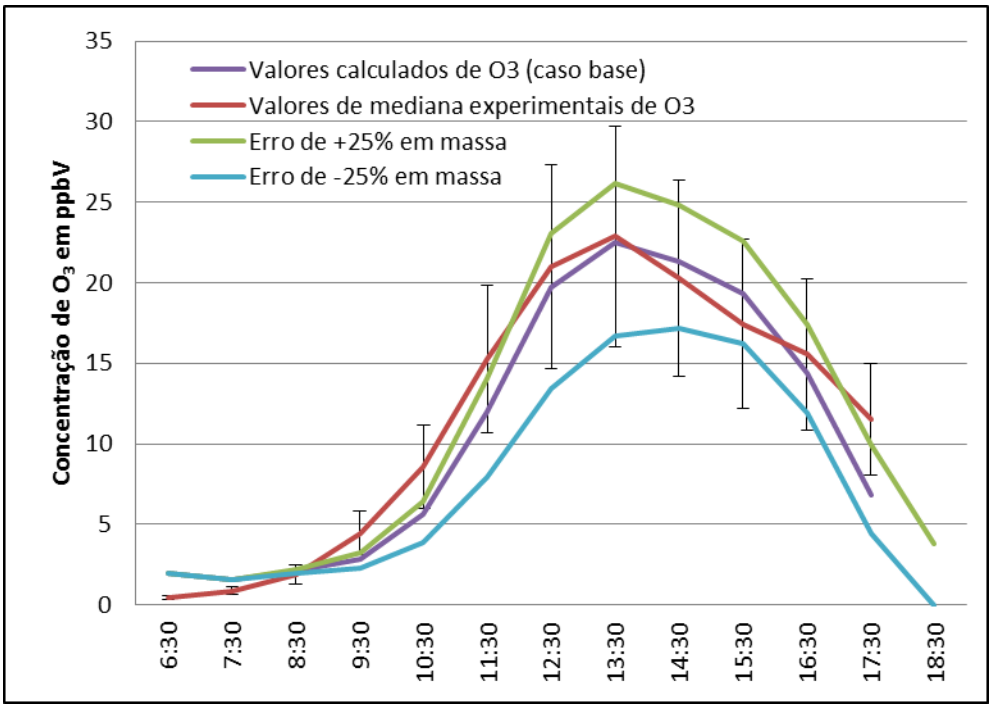
Figura 50 – Valores de concentração simulados e experimentais para o O_3. Concentrações em unidades de ppbv



Fonte: O autor, 2016.

Entendendo que o Método TO-15 preconiza como aceitável um erro de 25% na determinação dos COVs, foi realizado uma simulação considerando um valor total de COVs superestimando em +25%, bem como subestimando em -25%, comparando com os valores calculados no caso base e valores experimentais de O_3, conforme demonstrado na Figura 51.

Figura 51 – Valores de concentração simulados e experimentais para o O_3, considerando o caso base e erro de +/- 25% da massa total de COVs. Concentrações em unidades de ppbv



Fonte: O autor, 2016.

Considerando uma concentração de COVs superestimada em +25%, a concentração máxima de O_3 obtida foi de 26,02 ppbv às 13:37h, sendo esta equivalente a 16,4% maior que o valor máximo encontrado para o caso base. Já ao considerar uma concentração de COVs subestimada em -25%, obteve-se uma concentração máxima de O_3 de 19,25 ppbv às 13:39h, equivalendo a 13,9% menor que o valor máximo encontrado para o caso base.

Uma vez que o etanol presente na atmosfera não foi determinado neste trabalho, e considerando estudos referentes às concentrações destes na atmosfera, realizou-se uma simulação de forma a estimar o erro pela não determinação do mesmo.

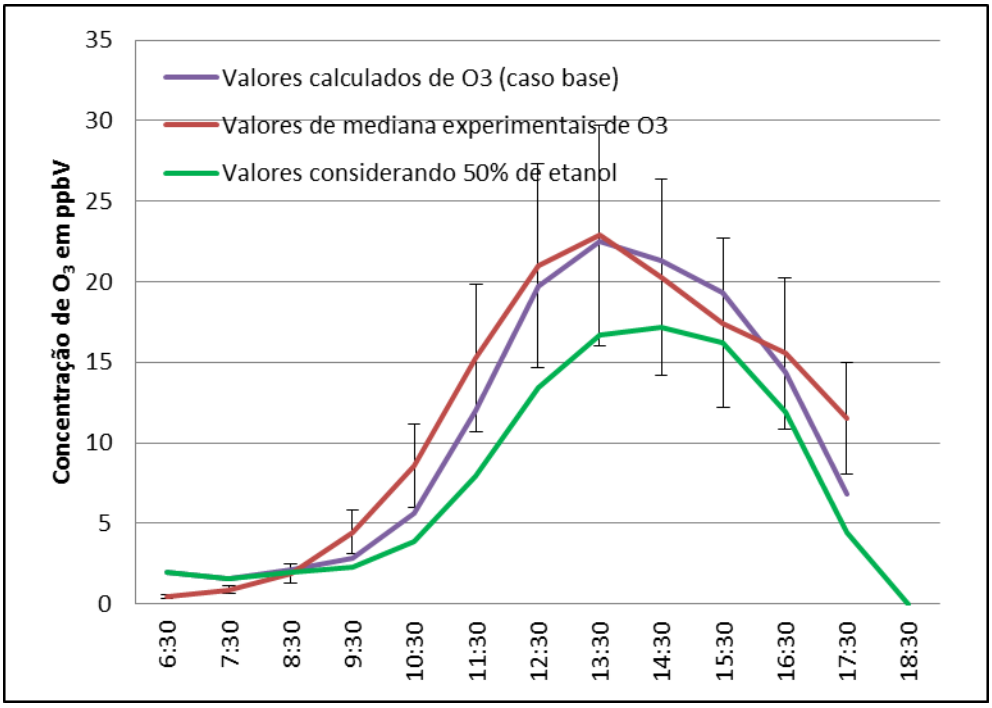
Alvim (2013) determinou as concentrações de etanol na estação CETESB IPEN/USP, nos anos de 2011 e 2012, obtendo valores de 22,4 a 47,4 ppbv (equivalendo a valores de 44,8 a 94,8 ppbC). Em outro estudo, Orlando (2008), utilizou as concentrações de Cólon *et al.* (2001) na Região Metropolitana de São Paulo, sendo este valor de 412 ppbv (o equivalente a 824 ppbC), o que representava 66,64% da mistura determinada por Orlando (2008).

Cabe ressaltar que na época em que foram realizadas as determinações de Orlando (2008) a proporção de carros que utilizavam etanol como combustível era maior que a observada atualmente.

Desta forma, ainda sendo conservativo, foi considerado que um valor de 50% da mistura de COVs (em ppmC) utilizada neste trabalho, fosse composta de etanol. Assim sendo, atribuiu-se valor igual a 0,248 ppmC (valores determinados de COVs) para o etanol, obtendo-se um valor total de 0,496 ppmC.

Os valores calculados no caso base e valores experimentais de O_3, comparados à simulação utilizando 50% de etanol estão demonstrados na Figura 52.

Figura 52 – Valores de concentração simulados e experimentais para o O_3, considerando o caso base e simulação utilizando 50% de etanol da massa total de COVs. Concentrações em unidades de ppbv



Fonte: O autor, 2016.

Desta forma, realizando-se tal consideração conservativa de 50% de etanol

compondo a mistura total de COVs, obteve-se um valor máximo de ozônio de 17,17 ppbv às 14:20h, sendo um erro de -23% referente ao valor obtido para o caso base.

As principais causas da dificuldade em se obter um melhor ajuste para os dados calculados são, provavelmente, a falta de dados experimentais para a altura da camada de mistura e relações de emissão de poluentes primários para o local em estudo, apesar de os ajustes terem sido considerados satisfatórios.

Outro fato se dá pela variação da tipologia de emissões ao longo do dia. Nesta localidade observa-se como principal fonte de emissão as fontes veiculares, no entanto ao longo do dia ocorre uma variação do tipo de frota veicular existente, onde o número de veículos leves se torna significativo nos horários de tráfego veicular intenso. Desta forma, é provável que a relação de emissões COVs/NO_x/CO mude ao longo do dia e seja diferente dos valores médios para a RMRJ e Brasil. São apresentados na Tabela 29, os valores utilizados neste trabalho, valores cujos quais foram calculados a partir dos ajustes realizados para a representação do caso base.

Tabela 29 – Relações das Emissões para diferentes horários, utilizadas no caso base

	Relações		
Hora	COVs/ NO_x	COVs/ CO	NO_x/ CO
6:30	1,28	0,10	0,08
7:30	1,22	0,10	0,08
8:30	0,76	0,10	0,13
9:30	1,94	0,10	0,05
10:30	0,30	0,10	0,33
11:30	0,07	0,01	0,15
12:30	1,20	0,10	0,08
13:30	0,47	0,10	0,21
14:30	0,66	0,10	0,15
15:30	0,83	0,10	0,12
16:30	2,50	0,10	0,04
17:30	6,00	0,10	0,02
18:30	0,50	0,01	0,02

Fonte: O autor, 2016.

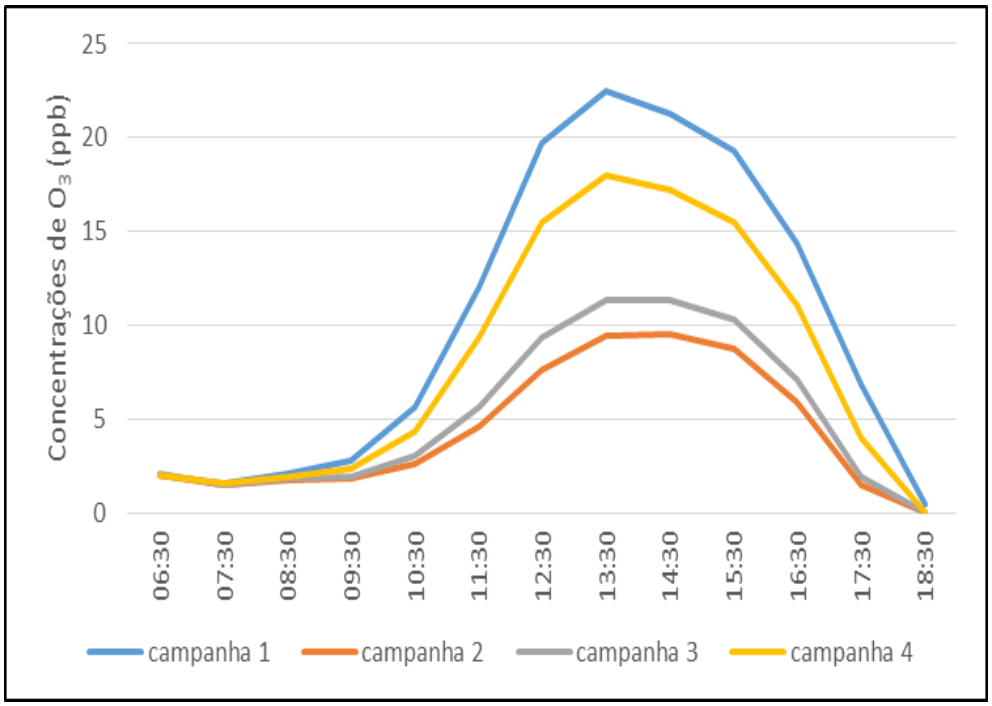
Quanto aos ajustes realizados considerou-se que os mesmos foram aceitáveis, sendo o modelo obtido representativo da área estudada e satisfatório para os objetivos deste trabalho, que é avaliar o efeito sobre as concentrações de ozônio quanto às mudanças na especiação dos COVs, bem como na determinação do conjunto mínimo de COVs que são os objetivos principais deste trabalho.

3.6 Simulação da concentração de ozônio aplicando o caso base

De forma a verificar a reatividade da mistura estabelecida pela especiação de cada campanha, inseriu-se os dados de fração de ppmC dos grupos de classificação do OZIPR no modelo ajustado e considerado como caso base. Nestas simulações foram mantidas constantes todas as variáveis, incluindo os dados meteorológicos, fatores de emissão previamente ajustados e valores iniciais de COVs. Assim sendo, o único parâmetro modificado foram as proporções mássicas de cada grupo dentro de um valor constante de COVs total.

Tal simulação permite a verificação da reatividade quanto à formação de ozônio, sendo distintas em cada campanha, conforme demonstrado na Figura 53.

Figura 53 – Valores de concentração simulados para o O_3 considerando as diferenças nas especiações de COVs nas quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña. Concentrações em unidades de ppbv



Fonte: O autor, 2016.

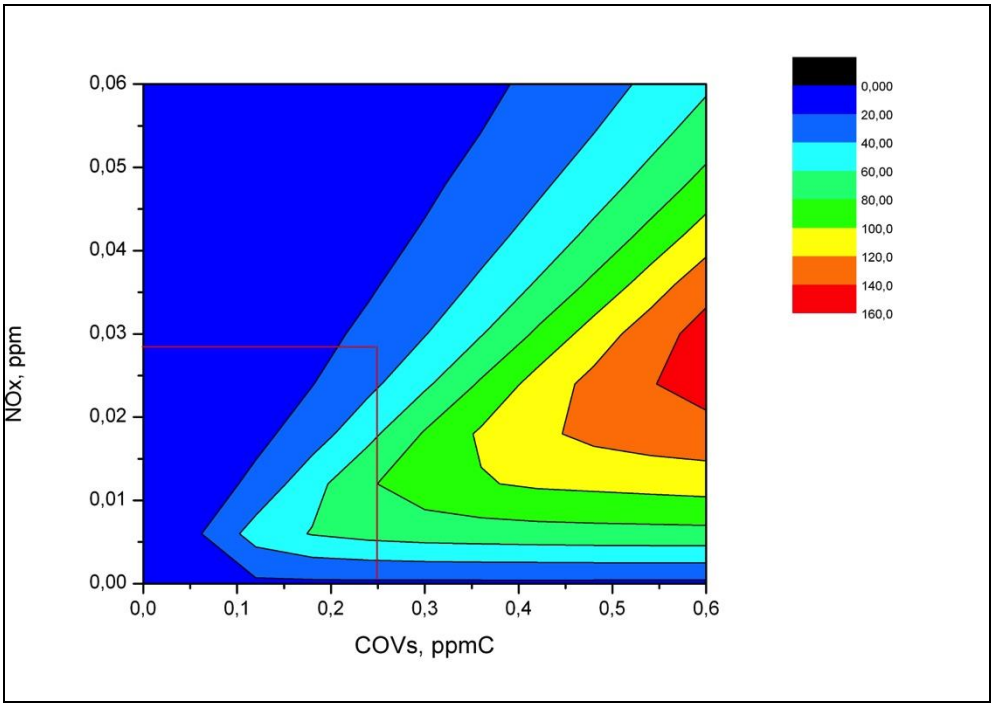
Os valores máximos obtidos para a simulação de formação de ozônio, utilizando o caso base (campanha 1), e considerando as especiações das campanhas 2, 3 e 4 são de 9,57 ppbv (às 14:08 h), 11,41 ppbv (às 14:02 h) e 17,93 ppbv (às 13:41 h), respectivamente, que ao serem comparados com o valor do caso base de 22,36 ppbv (às 13:37 h) mostram que a especiação dos COVs tem um

efeito importante sobre os valores de concentração de ozônio. A Figura 53 permite observar ainda a semelhança, já explicitada no item 4.2, entre as campanhas 1 e 4, bem como entre as campanhas 2 e 3.

A partir dos dados obtidos nas simulações de formação de ozônio foi possível a construção de gráficos de isopletas paras as campanhas 1, 2, 3 e 4, conforme representadas nas Figuras 54 a 57. Tais figuras permitem explicar os efeitos dos precursores de ozônio (COVs e NO_x) sobre a formação do mesmo.

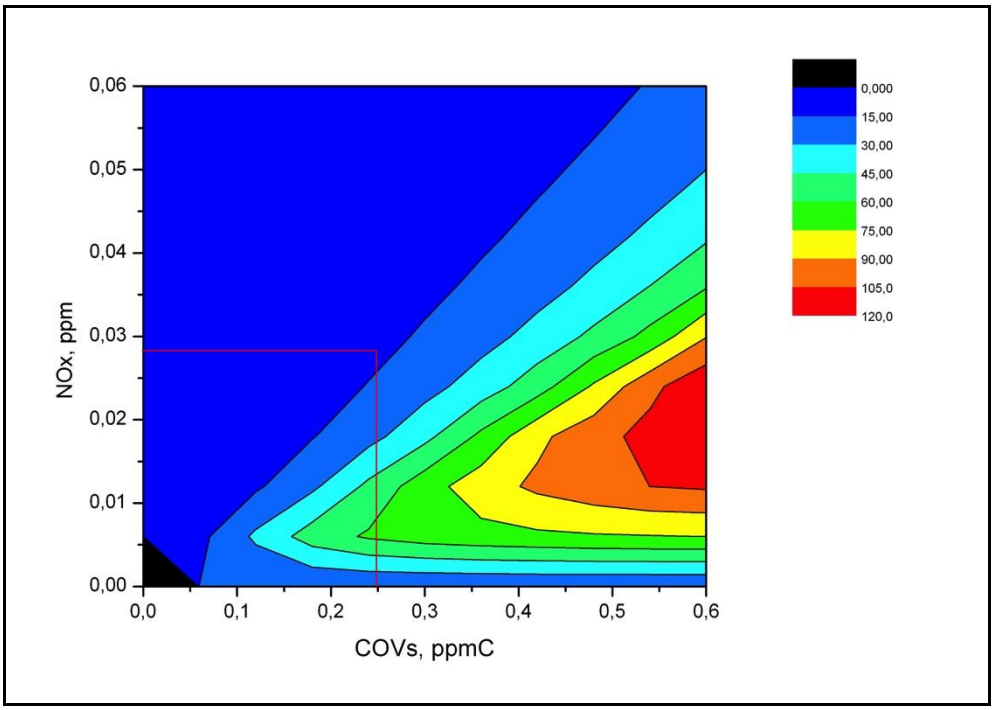
Nestas, o eixo da coordenada é representado pelas concentrações de NO_x (ppm), já o eixo da abscissa é representado pela concentração de COVs (ppmC), as linhas internas explicam as concentrações máximas de ozônio a partir da relação entre os dois eixos.

Figura 54 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a campanha 1, nas condições estabelecidas no caso base



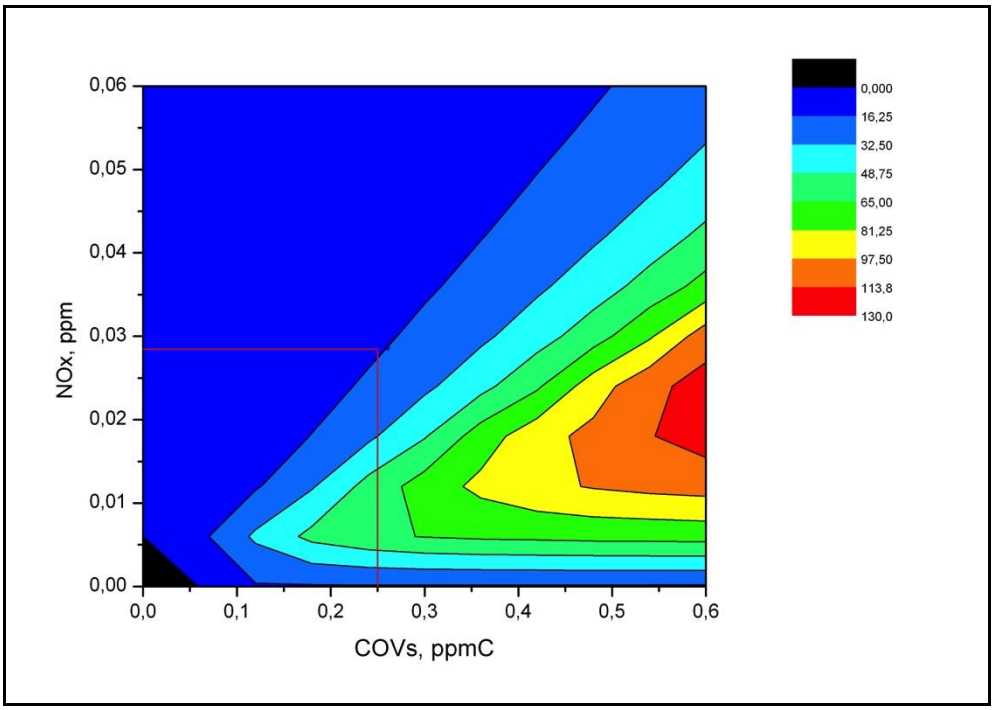
Fonte: O autor, 2016.

Figura 55 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a campanha 2, nas condições estabelecidas no caso base



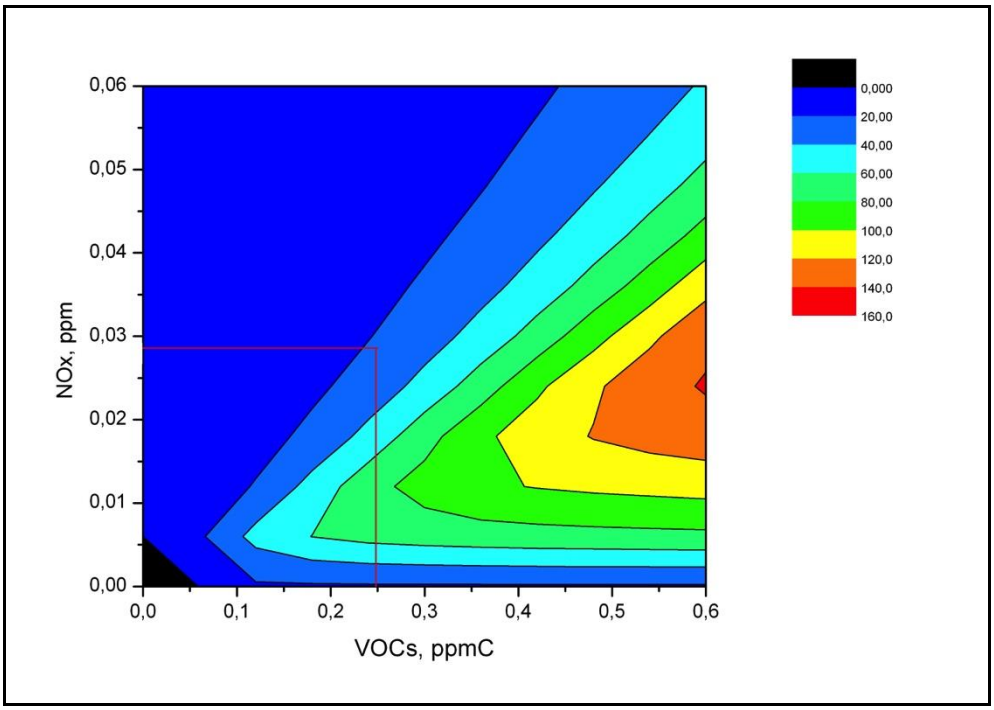
Fonte: O autor, 2016.

Figura 56 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a campanha 3, nas condições estabelecidas no caso base



Fonte: O autor, 2016.

Figura 57 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a campanha 4, nas condições estabelecidas no caso base



Fonte: O autor, 2016.

Tais curvas, apresentadas nas Figuras 54 a 57, mostram a dependência não linear da concentração de ozônio quanto às variações de concentrações de COVs e NO_x. O valor é superior ao tipicamente considerado na escala MIR (valor igual a 6). Como já citado, a escala MIR foi calculada para uma condição de altas concentrações de NO_x, onde o controle cinético é determinado pela concentração dos COVs. A escala EBIR determina uma condição cuja qual as emissões de COVs e NO_x são igualmente efetivas no controle da formação de ozônio, relação COVs/NO_x considerados tipicamente igual a 8. E finalmente na escala MOIR, o controle da formação de ozônio é determinado pelas emissões de NO_x, obtendo-se uma relação COVs/NO_x tipicamente igual a 15.

Contudo, neste trabalho, a relação COVs/NO_x para o caso base no início da simulação é de 8,9, sendo razoável a sua proximidade com a escala EBIR. Tal valor sugere ainda como pode ser observado nas isopletas (Figuras 54 a 57), uma dependência, ainda que não equivalente, das emissões de NO_x e COVs para a formação de ozônio.

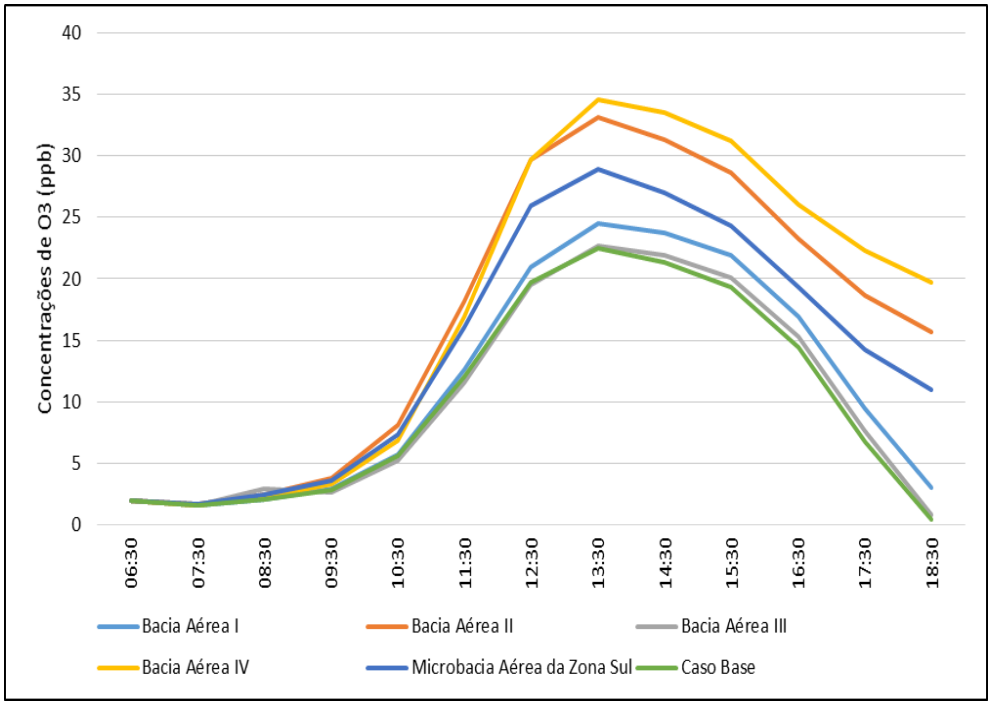
Neste caso e nestas condições, uma diminuição nas concentrações de COVs acarretará em um decréscimo na formação de ozônio, enquanto que uma diminuição

nas concentrações de NO_x ocasionaria um aumento nos níveis deste poluente secundário. O mesmo foi observado por Martins (2005) em estudo realizado no mesmo local deste presente trabalho, em 2002 – 2003.

A variação das concentrações de ozônio observadas na Figura 53, pode ser justificada pela dependência da formação deste com a mistura de COVs.

Também foi realizada a mesma simulação com os dados obtidos das análises referentes às campanhas realizadas nas diferentes bacias aéreas estudadas por este trabalho, considerando as variáveis constantes proposta pelo caso base, alterando apenas a especiação dos COVs. Os resultados de tais simulações são demonstrados na Figura 58.

Figura 58 – Valores de concentração simulados e experimentais para o O_3 considerando as diferenças nas especiações de COVs nas diferentes Bacias Aéreas da RMRJ estudadas neste trabalho. Concentrações em unidades de ppbv



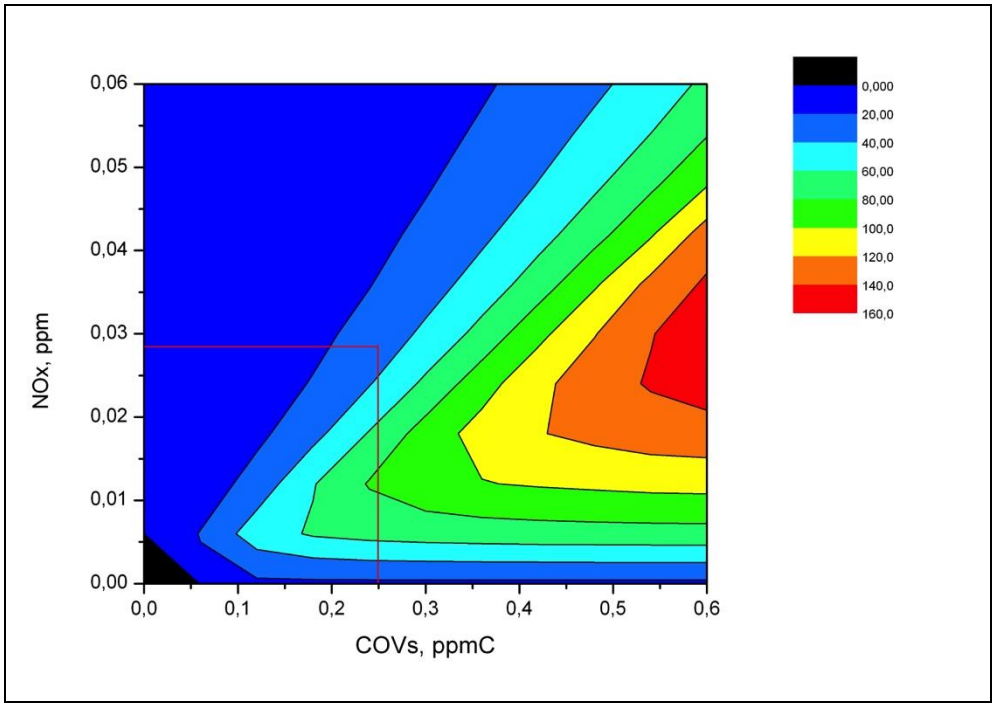
Fonte: O autor, 2016.

Da mesma forma que foram tratados os dados das campanhas realizadas na Praça Saens Peña, foram feitas simulações para formação de ozônio utilizando o caso base e considerando as especiações das Bacias Aéreas I, II, III, IV e Microbacia Aérea da Zona Sul. Obteve-se valores máximos de ozônio de 22,36 ppbv (para o caso base às 13:27 h), 24,40 ppbv (às 13:44 h, para a Bacia Aérea I), 32,94 ppbv (às 13,34 h, para a Bacia Aérea II), 22,57 ppbv (às 13:45 h, para a Bacia Aérea

III), 34,53 ppbv (às 13,44 h, para a Bacia Aérea IV) e 28,71 ppbv (às 13:31 h, para a Microbacia Aérea da Zona Sul). Desta forma, ao serem comparados, observa-se que a especiação dos COVs tem um efeito importante sobre os valores de concentração de ozônio, assim como observado no estudo da Praça Saens Peña.

Foram construídos ainda, gráficos de isopletas paras as campanhas realizadas nas diferentes Bacias Aéreas, a partir dos dados obtidos nas simulações de formação de ozônio para tais campanhas. Tais isopletas estão representadas nas Figuras 59 a 63, e a partir destas, pode-se observar a influência dos COVs e NO_x sobre a formação do ozônio.

Figura 59 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a Bacia Aérea I, nas condições estabelecidas no caso base

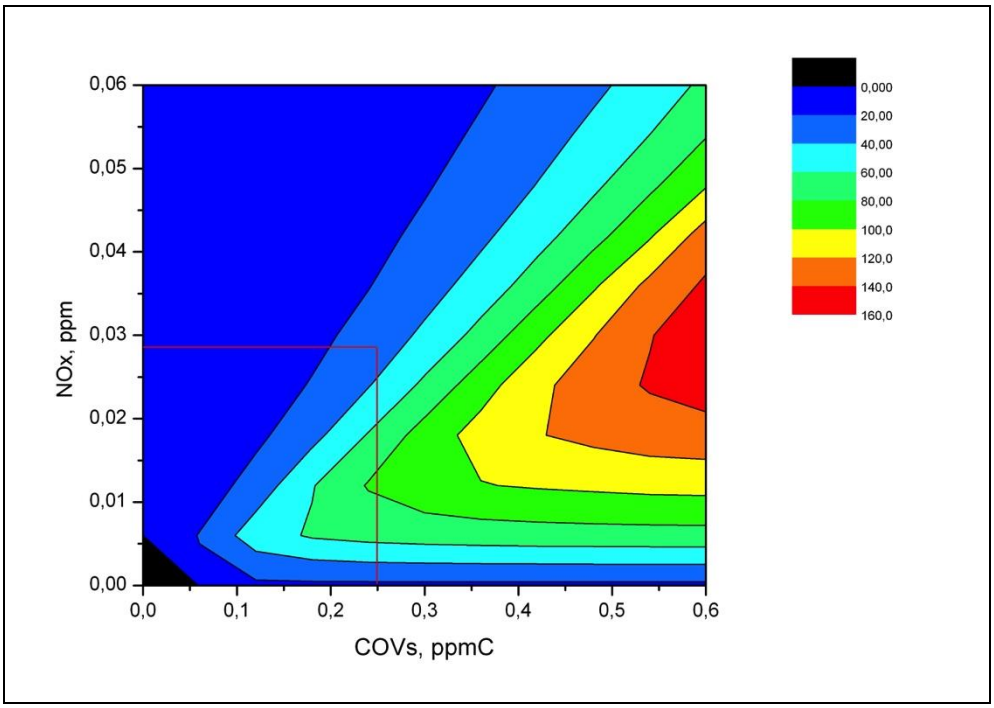


Fonte: O autor, 2016.

As Figuras 59 a 63 apresentam comportamentos semelhantes quanto à dependência não linear da concentração de ozônio quanto às variações de concentrações de COVs e NO_x. Como já citado, a relação COVs/NO_x para o caso base aplicado também na simulação com os dados das diferentes Bacias Aéreas, é de 8,9, apresentando uma proximidade com a escala EBIR, o que sugere uma forte dependência das emissões de NO_x e COVs na formação do ozônio, conforme pode

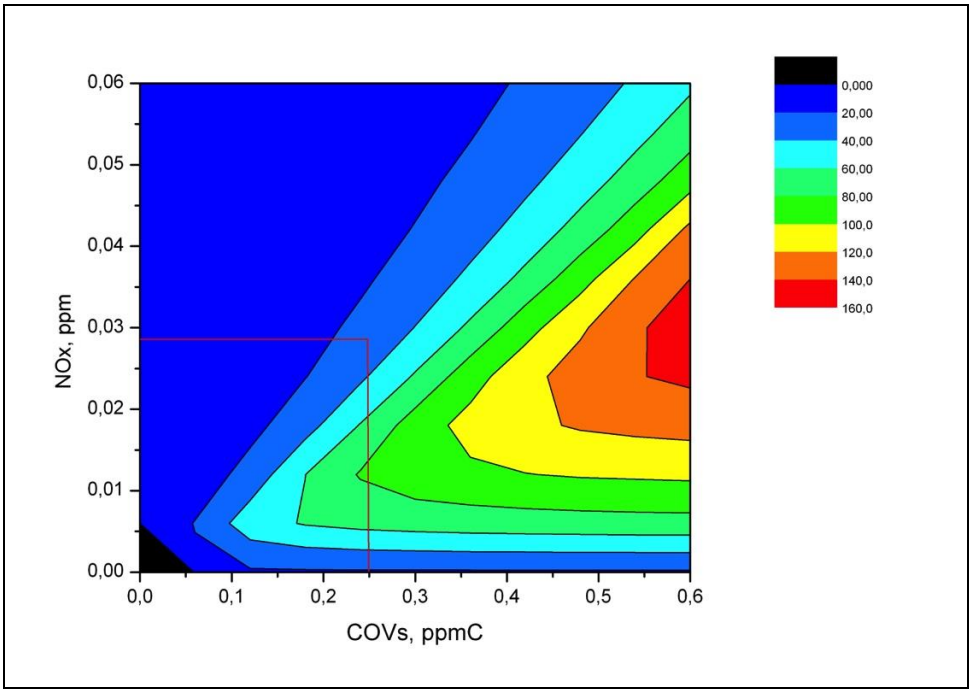
ser observado nas isopletas.

Figura 60 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NOx (ppmv) para a Bacia Aérea II, nas condições estabelecidas no caso base



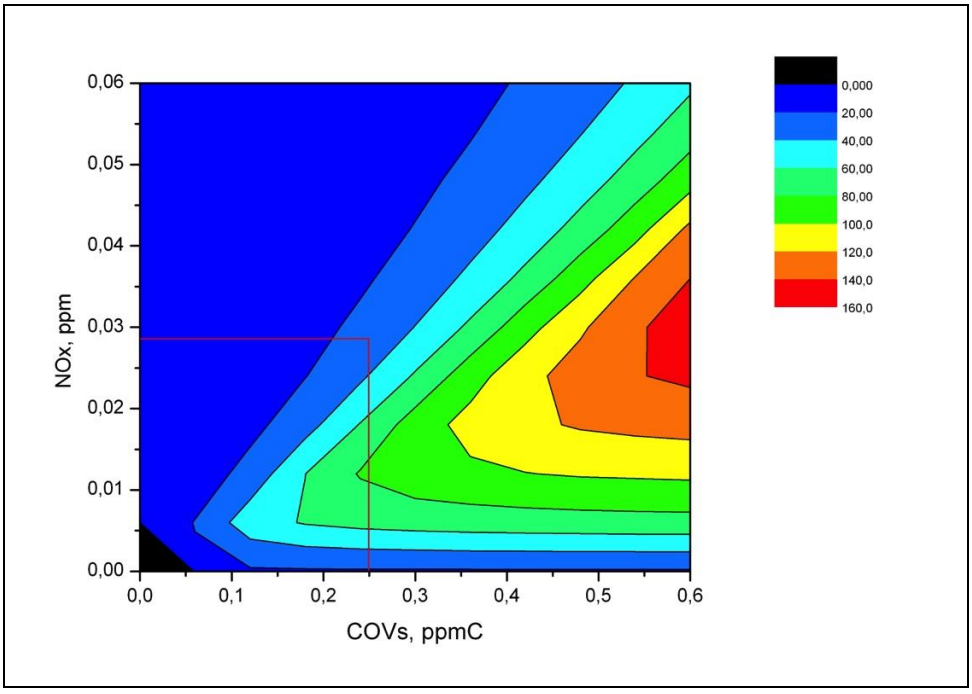
Fonte: O autor, 2016.

Figura 61 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a Bacia Aérea III, nas condições estabelecidas no caso base



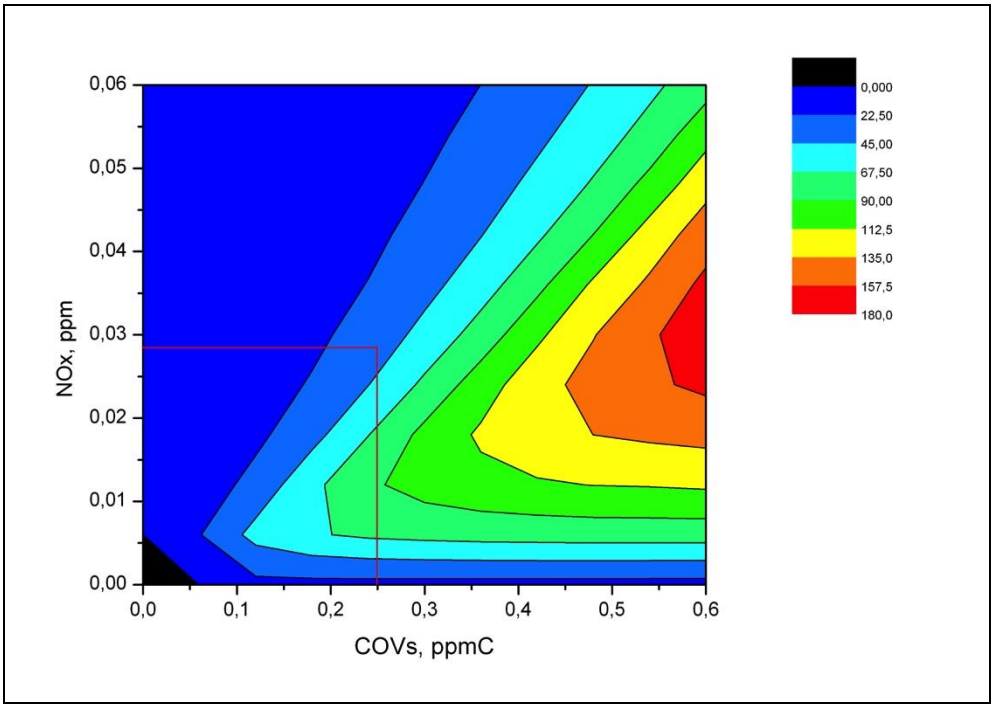
Fonte: O autor, 2016.

Figura 62 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a Bacia Aérea IV, nas condições estabelecidas no caso base



Fonte: O autor, 2016.

Figura 63 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a Microbacia da Zona Sul, nas condições estabelecidas no caso base



Fonte: O autor, 2016.

A variação nas concentrações de ozônio, neste caso e nestas condições, será dependente das concentrações atmosféricas tanto de COVs quanto de NO_x, conforme outrora citado nos estudos referentes à Praça Saens Peña.

A variação das concentrações de ozônio observadas na Figura 58, pode ser justificada pela dependência da formação deste quanto à especiação dos COVs.

3.7 Determinação do conjunto mínimo de COVs

A determinação do conjunto mínimo de COVs, proposta nos objetivos deste trabalho, foi realizada a partir dos dados obtidos para as amostras coletadas na Praça Saens Peña.

A análise multivariada não foi eficiente na separação dos COVs analisados. Além da análise de componente principal, outrora apresentada neste trabalho, foram realizadas outras análises multivariadas usando agrupamento por componente principal e análise de *clusters*.

A não eficiência destas análises para o propósito requerido se dá provavelmente pelo fato de que a maior contribuição na área urbana é devida às

emissões veiculares para todos os compostos, exceto o isopreno, conforme já citado em itens anteriores.

Ferramentas de análise multivariada, também foram aplicadas aos dados de reatividade, porém, mais uma vez, tal análise não permitiu a separação dos compostos, nem ainda a obtenção de um conjunto mínimo de COVs que pudesse representar o total de COVs determinados por este trabalho.

Desta forma, para a obtenção de tal conjunto mínimo, e a partir dos resultados preliminares apresentados foi proposto um novo método para a redução do conjunto de COVs.

A proposta consiste em, a partir dos dados referentes à abundância mássica e reatividades (cinéticas e mecanísticas) para cada COV determinado neste trabalho, obter conjuntos contendo os principais compostos que responda por um mínimo de 70% de contribuição acumulada para cada critério analisado, em cada campanha realizada na Praça Saens Peña. Ou seja, para cada campanha foram obtidos 5 conjuntos de COVs principais entendendo os cinco critérios avaliados.

Usando os conjuntos determinados para a campanha 1 foi possível realizar novas simulações (uma para cada conjunto) para a formação de ozônio e comparar os resultados com o caso base, entendendo que este contempla todos os compostos determinados, a fim de verificar se tais conjuntos representam satisfatoriamente o total de COVs.

Posteriormente, para cada critério de avaliação foi construído um novo conjunto de COVs, através da interseção dos conjuntos obtidos para tal critério nas 4 campanhas. Foram obtidos assim, cinco conjuntos (um para cada critério, contemplando as 4 campanhas).

Os COVs estabelecidos nestes cinco conjuntos foram considerados um conjunto mínimo que considerou os cinco critérios e as 4 campanhas. Para a verificação desta hipótese será realizada uma nova simulação para a formação do ozônio troposférico a ser comparada com o caso base. Estes resultados são mostrados nos itens seguintes.

3.7.1. Determinação de conjuntos mínimos de COVs considerando diferentes critérios de abundância mássica e reatividades

Na Tabela 30 pode-se observar os 15 compostos (mais abundantes em massa) nas amostras obtidas em cada campanha, bem como a significância da contribuição mássica acumulada de tais compostos.

Tabela 30 – Classificação dos 15 COVs mais abundantes nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)

	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
1º	n-butano	n-butano	n-butano	n-butano
2º	n-pentano	isobutano (metil-propano)	dodecano	isobutano (metil-propano)
3º	isopentano (2-metil-butano)	isopentano (2-metil-butano)	isobutano (metil-propano)	tolueno
4º	isobutano (metil-propano)	n-pentano	n-pentano	1-buteno (but-1-eno)
5º	tolueno	1-buteno (but-1-eno)	isopentano (2-metil-butano)	isopentano (2-metil-butano)
6º	1-buteno (but-1-eno)	tolueno	n-hexano	n-pentano
7º	n-hexano	n-hexano	tolueno	m,p-xileno
8º	n-heptano	2-metilpentano	1-buteno (but-1-eno)	etilbenzeno
9º	trans-2-buteno	benzeno	n-heptano	n-hexano
10º	metilciclohexano	3-metilhexano	undecano	benzeno
11º	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	3-metilpentano	2-metilpentano	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)
12º	cis-2-penteno	trans-2-buteno	n-nonano	2,3-dimetilbutano
13º	benzeno	n-heptano	n-decano	cumeno (1-metil-etilbenzeno)
14º	1-etil,4-metilbenzeno	2-metil-hexano	cis-2-penteno	o-xileno
15º	metilciclopentano	ciclohexano	benzeno	2,4dimetilpentano
Contribuição Acumulada (%)	70%	85%	81%	85%

Fonte: O autor, 2016.

A Tabela 31 permite observar os 15 compostos de maior contribuição quanto à reatividade cinética nas amostras obtidas em cada campanha, bem como a significância desta contribuição acumulada.

Tabela 31 – Classificação dos 15 COVs de maior reatividade cinética nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015).

	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
1º	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	1-buteno (but-1-eno)	1-buteno (but-1-eno)	1-buteno (but-1-eno)
2º	1-buteno (but-1-eno)	trans-2-buteno	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)
3º	trans-2-buteno	n-pentano	dodecano	m,p-xileno
4º	cis-2-penteno	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	cis-2-penteno	tolueno
5º	cis-2-buteno	isopentano (2-metil-butano)	trans-2-buteno	cis-2-buteno
6º	n-pentano	n-butano	n-pentano	n-butano
7º	1-etil,4-metilbenzeno	cis-2-penteno	cis-2-buteno	cis-2-penteno

8º	estireno	cis-2-buteno	n-butano	trans-2-buteno
9º	trans-2-penteno	isobutano (metil-propano)	1-etil,4-metilbenzeno	n-pentano
10º	isopentano (2-metil-butano)	tolueno	isopentano (2-metil-butano)	isopentano (2-metil-butano)
11º	m,p-xileno	m,p-xileno	1,3,5-trimetilbenzeno	isobutano (metil-propano)
12º	tolueno	1-etil,4-metilbenzeno	n-heptano	etilbenzeno
13º	n-heptano	estireno	tolueno	1-etil,4-metilbenzeno
14º	n-butano	1-penteno	m,p-xileno	o-xileno
15º	1,3,5-trimetilbenzeno	trans-2-penteno	undecano	trans-2-penteno
Contribuição Acumulada (%)	78%	81%	77%	86%

Fonte: O autor, 2016.

Nas Tabelas 32 a 34 pode-se observar os 15 compostos de maior contribuição quanto às reatividades mecanística em termos das escalas MIR, MOIR e EBIR, respectivamente, nas amostras obtidas em cada campanha, bem como a significância destas contribuições de forma acumulada.

Tabela 32 – Classificação dos 15 COVS de maior reatividade mecanística em termos de escala MIR nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)

	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
1º	1-buteno (but-1-eno)	1-buteno (but-1-eno)	1-buteno (but-1-eno)	1-buteno (but-1-eno)
2º	cis-2-penteno	n-butano	n-butano	m,p-xileno
3º	trans-2-buteno	isopentano (2-metil-butano)	cis-2-penteno	tolueno
4º	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	isobutano (metil-propano)	dodecano	n-butano
5º	cis-2-buteno	trans-2-buteno	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)
6º	1-etil,4-metilbenzeno	n-pentano	cis-2-buteno	isobutano (metil-propano)
7º	isopentano (2-metil-butano)	tolueno	isopentano (2-metil-butano)	cis-2-buteno
8º	n-butano	cis-2-penteno	isobutano (metil-propano)	isopentano (2-metil-butano)
9º	tolueno	cis-2-buteno	1-etil,4-metilbenzeno	etilbenzeno
10º	m,p-xileno	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	tolueno	cis-2-penteno
11º	1,2,4-trimetilbenzeno	m,p-xileno	trans-2-buteno	1-etil,4-metilbenzeno
12º	estireno	n-hexano	1,2,4-trimetilbenzeno	trans-2-buteno
13º	n-pentano	1,2,4-trimetilbenzeno	n-pentano	n-pentano
14º	isobutano (metil-propano)	1-etil,4-metilbenzeno	m,p-xileno	o-xileno
15º	trans-2-penteno	estireno	n-hexano	cumeno (1-metil-etilbenzeno)
Contribuição Acumulada (%)	79%	85%	81%	88%

Fonte: O autor, 2016.

Tabela 33 – Classificação dos 15 COVS de maior reatividade mecanística em termos de escala MOIR nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)

	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
1º	1-buteno (but-1-eno)	1-buteno (but-1-eno)	1-buteno (but-1-eno)	1-buteno (but-1-eno)
2º	cis-2-penteno	n-butano	n-butano	n-butano
3º	n-butano	isopentano (2-metil-butano)	dodecano	m,p-xileno
4º	trans-2-buteno	isobutano (metil-propano)	isobutano (metil-propano)	isobutano (metil-propano)
5º	isopentano (2-metil-butano)	n-pentano	isopentano (2-metil-butano)	tolueno
6º	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	trans-2-buteno	cis-2-penteno	isopentano (2-metil-butano)
7º	cis-2-buteno	tolueno	n-pentano	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)
8º	n-pentano	cis-2-penteno	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	cis-2-buteno
9º	1-etil,4-metilbenzeno	n-hexano	cis-2-buteno	etilbenzeno
10º	isobutano (metil-propano)	cis-2-buteno	tolueno	cis-2-penteno
11º	tolueno	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	n-hexano	n-pentano
12º	m,p-xileno	1-etil,4-metilbenzeno	trans-2-buteno	trans-2-buteno
13º	1,2,4-trimetilbenzeno	m,p-xileno	1-etil,4-metilbenzeno	1-etil,4-metilbenzeno
14º	estireno	1,2,4-trimetilbenzeno	1,2,4-trimetilbenzeno	n-hexano
15º	trans-2-penteno	2-metilpentano	m,p-xileno	o-xileno
Contribuição Acumulada (%)	76%	84%	81%	86%

Fonte: O autor, 2016.

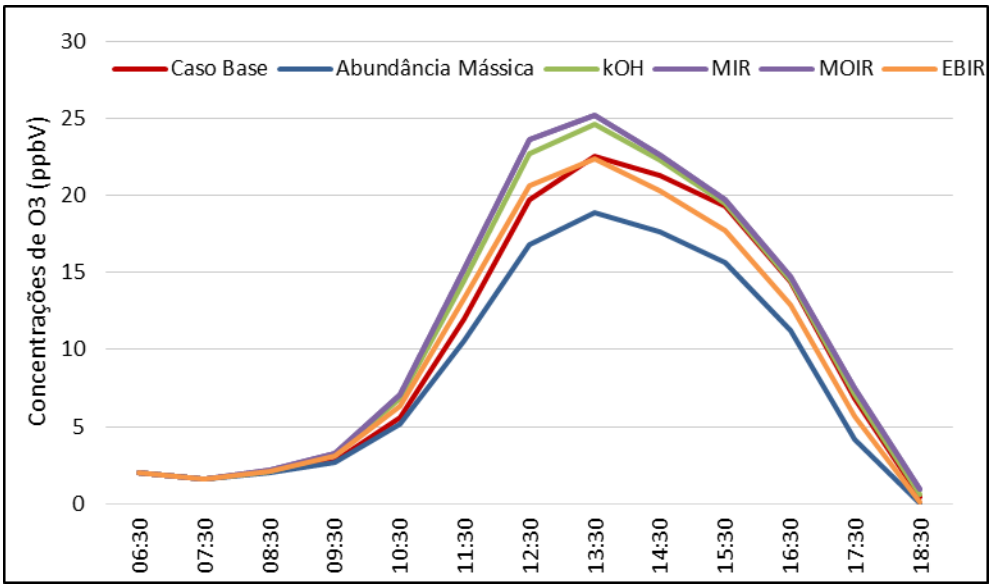
Tabela 34 – Classificação dos 15 COVS de maior reatividade mecanística em termos de escala EBIR nas campanhas realizadas na Praça Saens Peña (02/03/2015 a 12/11/2015)

	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
1º	1-buteno (but-1-eno)	1-buteno (but-1-eno)	1-buteno (but-1-eno)	1-buteno (but-1-eno)
2º	cis-2-penteno	n-butano	n-butano	n-butano
3º	n-butano	isobutano (metil-propano)	isobutano (metil-propano)	isobutano (metil-propano)
4º	trans-2-buteno	isopentano (2-metil-butano)	dodecano	m,p-xileno
5º	isopentano (2-metil-butano)	n-pentano	isopentano (2-metil-butano)	tolueno
6º	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	trans-2-buteno	cis-2-penteno	isopentano (2-metil-butano)
7º	cis-2-buteno	cis-2-penteno	n-pentano	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)
8º	n-pentano	n-hexano	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	cis-2-buteno
9º	isobutano (metil-propano)	cis-2-buteno	cis-2-buteno	cis-2-penteno
10º	1-etil,4-metilbenzeno	tolueno	n-hexano	n-pentano
11º	tolueno	2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	trans-2-buteno	etilbenzeno
12º	estireno	1-etil,4-metilbenzeno	1-etil,4-metilbenzeno	trans-2-buteno
13º	trans-2-penteno	3-metilpentano	tolueno	1-etil,4-metilbenzeno
14º	m,p-xileno	2-metilpentano	1,2,4-trimetilbenzeno	n-hexano
15º	n-hexano	m,p-xileno	m,p-xileno	o-xileno
Contribuição Acumulada (%)	78%	86%	84%	89%

Fonte: O autor, 2016.

A partir dos conjuntos mínimos de COVs estabelecidos nas Tabelas 31 a 34, pode-se realizar a simulação para a formação de O_3 considerando uma especiação contemplando somente os COVs obtidos para os conjuntos mínimos para cada escala da campanha 1, e comparar tais valores com os valores obtidos no caso base, uma vez que este último permite uma representação aceitável do experimental, conforme já citado anteriormente. Tal simulação pode ser observada na Figura 64.

Figura 64 – Valores de concentração simulados para o O_3 considerando os conjuntos mínimos de COVs determinados para a primeira campanha realizada na Praça Saens Peña, originária do caso base. Concentrações em unidades de ppbv



Fonte: O autor, 2016.

Como pode ser observado, todos os conjuntos mínimos estabelecidos apresentaram uma boa representação do caso base. O conjunto mínimo de 15 COVs obtido pela abundância mássica, que ora representava 70% da contribuição acumulada em massa dos COVs obtidos nesta campanha, representa 84% do O_3 máximo obtido no caso base.

Quanto ao conjunto mínimo obtido pela reatividade cinética, os 15 COVs determinados como maior contribuintes, juntos acumulavam 78% da reatividade cinética da mistura, e quando realizada a simulação com uma especiação considerando apenas os COVs estabelecidos por este conjunto, observou-se um incremento de 9,8% na formação máxima de O_3.

A mesma análise foi realizada para a reatividade mecanística, quanto às

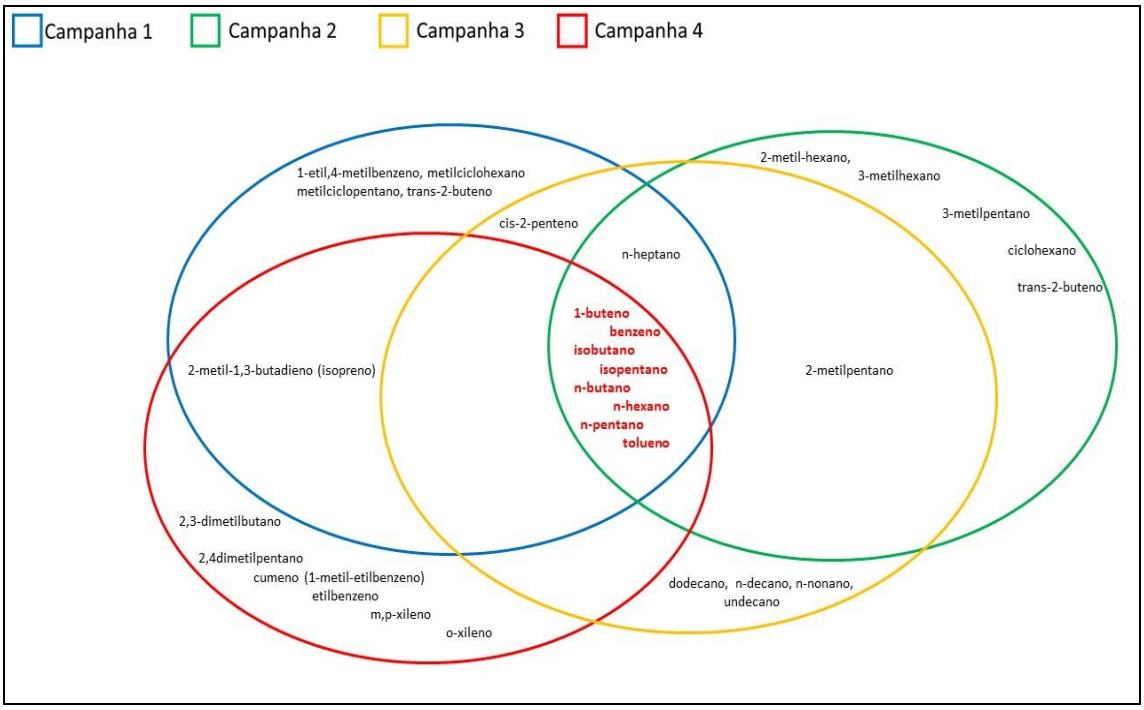
escalas MIR, MOIR e EBIR, o grupo mínimo obtido por cada uma destas escalas representava uma contribuição acumulada de 79%, 76% e 78%, respectivamente, quanto à reatividade mecanística. Quando então realizada as simulações com as especiações referentes a estes grupos mínimos, observou-se um incremento de 12,5% na formação máxima de O_3, com os grupos mínimos obtidos pelas escalas MIR e MOIR, e quanto a escala EBIR, o valor máximo de O_3 formado foi o mesmo que o obtido no caso base.

Entendendo que os conjuntos obtidos para as demais campanhas nos diferentes critérios analisados (abundância mássica, reatividade cinética e mecanísticas) não compreendiam exatamente os mesmos 15 COVs determinados para cada conjunto obtido na campanha 1, realizou-se uma análise de tais conjuntos, através da interseção dos mesmos, de forma a obter os compostos comuns em cada campanha e cada parâmetro analisado, e que será apresentada através das Figuras 65 a 69.

A Figura 65 representa a determinação de um conjunto mínimo de COVs comuns às 04 campanhas realizadas na Praça Saens Peña a partir dos dados de abundância mássica, dispostos na Tabela 30.

Através da Figura 65 pode-se observar que um conjunto mínimo comum para as 4 campanhas realizadas na Praça Saens Peña no que diz respeito aos COVs mais abundantes compreende os seguintes compostos: isobutano, isopentano, n-butano, n-hexano, n-pentano, benzeno, tolueno e 1-buteno.

Figura 65 – Determinação de conjunto mínimo de COVs a partir da abundância mássica durante as quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña



Fonte: O autor, 2016.

Se faz necessário ressaltar, principalmente pela suas respectivas toxicidade, conforme já explicado no item 3.2.1, a presença do benzeno e tolueno dentre os compostos mais abundantes.

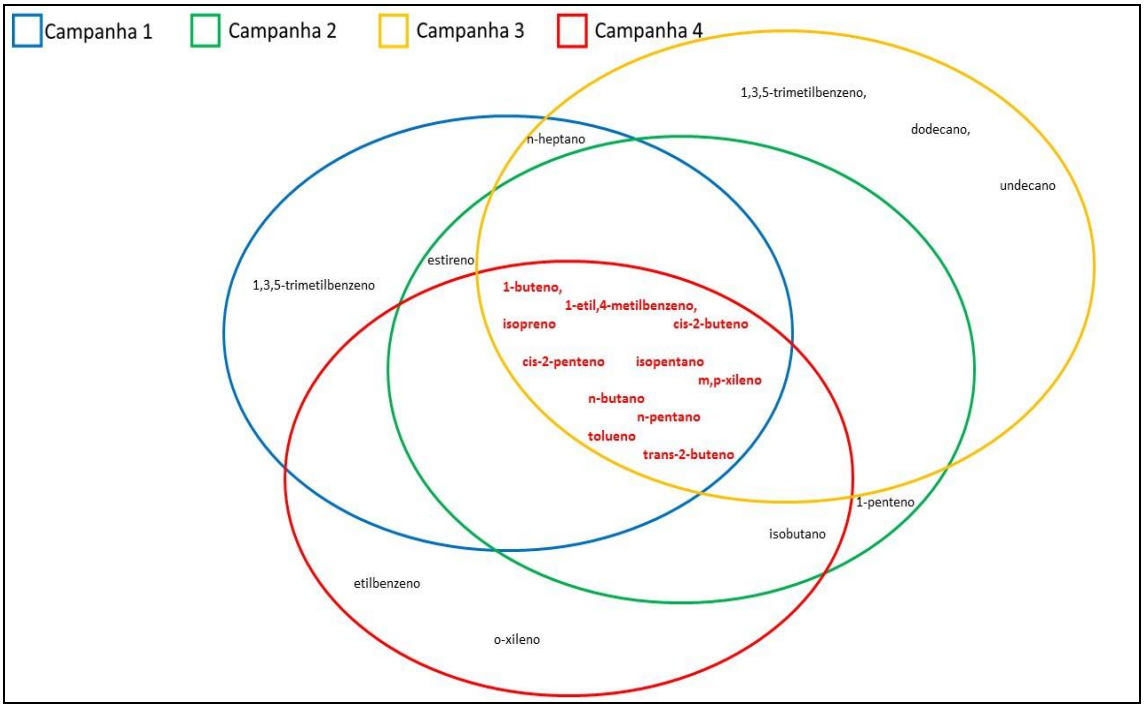
Apesar de que, como também já observado neste mesmo item, não houveram ultrapassagens significativas destes aos padrões tomados como referência neste estudo, o monitoramento destes se faz pertinente por causa da toxicidade destes.

Observa-se ainda que a maioria dos compostos é pertencente à classe dos alcanos, e apenas 1 destes é classificado como alqueno. Vale destacar a baixa reatividade dos alcanos no que diz à formação do ozônio, objeto de estudo deste trabalho.

A Figura 66 apresenta a interseção entre o conjunto dos principais COVs determinados, no que diz respeito à reatividade cinética para cada campanha realizadas na Praça Saens Peña.

É possível, através da Figura 66, a obtenção do conjunto mínimo comum às 4 campanhas no que diz respeito à reatividade cinética, que compreende os seguintes compostos: isopentano, n-butano, n-pentano, 1-etil,4-metilbenzeno, tolueno, m,p-xileno, 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, cis-2-penteno e isopreno.

Figura 66 – Determinação de conjunto mínimo de COVs a partir da reatividade cinética durante as quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña



Fonte: O autor, 2016.

Observa-se que, apesar de o benzeno se encontrar dentre os compostos mais abundantes determinados nas 04 campanhas (Figura 65), o mesmo não é observado no conjunto mínimo obtido para reatividade cinética, isso é devido à sua baixa reatividade com radical •OH. No entanto, não pode-se fazer a mesma afirmação para o tolueno, que foi observado como um dos principais compostos contribuintes para a reatividade cinética nas 04 campanhas.

Ainda pertencente à classe dos aromáticos, observa-se a presença das especiações de xileno (m+p). Tais compostos são comumente associados às emissões veiculares, juntamente com o benzeno e o tolueno, sendo parte de um grupo de compostos de alta toxicidade BTEX. Também se apresentou importante na categoria de reatividade cinética o composto aromático 1-etil,4-metilbenzeno.

A participação dos alquenos na análise deste critério se faz mais presente devido à maiores reatividades com o radical •OH . O mesmo pode ser observado para a presença do isopreno, principal composto de origem biogênica estudado por este trabalho e que possui a maior reatividade cinética dos COVs determinados neste estudo.

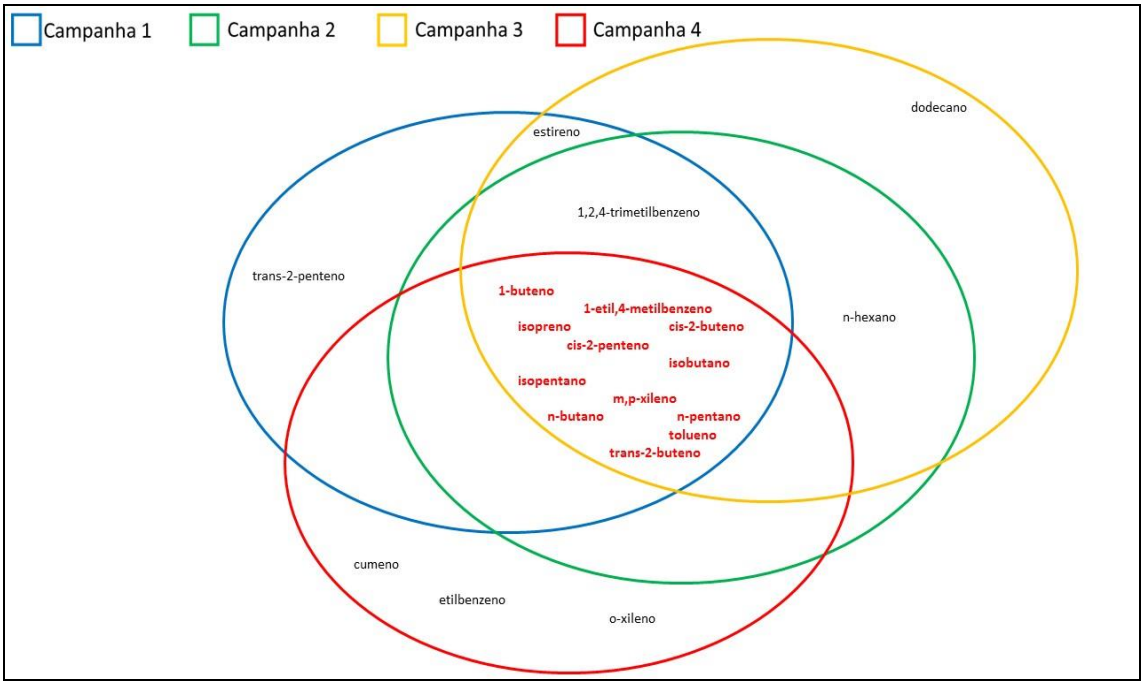
A determinação do conjunto mínimo para a reatividade mecanística foi realizada através da observância das três escalas já discutidas – MIR, MOIR e os resultados serão apresentados através das Figuras 67 a 69.

Ao considerar a reatividade mecanística, e suas respectivas escalas (MIR, MOIR e EBIR), os resultados obtidos nas Figuras 67 a 69 apresentam em comum a maioria dos compostos. Desta forma estes compostos são: isobutano, n-butano, isopentano, n-pentano, 1-etil,4-metilbenzeno, tolueno, m+p-xilenos, 1-buteno, cis-2-buteno, cis-2-penteno, trans-2-buteno e isopreno. O COV n-hexano foi o único composto que em termos de reatividade mecanística foi considerado como relevante no grupo mínimo apenas na escala EBIR.

Entendendo que a determinação da contribuição da reatividade mecanística está relacionada à abundância mássica, observa-se a presença dos COVs mais abundantes também como significativos para a reatividade mecanística quanto à formação de ozônio, tais como os alcanos.

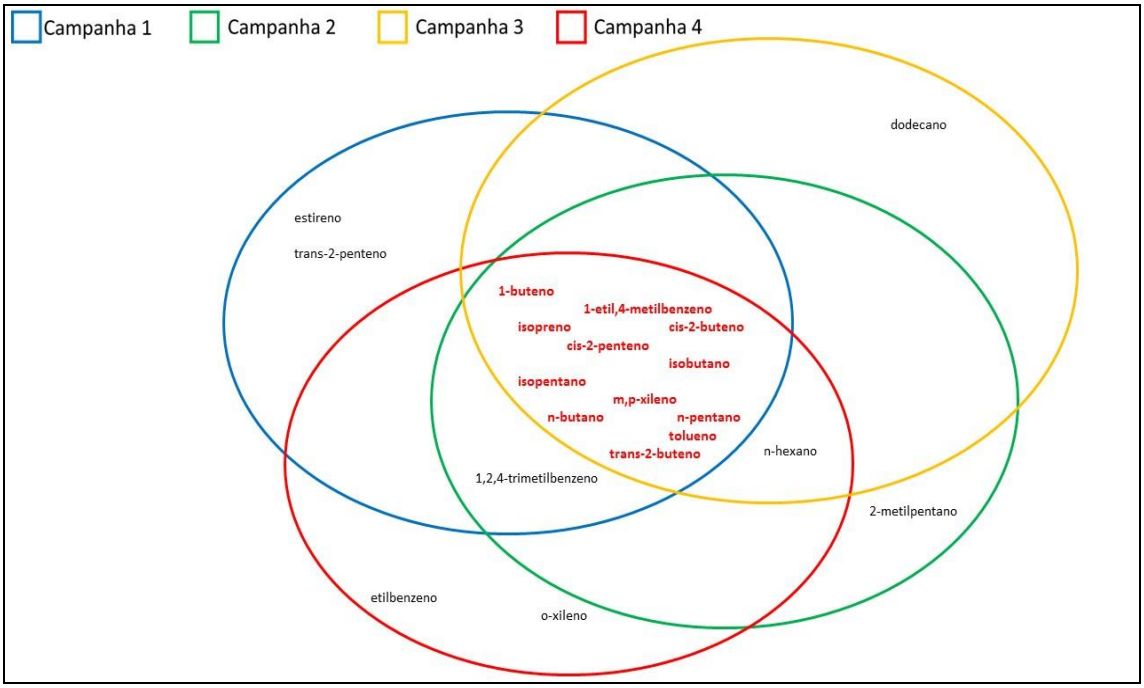
Observa-se ainda que o composto tido como o principal COV de origem biogênica, o isopreno, apresentou contribuição expressiva para todas as campanhas e em todos os critérios analisados, inferindo a importância deste no cenário da química atmosférica da localidade estudada.

Figura 67 – Determinação de conjunto mínimo de COVs a partir da reatividade mecanística a respeito da escala MIR durante as quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña



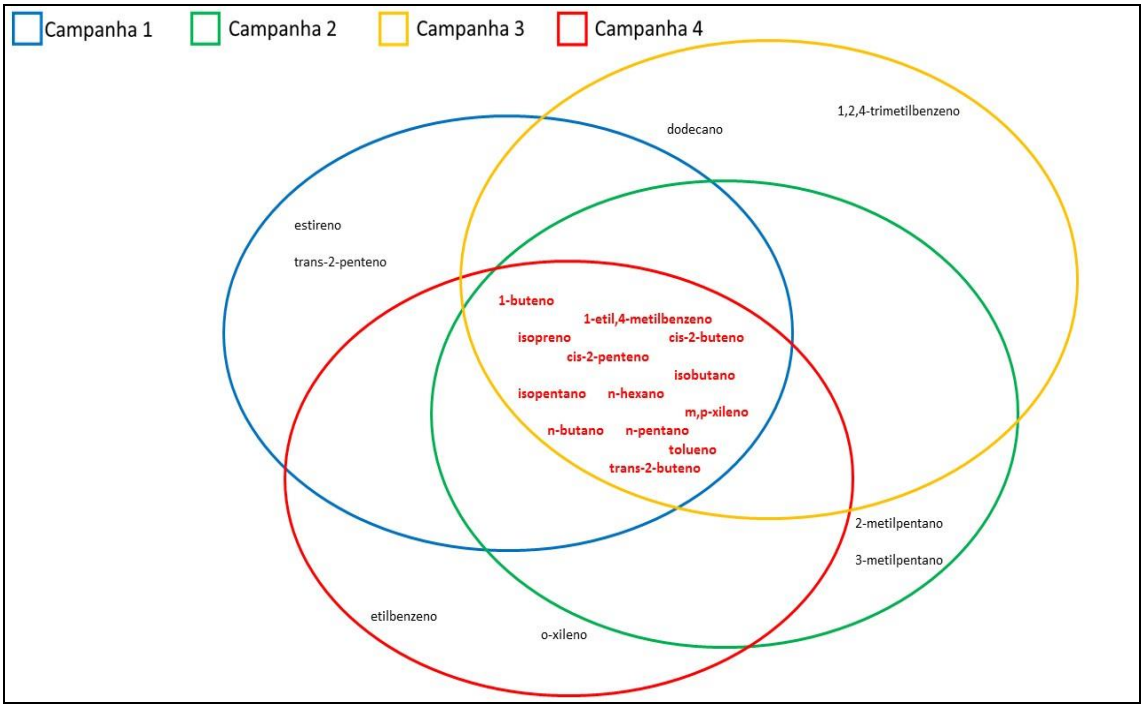
Fonte: O autor, 2016.

Figura 68 – Determinação de conjunto mínimo de COVs a partir da reatividade mecanística a respeito da escala MOIR durante as quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña



Fonte: O autor, 2016.

Figura 69 – Determinação de conjunto mínimo de COVs a partir da reatividade mecanística a respeito da escala EBIR durante as quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña



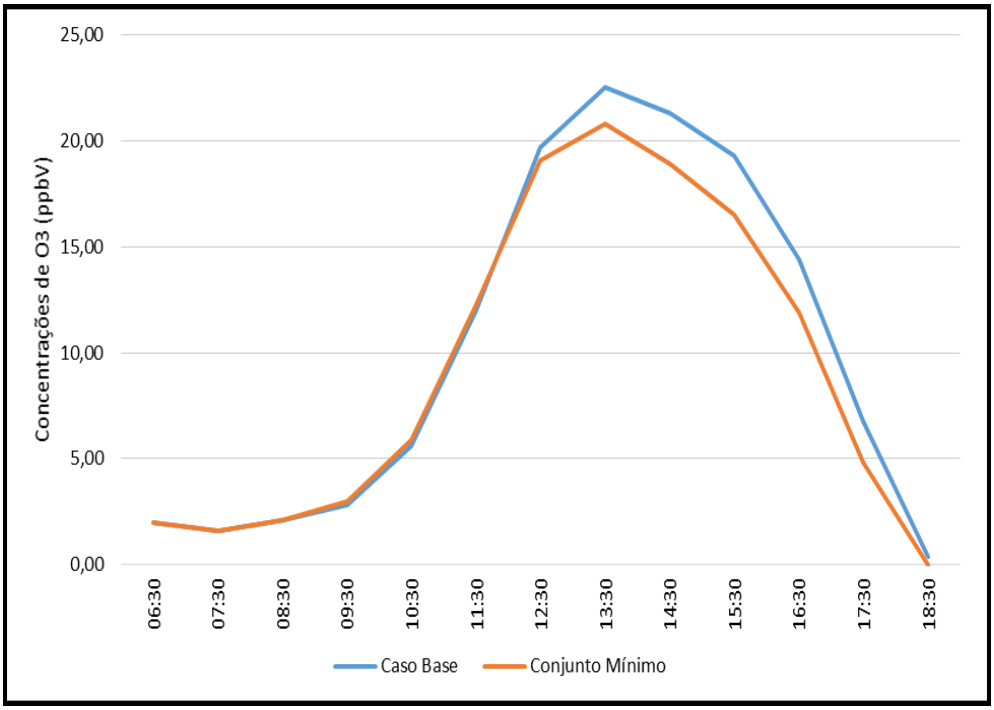
Fonte: O autor, 2016.

3.7.2. Determinação do conjunto mínimo de COVs representativo para o caso base

A determinação de tais grupos mínimos permitiu a obtenção de uma lista contemplando 14 COVs. São os componentes desta lista: 1-buteno, 1-etil,4-metilbenzeno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), benzeno, cis-2-buteno,cis-2-penteno, isobutano (metil-propano), isopentano (2-metil-butano), m+p-xilenos, n-butano, n-hexano, n-pentano, tolueno e trans-2-buteno.

Usando os compostos desta lista, sendo estes correspondentes a uma concentração de 0,164 ppmC (enquanto a concentração utilizada no caso base é igual a 0,248 ppmC), e mantendo-se as mesmas concentrações iniciais de NO_x e CO, é possível realizar uma simulação para a verificação da formação de ozônio, na expectativa da validação desta lista como grupo mínimo que seja representativo das quatro campanhas e em todos os critérios avaliados (abundância mássica, reatividade cinética e reatividades mecanísticas). A representação gráfica desta simulação pode ser observada através da Figura 70.

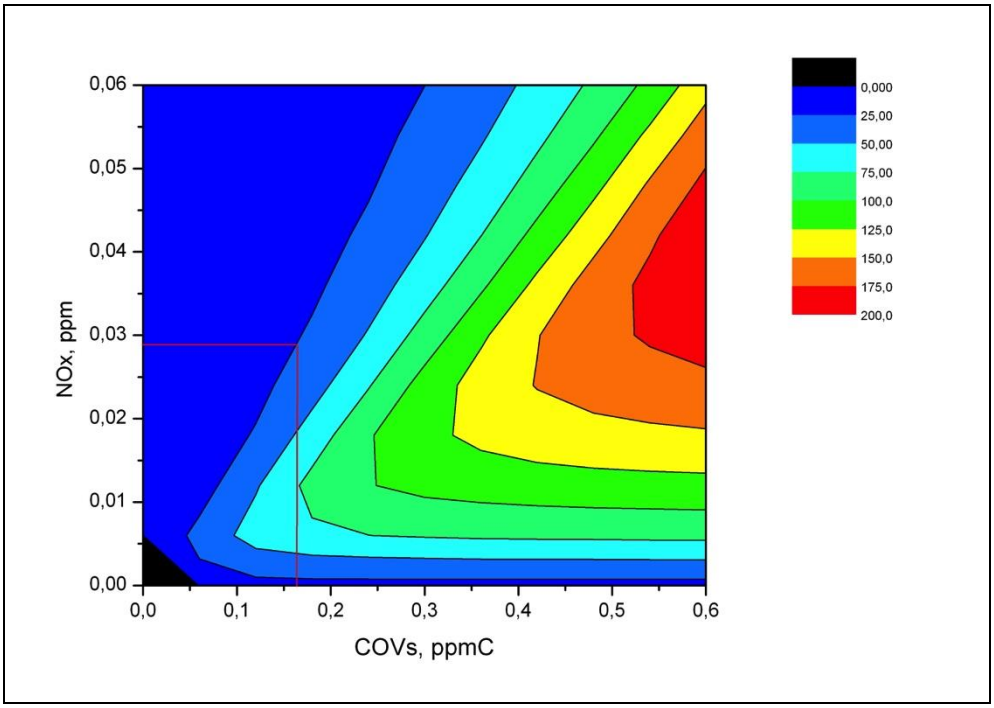
Figura 70 – Valores de concentração simulados para o O_3 considerando o conjunto mínimo de COVs determinado para as quatro campanhas realizadas na Praça Saens Peña, para todas as escalas avaliadas. Concentrações em unidades de ppbv



Fonte: O autor, 2016.

É possível observar que a referida simulação, realizada a partir da lista de COVs proposta, apresentou como máximo na formação de ozônio o valor de 20,65 ppbv (às 13:24 h) o que representa 92,5% da formação máxima de O_3 do caso base, 22,36 ppbv (às 13:37 h), o que permite a aceitação do grupo mínimo proposto, já que que o erro analítico, aceitável para a técnica é de 25%.

Figura 71 – Isopletas de ozônio (em ppbv) para as diversas concentrações de COVs (ppmC) e NO_x (ppmv) para a grupo mínimo de COVs, nas condições estabelecidas no caso base



Fonte: O autor, 2016.

Finalmente foram determinadas algumas relações características entre os compostos ou grupo de compostos. Esse método é correntemente utilizado na caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, onde tais relações são chamadas de relações diagnósticas (LI e KAMENS, 1993; RAVINDRA *et al.*, 2008). Em particular serão calculadas as relações entre os compostos aromáticos (característicos da frota veicular) e entre estes, e o isopreno que é o principal composto de origem biogênica. Tais relações são apresentadas na Tabela 35.

As relações benzeno/tolueno determinada para as campanhas realizadas na Praça Saens Peña encontram-se entre 0,13 e 0,36, tais valores estão em um bom acordo com os valores médios determinados por Custódio *et al.* (2010), nos meses de janeiro a agosto de 2008, no mesmo local (0,23). Tais valores também são compatíveis aos de Oliveira (2015), determinados em 2014/2015, no *campus* da UERJ – Maracanã, bairro próximo ao local de amostragem deste estudo, obtendo valor médio igual a 0,25.

Tabela 35 – Relações características de concentração (em massas) entre alguns compostos selecionados

	Praça Saens Peña				Bacia Aérea I	Bacia Aérea II	Bacia Aérea III	Bacia Aérea IV	Microbacia Aérea da Zona Sul
	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4					
benzeno/tolueno	0,36	0,29	0,21	0,13	0,12	0,26	0,10	0,34	0,31
benzeno/etilbenzeno	1,09	2,03	1,12	0,38	1,02	0,91	0,28	1,85	1,64
benzeno/xilenos	0,55	0,99	0,58	0,30	0,64	0,62	0,26	0,99	0,85
benzeno/aromáticos	0,09	0,12	0,08	0,06	0,07	0,10	0,05	0,14	0,14
benzeno/isopreno	0,63	2,37	1,01	0,93	2,90	1,86	1,89	0,22	1,19
isopreno/aromáticos	0,15	0,05	0,08	0,07	0,02	0,06	0,03	0,66	0,12
isopreno/alquenos	0,18	0,06	0,11	0,16	0,05	0,04	0,14	0,29	0,05

Fonte: O autor, 2016.

Entendendo a variação destes valores ao longo das campanhas realizadas na Praça Saens Peña, bem como os obtidos para as demais campanhas realizadas nas diferentes Bacias Aéreas (valores entre 0,10 e 0,34), sugere-se um estudo mais aprofundado destas relações características ao longo do período seco / úmido e com um maior número de dados, de forma a relacioná-los às possíveis fontes de emissão dos mesmos.

Quanto ao isopreno, a relação média benzeno/isopreno determinada neste trabalho para as campanhas realizadas na Praça Saens Peña se encontram entre 0,63 e 2,37, é possível observar na Tabela 35 que os valores mais altos desta relação são referentes às campanhas 3 e 4, campanhas estas realizadas em período seco do ano, com menores incidência de radiação solar, e desta forma, menores emissões de isopreno. Já para as campanhas realizadas nas diferentes Bacias Aéreas, obteve-se valores médios de relação benzeno/isopreno entre 0,22 e 2,90, sendo o valor mais baixo determinado para a Bacia Aérea IV, área dentre as estudadas com menor urbanização, e o valor mais alto para Bacia Aérea I, área com a contribuição expressiva de fontes fixas, devido à presença de dois distritos industriais nas proximidades.

Ao comparar tais valores com outros obtidos em outras cidades, Porto Alegre (35,6) (GROSJEAN *et al.,* 1999) e São Paulo (2,2) (ALVIM *et al.*, 2014), se observa que a contribuição relativa das emissões de origem biogênica na cidade de Rio de Janeiro é muito maior que em outras cidades do Brasil. Os valores relativamente altos de isopreno na Praça Saens Peña podem ser explicados por esta ser uma região muito próxima à Mata Atlântica (Floresta da Tijuca e Morro de Sumaré), com

abundante vegetação, e as amostras terem sido coletadas em dias ensolarados, que favorecem as emissões de isopreno e outros compostos de emitidos pelas plantas.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Ao término deste trabalho concluiu-se que foi possível alcançar o objetivo principal de obter um conjunto mínimo de COVs que seja representativo para a formação do ozônio, através da especiação de compostos orgânicos voláteis na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) e análise dos mesmos utilizando critérios de abundância mássica e reatividade.

A simulação da formação de ozônio, utilizando o modelo de qualidade do ar e mecanismo SAPRC, demonstrou que o conjunto mínimo de 14 compostos permite a obtenção de resultados que diferem em valor menor que 10% que o conjunto completo de 51 COVs.

Desta forma, para as condições determinadas como caso base, a Praça Saens Peña, os resultados obtidos apresentam-se satisfatórios utilizando o grupo mínimo proposto, evitando deste modo uma especiação rotineira e laboriosa de dezenas de COVs.

Para o alcance do objetivo principal foi necessário a validação da determinação e especiação dos COVs através do Método TO-15 nas condições típicas da área urbana do Rio de Janeiro, região com alta umidade e contribuição expressiva de emissões de origem biogênica.

A determinação do conjunto mínimo somente foi possível pela proposta de novo método de análise da importância da contribuição dos diferentes COVs, considerando simultaneamente critérios como a abundância mássica, reatividade cinética e reatividade mecanística (em três escalas distintas). Tal proposta foi ainda validada com dados referentes ao caso base proposto por este trabalho.

Também foi realizado um estudo preliminar dos COVs determinados neste estudo, em diferentes locais da RMRJ, correspondentes às Bacias Aéreas I, II, III, IV e Microbacia Aérea da Zona Sul, onde foi possível a análise da contribuição da abundância mássica e reatividades cinética e mecanística dos diferentes grupos de COVs, e aplicação de tais dados ao caso base proposto, verificando assim, a formação de ozônio utilizando as condições previamente estabelecidas.

Uma vez que tal estudo, nas Bacias Aéreas, foi considerado preliminar, é importante a continuidade de tal estudo, de modo a caracterizar quimicamente essas

regiões, relacionando estas características químicas com as suas respectivas fontes de emissão e dispersão atmosférica.

Os resultados obtidos, tanto na Praça Saens Peña quanto nas Bacias Aéreas demonstram a importância do papel do isopreno na química atmosférica, principalmente no que diz à formação do ozônio, indicando a necessidade de estudos mais aprofundados nas áreas de maior emissão biogênica.

Ainda foi possível observar a importância do estudo de compostos como os BTEX, uma vez que estes se mostraram presentes no grupo mínimo proposto por este trabalho no que diz respeito à formação de ozônio, e também pela alta toxicidade destes compostos, principalmente do benzeno, que se encontra por vezes, próximo a limites de qualidade do ar recomendados pela União Européia. Assim sendo, a continuidade de estudos como estes permitirá o auxílio no estabelecimento de padrões nacionais para a qualidade do ar quanto à concentrações destes compostos.

Finalmente, o estudo realizado neste trabalho cumpre ainda o objetivo de fomentar pesquisas relacionadas às questões ambientais.

> O meio ambiente é um bem coletivo, patrimônio de toda a humanidade e responsabilidade de todos. Quem possui uma parte é apenas para a administrar em benefício de todos. Se não o fizermos, carregamos na consciência o peso de negar a existência aos outros (Papa Francisco, 2015).

Entender a importância das questões ambientais é atuar diretamente na manutenção da vida no planeta.

REFERÊNCIAS

ALLEN, A. G. et al. Atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons from road transport in southeast Brazil. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, v. 13, n.8, p. 483-490, dez. 2008.

ALERTA RIO, 2016. Disponível em: <http://alertario.rio.rj.gov.br/>. Acesso em: 30 abr. 2016.

ALMEIDA, J.C.S. *Estudo do Comportamento dos Poluentes em Ambientes Confinados: o caso do Túnel Rebouças*. 2004. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química da Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

ALVARES, O.M.JR.; LAVACA, C.I.V.; FERNANDES, P.S. *Emissões atmosféricas*. SENAI, 2002.

ALVES, C.; PIO, C.; GOMES, P. Determinação de Hidrocarbonetos Voláteis e Semi-voláteis na Atmosfera. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 477-488, maio/ jun. 2006.

ALVIM, D. S. et al. Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. *Rev. Eng. Sanit. Ambient.,* Rio de Janeiro, v. 16, p. 1-8, abr./ jun. 2011.

ALVIM, D. S. *Estudo dos Principais Precursores de Ozônio na Região Metropolitana de São Paulo*. 2013. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ALVIM, D. S. et al. Compostos Orgânicos Voláteis: principais precursores de ozônio na Cidade de São Paulo. *Ciência e Natura*, v. 36, Ed. Especial II, p. 434 - 444, 2014.

ANDRADE, J.B. et al. Compostos Carbonílicos Atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 25, n. 6b, p. 1117-1131, nov./ dez. 2002.

ARTAXO, P. Uma era geológica em nosso planeta: o Antropoceno?. *Revista USP*, São Paulo. n. 103, p. 13 -24, 2014.

ASSECAMPE – Associação das Empresa de Campos Elíseos. *Empresas Associadas*. 2016. Disponível em: <http://www.assecampe.com.br/quem-somos/empresas-associadas/> Acesso em: 17 jan. 2016.

ATKINSON, R. Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, v. 34, n. 12 – 14, p. 2063 – 2101, mar. 2000.

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

BARRY, R.G.; CHORLEY, R.J. *Atmosfera, tempo e clima*. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

BERBERAN-SANTOS, M. N. M. S. *Composição Química E Estrutura Da Atmosfera Terrestre*. Centro de Química-Física Molecular Instituto Superior Técnico. Lisboa, 2008.

BERMANN, C. Crise ambiental e as energias renováveis. *Ciência e Cultura*, São Paulo, v. 60, n. 3, set. 2008 .

BRAGA, A. et al. Poluição Atmosférica e Saúde Humana*. Revista USP*., São Paulo, n. 51, p. 58-71, 2001.

BRUM, D.R. *Estudo da Composição Química do Material Particulado Fino ($MP_{2,5}$) em Porto Alegre e Belo Horizonte.* Dissertação (Mestrado em Ciências Atmosféricas). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CARB – California Air Resources Board, *Standard Operating Procedures*. Califonia Environmental Protection Agency. 2015. Disponível em: <http://www.arb.ca.gov/aaqm/sop/sop_058.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2015.

CARTER, W.P.L. *The Saprc-99 Chemical Mechanism And Updated VOC Reactivity Scales*. 2003. Disponível em: <http://www.cert.ucr.edu/~carter>. Acesso em: 01 jun. 2014.

CARTER, W. P. L. Development of the SAPRC-07chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, v. 44, Issue 40, p. 5324-5335, dez. 2010.

CARTER, W. P. L., 2013. Disponível em: <http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/>. Acesso em: 21 maio 2016.

CASTRO, A.; SILVA, G M; ARAÚJO, R. S*.* Qualidade do ar–parâmetros de controle e efeitos na saúde humana: uma breve revisão. *HOLOS*, Rio Grande do Norte, Ano 29, v. 5, p. 107-121, 2013.

CASTRO, H.A.; GOUVEIA, N.; ESCAMILLA-CEJUDO, J.A. Questões Metodológicas para a investigação dos efeitos da poluição do ar na saúde. *Rev. Bras. Epidemiol*., São Paulo, v. 6, n. 2, p. 135 – 149, jun. 2003.

CENPES – Centro de Pesquisas da Petrobras. *Relatório Interno*. Rio de Janeiro, 2006.

CEPERJ – Centro Estadual de Estatísticas Pesquisas e Formação de Servidores Públicos do Rio de Janeiro. *Notícias - Ceperj lança novo mapa alterando a Região Metropolitana do Rio de Janeiro, 2014.* Disponível em: <http://www.ceperj.rj.gov.br/noticias/Mar_14/27/novo_mapa.html>. Acesso em: 10 jan. 2016.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Inventário de emissões antrópicas de gases de efeito estufa diretos e indiretos do Estado de São Paulo*. São Paulo. 2011. Disponível em: <http://inventariogeesp.cetesb.sp.gov.br/wp-

content/uploads/sites/30/2014/01/Primeiro_Inventario_GEE_WEB_Segunda-Edicao-v1.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2016.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2001*. São Paulo. 2002. Disponível em: <http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>. Acesso em: 10 jan. 2016.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 1999*. São Paulo. 2000. Disponível em: <http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>. Acesso em: 10 jan. 2016.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2014*. São Paulo, 2015. Disponível em: <http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/> Acesso em: 19 maio 2016.

CHAN, C.Y. et al. Volatile Organic Compounds in roadside microenvironment of metropolitan Hong Kong. *Atmospheric Environment*, v.36, n. 12, p. 2039-2047, abril 2002.

COLON, M. et al. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 35, n. 23, p. 4017-4331, ago. 2001.

CONAMA – Conselho Nacional De Meio Ambiente. *Resolução Nº 003 de 28 de junho de 1990*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>. Acesso em: 10 jan. 2016.

CONAMA – Conselho Nacional De Meio Ambiente. *Resolução Nº 436 de 22 de dezembro de 2011*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=660> Acesso em: 19 maio 2016.

CORRÊA, S. M. et al. Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area–Brazil. *Atmospheric Environment*, v.44, n.19, p. 2302-2308, jun. 2010.

CORRÊA, S.M. *Qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro: sinergia entre simulação e monitoramento*. 2003. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

CORRÊA, S.M; MARTINS, E.M.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil*. Atmospheric Environment*, v. 37, n. 1, p. 23-29, jan. 2003.

CORRÊA, S.M; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde associated with the use of natural gas as a fuel for light vehicles. *Atmospheric Environment*, v. 39, n. 25, p. 4513–4518, ago. 2005.

COUTANT, R.W. *Theoretical Evaluation of Stability of Volatile Organic Chemicals and Polar Volatile Organic Chemicals in canisters*. Battelle, Columbus, OH (United States), n. PB-94-159902/XAB, 1993.

CRUTZEN, P. J. Geology of mankind. *Nature*, v. 415, n. 6867, p. 23-23, jan. 2002.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V.P. Métodos de Amostragem e Análise para Compostos Reduzidos de Enxofre Atmosférico. *Quim. Nova,* São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1180-1189, mar. 2008.

CUSTÓDIO, D. et al. Pattern of volatile aldehydes and aromatic hydrocarbons in the largest urban rainforest in the Americas. *Chemosphere*, v. 79, n. 11, p.1064-1069, maio 2010.

DAMILANO, D. C. R. *Estudo da Influência da Poluição Atmosférica e das Condições Meteorológicas na Saúde em São José dos Campos. São José dos Campos.* 2006. Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Paulo, 2006.

DEFRA – Department for Environment, Food and Rural Affairs. *The Air Quality Strategy for England, Scotland, Wales and Northern Ireland*, v. 2, Reino Unido, 2011. Disponível em: < https://www.gov.uk/government/publications/the-air-quality-strategy-for-england-scotland-wales-and-northern-ireland-volume-2>. Acesso em: 23 maio 2016.

ERJ – Governo do Estado do Rio de Janeiro. *Lei nº158/13*. 2013. Disponível em: <http://gov-rj.jusbrasil.com.br/legislacao/112299831/lei-complementar-158-13-rio-de-janeiro-rj>. Acesso em: 21 maio 2016.

EU – European Union. *Directive 2008/50/Ec of The European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe.* Official Journal of the Europe. 2008. Disponível em: < http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:en:PDF>. Acesso em: 22 maio 2016

FERREIRA, S.; ALVES, M.I.C.; SIMÕES, P.P. Ambientes e Vida Na Terra – Os Primeiros 4.0 Ga. *Estudos do Quaternário*, Porto, n. 5, p. 99-116, 2008.

FINLAYSON-PITTS, B. J., PITTS, JR., J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, experiments, and applications*. 1ª Ed. U.S.: Academic Press., 2000.

FREITAS, S. R.; NEVES, C. L.; CHERNICHARO, P. *Tijuca National Park: Two Pioneering Restorationist Initiatives in Atlantic Forest in Southeastern Brazil. Braz. J. Biol.*, São Carlos, v. 66, n. 4, p. 975-982, nov. 2006.

FREITAS, W. K. F.; PINHEIRO, M.A.S.; ABRAHÃO, L.L.F. Análise da Arborização de Quatro Praças no Bairro da Tijuca, Rio de Janeiro, Brasil. *Floresta e Ambiente*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 1, p. 23-31, 2015.

GARCIA, L. F. A. et al. Measurements of Emissions from Motorcycles and Modeling Its Impact on Air Quality. *J. Braz. Chem. Soc*. São Paulo, v. 24, n. 3, p. 375-384, mar. 2013

GERY, M. W.; CROUSE, R. R. User's Guide for Executing OZIPR. US Environmental Protection Agency, Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory, 1990. Disponível em: <https://www3.epa.gov/scram001/userg/other/ozipr.pdf>. Acesso em: 24 maio 2016.

GODOI, A. L. et al. *Poluição e a Densidade de Vegetação: BTEX em algumas Áreas Públicas de Curitiba - PR, Brasil*. *Quim. Nova,* São Paulo, v. 33, n. 4, p. 827-833, mar. 2010.

GROSJEAN, D. Atmospheric Chemistry of Alcohols. *J. Braz. Chem. Soc*. São Paulo, v. 8, n. 4, p. 433-442, 1997.

GROSJEAN, E., RASMUSSEN, R. A., GROSJEAN, D., Toxic Air Contaminants in Porto Alegre, Brazil. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, n. 12, p. 1970-1978, abr. 1999.

GUIMARÃES, C.S. et al. Comparative Study of Automotive, Aircraft and Biogenic Emissions of Aldehydes and Aromatic Compounds. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 84, n. 2, p. 180-184, fev. 2010.

IAG – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. *Dados observados/ Radiossondagem*. 2016. Disponível em: http://www.masterantiga.iag.usp.br/ Acesso em: 27 fev. 2016.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Cidades.* Disponível em: <http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/home.php>. Acesso em: 17 jan. 2016.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Valor Adicionado Bruto da Indústria. Produto interno bruto dos municípios – 2004-2008.* 2010 – Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pibmunicipios/2004_2008/>. Acesso em: 22 maio 2016.

ICMBIO – Instituto Chico Mendes de Biodiversidade. *Plano de Manejo do Parque Nacional da Tijuca Introdução.* 2016. Disponível em: <http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/4.%20Introdu%C3%A7%C3%A3o.pdf>. Acesso em: 21 maio 2016.

INEA – Instituto Estadual do Ambiente. Departamento de Planejamento Ambiental, Divisão de Qualidade do Ar. *Relatório Anual de Qualidade do Ar - 2009*. Rio de Janeiro. 2010. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/@inter_dimfis_gear/documents/document/zwff/mde3/~edisp/inea_017061.pdf>. Acesso em: 09 jan. 2016.

INEA – Instituto Estadual do Ambiente. Departamento de Planejamento Ambiental, Divisão de Qualidade do Ar. *Relatório Anual de Qualidade do Ar – 2013*. Rio de Janeiro. 2015. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/@inter_dimfis_gear/documents/document/zwew/mdgy/~edisp/inea0082534.pdf>. Acesso em: 09 jan. 2016.

INEA – Instituto Estadual do Ambiente. Departamento de Planejamento Ambiental. Divisão de Qualidade do Ar *Relatório Anual de Qualidade do Ar – 2014.* Rio de Janeiro. 2015. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/@inter_dimfis_gear/documents/document/zwew/mte0/~edisp/inea0114522.pdf> Acesso em: 09 jan. 2016.

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. *Atlas do Desenvolvimento Humano nas Regiões Metropolitanas Brasileiras*. Brasília. 2014. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/livros/livros/141125_atlas_rj>. Acesso em: 23 maio 2016.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Switzerland. 2014. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>. Acesso em: 22 maio 2016.

JARDIM, W. F. A evolução da atmosfera terrestre. *Cad. Tem. de Quim. Nova na Escola*, ed. especial, p. 5 - 8, maio 2001.

KELLY, T. J.; HOLDREN, M. W. Applicability of *canisters* for sample storage in the determination of hazardous air pollutants. *Atmospheric Environment*, v. 29, n. 19, p. 2595-2606, out. 1995.

KESSELMEIER, J.; STAUDT, M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 33, n. 1, p. 23-88, maio 1999.

LI, C.K.; KAMENS, R.M. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source of signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment*, v. 27a, n. 4, p. 523-532, fev. 1993.

LONNEMAN, W.A. Comparison of hydrocarbon composition of the in Los Angeles for the year 1968 and 1997. SYMPOSIUM ON MEASUREMENT OF TOXIC AND RELATED AIR POLLUTANTS, CARY, NC*. Proceedings*, v. 1, p. 356–365, set. 1998.

LOUREIRO, L. N. *Panorâmica Sobre Emissões Atmosféricas Estudo De Caso: Avaliação Do Inventário Emissões Atmosféricas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro para Fontes Móveis.* 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências de Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MARTINS, E. M. *Estudo teórico-experimental de poluentes atmosféricos primários e secundários no bairro da Tijuca, Praça Saens Peña, Rio de Janeiro*. 2005. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MARTINS, E. M.; NUNES, A. C.; CORRÊA, S. Understanding Ozone Concentrations During Weekdays and Weekends in the Urban Area of the City of Rio de Janeiro. *J. Braz. Chem. Soc*., São Paulo, v. 26, n. 10, p. 1967-1975, out. 2015.

MARTINS, E. M.; ARBILLA ; BAUERFELDT, G.F.; de Paula, M. Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. *Chemosphere*, v. 67, n. 10, p. 2096-103, maio 2007.

MARTINS, E. M.; ARBILLA, G., Computer modeling study of ethanol and aldheyde reactivities in Rio de Janeiro urban air. *Atmospheric Environment*, v. 37, n. 13, p. 1715-1722, abr. 2003.

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. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 84, n. 2, p.175 - 179, fev. 2010.

MARTINS, E. M. et al.Utilização de Sistema de Informação Geográfica como ferramenta para gestão do monitoramento da qualidade do ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. *Rev. Eng. Sanit. Ambient.,* Rio de Janeiro, v. 19, n. spe, p. 43-50, 2014.

MARTINS, F. R.; PEREIRA, E .B ; ECHER, M .P .S. Levantamento dos recursos de energia solar no Brasil com o emprego de satélite geoestacionário – o Projeto Swera, 2003. *Rev. Bras. Ensino Fís.*, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 145 - 159, 2004.

METRÔ RIO, *Estação Saens Peña.* 2016. Disponível em: <https://www.metrorio.com.br/Estacoes?p_ponto=9>. Acesso em: 16 jan. 2016.

MILANI, C.R.S.; LOUREIRO, J. C. de S. International cooperation and development: analyzing the role of international agencies in Duque de Caxias (Rio de Janeiro). *Cadernos EBAPE. BR*, Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, p. 234-255, jun. 2013.

MILLER, J. N., MILLER, J. C., *Statistics and Chemiometrics for Analytical Chemistry*. Sexta edição. Pearson Education Limited, United Kingdom, maio 2010.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. *Qualidade do Ar.* 2016. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar>. Acesso em: 09 jan. 2016.

MONTEITH J. L. Attenuation of Solar Radiation : A Climatological Study. *Quaterly Journal of the Royal Meteorological Society*, v. 88, n. 378, p. 508-521, out. 1962.

MOREIRA, D. M.; TIRABASSI, T.; MORAES, M.R. Meteorologia e Poluição Atmosférica. *Ambiente & Sociedade*, Campinas, v. XI, n. 1, p. 1-13, jan./ jun. 2008.

MOZETO, A. A. Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças. *Cad. Tem. de Quim. Nova na Escola*, ed. especial, p. 41-49, maio 2001.

OLIVEIRA, R. L.; VARANDAS, L.; ARBILLA, G. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in the vicinity of a petrochemical complex located in a densely populated area of the Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Pollution Research*, v. 5, n. 1, p. 7-95, abr. 2014.

OLIVEIRA, R. L. *Avaliação da qualidade do ar no Rio de Janeiro: Maracanã, Floresta da Tijuca e Túnel Rebouças*. 2015. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

ONU – Organização das Nações Unidas no Brasil. *ONU: Estudo mostra que poluição do ar custa 1,6 trilhão de dólares por ano aos países da Europa.* 2015. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/onu-estudo-mostra-que-poluicao-do-ar-custa-16-trilhao-de-dolares-por-ano-aos-paises-da-europa/>. Acesso em: 12 dez. 2015.

ORLANDO, J. P. *Estudo dos precursores de ozônio na cidade de São Paulo através da simulação computacional*. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/ Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PAPA FRANCISCO. *Carta Encíclica Laudato SI' Do Santo Padre Francisco Sobre o Cuidado da Casa Comum.* 2015. Disponível em: <https://w2.vatican.va/content/francesco/pt/encyclicals/documents/papa-francesco_20150524_enciclica-laudato-si.html>. Acesso em: 23 maio 2015.

PARNA – Parque Nacional da Tijuca, 2016. Disponível em: <http://www.parquedatijuca.com.br/>. Acesso em: 21 maio 2016.

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. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

PETROBRAS, *Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj)*, 2016. Diponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/complexo-petroquimico-do-rio-de-janeiro.htm.>. Acesso em: 17 jan. 2016.

POUGY, N. et al. Urban forests and the conservation of threatened plant species: the case of the Tijuca National Park, Brazil. *Natureza e Conservação,* v. 12, n. 2, p.170–173, jul./ dez. 2014.

PREFEITURA DE ITABORAÍ. *A Cidade*. 2016. Disponível em: <http://www.itaborai.rj.gov.br/conheca-nossa-historia/>. Acesso em: 17 jan. 2016.

PREFEITURA DE SÃO GONÇALO. *Cidade*, 2016. Disponível em: <http://www.saogoncalo.rj.gov.br/historia.php>. Acesso em: 17 jan. 2016.

RAVINDRA, K., SOKHI R., VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation*. Atmospheric Environment*, v. 42, n. 13, p. 2895-2921, abr. 2008.

RESTEK. *Technical Guide: A Guide to Whole Air Canister Sampling*. 2010. Disponível em: <http://www.restek.com/pdfs/EVTG1073A.pdf.>. Acesso em: 11 jul. 2014.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Revista Quim. Nova*, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, out. 2004.

RIO – Prefeitura da cidade do Rio de Janeiro. 2016. Disponível em: <http://portalgeo.rio.rj.gov.br/bairroscariocas/index_bairro.htm>. Acesso em: 21 maio 2016.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. *Introdução à química ambiental.* 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

RODRIGUES, F. et al. Experimental and Theorical Study of the Air Quality in a Suburban Industrial-Residential Area in Rio de Janeiro, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 342-351, abr. 2007.

SCIENCE. *Unless nations act, air pollution deaths will double by 2050*. 2015. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/news/2015/09/unless-nations-act-air-pollution-deaths-will-double-2050-study-concludes>. Acesso em: 12 dez. 2015.

SCHIRMER , W. N.; QUADROS, M.E. Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos Emitidos A Partir de Vegetação e Seu Papel No Ozônio Troposférico Urbano*. Sociedade Brasileira. de Arborização Urbana REVSBAU*, Piracicaba, v. 5, n. 1, p. 25-42, mar. 2010.

SCHIRMER, W. N. *Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo.* 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.P. *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change.* 1. ed. New York, USA: John Wiley & Sons Inc., 1998.

SILVA, C. M. *Abordagem e Contextualização da Captura de CO2 na Educação de Química para o Ensino Médio*. 2008. Monografia (Licenciatura em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008

SILVA, C. M., *Avaliação de Gases Efeito Estufa na cidade do Rio de Janeiro.* 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, Rio de Janeiro, 2012.

SILVA, C.M. et al. The role of Botanical Garden, a UNESCO Biosphere Reserve, in the Air Quality of the City of Rio de Janeiro. Submetido para a publicação a *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* abr., 2016.

SILVA, G. C., Impactos ambientais urbanos: o processo de ocupação da Barra da Tijuca, no Município do Rio de Janeiro. *Oculum Ensaios: Revista de arquitetura e urbanismo*, Campinas, n. 4, p. 34-45, 2005.

SILVEIRA, M. G. *Avaliação da Qualidade do Ar em um Grande Aeroporto na Cidade do Rio de Janeiro.* 2001.Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

SMAC – Secretaria Municipal de Meio Ambiente. *Qualidade do Ar na Cidade do Rio de Janeiro. Relatório da Rede MonitorAr-Rio 2011-2012.* Rio de Janeiro. 2013. Disponível em: <http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/3252594/4114836/RelatorioMonitorar20112012.pdf >. Acesso em: 10 jan. 2016.

SOUZA, A. M., *Estudo de Emissões de Vapores Orgânicos no Carregamento de Gasolina em Caminhões – Tanque.* 2004. Dissertação (Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologia Ambiental no Processo Produtivo) – Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2004.

SPIRO, T. G., STIGLIANI, W. M. (2009). *Química ambiental*. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice-Hall. 2009.

TEIXEIRA, E. C. et al. Source identification and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with atmospheric fine and coarse particles in the Metropolitan Area of Porto Alegre, RS, Brazil. *Atmospheric Research*, v. 118, p. 390-403, nov. 2012.

TONNESSEN, G.S.. User's Guide for Executing OZIPR Version 2.0. North Caroline, U.S.EPA. 2000.

TOMASINI, J. *Padrão De Variabilidade Do Vento À Superfície , Em Lajeado, Rio Grande Do Sul, Brasil: Implicações Ambientais*. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) – Centro Universitário Univates, Lajeado, 2011.

UEHARA, S.T., *Análise de Dados de Sistema LIDAR de Retroespalhamento Correlacionada com Dados Meteorológicos*. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Rio de Janeiro, 2009.

U.S.EPA, *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition,* 1999a. Disponível em: < https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/tocomp99.pdf> Acesso em: 26 jan. 2016.

U.S.EPA, *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-15, Second Edition,* 1999b. Disponível em: <http://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf> Acesso em: 26 jan. 2016.

U.S.EPA, *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-14A, Second Edition,* 1999c. Disponível em: <http://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-14ar.pdf> Acesso em: 26 jan. 2016.

U.S.EPA, *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-17, Second Edition,* 1999d. Disponível em: <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf> Acesso em: 26 jan. 2016.

U.S.EPA, *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-11A, Second Edition,* 1999e. Disponível em: <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-11ar.pdf> Acesso em: 26 jan. 2016.

U.S.EPA, *Code of Federal Regulations - Part 51—Requirements for Preparation, Adoption, and Submittal Of Implementation Plans,* 2003. Disponível em: <https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2003-title40-vol2/pdf/CFR-2003-title40-vol2-part51.pdf> Acesso em: 10 jan. 2016.

VALAVANIDIS, A. et al. Pulmonary Oxidative Stress, Inflammation and Cancer: Respirable Particulate Matter, Fibrous Dusts and Ozone as Major Causes of Lung Carcinogenesis through Reactive Oxygen Species Mechanisms*. Int. J. Environ. Res. Public Health*, v. 10, n. 9, p. 3886-3907, set. 2013.

VARELLA, C. A. A*. Analise de Componentes Principais, Análise Multivariada Aplicada as Ciências Agrárias.* Apostila da Pós-Graduação em Agronomia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008. Diposnível em: < http://www.ufrrj.br/institutos/it/deng/varella/Downloads/multivariada%20aplicada%20as%20ciencias%20agrarias/Aulas/analise%20de%20componentes%20principais.pdf>. Acesso em: 24 maio 2016.

VAZ, J. L.L. *Estudo da Dispersão da Particulado na Atmosfera Considerando-se Meio Florestal e sua Topografia*. 2008. Tese (Doutorado em Ciências em Energia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

VIANELLO, R. L.; ALVES, A. R. *Meteorologia básica e aplicações*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa – Imprensa Universitária, 1991.

VICINI, L.; SOUZA, A.M. *Análise multivariada da teoria à prática*. Santa Maria: UFSM, CCNE, 2005.

WALDHEIM, P. V.; SANTOS, I. A. *Uma caracterização dos ventos em Santa Cruz para aplicação em poluição atmosférica*. In: XXV Jornada de Iniciação Científica. Departamento de Meteorologia–Instituto de Geociências–Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003. Diposnível em: < http://www.cbmet.com/cbm-files/22-1aeef446b9f6d5ceed8149cb125689b4.doc.> Acesso em: 24 maio 2016.

ANEXO A – Certificado de Padrão de Baixa Concentração (20 – 60 ppbC)

ISO 9001:2008 Linde **SPECTRA** Environmental Gases, 80 Industrial Drive, Alpha, NJ 08865

THE LINDE GROUP

Linde

SHIPPED TO: Restek Corporation
110 Benner Circle
Bellefonte , PA 16823-8433

PAGE: 1 of 3

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Sales#:	111823642	**Cylinder Size:**	6A (3.2" X 9.4")
Production#:	1306109	**Cylinder # :**	AB-102803
Certification Date:	Jul-24-2014	**Cylinder Pressure:**	1800 psig
P.O.# :	94594-Restek	**Cylinder Valve:**	CGA 180 / Aluminum
Blend Type:	CERTIFIED	**Cylinder Volume:**	0.8 Liter
Material#:	24068237	**Cylinder Material:**	Aluminum
Traceability:	NIST by weight	**Gas Volume:**	104 Liters
Expiration Date:	Jul-24-2015	**Blend Tolerance:**	20% Relative
Do NOT use under:	150 psig	**Analytical Accuracy:**	10% Relative
Part Number:	34445	**NIST Traceable Certificate#:**	13-45092

COMPONENT	CAS NUMBER	REQUESTED CONC	CERTIFIED CONC
Ethylene	74-85-1	20 ppbC	23 ppbC
Acetylene	74-86-2	40 ppbC	47 ppbC
Ethane	74-84-0	25 ppbC	29 ppbC
Propylene	115-07-1	25 ppbC	26 ppbC
Propane	74-98-6	40 ppbC	42 ppbC
Isobutane	75-28-5	25 ppbC	27 ppbC
1-Butene	106-98-9	30 ppbC	33 ppbC
n-Butane	106-97-8	40 ppbC	44 ppbC
Trans-2-Butene	624-64-6	25 ppbC	27 ppbC
Cis-2-Butene	590-18-1	35 ppbC	39 ppbC
Isopentane	78-78-4	40 ppbC	42 ppbC
1-Pentene	109-67-1	25 ppbC	27 ppbC
n-Pentane	109-66-0	25 ppbC	27 ppbC
Isoprene	78-79-5	40 ppbC	43 ppbC
Trans-2-Pentene	646-04-8	25 ppbC	28 ppbC
Cis-2-Pentene	627-20-3	35 ppbC	36 ppbC
2,2-Dimethylbutane	75-83-2	40 ppbC	44 ppbC
Cyclopentane	287-92-3	20 ppbC	22 ppbC
2,3-Dimethylbutane	79-29-8	50 ppbC	55 ppbC
2-Methylpentane	107-83-5	20 ppbC	22 ppbC
3-Methylpentane	96-14-0	40 ppbC	45 ppbC
1-Hexene	592-41-6	60 ppbC	66 ppbC
n-Hexane	110-54-3	30 ppbC	33 ppbC
Methylcyclopentane	96-37-7	25 ppbC	28 ppbC
2,4-Dimethylpentane	108-08-7	40 ppbC	44 ppbC
Benzene	71-43-2	30 ppbC	33 ppbC
Cyclohexane	110-82-7	40 ppbC	45 ppbC
2-Methylhexane	591-76-4	25 ppbC	29 ppbC
2,3-Dimethylpentane	565-59-3	50 ppbC	57 ppbC
3-Methylhexane	589-34-4	25 ppbC	28 ppbC

Linde Gas North America LLC

(908) 329-9700 Main (908) 329-9740 Fax
www.Lindeus.com

ISO 9001:2008 Linde **SPECTRA** Environmental Gases, 80 Industrial Drive, Alpha, NJ 08865

THE LINDE GROUP

SHIPPED TO: Restek Corporation
110 Benner Circle
Bellefonte , PA 16823-8433

PAGE: 2 of 3

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Sales#:	111823642	**Cylinder Size:**	6A (3.2" X 9.4")
Production#:	1306109	**Cylinder # :**	AB-102803
Certification Date:	Jul-24-2014	**Cylinder Pressure:**	1800 psig
P.O.# :	94594-Restek	**Cylinder Valve:**	CGA 180 / Aluminum
Blend Type:	CERTIFIED	**Cylinder Volume:**	0.8 Liter
Material#:	24088237	**Cylinder Material:**	Aluminum
Traceability:	NIST by weight	**Gas Volume:**	104 Liters
Expiration Date:	Jul-24-2015	**Blend Tolerance:**	20% Relative
Do NOT use under:	150 psig	**Analytical Accuracy:**	10% Relative
Part Number:	34445	**NIST Traceable Certificate#:**	13-45092

COMPONENT	CAS NUMBER	REQUESTED CONC	CERTIFIED CONC
2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	30 ppbC	33 ppbC
n-Heptane	142-82-5	25 ppbC	28 ppbC
Methylcyclohexane	108-87-2	30 ppbC	34 ppbC
2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	25 ppbC	28 ppbC
Toluene	108-88-3	40 ppbC	45 ppbC
2-Methylheptane	592-27-8	25 ppbC	28 ppbC
3-Methylheptane	589-81-1	25 ppbC	28 ppbC
n-Octane	111-65-9	30 ppbC	33 ppbC
Ethylbenzene	100-41-4	25 ppbC	28 ppbC
p-Xylene	106-42-3	20 ppbC	22 ppbC
m-Xylene	108-38-3	20 ppbC	22 ppbC
Styrene	100-42-5	40 ppbC	44 ppbC
o-Xylene	95-47-6	25 ppbC	28 ppbC
Nonane	111-84-2	25 ppbC	28 ppbC
Isopropylbenzene	98-82-8	40 ppbC	43 ppbC
n-Propylbenzene	103-65-1	30 ppbC	32 ppbC
m-Ethyltoluene	620-14-4	25 ppbC	28 ppbC
p-Ethyltoluene	622-96-8	40 ppbC	45 ppbC
1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	25 ppbC	28 ppbC
o-Ethyltoluene	611-14-3	30 ppbC	32 ppbC
1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	40 ppbC	43 ppbC
n-Decane	124-18-5	30 ppbC	34 ppbC
1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	25 ppbC	28 ppbC
m-Diethylbenzene	141-93-5	40 ppbC	43 ppbC
p-Diethylbenzene	105-05-5	25 ppbC	28 ppbC

ISO 9001:2008 Linde **SPECTRA** Environmental Gases, 80 Industrial Drive, Alpha, NJ 08865

THE LINDE GROUP

SHIPPED TO: Restek Corporation
110 Benner Circle
Bellefonte , PA 16823-8433

PAGE: 3 of 3

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Sales#:	111823642	**Cylinder Size:**	6A (3.2" X 9.4")
Production#:	1306109	**Cylinder # :**	AB-102803
Certification Date:	Jul-24-2014	**Cylinder Pressure:**	1800 psig
P.O.# :	94594-Restek	**Cylinder Valve:**	CGA 180 / Aluminum
Blend Type:	CERTIFIED	**Cylinder Volume:**	0.8 Liter
Material#:	24088237	**Cylinder Material:**	Aluminum
Traceability:	NIST by weight	**Gas Volume:**	104 Liters
Expiration Date:	Jul-24-2015	**Blend Tolerance:**	20% Relative
Do NOT use under:	150 psig	**Analytical Accuracy:**	10% Relative
Part Number:	34445	**NIST Traceable Certificate#:**	13-45092

COMPONENT	CAS NUMBER	REQUESTED CONC	CERTIFIED CONC
n-Undecane	1120-21-4	30 ppbC	36 ppbC
n-Dodecane	112-40-3	40 ppbC	48 ppbC
Nitrogen	7727-37-9	Balance	Balance

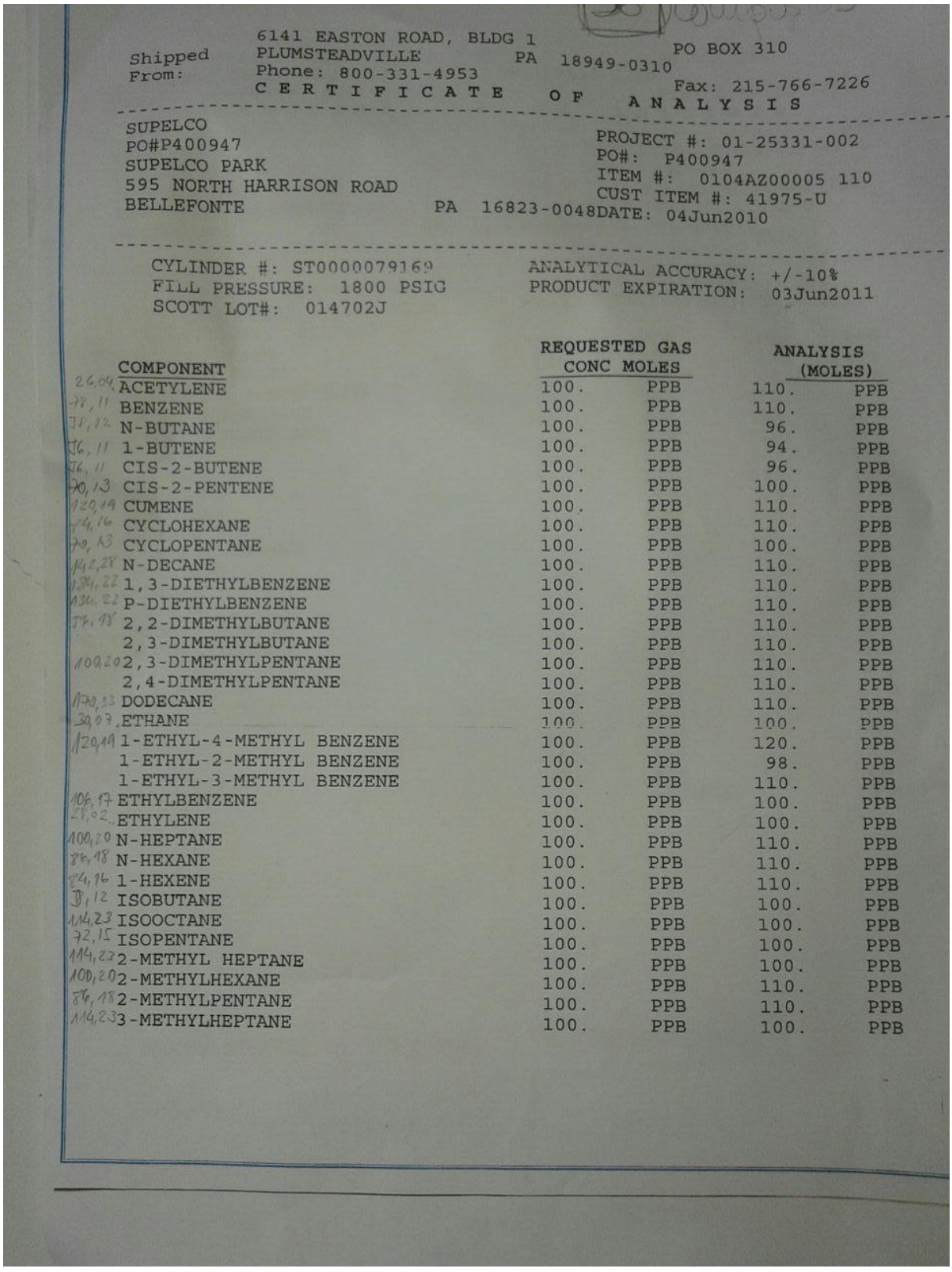
ANALYST: Justin Kutz

DATE: Jul-24-2014

Linde Gas North America LLC

(908) 329-9700 Main (908) 329-9740 Fax
www.Lindeus.com

ANEXO B – Certificado de Padrão de Alta Concentração (100 ppbC)



Shipped From: 6141 EASTON ROAD, BLDG 1
PLUMSTEADVILLE PA 18949-0310
Phone: 800-331-4953
PO BOX 310
Fax: 215-766-7226

CERTIFICATE OF ANALYSIS

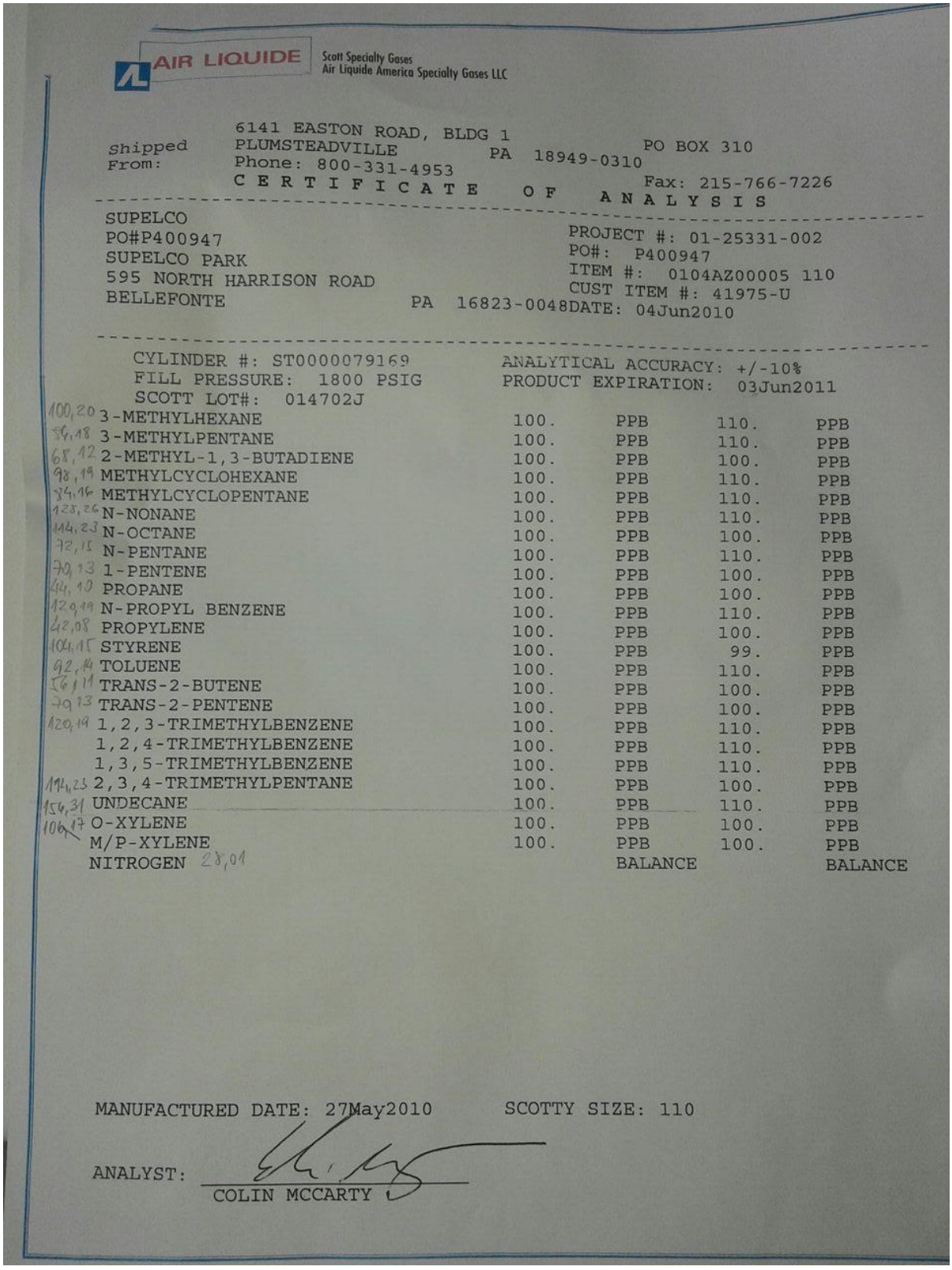
SUPELCO
PO#P400947
SUPELCO PARK
595 NORTH HARRISON ROAD
BELLEFONTE PA 16823-0048

PROJECT #: 01-25331-002
PO#: P400947
ITEM #: 0104AZ00005 110
CUST ITEM #: 41975-U
DATE: 04Jun2010

CYLINDER #: ST0000079169
FILL PRESSURE: 1800 PSIG
SCOTT LOT#: 014702J

ANALYTICAL ACCURACY: +/-10%
PRODUCT EXPIRATION: 03Jun2011

COMPONENT	REQUESTED GAS CONC MOLES		ANALYSIS (MOLES)	
ACETYLENE	100.	PPB	110.	PPB
BENZENE	100.	PPB	110.	PPB
N-BUTANE	100.	PPB	96.	PPB
1-BUTENE	100.	PPB	94.	PPB
CIS-2-BUTENE	100.	PPB	96.	PPB
CIS-2-PENTENE	100.	PPB	100.	PPB
CUMENE	100.	PPB	110.	PPB
CYCLOHEXANE	100.	PPB	110.	PPB
CYCLOPENTANE	100.	PPB	100.	PPB
N-DECANE	100.	PPB	110.	PPB
1,3-DIETHYLBENZENE	100.	PPB	110.	PPB
P-DIETHYLBENZENE	100.	PPB	110.	PPB
2,2-DIMETHYLBUTANE	100.	PPB	110.	PPB
2,3-DIMETHYLBUTANE	100.	PPB	110.	PPB
2,3-DIMETHYLPENTANE	100.	PPB	110.	PPB
2,4-DIMETHYLPENTANE	100.	PPB	110.	PPB
DODECANE	100.	PPB	110.	PPB
ETHANE	100.	PPB	100.	PPB
1-ETHYL-4-METHYL BENZENE	100.	PPB	120.	PPB
1-ETHYL-2-METHYL BENZENE	100.	PPB	98.	PPB
1-ETHYL-3-METHYL BENZENE	100.	PPB	110.	PPB
ETHYLBENZENE	100.	PPB	100.	PPB
ETHYLENE	100.	PPB	100.	PPB
N-HEPTANE	100.	PPB	110.	PPB
N-HEXANE	100.	PPB	110.	PPB
1-HEXENE	100.	PPB	110.	PPB
ISOBUTANE	100.	PPB	100.	PPB
ISOOCTANE	100.	PPB	100.	PPB
ISOPENTANE	100.	PPB	100.	PPB
2-METHYL HEPTANE	100.	PPB	100.	PPB
2-METHYLHEXANE	100.	PPB	110.	PPB
2-METHYLPENTANE	100.	PPB	110.	PPB
3-METHYLHEPTANE	100.	PPB	100.	PPB



AIR LIQUIDE
Scott Specialty Gases
Air Liquide America Specialty Gases LLC

Shipped From: 6141 EASTON ROAD, BLDG 1
PLUMSTEADVILLE PA 18949-0310
Phone: 800-331-4953
PO BOX 310
Fax: 215-766-7226

CERTIFICATE OF ANALYSIS

SUPELCO
PO#P400947
SUPELCO PARK
595 NORTH HARRISON ROAD
BELLEFONTE PA 16823-0048

PROJECT #: 01-25331-002
PO#: P400947
ITEM #: 0104AZ00005 110
CUST ITEM #: 41975-U
DATE: 04Jun2010

CYLINDER #: ST0000079169
FILL PRESSURE: 1800 PSIG
SCOTT LOT#: 014702J

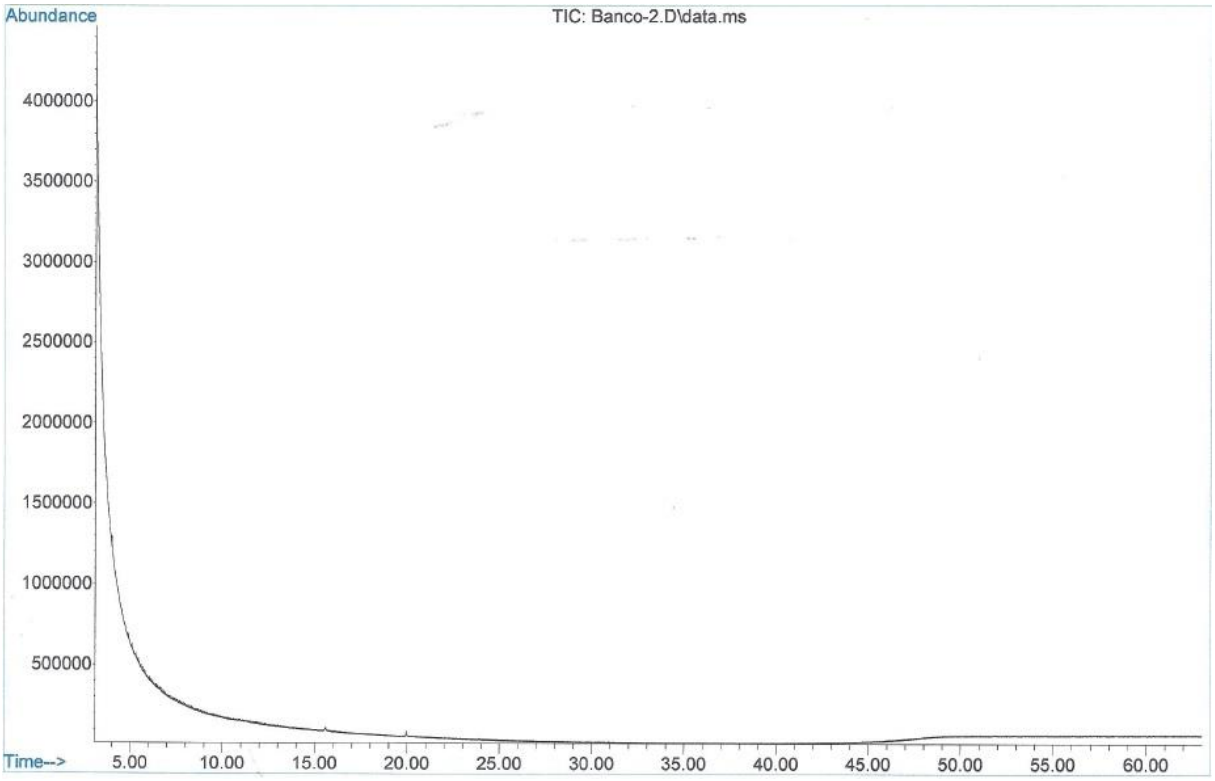
ANALYTICAL ACCURACY: +/-10%
PRODUCT EXPIRATION: 03Jun2011

3-METHYLHEXANE	100.	PPB	110.	PPB
3-METHYLPENTANE	100.	PPB	110.	PPB
2-METHYL-1,3-BUTADIENE	100.	PPB	100.	PPB
METHYLCYCLOHEXANE	100.	PPB	110.	PPB
METHYLCYCLOPENTANE	100.	PPB	110.	PPB
N-NONANE	100.	PPB	110.	PPB
N-OCTANE	100.	PPB	100.	PPB
N-PENTANE	100.	PPB	110.	PPB
1-PENTENE	100.	PPB	100.	PPB
PROPANE	100.	PPB	100.	PPB
N-PROPYL BENZENE	100.	PPB	110.	PPB
PROPYLENE	100.	PPB	100.	PPB
STYRENE	100.	PPB	99.	PPB
TOLUENE	100.	PPB	110.	PPB
TRANS-2-BUTENE	100.	PPB	100.	PPB
TRANS-2-PENTENE	100.	PPB	100.	PPB
1,2,3-TRIMETHYLBENZENE	100.	PPB	110.	PPB
1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	100.	PPB	110.	PPB
1,3,5-TRIMETHYLBENZENE	100.	PPB	110.	PPB
2,3,4-TRIMETHYLPENTANE	100.	PPB	100.	PPB
UNDECANE	100.	PPB	110.	PPB
O-XYLENE	100.	PPB	100.	PPB
M/P-XYLENE	100.	PPB	100.	PPB
NITROGEN		BALANCE		BALANCE

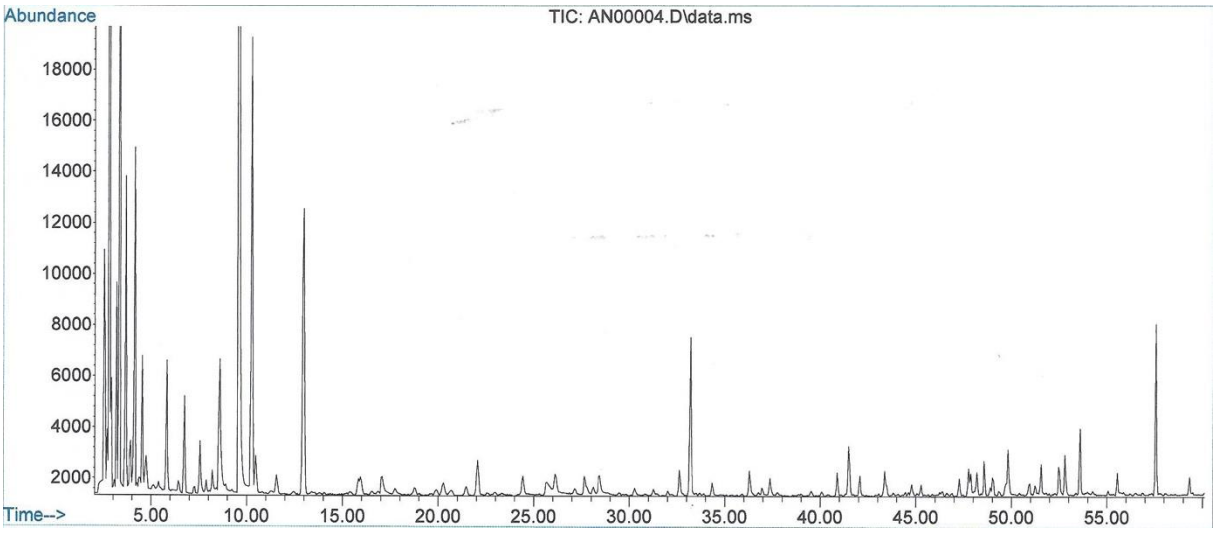
MANUFACTURED DATE: 27May2010 SCOTTY SIZE: 110

ANALYST: COLIN MCCARTY

ANEXO C – Cromatrograma Típico de Análise de Branco



ANEXO D – Cromatrograma Típico de Análise de Amostra



ANEXO E – Arquivos de entrada para o OZIPR

Boundary.rea

```
REACTIVITY =
!  especies ou grupo  fracao (soma=1)  aloft VOC       transported VOC
!   ALK1    =          0.0000,           0.000,          0.016853,
!   ALK2    =          0.0000,           0.000,          0.023871,
    ALK3    =          0.1905,           0.000,          0.190500,
    ALK4    =          0.2796,           0.000,          0.279600,
    ALK5    =          0.1716,           0.000,          0.171600,
    OLE1    =          0.0528,           0.000,          0.052800,
    OLE2    =          0.0609,           0.000,          0.060900,
    ARO1    =          0.1077,           0.000,          0.107700,
    ARO2    =          0.0943,           0.000,          0.094300,
    RCHO    =          0.0000,           0.000,          0.000000,
    BALD    =          0.0000,           0.000,          0.000000,
    MEK     =          0.0000,           0.000,          0.000000,
    TERP    =          0.0000,           0.000,          0.000000,
    CH4     =          0.0000,           0.000,          0.000163,
    HCHO    =          0.0076,           0.000,          0.007600,
    MEOH    =          0.0000,           0.000,          0.000000,
    CCHO    =          0.0139,           0.000,          0.013900,
    ETHENE  =          0.0000,           0.000,          0.000000,
    ACET    =          0.0000,           0.000,          0.000000,
    PROD2   =          0.0000,           0.000,          0.000000,
    ISOP    =          0.0211,           0.000,          0.021100,
    ETOH    =          0.0000,           0.000,          0.000000;
```

Deposita.data

```
DEPOSITION [13] =   {Deposition Rate Profile em cm/s, no maximo 10 especies}
 NO2  = 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3,
 NO   = 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1,
 O3   = 1.1, 1.1, 1.1, 2.1, 2.1, 2.1, 4.2, 4.2, 2.1, 1.1, 0.1, 0.0, 0.0,
 HNO3 = 1.0, 1.0, 1.0, 1.7, 1.7, 1.7, 1.7, 1.7, 1.7, 1.7, 1.7, 1.7, 1.7,
 HO2H = 1.8, 1.9, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 1.9, 1.8, 1.7, 1.0, 1.0,
 PAN  = 0.14, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.1, 0.1,
 CO   = 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0;
!
!Valores min e max de deposicao segundo Pitts, em cm/s:
!NO2  0.30 a 0.80
!NO   0.10 a 0.20
!O3   0.10 a 2.10
!PAN  0.14 a 0.30
!HNO3 1.0 a 4.7
!
!CONSTANT DEPOSITION RATE = {cm/s, no maximo 10 especies, pode ser usada junto com
o DEPOSITION}
! 1ª especie = valor,
! 2ª especie = valor,
! nª especie = valor;
```

IFRACTION = 0.38; {razao NO2/NOx no nício da simulacao}
EFRACTION = 0.05; {razao NO2/NOx ao longo da simulacao}
TRANSPORT = {controle das conc. iniciais sujeitas a transp na superficie e na camada superior}
  O3SURFACE = 0.002,
  O3ALOFT   = 0, 0.000, {1ª altitude (m), 1ª conc. (ppm) – pode colocar outras alturas}
  VOCSURFACE = 0.000,
  VOCALOFT   = 0.000,
  NOXSURFACE = 0.000,
  NOXALOFT   = 0.002,
  COALOFT   = 0.001;

Emissões.data

MASS [13] > {1º valor= concentracao inicial, demais valores = emissões em kg.Km-2.h-1}
  VOC [14.50] =   0.248, {usando uma relacao VOC/CO ajustada para dar O3 exp }
      6.,6.5 ,12.0 , 4.5, 0.01, 0.01, 0.01, 0.01, 0.01, 15., 15., 15, 15,
  NOX [46.00] =   0.028, {usando uma relacao em massa NOX/CO ajustado ao valor exper}
      4., 4.5, 9.8, 3.1, 0.1, 1.5, 1.5, 3.8, 3.8, 3.0, 1.0, 0.5, 0.01,
  CO [28.00] = 0.370,
      51, 55, 74, 60, 0.3, 10, 18, 18, 25, 25, 25, 30, 0.5;
!podem ser colocadas atá 10 especies emissoras. [massa molecular] opcional para VOC, NOX e CO

Entrada.inp

! Arquivo principal de entrada dos dados
! Dados para a Praca Saens Pena
!
! {arquivo com o mecanismo}
@saprc05.mec
! {arquivo para calcular as constantes fotoquímicas}
@saprc05.zen
! {arquivo com as especiações}
@boundary.rea
! {arquivo com as deposições e transporte}
@deposita.dat
! {arquivo com a meteorologia}
@meteorol.dat
! {arquivo com as emissões}
@emissoes.dat
! {arquivo para calculos EKMA}
!@ekma.dat
! {arquivo para calculo da isopleta 11x11}
!isopleta.dat
! {arquivo para calculos MIR}
!@mir.dat
!ISOP >
!VOCMAX = 1.5,
!NOXMAX = 0.07,
!CO = 0.088,
!<
TITLE > TIJUCA RJ caso base MARÇO 2015 < {ate 72 caracteres}

```
IRR = TIME;
!O comando IRR coloca no arquivo de saida as taxas de reacao horarias, entradas, emissões,
!deposicoes, Conc inicial e final, produzido, consumido de cada especie
!CMP; {gera um arquivo *.cmp com o mecanismo fotoquimico}
!PA_OUTPUT; {gera um arquivo com balancos de O3, O, NOy e radicais}
MODIFY>
   WIDTH = 80;          {numero de colunas para o arquivo de saida}
   ACCURACY = 0.003;    {toleancia da rotina Gear de integracao}
   TENSION = 0.1;       {fator para as funcoes de ajuste hiperbolico}
<
PLACE>
  CITY       = Rio de Janeiro RJ; {ate 24 caracteres}
  LATITUDE   = -22.979, {latidude em graus norte}
  LONGITUDE  = 43.232, {longitude em graus oeste}
  TZone      = 3, {fuso de Greenwich}
  YEAR       = 2015,
  MONTH      = 3,
  DIA        = 12;
<
TIME> 0630, 1830  {inicio e fim da simulacao}
<
CALCULATE>
  VOC = 0.248;  {conc inicial de VOC em ppmC}
  NOX = 0.028;  {conc inicial de NOx em ppm}
  CO  = 0.370;  {conc inicial de CO em ppm}
  FILE[5] = O3, NO, NO2, CO , ISOP , HCHO , CCHO;
!existem diversos outros comandos que podem ser obtidos no manual
<
END.
! Meteorologia
! Dados do caso base Praca Peña março-2015
```

Meteorol.data

```
METEOROLOGY>
  DILUTION =
    MHINIT  = 72, {altura inicial da camada de mistura, m}
    MHFINAL = 150, {altura final da camada de mistura, m}
    TINIT   = 0630, {hora em que a camada de mistura inicia}
    TFINAL  = 1830; {hora em que a camada de mistura finaliza}
  TEMPERATURE [13,C] = 22.6,23.6,25,28.9,31,31.4,31.8,32.1,31.5,29.5,27.9,26.1,25.6;
  PRESSURE [ATM] =  1.00;
! WATER = 20000; {concentracao horaria da agua em ppm, ou valor medio}
  RH[13] = 79,77,72,57,49,48,44,44,44,50,56,62,65; {umidade}
  MIXING [13] = 72,100, 130, 210, 280, 290, 300, 310, 295, 245, 200, 160,150;
 {camada de mistura}
```

Saprc05.mec

```
MECH [CM] {CMS units} >
! SAPRC-99 Fixed Parameter Mechanism
! ATUALIZADO POR SERGIO MACHADO CORREA EM JUNHO DE 2009
```

```
! 204 reacoes
! 83 especies
! 9 espécies constantes
! 12 espécies inorganicas reativas
! 23 operadores e radicais reativos
! 23 espécies explicitas
! 5 espécies pouco reativas
! 12 agrupamentos
CNUM =
!ALK1 = 2.459,
!ALK2 = 3.548,
ALK3 = 4.726,
ALK4 = 5.641,
ALK5 = 7.413,
OLE1 = 4.992,
OLE2 = 4.854,
ARO1 = 6.924,
ARO2 = 8.321,
RCHO = 3.668,
BALD = 7.000,
CH4 = 1.000,
MEK = 4.000,
TERP = 10.000,
PROD2 = 3.000,
HCHO = 1.000,
MEOH = 1.000,
CCHO = 2.000,
ETOH = 2.000,
ETHENE = 2.000,
ACET = 3.000,
ISOP = 5.000;
!BDIE = 4.000;
!colocar as demais expécies explicitas presentes na especiação
!ESPÉCIES CONSTANTES
!O2          Oxigênio
!M           Ar
!H2O         Água
!H2          Molécula de Hidrogênio
!HV          Luz
!ESPÉCIES INORGÂNICAS REATIVAS
!O3          Ozonio
!NO          Oxido nitrico
!NO2         Dióxido de nitrogenio
!NO3         Radical nitrato
!N2O5        Pentóxido de nitrogênio
!HONO        Acido nitroso
!HNO3        Acido nitrico
!HNO4        Acido peroxido nitrico
!HO2H        Peróxido de hidrogênio
!CO          Monóxido de carbono
!SO2         Dioxido de enxofre
!OPERADORES E RADICIAIS ATIVOS
!HO.         Radical Hidroxil
```

!HO2. Radical hidroperoxido
!C_O2. Radical metil peroxido
!RO2_R. Operador metil peroxido (NO a NO2 --> com HO2)
!R2O2. Operador metil peroxido (NO a NO2 --> sem HO2)
!RO2_N. Operador radical peroxi (consumo do NO --> nitrato organico)
!CCO_O2. Radicais acetil peroxi
!RCO_O2. Radicais propionil peroxi e maiores que acilperoxi
!BZCO_O2. Radical Peroxiacil a partir de aldeidos aromaticos
!MA_RCO3. Radical peroxiacil a partir de methacroleina e outras acroleinas
!Steady State Radical Species
!O3P Atomo de oxigenio no estado fundamental
!O1D2 Atomo de oxigenio excitado
!TBU_O. Radical t-butoxi
!BZ_O. Radical fenoxi
!BZNO2_O. Radical fenoxi nitro-substituído
!HOCOO. Radical formado pelo HCHO com HO2
!PAN Nitrato de peroxi acetila
!PAN2 PPN - PAN alquilas
!PBZN PAN analgos formados de aldeidos aromaticos
!MA_PAN PAN analogos formados da metacroleina
!ESPECIES ORGANICAS REATIVAS E MOLECULAS AGRUPADAS
!HCHO Formaldeido
!CCHO Acetaldeido
!RCHO Aldeidos > C3
!ACET Acetona
!MEK Cetonas e outros não aldeídos oxigenados que regaem com OH < 5x10-12 cm3.molec-2.sec-1
!MEOH Metanol
!ETOH Etanol
!COOH Metil hidroperoxido
!ROOH Hidroperoxidos organicos superiores agrupados
!GLY Glioxal
!MGLY Metil glioxal
!BACL Biacetil
!PHEN Fenol
!CRES Cresol
!NPHE Nitrofenois
!BALD Aldeídos aromáticos
!ACRO Acroleina
!METHACRO Metacroleina
!MVK Metil vinil cetona
!ISOPROD Produtos do isopreno agrupados
!PRODUTOS AGRUPADOS
!PROD2 Cetonas e outros produtos não-aldeidos oxigenados que regae com OH > 5x10-12.cm3.molec-2.sec-1
!RNO3 Nitratos organicos agrupados
!PRODUTOS DE FRAGMENTACAO AROMATICA REATIVOS NAO CARACTERIZADOS
!DCB1 Produtos de fragmentação aromática reativos que não sofrem fotodecomposicao significante em radicais
!DCB2 Produtos de fragmentação aromatica reativos que fotolizam com alfa-dicarbonil-similares
!DCB3 Produtos de framentacao arometica reativos que fotolizam com acroleina
!ESPÉCIES NÃO REATIVAS

```
!CO2            Dioxido de carbono
!XC             Carbono solto
!XN             Nitrogenio solto
!SULF           Sulfatos (SO3 ou H2SO4)
!ESPECIES POUCO REATIVAS OU PRODUTOS DESCONHECIDOS
!H2             Hidrogenio
!HCOOH                  Acido formico
!CCO_OH         Acido acetico
!RCO_OH         Acidos orgânicos superiores
!CCO_OOH        Acido peroxi acetico
!RCO_OOH        Acidos peroxi aceticos superiores
!C2O3           ???
!NROG           Carbono nao reativo não especificado
!ORGANICOS PRIMARIOS REPRESENTADOS EXPLICITAMENTE
!CH4            Metano
!ETHENE         Eteno
!ISOP           Isopreno
!BDIE           1,3 butadieno
!HIDROCARBONETOS AGRUPADOS
!ALK1           Alcanos e outros não-aromaticos com kOH <     5x102           ppm-1.min-1
!ALK2           Alcanos e outros não-aromaticos com kOH entre 5.0x102 e 2.5x103 ppm-
1.min-1
!ALK3           Alcanos e outros não-aromaticos com kOH entre 2.5x103 e 5.0x103 ppm-
1.min-1
!ALK4           Alcanos e outros não-aromaticos com kOH entre 5.0x103 e 1 x 104 ppm-
1.min-1
!ALK5           Alcanos e outros não-aromaticos com kOH >     1 x 104         ppm-1.min-1
!ARO1           Aromaticos com kOH < 2x104 ppm-1 min-1.
!ARO2           Aromaticos com kOH > 2x104 ppm-1 min-1.
!OLE1           Alquenos com kOH < 7x104 ppm-1 min-1.
!OLE2           Alquenos com kOH > 7x104 ppm-1 min-1.
!TERP           Terpenos
REACTIONS =
[R1] NO2 = NO +  O3P # 1.0 /L1;
[R2] O3P +  O2 +  M = O3 # 5.68e-34^-2.80;
[R3] O3P +  O3 =  # 8.00e-12@2060;
[R4] O3P +  NO +  M = NO2 # 1.00e-31^-1.60;
[R5] O3P +  NO2 = NO # 6.50e-12@-120;
[R6] O3P +  NO2 = NO3 # 9.00e-32^-2.00 & 2.20e-11 & 0.80 & 1.0;
[R8] O3 +  NO = NO2 # 1.80e-12@1370;
[R9] O3 +  NO2 = NO3 # 1.40e-13@2470;
[R10] NO +  NO3 = 2*NO2 # 1.80e-11@-110;
[R11] NO +  NO +  O2 = 2*NO2 # 3.30e-39@-530;
[R12] NO2 +  NO3 = N2O5 # 2.80e-30^-3.50 & 2.00e-12^0.20 & 0.45 & 1.0;
[R13]  N2O5 =  NO2 +  NO3 # 1.00e-03^-3.50@11000 & 9.70e+ 14^0.10@11080 & 0.45 &
1.0;
[R14] N2O5 +  H2O = 2*HNO3 # 2.60e-22;
[R17] NO2 +  NO3 = NO +  NO2 # 4.50e-14@1260;
[R18] NO3 = NO # 1.0 /L2;
[R19] NO3 = NO2 +  O3P # 1.0 /L3;
[R20] O3 = O3P # 1.0E-03/L7;
[R21] O3 = O1D2 # 1.0E-03/L6;
[R22] O1D2 +  H2O = 2*HO # 2.20e-10;
```

```
[R23] O1D2 +  M = O3P # 2.09e-11@-95;
[R24] HO +  NO = HONO # 7.00e-31^-2.60 & 3.60e-11^-0.10 & 0.60 & 1.0;
[R25] HONO = HO +  NO # 1.0 /L4;    {HONO-NO}
[R26] HONO = HO2 +  NO2# 1.0 /L5;    {HONO-NO2}
[R27] HO +  HONO = NO2 # 2.70e-12@-260;
[R28] HO +  NO2 = HNO3 # 2.43e-30^-3.10 & 1.67e-11^-2.10 & 0.60 & 1.0;
[R29] HO +  NO3 = HO2 +  NO2 # 2.00e-11;
[R30] HO +  HNO3 = NO3 %2 # 7.20e-15@-785 & 4.10e-16@-1440 & 1.90e-33@-725;
[R31] HNO3 = HO +  NO2 # 1.0e-03 /L21;   {HNO3}
[R32] HO +  CO = HO2 %1 # 1.50e-13;  {JPL rate}
[R33] HO +  O3 = HO2 # 1.90e-12@1000;
[R34] HO2 +  NO = HO +  NO2 # 3.40e-12@-270;
[R35] HO2 +  NO2 = HNO4 # 1.80e-31^-3.20&4.70e-12&0.60&1.0;
[R36] HNO4 = HO2 +  NO2 # 4.10e-05@10650&5.70e+ 15@11170&0.50&1.0;
[R37] HNO4 = 0.61*HO2 +  0.61*NO2 +  0.39*HO +  0.39*NO3 # 1.0e-03 /L22;   {HO2NO2}
[R38] HNO4 +  HO = NO2 # 1.50e-12@-360;
[R39] HO2 +  O3 = HO # 1.40e-14@600;
[R40A] HO2 +  HO2 = HO2H %3 # 2.20e-13 @ -600 &  1.7E-33 @ -1000;
[R40B] HO2 +  HO2 +  H2O = HO2H %3 #3.22E-34 @-2800. & 2.38E-54 @-3200.;
[R41] NO3 +  HO2 = 0.8*HO +  0.8*NO2 +  0.2*HNO3 # 4.00e-12;
[R42] NO3 +  NO3 = 2*NO2 # 8.50e-13@2450;
[R43] HO2H = 2*HO # 1.0E-03/L8;    {H2O2}
[R44] HO2H +  HO = HO2 # 2.90e-12@160;
[R45] HO +  HO2 =  # 4.80e-11@-250;
[S2OH] HO +  SO2 = HO2 +  SULF # 4.00e-31^-3.30&2.00e-12&0.45&1.0;
[H2OH] HO +  H2 = HO2 # 7.70e-12@2100;
[MER1] C_O2 +  NO = NO2 +  HCHO +  HO2 # 2.80e-12@-285;
[MER4] C_O2 +  HO2 = COOH # 3.80e-13@-780;
[MEN3] C_O2 +  NO3 = HCHO +  HO2 +  NO2 # 1.30e-12;
[MER5] C_O2 +  C_O2 = MEOH +  HCHO # 2.45e-14@-710;
[MER6] C_O2 +  C_O2 = 2*HCHO +  2*HO2 # 5.90e-13@509;
[RRNO] RO2_R +  NO = NO2 +  HO2 # 2.70e-12@-360;
[RRH2] RO2_R +  HO2 = ROOH # 1.90e-13@-1300;
[RRN3] RO2_R +  NO3 = NO2 +  HO2 # 2.30e-12;
[RRME] RO2_R +  C_O2 = HO2 +  0.75*HCHO +  0.25*MEOH # 2.00e-13;
[RRR2] RO2_R +  RO2_R = HO2 # 3.50e-14;
[R2NO] R2O2 +  NO = NO2 # 1.0*K[RRNO];
[R2H2] R2O2 +  HO2 = HO2 # 1.0*K[RRH2];
[R2N3] R2O2 +  NO3 = NO2 # 1.0*K[RRN3];
[R2ME] R2O2 +  C_O2 = C_O2 # 1.0*K[RRME];
[R2RR] R2O2 +  RO2_R = RO2_R # 1.0*K[RRR2];
[R2R3] R2O2 +  R2O2 =  # 1.0*K[RRR2];
[RNNO] RO2_N +  NO = RNO3 # 1.0*K[RRNO];
[RNH2] RO2_N +  HO2 = ROOH # 1.0*K[RRH2];
[RNME] RO2_N +  C_O2 = HO2 +  0.25*MEOH +  0.5*MEK +  0.5*PROD2 +  0.75*HCHO
      # 1.0*K[RRME];
[RNN3] RO2_N +  NO3 = NO2 +  HO2 +  MEK # 1.0*K[RRN3];
[RNRR] RO2_N +  RO2_R = HO2 +  0.5*MEK +  0.5*PROD2 # 1.0*K[RRR2];
[RNR2] RO2_N +  R2O2 = RO2_N # 1.0*K[RRR2];
[RNRN] RO2_N +  RO2_N = MEK +  HO2 +  PROD2 # 1.0*K[RRR2];
[APN2] C2O3 +  NO2  = PAN     # 2.7E-28^-7.1 & 1.2E-11^-0.9 & 0.3 & 1;
[DPAN]  PAN  = C2O3 +  NO2    # 9.0E-29@-14000  *E [APN2];
[APNO] CCO_O2 +  NO = C_O2 +  NO2 # 7.80e-12@-300;
```

[APH2] CCO_O2 + HO2 = 0.75*CCO_OOH {+ 0.25*CCO_OH} + 0.25*O3 # 4.30e-13@-1040;
[APN3] CCO_O2 + NO3 = C_O2 + NO2 # 4.00e-12;
[APME] CCO_O2 + C_O2 = {CCO_OH +} HCHO # 1.80e-12@-500;
[APRR] CCO_O2 + RO2_R = {CCO_OH} # 7.50e-12;
[APR2] CCO_O2 + R2O2 = CCO_O2 # 1.0*K[APRR];
[APRN] CCO_O2 + RO2_N = {CCO_OH +} PROD2 # 1.0*K[APRR];
[APAP] CCO_O2 + CCO_O2 = 2*C_O2 # 2.90e-12@-500;
[PPN2] RCO_O2 + NO2 = PAN2 # 1.20e-11^-0.90;
[PAN2] PAN2 = RCO_O2 + NO2 # 2.00e+15@12800;
[PPNO] RCO_O2 + NO = NO2 + CCHO + RO2_R # 1.25e-11@-240;
[PPH2] RCO_O2 + HO2 = 0.75*RCO_OOH + {0.25*RCO_OH +} 0.25*O3 # 1.0*K[APH2];
[PPN3] RCO_O2 + NO3 = NO2 + CCHO + RO2_R # 1.0*K[APN3];
[PPME] RCO_O2 + C_O2 = {RCO_OH +} HCHO # 1.0*K[APME];
[PPRR] RCO_O2 + RO2_R = {RCO_OH} # 1.0*K[APRR];
[PPR2] RCO_O2 + R2O2 = RCO_O2 # 1.0*K[APRR];
[PPRN] RCO_O2 + RO2_N = {RCO_OH +} PROD2 # 1.0*K[APRR];
[PPAP] RCO_O2 + CCO_O2 = C_O2 + CCHO + RO2_R # 1.0*K[APAP];
[PPPP] RCO_O2 + RCO_O2 = 2*CCHO + 2*RO2_R # 1.0*K[APAP];
[BPN2] BZCO_O2 + NO2 = PBZN # 1.37e-11;
[BPAN] PBZN = BZCO_O2 + NO2 # 7.90e+16@14000;
[BPNO] BZCO_O2 + NO = NO2 + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[PPNO];
[BPH2] BZCO_O2 + HO2 = 0.75*RCO_OOH + {0.25*RCO_OH +} 0.25*O3 # 1.0*K[APH2];
[BPN3] BZCO_O2 + NO3 = NO2 + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[APN3];
[BPME] BZCO_O2 + C_O2 = {RCO_OH +} HCHO # 1.0*K[APME];
[BPRR] BZCO_O2 + RO2_R = {RCO_OH} # 1.0*K[APRR];
[BPR2] BZCO_O2 + R2O2 = BZCO_O2 # 1.0*K[APRR];
[BPRN] BZCO_O2 + RO2_N = {RCO_OH +} PROD2 # 1.0*K[APRR];
[BPAP] BZCO_O2 + CCO_O2 = C_O2 + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[APAP];
[BPPP] BZCO_O2 + RCO_O2 = CCHO + RO2_R + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[APAP];
[BPBP] BZCO_O2 + BZCO_O2 = 2*BZ_O + 2*R2O2 # 1.0*K[APAP];
[MPN2] MA_RCO3 + NO2 = MA_PAN # 1.0*K[PPN2];
[MPPN] MA_PAN = MA_RCO3 + NO2 # 1.60e+16@13486;
[MPNO] MA_RCO3 + NO = NO2 + HCHO + CCO_O2 # 1.0*K[PPNO];
[MPH2] MA_RCO3 + HO2 = 0.75*RCO_OOH + {0.25*RCO_OH +} 0.25*O3 # 1.0*K[APH2];
[MPN3] MA_RCO3 + NO3 = NO2 + HCHO + CCO_O2 # 1.0*K[APN3];
[MPME] MA_RCO3 + C_O2 = {RCO_OH +} HCHO # 1.0*K[APME];
[MPRR] MA_RCO3 + RO2_R = {RCO_OH} # 1.0*K[APRR];
[MPR2] MA_RCO3 + R2O2 = MA_RCO3 # 1.0*K[APRR];
[MPRN] MA_RCO3 + RO2_N = {2*RCO_OH} # 1.0*K[APRR];
[MPAP] MA_RCO3 + CCO_O2 = C_O2 + HCHO + CCO_O2 # 1.0*K[APAP];
[MPPP] MA_RCO3 + RCO_O2 = HCHO + CCO_O2 + CCHO + RO2_R # 1.0*K[APAP];
[MPBP] MA_RCO3 + BZCO_O2 = HCHO + CCO_O2 + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[APAP];
[MPMP] MA_RCO3 + MA_RCO3 = 2*HCHO + 2*CCO_O2 # 1.0*K[APAP];
[TBON] TBU_O + NO2 = RNO3 # 2.40e-11;
[TBOD] TBU_O = ACET + C_O2 # 7.50e+14@8152;
[BRN2] BZ_O + NO2 = NPHE # 2.30e-11@-150;
[BRH2] BZ_O + HO2 = PHEN # 1.0*K[RRH2];
[BRXX] BZ_O = PHEN # 1.00e-03;
[BNN2] BZNO2_O + NO2 = # 1.0*K[BRN2];
[BNH2] BZNO2_O + HO2 = NPHE # 1.0*K[RRH2];
[BNXX] BZNO2_O = NPHE # 1.0*K[BRXX];
[FAHV] HCHO = 2*HO2 + CO # 1.0E-03/L11;
[FAVS] HCHO = CO # 1.0E-03/L12;

```
[FAOH] HCHO + HO = HO2 + CO # 8.60e-12@-20;
[FAH2] HCHO + HO2 = HOCOO # 9.70e-15@-625;
[FAHR] HOCOO = HO2 + HCHO # 2.40e+12@7000;
[FAHN] HOCOO + NO = {HCOOH +} NO2 + HO2 # 1.0*K[MER1];
[FAN3] HCHO + NO3 = HNO3 + HO2 + CO # 2.00e-12@2431;
[AAOH] CCHO + HO = CCO_O2 # 5.60e-12@-310;
[AAHV] CCHO = CO + HO2 + C_O2 # 1.0E-03/L13;
[AAN3] CCHO + NO3 = HNO3 + CCO_O2 # 1.40e-12@1860;
[PAOH] RCHO + HO = 0.034*RO2_R + 0.001*RO2_N + 0.965*RCO_O2 + 0.034*CO +
      0.034*CCHO # 2.00e-11;
[PAHV] RCHO = CCHO + RO2_R + CO + HO2 # 1.0E-03 /L10;   {C2CHO}
[PAN3] RCHO + NO3 = HNO3 + RCO_O2 # 1.40e-12@1771;
[K3OH] ACET + HO = HCHO + CCO_O2 + R2O2 # 1.10e-12@520;
[K3HV] ACET = CCO_O2 + C_O2 # 1.0E-03 /L15;
[K4OH] MEK + HO = 0.37*RO2_R + 0.042*RO2_N + 0.616*R2O2 + 0.492*CCO_O2 +
      0.096*RCO_O2 + 0.115*HCHO + 0.482*CCHO + 0.37*RCHO # 1.30e-12^2.00@25;
[K4HV] MEK = CCO_O2 + CCHO + RO2_R # 1.5E-04 /L23;   {1.50e-1*J[KETONE]}
[MeOH] MEOH + HO = HCHO + HO2 # 3.10e-12^2.00@360;
[EtOH] ETOH + HO = CCHO + HO2 # 3.24e-12;
![BDI1] BDIE + HO = ACRO # 1.48e-11@448;
![BDI2] BDIE + O3 = ACRO # 3.30e-14@-2500;
[MER9] COOH + HO = 0.35*HCHO + 0.35*HO + 0.65*C_O2 # 2.90e-12@-190;
[MERA] COOH = HCHO + HO2 + HO # 1.0e-03 /L9;   {COOH}
[LPR9] ROOH + HO = RCHO + 0.34*RO2_R + 0.66*HO # 1.10e-11;
[LPRA] ROOH = RCHO + HO2 + HO # 1.0e-03 /L9;   {COOH}
[GLHV] GLY = 2*CO + 2*HO2   #1.0E-03 /L17;                {# 1.0/[GLY_R];}
[GLVM] GLY = HCHO + CO    # 6.00e-3 /L16; {why 6e-3 ??}{# 6.00e-3/[GLY_ABS];}
[GLOH] GLY + HO = 0.63*HO2 + 1.26*CO + 0.37*RCO_O2 # 1.10e-11;
[GLN3] GLY + NO3 = HNO3 + 0.63*HO2 + 1.26*CO + 0.37*RCO_O2 # 2.80e-12@2376;
[MGHV] MGLY = HO2 + CO + CCO_O2 # 1.0E-03 /L25 ;   {1.0/[MGLY_ADJ]}
[MGOH] MGLY + HO = CO + CCO_O2 # 1.50e-11;
[MGN3] MGLY + NO3 = HNO3 + CO + CCO_O2 # 1.40e-12@1895;
[BAHV] BACL = 2*CCO_O2 # 1.0e-3 /L18;        {BACL_ADJ}
[PHOH] PHEN + HO = 0.24*BZ_O + 0.76*RO2_R + 0.23*GLY # 2.63e-11;
[PHN3] PHEN + NO3 = HNO3 + BZ_O # 3.78e-12;
[CROH] CRES + HO = 0.24*BZ_O + 0.76*RO2_R + 0.23*MGLY # 4.20e-11;
[CRN3] CRES + NO3 = HNO3 + BZ_O # 1.37e-11;
[NPN3] NPHE + NO3 = HNO3 + BZNO2_O # 1.0*K[PHN3];
[BZOH] BALD + HO = BZCO_O2 # 1.29e-11;
[BZHV] BALD =  # 5.00e-5 /L14;     {BZCHO}
[BZNT] BALD + NO3 = HNO3 + BZCO_O2 # 1.40e-12@1872;
[MAOH] METHACRO + HO = 0.5*RO2_R + 0.416*CO + 0.084*HCHO + 0.416*MEK +
      0.084*MGLY + 0.5*MA_RCO3 # 1.86e-11@-176;
[MAO3] METHACRO + O3 = 0.008*HO2 + 0.1*RO2_R + 0.208*HO + 0.1*RCO_O2 +
0.45*CO +
      0.2*HCHO + 0.9*MGLY {+ 0.333*HCOOH} # 1.36e-15@2114;
[MAN3] METHACRO + NO3 = 0.5*HNO3 + 0.5*RO2_R + 0.5*CO + 0.5*MA_RCO3
      # 1.50e-12@1726;
[MAOP] METHACRO + O3P = RCHO # 6.34e-12;
[MAHV] METHACRO = 0.34*HO2 + 0.33*RO2_R + 0.33*HO + 0.67*CCO_O2 + 0.67*CO +
      0.67*HCHO + 0.33*MA_RCO3              # 4.10e-6 /L19; {ACROLEIN}
[MVOH] MVK + HO = 0.3*RO2_R + 0.025*RO2_N + 0.675*R2O2 + 0.675*CCO_O2 +
      0.3*HCHO + 0.675*RCHO + 0.3*MGLY # 4.14e-12@-453;
```

[MVO3] MVK + O3 = 0.064*HO2 + 0.05*RO2_R + 0.164*HO + 0.05*RCO_O2 + 0.475*CO + 0.1*HCHO + 0.95*MGLY {+ 0.351*HCOOH} # 7.51e-16@1520;
[MVOP] MVK + O3P = 0.45*RCHO + 0.55*MEK # 4.32e-12;
[MVHV] MVK = 0.3*C_O2 + 0.7*CO + 0.7*PROD2 + 0.3*MA_RCO3 # 2.10e-6/L19; {ACROLEIN}
[IPOH] ISOPROD + HO = 0.705*RO2_R + 0.006*RO2_N + 0.289*MA_RCO3 + 0.357*CO + 0.056*HCHO + 0.134*CCHO + 0.015*RCHO + 0.158*MEK + 0.352*PROD2 + 0.158*GLY + 0.179*MGLY # 6.19e-11;
[IPO3] ISOPROD + O3 = 0.4*HO2 + 0.048*RO2_R + 0.048*RCO_O2 + 0.285*HO + 0.498*CO + 0.125*HCHO + 0.047*CCHO + 0.21*MEK + 0.023*GLY + 0.742*MGLY {+ 0.1*HCOOH + 0.372*RCO_OH} # 4.18e-18;
[IPN3] ISOPROD + NO3 = 0.85*RO2_R + 0.15*MA_RCO3 + 0.609*CO + 0.15*HNO3 + 0.241*HCHO + 0.233*RCHO + 0.008*MGLY + 0.609*RNO3 # 1.00e-13;
[IPHV] ISOPROD = 1.233*HO2 + 0.467*CCO_O2 + 0.3*RCO_O2 + 1.233*CO + 0.3*HCHO + 0.467*CCHO + 0.233*MEK # 4.10e-6/L19; {ACROLEIN}
[K6OH] PROD2 + HO = 0.379*HO2 + 0.473*RO2_R + 0.07*RO2_N + 0.029*CCO_O2 + 0.049*RCO_O2 + 0.213*HCHO + 0.085*CCHO + 0.559*RCHO + 0.116*MEK + 0.329*PROD2 # 1.50e-11;
[K6HV] PROD2 = 0.915*RO2_R + 0.085*RO2_N + 0.677*R2O2 + 0.4*CCO_O2 + 0.6*RCO_O2 + 0.304*HCHO + 0.163*CCHO + 0.782*RCHO # 2.00e-2 /L23; {KETONE}
[RNOH] RNO3 + HO = 0.339*NO2 + 0.113*HO2 + 0.376*RO2_R + 0.172*RO2_N + 0.597*R2O2 + 0.01*HCHO + 0.44*CCHO + 0.214*RCHO + 0.006*ACET + 0.177*MEK + 0.048*PROD2 + 0.31*RNO3 # 7.80e-12;
[RNHV] RNO3 = NO2 + 0.341*HO2 + 0.565*RO2_R + 0.094*RO2_N + 0.152*R2O2 + 0.134*HCHO + 0.431*CCHO + 0.147*RCHO + 0.02*ACET + 0.243*MEK + 0.436*PROD2 # 1.0E-03 /L20; {IC3ONO2}
[D1OH] DCB1 + HO = RCHO + RO2_R + CO # 5.00e-11;
[D1O3] DCB1 + O3 = 1.5*HO2 + 0.5*HO + 1.5*CO + GLY # 2.00e-18;
[D2OH] DCB2 + HO = R2O2 + RCHO + CCO_O2 # 5.00e-11;
[D2HV] DCB2 = RO2_R + 0.5*CCO_O2 + 0.5*HO2 + CO + R2O2 + 0.5*GLY + 0.5*MGLY # 3.65e-1 /L24; {MGLY_ABS} {should this be 3.65E-04 ???}
[D3OH] DCB3 + HO = R2O2 + RCHO + CCO_O2 # 5.00e-11;
[D3HV] DCB3 = RO2_R + 0.5*CCO_O2 + 0.5*HO2 + CO + R2O2 + 0.5*GLY + 0.5*MGLY # 7.28e-3/L19; {ACROLEIN}
[c1OH] CH4 + HO = C_O2 # 2.15e-12@1735;
[etOH] ETHENE + HO = RO2_R + 1.611*HCHO + 0.195*CCHO # 1.96e-12@-438;
[etO3] ETHENE + O3 = 0.12*HO + 0.12*HO2 + 0.5*CO + HCHO {+ 0.37*HCOOH} # 9.14e-15@2580;
[etN3] ETHENE + NO3 = RO2_R + RCHO # 4.39e-13^2.00@2282;
[etOA] ETHENE + O3P = 0.5*HO2 + 0.2*RO2_R + 0.3*C_O2 + 0.491*CO + 0.191*HCHO + 0.25*CCHO + 0.009*GLY # 1.04e-11@792;
[isOH] ISOP + HO = 0.907*RO2_R + 0.093*RO2_N + 0.079*R2O2 + 0.624*HCHO + 0.23*METHACRO + 0.32*MVK + 0.357*ISOPROD # 2.50e-11@-408;
[isO3] ISOP + O3 = 0.266*HO + 0.066*RO2_R + 0.008*RO2_N + 0.126*R2O2 + 0.192*MA_RCO3 + 0.275*CO + 0.592*HCHO + 0.1*PROD2 + 0.39*METHACRO + 0.16*MVK {+ 0.204*HCOOH + 0.15*RCO_OH} # 7.86e-15@1912;
[isN3] ISOP + NO3 = 0.187*NO2 + 0.749*RO2_R + 0.064*RO2_N + 0.187*R2O2 + 0.936*ISOPROD # 3.03e-12@448;
[isOP] ISOP + O3P = 0.01*RO2_N + 0.24*R2O2 + 0.25*C_O2 + 0.24*MA_RCO3 + 0.24*HCHO + 0.75*PROD2 # 3.60e-11;
[A1OH] ALK1 + HO = RO2_R + CCHO # 1.002E-11@1093.;
[A2OH] ALK2 + HO = 0.246*HO + 0.121*HO2 + 0.612*RO2_R + 0.021*RO2_N + 0.16*CO +

```
      0.039*HCHO + 0.155*RCHO + 0.417*ACET + 0.248*GLY {+ 0.121*HCOOH}
      # 9.872E-12@671.;
[A3OH] ALK3 + HO = 0.695*RO2_R + 0.069*RO2_N + 0.559*R2O2 + 0.236*TBU_O +
      0.026*HCHO + 0.446*CCHO + 0.122*RCHO + 0.024*ACET + 0.333*MEK
      # 1.019E-11@434.;
[A4OH] ALK4 + HO = 0.836*RO2_R + 0.142*RO2_N + 0.937*R2O2 + 0.011*C_O2 +
      0.011*CCO_O2 + 0.002*CO + 0.024*HCHO + 0.455*CCHO + 0.244*RCHO +
      0.452*ACET + 0.11*MEK + 0.125*PROD2 # 5.946E-12@91.;
[A5OH] ALK5 + HO = 0.655*RO2_R + 0.345*RO2_N + 0.95*R2O2 + 0.026*HCHO +
      0.099*CCHO + 0.204*RCHO + 0.072*ACET + 0.089*MEK + 0.418*PROD2
      # 1.112E-11@52.;
[B1OH] ARO1 + HO = 0.224*HO2 + 0.765*RO2_R + 0.011*RO2_N + 0.057*PROD2 +
      0.116*GLY + 0.122*MGLY + 0.013*PHEN + 0.211*CRES + 0.06*BALD +
      0.485*DCB1 + 0.111*DCB2 + 0.052*DCB3 # 5.910E-12;
[B2OH] ARO2 + HO = 0.187*HO2 + 0.804*RO2_R + 0.009*RO2_N + 0.097*GLY +
      0.287*MGLY + 0.087*BACL + 0.187*CRES + 0.05*BALD + 0.561*DCB1 +
      0.099*DCB2 + 0.093*DCB3 # 2.640E-11;
[O1OH] OLE1 + HO = 0.91*RO2_R + 0.09*RO2_N + 0.206*R2O2 + 0.732*HCHO +
      0.294*CCHO + 0.497*RCHO + 0.005*ACET + 0.119*PROD2 # 7.095E-12@-451.;
[O1O3] OLE1 + O3 = 0.155*HO + 0.056*HO2 + 0.022*RO2_R + 0.001*RO2_N +
      0.076*C_O2 + 0.345*CO + 0.5*HCHO + 0.154*CCHO + 0.363*RCHO +
      0.001*ACET {+ 0.185*HCOOH + 0.05*CCO_OH + 0.335*RCO_OH}
      # 2.617E-15@1640.;
[O1N3] OLE1 + NO3 = 0.826*RO2_R + 0.174*RO2_N + 0.489*R2O2 + 0.009*CCHO +
      0.038*RCHO + 0.024*ACET + 0.512*RNO3 # 4.453E-14@376.;
[O1OA] OLE1 + O3P = 0.45*RCHO + 0.437*MEK + 0.113*PROD2 # 1.074E-11@234.;
[O2OH] OLE2 + HO = 0.919*RO2_R + 0.081*RO2_N + 0.001*R2O2 + 0.244*HCHO +
      0.733*CCHO + 0.512*RCHO + 0.127*ACET + 0.072*MEK + 0.061*BALD +
      0.025*METHACRO + 0.025*ISOPROD # 1.743E-11@-384.;
[O2O3] OLE2 + O3 = 0.378*HO + 0.003*HO2 {+ 0.033*RO2_R + 0.002*RO2_N} +
      0.137*R2O2 + 0.197*C_O2 + 0.137*CCO_O2 {+ 0.006*RCO_O2 + 0.265*CO} +
      0.269*HCHO + 0.456*CCHO + 0.305*RCHO + 0.045*ACET + 0.026*MEK +
      {0.006*PROD2 + } 0.042*BALD + 0.026*METHACRO {+ 0.073*HCOOH +
      0.129*CCO_OH + 0.303*RCO_OH} # 5.022E-16@461.;
[O2N3] OLE2 + NO3 = 0.392*NO2 + 0.443*RO2_R + 0.135*RO2_N + 0.712*R2O2 +
      0.03*C_O2 + 0.079*HCHO + 0.508*CCHO + 0.151*RCHO + 0.102*ACET +
      {0.001*MEK + } 0.015*BALD + 0.048*MVK + 0.321*RNO3 # 7.265E-13;
[O2OA] OLE2 + O3P = 0.013*HO2 + 0.012*RO2_R + 0.001*RO2_N + 0.012*CO +
      0.069*RCHO + 0.659*MEK + 0.259*PROD2 + 0.012*METHACRO # 2.085E-11;
[t1OH] TERP + HO = 0.75*RO2_R + 0.25*RO2_N + 0.5*R2O2 + 0.276*HCHO +
      0.474*RCHO + 0.276*PROD2 # 1.83e-11@-449;
[t1O3] TERP + O3 = 0.567*HO + 0.033*HO2 + 0.031*RO2_R + 0.18*RO2_N +
      0.729*R2O2 + 0.123*CCO_O2 + 0.201*RCO_O2 {+ 0.157*CO} + 0.235*HCHO +
      0.205*RCHO + 0.13*ACET + 0.276*PROD2 {+ 0.001*GLY} + 0.031*BACL +
      {0.103*HCOOH + 0.189*RCO_OH} # 1.08e-15@821;
[t1N3] TERP + NO3 = 0.474*NO2 + 0.276*RO2_R + 0.25*RO2_N + 0.75*R2O2 +
      0.474*RCHO + 0.276*RNO3 # 3.66e-12@-175;
[t1OP] TERP + O3P = 0.147*RCHO + 0.853*PROD2 # 3.27e-11;
|
```

Saprc05.zen

ZENI>

! Photo Rates at OZIPR Zenith Angles from HEJs JSPECTRA and FLX2RATE programs.

```
! SAPRC 1999. coeficientes x 0.8
! Created by Flux2JTable  Version C1.0.02 Built on  build on Dec 23 1999 06:57:33
! JRates are for Stdzamed.fts  Thu Dec 30 11:55:18 1999
! CSQY Source is c:/backup/Projects/EPA-Mechs/jvalues/UNC/Csqy/ for NO2, NO3, O3, HONO, H2O2, HCHO
! CSQY Source is c:/backup/Projects/EPA-Mechs/jvalues/SAPRC/Csqy/ for all other species
!
!zenith angles 0 10 20 30 40 50 60 70 78 86
L1 {NO2_to_O3P}: 0.4483, 0.4448, 0.4337, 0.4146, 0.3845, 0.3369, 0.2621, 0.1551, 0.0595, 0.0023;
L2 {NO3_to_NO}: 0.8468, 0.8438, 0.8363, 0.8231, 0.8031, 0.7715, 0.7159, 0.6136, 0.4665, 0.1934;
L3 {NO3_to_NO2}: 10.2422, 10.2029, 10.1008, 9.9210, 9.6468, 9.2088, 8.4379, 7.0343, 5.0816, 1.7390;
L4 {HONO_to_OH}: 0.0861, 0.0854, 0.0832, 0.0793, 0.0731, 0.0634, 0.0482, 0.0271, 0.0093, 0.0002;
L5 {HONO_to_NO2}: 0.0111, 0.0110, 0.0106, 0.0010, 0.0090, 0.0074, 0.0053, 0.0026, 0.0007, 0.0001;
L6 {O3_to_O1D*1000}: 2.4435, 2.3571, 2.1185, 1.7498, 1.2837, 0.7836, 0.3444, 0.0799, 0.0090, 0.0001;
L7 {O3_to_O3P*1000}: 24.3835, 24.2491, 23.8927, 23.2829, 22.3755, 21.0302, 18.9498, 15.7010, 11.6838, 4.8708;
L8 {H2O2_to_OH*1000}: 0.3802, 0.3732, 0.3536, 0.3212, 0.2746, 0.2119, 0.1344, 0.0557, 0.0126, 0.0002;
L9 {COOH}: 0.2783, 0.2735, 0.2600, 0.2375, 0.2050, 0.1606, 0.1045, 0.0454, 0.0110, 0.0002;
L10 {C2CHO}: 1.0396, 1.0133, 0.9414, 0.8259, 0.6677, 0.4730, 0.2621, 0.0870, 0.0148, 0.0002;
L11 {HCHO_to_HO2*1000}: 1.7018, 1.6672, 1.5716, 1.4146, 1.1895, 0.8922, 0.5369, 0.2001, 0.0384, 0.0005;
L12 {HCHO_to_H2*1000}: 2.3250, 2.2927, 2.1993, 2.0406, 1.8007, 1.4541, 0.9814, 0.4422, 0.1087, 0.0019;
L13 {CCHO_R*1000}: 0.3125, 0.3037, 0.2797, 0.2414, 0.1901, 0.1290, 0.0666, 0.0194, 0.0027, 0.0001;
L14 {BZCHO*1000}: 42.7466, 42.2797, 40.8886, 38.5087, 34.8317, 29.3148, 21.2622, 11.0035, 3.3548, 0.0779;
L15 {ACETONE*1000}: 0.0320, 0.0310, 0.0281, 0.0235, 0.0178, 0.0113, 0.0054, 0.0014, 0.0002, 0.0001;
L16 {GLY_ABS}: 0.1218, 0.1211, 0.1192, 0.1158, 0.1106, 0.1022, 0.0877, 0.0635, 0.0353, 0.0041;
L17 {GLY_R}: 6.1382, 6.0675, 5.8590, 5.5078, 4.9814, 4.2098, 3.1186, 1.7291, 0.6188, 0.0201;
L18 {BACL_ADJ*1000}: 12.7437, 12.6489, 12.3527, 11.8438, 11.0478, 9.7847, 7.7741, 4.8114, 1.9950, 0.0924;
L19 {ACROLEIN*1000}: 22.9926, 22.7249, 21.9322, 20.5775, 18.4893, 15.3824, 10.9216, 5.4188, 1.5431, 0.0324;
L20 {IC3ONO2*1000}: 0.1713, 0.1670, 0.1552, 0.1363, 0.1104, 0.0786, 0.0439, 0.0148, 0.0026, 0.0001;
L21 {HNO3*1000}: 0.0255, 0.0247, 0.0226, 0.0192, 0.0148, 0.0097, 0.0048, 0.0013, 0.0002, 0.0001;
L22 {HO2NO2*1000}: 0.3380, 0.3300, 0.3079, 0.2723, 0.2230, 0.1612, 0.0923, 0.0321, 0.0058, 0.0001;
```

L23 {MEK-UNC*1000}: 0.2441, 0.2378, 0.2206, 0.1930, 0.1552, 0.1091, 0.0597, 0.0194, 0.0032, 0.0001;
!!!L23 {KETONE}: 0.0007, 0.0007, 0.0006, 0.0006, 0.0005, 0.0003, 0.0002, 0.0001, 0.0001, 0.0001;
L24 {MGLY_ABS}: 138.1836, 137.4113, 135.1638, 131.2655, 125.1102, 115.0934, 97.9860, 69.7462, 37.3807, 3.8423;
L25 {MGLY_ADJ*1000}: 7.5142, 7.4360, 7.2022, 6.8074, 6.2102, 5.3205, 4.0233, 2.3045, 0.8594, 0.0311;
<

ANEXO F – Artigo submetido e aceito pelo periódico *Química Nova*: “Avaliação da Eficiência do Método TO-15 para Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis em Condições Típicas de Ambiente Urbano”

Química Nova

química nova

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO MÉTODO TO-15 PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM CONDIÇÕES TÍPICAS DE AMBIENTE URBANO

Journal:	*Química Nova*
Manuscript ID	QN-2016-0261
Manuscript Type:	Technical Note
Date Submitted by the Author:	16-May-2016
Complete List of Authors:	da Silva, Cleyton; UERJ, Chemistry and Environment Souza, Elaine; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Físico Química da Silva, Luane; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Físico Química Oliveira, Rafael; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Físico Química Arbila, Graciela; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Físico Química Correa, Sergio; UERJ, Chemistry and Environment
Keyword:	volatile organic compounds, isoprene, aromatic, Tijuca National Park, TO-15 Method

For Review Only

SCHOLARONE™
Manuscripts

ANEXO G – Artigo submetido e publicado pelo periódico *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*: “Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of Botanical Garden of the City of Rio de Janeiro: A Preliminary Study.”

Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology

Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of the Botanical Garden of the City of Rio de Janeiro: A Preliminary Study.

—Manuscript Draft—

Manuscript Number:	BECT-D-16-00449R2
Full Title:	Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of the Botanical Garden of the City of Rio de Janeiro: A Preliminary Study.
Article Type:	Original Research
Keywords:	volatile organic compounds; isoprene; urban parks; Botanical Garden
Corresponding Author:	Graciela Arbilla, D. Sc. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro Rio de Janeiro, RJ BRAZIL
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Cleyton Martins da Silva, M. Sc.
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Cleyton Martins da Silva, M. Sc.
	Elaine Cesar CA Souza, M. Sc.
	Luane Lima da Silva, Undergraduated Student
	Rafael Lopes Oliveira, D. Sc.
	Sergio Machado Corrêa, D. Sc.
	Graciela Arbilla, D. Sc.
Order of Authors Secondary Information:	
Funding Information:	CNPq — Professor Graciela Arbilla
	FAPERJ — Professor Graciela Arbilla
Abstract:	Volatile organic compounds (VOCs) play a central role in atmospheric chemistry. In this work, VOCs in the Botanical Garden of Rio de Janeiro were determined using the TO-15 Method. The park occupies 1,370,000 m2 in the southern area of the city and is next to the Tijuca Forest, which is considered the largest secondary urban forest in the world. The total VOC concentrations ranged from 43.52 to 168.75 µg m-3, depending on the sampling site and dates. In terms of concentration isoprene represented 4-14% of the total VOC masses. The results suggested that the differences in biomass, distance from the street and activities within the park affected the concentrations of VOCs. The ratios of isoprene/aromatic compounds were higher than those determined in other areas of the city, confirming that the atmosphere of this green area has the contribution of other sources. Kinetic and mechanistic reactivities were also evaluated.

Powered by Editorial Manager® and ProduXion Manager® from Aries Systems Corporation

ANEXO H – Artigo submetido ao periódico *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*: “Kinetic and mechanistic reactivity. Isoprene impact on ozone levels in an urban area near one of the largest secondary rainforests in the world.”

Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology

Kinetic and mechanistic reactivity. Isoprene impact on ozone levels in an urban area near one of the largest secondary rainforests in the world.

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	BECT-D-16-00380	
Full Title:	Kinetic and mechanistic reactivity. Isoprene impact on ozone levels in an urban area near one of the largest secondary rainforests in the world.	
Article Type:	Original Research	
Keywords:	volatile organic compounds; ozone; isoprene; reactivity	
Corresponding Author:	Graciela Arbilla, D. Sc. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro Rio de Janeiro, RJ BRAZIL	
Corresponding Author Secondary Information:		
Corresponding Author's Institution:	Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro	
Corresponding Author's Secondary Institution:		
First Author:	Cleyton Martins da Silva, M.Sc.	
First Author Secondary Information:		
Order of Authors:	Cleyton Martins da Silva, M.Sc.	
	Luane Lima da Silva	
	Sergio Machado Corrêa, D. Sc.	
	Graciela Arbilla, D. Sc.	
Order of Authors Secondary Information:		
Funding Information:	CNPq	Professor Graciela Arbilla
	FAPERJ	Professor Graciela Arbilla
	CENPES/PETROBRAS	Professor Graciela Arbilla
Abstract:	Volatile organic compounds (VOCs) play a central role in atmospheric chemistry. In this work, the kinetic and mechanistic reactivities of VOCs are analyzed, and the contribution of the organic compounds emitted by anthropogenic and natural sources is estimated. VOCs react with hydroxyl radicals and other photochemical oxidants, such as ozone and nitrate radicals, which cause the conversion of NO to NO2 in various potential reaction paths, including photolysis, to form oxygen atoms, which generate ozone. The kinetic reactivity was evaluated based on the reaction coefficients for hydroxyl radicals with VOCs. The mechanistic reactivity was estimated using a detailed mechanism and the incremental reactivity scale that Carter proposed. Different scenarios were proposed and discussed, and a minimum set of compounds, which may describe the tropospheric reactivity in the studied area, was determined. The role of isoprene was analyzed in terms of its contribution to ozone formation.	

Powered by Editorial Manager® and ProduXion Manager® from Aries Systems Corporation