



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Jose Claudino Souza Almeida

Estimativa experimental do fator de emissão veicular no Túnel Rebouças

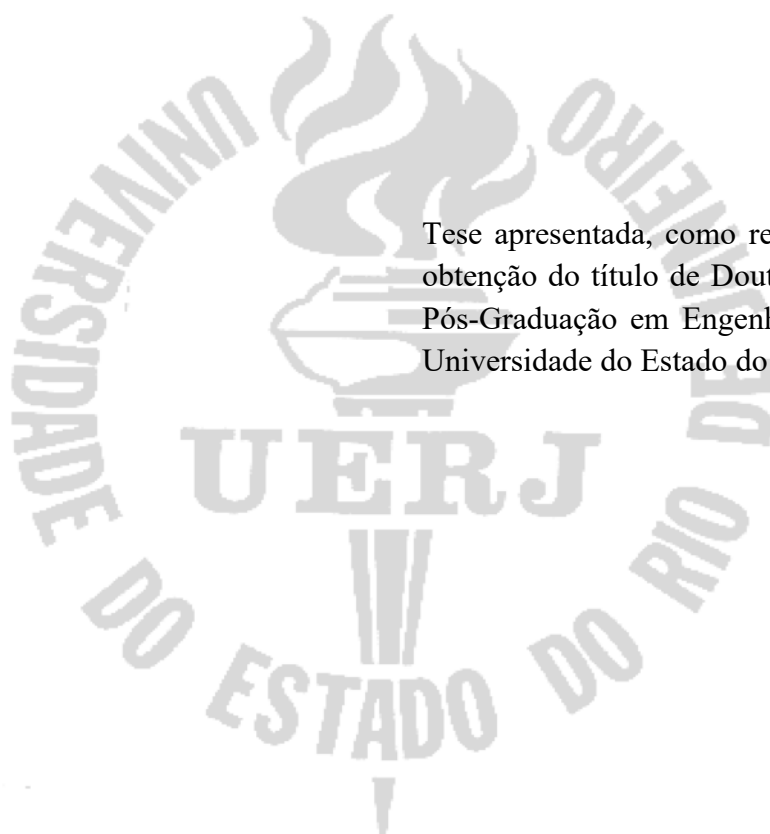
Rio de Janeiro

2021

Jose Claudino Souza Almeida

Estimativa experimental do fator de emissão veicular no Túnel Rebouças

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



Orientador: Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins

Coorientadora: Prof. Dr. Graciela Arbilla de Klachquin

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

A447 Almeida, Jose Claudino Souza.
Estimativa experimental do fator de emissão veicular no Túnel
Rebouças / Jose Claudino Souza Almeida. – 2021.
135f.

Orientador: Eduardo Monteiro Martins.
Coorientadora: Graciela Arbilla de Klachquin.
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Ar - Poluição - Medição - Teses.
3. Veículos a motor - Dispositivos de controle da poluição - Teses. 4.
Túnel Rebouças (Rio de Janeiro, RJ) - Teses. I. Martins, Eduardo
Monteiro. II. Klachquin, Graciela Arbilla de. III. Universidade do
Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 614.71

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

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

Assinatura

Data

Jose Claudino Souza Almeida

Estimativa experimental do fator de emissão veicular no Túnel Rebouças

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

Aprovada em: 27 de Abril de 2021

Banca Examinadora:

DSc. Eduardo Monteiro Martins (Orientador)
Faculdade de Engenharia – UERJ

DSc. Graciela Arbilla de Klachquin (Coorientadora)
Departamento de Físico-Química – UFRJ

DSc. Júlio César da Silva
Faculdade de Engenharia – UERJ

DSc. Sérgio Machado Corrêa
Faculdade de Engenharia – UERJ

DSc. Christiano Pires de Campos
CHCONSULTORIA – Brasil

DSc. Pedro Caffaro Vicentini
CENPES

DSc. José Marcus de Oliveira Godoy
Departamento de Química - PUC-RJ

Rio de Janeiro

2021

DEDICATÓRIA

Toda essa jornada é especialmente dedicada ao meu pai Antonio (*in memoriam*) e à minha mãe Maria (*in memoriam*). O desembarque em terras até então desconhecidas não foi em vão. Depois de muita renúncia, da árdua luta e de muita dedicação, ficou o legado. Meu pai e minha mãe, me mostraram que educação não se transmite com diplomas e sim com caminhos certos e muita inteligência. O meu muito obrigado se torna ínfimo ao que me foi proporcionando, de amor, apoio, oportunidades e estímulos incondicionais. Fica a minha eterna gratidão e que eu consiga transmitir aos seus netos o que me foi passado... a vida segue e vocês vivem.

AGRADECIMENTOS

Aos meus filhos, em especial à Bruna e Julia, que me acompanharam e entenderam as renúncias necessárias ao andamento da jornada. Amo vocês.

À minha tia Ilídia, ao meu irmão Eduardo e à minha prima Ana. Titia, muito obrigado pelos cuidados e carinhos, sou muito grato a tudo.

À Vanessa, sempre compreensiva nos momentos de ausência. Obrigado pela companhia desde o primeiro passo no teste de inglês, pelo apoio incondicional nos momentos mais árduos e pela compreensão que tanto precisei. Você foi capaz de segurar muita coisa sozinha e de renunciar por mim, nunca vou esquecer. Você é minha incentivadora, minha mulher e agora, mãe do meu Daniel. Amo vocês.

Ao Eduardo, amigo e orientador, que mesmo sem saber pelo que passava, me proporcionou esse desafio em um momento que precisa de desafios. Minha gratidão não tem tamanho.

À orientadora Graciela Arbilla. Depois de um encontro improvável se vão mais de 20 anos de ensinamentos, parcerias e muita admiração. O seu lado humano cativante é inspiração para todos em sua volta e comigo não seria diferente. Obrigado por tudo professora.

Ao prof. Sérgio Machado Corrêa. Sem o seu apoio de infraestrutura e sem sua troca de experiências, nada seria possível. Muito Obrigado Sérgio.

À Andrea e ao Lino, pela primeira oportunidade profissional.

Aos colegas da PUC-RJ, FIRJAN e do CENPES, em especial, Luciana e Irene, pelo incentivo incondicional.

Aos colegas do grupo de Cinética Aplicada à Química Atmosférica e Poluição da UFRJ, Bruno, Guilherme, especialmente ao André, pelo apoio com as análises.

Aos colegas da UERJ, Yuri e Leonardo, pelo apoio nas coletas dentro do túnel, em especial também ao André, incansável e sem ele, a complicada logística de coleta teria sido muito mais difícil.

Aos funcionários e parceiros do Túnel Rebouças, Wagner Santos Batista, Ruy Moreira Filho, Ricardo Motta Albuquerque e toda equipe da prefeitura do Rio de Janeiro. Sem o apoio de logística o trabalho não seria possível. O meu muito obrigado é ínfimo diante da ajuda que tive.

Ao corpo docente e aos funcionários do Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente da UERJ, pelo conhecimento transmitido e oportunidade que me foi proporcionada.

Enfim, agradeço a todos os familiares e amigos, que de alguma forma contribuíram para essa jornada.

RESUMO

ALMEIDA, J. C. S. *Estimativa experimental do fator de emissão veicular no Túnel Rebouças*. 2021. 135f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Atualmente, quase todos os grandes centros urbanos do mundo sofrem com a poluição atmosférica, desta forma, grandes esforços estão sempre sendo despendidos na busca de mecanismos, que possam identificar, controlar e minimizar os efeitos adversos deste problema. O entendimento de toda a dinâmica deste processo passa pela compreensão de diversos fatores e a busca de soluções requer, cada vez mais, o estudo de diversas questões, sejam elas, de ordem técnica, comportamental e até meteorológica. Diante disso, e também considerando que a principal fonte de poluição, principalmente nos grandes centros urbanos, é a veicular, um aprofundamento neste sentido se faz necessário e, com certeza, passa pela caracterização da frota circulante e pela identificação e quantificação dos compostos emitidos pela queima dos combustíveis. Este trabalho teve como objetivo aplicar as metodologias Pierson e de consumo de combustível para a determinação das taxas de emissão veicular, fator que quantifica os poluentes emitidos pelos veículos para a atmosfera. Em dois pontos localizados no interior do túnel Rebouças foram coletadas amostras para identificação de compostos carbonílicos, BTEX e HPA. Com os dados da frota típica em circulação, majoritariamente composta de veículos leves, da distância entre os pontos de coleta e dos valores de concentração, foram calculadas as taxas de emissão veicular. Médias de $6,85 \pm 2,73 \text{ mg km}^{-1}$ para formaldeído, $3,76 \pm 3,20 \text{ mg km}^{-1}$ para benzeno e de $1,44 \pm 1,01 \text{ mg km}^{-1}$ para naftaleno foram exemplos de valores encontrados, quando aplica a metodologia de Pierson e $5,75 \pm 2,19 \text{ mg km}^{-1}$, $2,51 \pm 0,30 \text{ mg km}^{-1}$ e $0,98 \pm 0,44 \text{ mg km}^{-1}$, quando aplicada a metodologia de consumo de combustível. Os valores de taxas de emissão medidos nesta abordagem representam o “mundo real” da frota circulante, onde os veículos são avaliados sob as reais condições de dirigibilidade, manutenção e combustível abastecido.

Palavras chave: Emissões veiculares. Taxa de emissão. Túnel. Monitoramento. Compostos orgânicos voláteis.

ABSTRACT

ALMEIDA, J. C. S. *Experimental estimation of the vehicular emission factor in the Rebouças Tunnel*. 2021. 135f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Currently, almost all major urban centers in the world suffer from air pollution. Therefore, great efforts are always being expended in the search for mechanisms that can identify, control and minimize the adverse effects of this problem. The understanding of all the dynamics of this process involves the comprehension of several factors and the search for solutions requires, increasingly, the consideration of several issues, that can be technical, behavioral and even meteorological. In light of this situation, and also considering that the main source of pollution, especially in urban environments, is the vehicular, a deeper analysis in this sense is necessary and, of course, goes through the characterization of the circulating fleet and the identification and quantification of the compounds emitted by the burning of the fuels. Therefore, the main goal of this study is to apply the Pierson and fuel-based methodologies for the determination of vehicle emission rates, a factor that quantifies the pollutants emitted by the vehicles to the atmosphere. In order to apply these methodologies, specific samples were collected, for the identification of carbonyl compounds, BTEX and PAHs, at two different points located inside the Rebouças tunnel. Taking into account that the typical fleet in circulation is mostly composed of light vehicles and also considering the distance between the sampling points and the concentration values, the vehicle emission rates were calculated. Averages of $6,85 \pm 2,73 \text{ mg km}^{-1}$ for formaldehyde, $3,76 \pm 3,20 \text{ mg km}^{-1}$ for benzene and $1,44 \pm 1,01 \text{ mg km}^{-1}$ for naphthalene were examples of calculated values, when Pierson methodology was applied, and $5,75 \pm 2,19 \text{ mg km}^{-1}$, $2,51 \pm 0,30 \text{ mg km}^{-1}$ and $0,98 \pm 0,44 \text{ mg km}^{-1}$, when fuel-based methodologies was applied. The emission rate values measured in this analysis took into account the "real world" of the circulating fleet, where vehicles are tested under the true handling, maintenance and fueled fuel conditions.

Keywords: vehicular emissions, emission factors, tunnel, monitoring, volatile organic compounds

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática do fluxo de ar em troposfera normal e em uma troposfera caracterizada pelo fenômeno de inversão térmica.....	20
Figura 2 - Evolução dos limites das diferentes fases do PROCONVE para veículos leves.	36
Figura 3 - Evolução do aumento da frota veicular (milhões de veículos).....	42
Figura 4 - Inventário de CO (milhões de toneladas) para o período de 1992 até 2012.....	43
Figura 5 - Estratificação da frota veicular do Estado de São Paulo	46
Figura 6 - Evolução da frota veicular do Rio de Janeiro	47
Figura 7 - Estratificação da frota veicular do Rio de Janeiro	47
Figura 8 - Estratificação da frota nacional veicular por tipo de combustível.....	49
Figura 9 - Estratificação da frota nacional veicular por tipo de combustível.....	49
Figura 10 – Evolução anual da comercialização de etanol hidratado para os anos de 2015 a 2020	50
Figura 11 - Evolução mensal das vendas de gasolina C para os anos de 2015 e 2019	51
Figura 12 - Veículo equipado com dispositivo para medição das emissões a bordo.	56
Figura 13 – Detalhe do ponto de coleta instalado no escape veicular.....	56
Figura 14 - Ciclo de condução do teste em dinamômetro de chassis	58
Figura 15 - Teste de dinamômetro de chassis realizado nas dependências do Centro de Pesquisas da Honda automóveis do Brasil.....	59
Figura 16 – Instalação do ponto de coleta para realização do teste estático para cálculo da taxa de emissão veicular.....	61
Figura 17 – Dispositivo instalado para medições por sensoramento remoto	62
Figura 18 - Perfil típico do fluxo veicular no Túnel Rebouças.	72
Figura 19 - Estratificação típica para a frota circulante o Túnel Rebouças.....	73
Figura 20 - Esquema da disposição das galerias e a localização dos pontos de coleta dentro do túnel Rebouças.....	74
Figura 21 - Bombas de amostragem utilizadas nas campanhas de monitoramento.	75
Figura 22 - Bombas de amostragem instaladas sobre a mureta localizada no interior do.....	76
Figura 23 – Anemômetro portátil utilizado nas campanhas de monitoramento dentro do túnel Rebouças.....	79
Figura 24 – Medidor portátil das concentrações de CO e CO ₂	80
Figura 25 - Sistema Agilent Technologies 1100 Series	81

Figura 26 – Cromatógrafo a gás Varian 450GC acoplado a um espectrômetro de massas.....	82
Figura 27 - Exemplo de representação gráfica do tipo <i>boxplot</i>	86
Figura 28 - Representação <i>boxplot</i> das concentrações de compostos carbonílicos.....	89
Figura 29 - Representação <i>boxplot</i> das concentrações de compostos carbonílicos.....	90
Figura 30 - Comparativo da relação formaldeído/acetaldeído obtida neste trabalho com valores medidos por diversos autores.	92
Figura 31 - Representação <i>boxplot</i> das concentrações de HPA determinadas no primeiro ponto de monitoramento dentro do túnel Rebouças (N = 18).	93
Figura 32 - Representação <i>boxplot</i> das concentrações de HPA determinadas no segundo ponto de monitoramento dentro do túnel Rebouças (N = 18).	94
Figura 33 - Representação <i>boxplot</i> das concentrações de BTEX determinadas no primeiro ponto de monitoramento dentro do túnel Rebouças (N = 18).	95
Figura 34 - Representação <i>boxplot</i> para os valores de BTEX medidos no segundo ponto de monitoramento (N=18).	96
Figura 35 - Representação da correlação para os compostos identificados e quantificados no primeiro ponto de monitoramento.	98
Figura 36 - Representação da correlação para as concentrações calculadas no segundo ponto de monitoramento.	99
Figura 37 - Representação <i>boxplot</i> para os valores de CO medidos nos pontos 1 e 2 de monitoramento.	107
Figura 38 - Representação <i>boxplot</i> para os valores de CO ₂ medidos nos pontos 1 e 2 de monitoramento.	108
Figura 39 - Representação gráfica para as campanhas realizadas dentro do túnel Rebouças, levando em consideração compostos carbonílicos, BTEX e HPA.	117
Figura 40 - Representação gráfica para as campanhas realizadas dentro do túnel Rebouças, levando em consideração todos os compostos carbonílicos.	117
Figura 41 – Georreferenciamento do túnel Rebouças apresentado no inventário INEA	119
Figura 42 - Representação da correlação para as concentrações calculadas no primeiro ponto de monitoramento.	135
Figura 43 - Representação da correlação para as concentrações calculadas no segundo ponto de monitoramento.	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões regulamentados na Resolução CONAMA 419/2018.....	33
Tabela 2 - Padrões regulamentados pelo Decreto do Estado de São Paulo nº 59113 de 23/04/2013	34
Tabela 3 - Relação das fases do PROCONVE, para veículos leves, com a evolução tecnológica veicular alcançada.....	37
Tabela 4 - Estratificação da Frota Veicular Nacional.....	45
Tabela 5 - Idade média da frota circulante Brasileira.....	52
Tabela 6 – Comparativo das técnicas para cálculo das emissões veiculares.....	70
Tabela 7 - Cartuchos utilizados nas campanhas	75
Tabela 8 - Condições operacionais das amostragens.....	77
Tabela 9 - Condições operacionais do espectrômetro de massas	83
Tabela 10 - Limite de detecção, limite de quantificação e linearidade das curvas.....	84
Tabela 11 - Médias das concentrações e a variação percentual entre os dois pontos.....	91
Tabela 12 - Médias das concentrações e a variação percentual entre os dois pontos.....	96
Tabela 13 - Condições operacionais e ambientais utilizadas para aplicação das metodologias de Pierson e de consumo de combustível.....	100
Tabela 14 -Taxas de emissão (mg km^{-1}) calculadas para os compostos carbonílicos utilizando a metodologia Pierson.	102
Tabela 15 - Taxas de emissão (mg km^{-1}) para os BTEX calculadas pela metodologia Pierson.	104
Tabela 16 - Valores calculados para as taxas de emissão (mg km^{-1}) pela metodologia Pierson.	106
Tabela 17 - Valores calculados para as taxas de emissão (mg km^{-1}) pela metodologia do consumo de combustível	109
Tabela 18 - Resumo dos valores para as taxas de emissão calculadas pelas metodologias de Pierson e de consumo de combustível.....	110
Tabela 19 - Comparação das taxas de emissões de compostos carbonílicos calculadas pela metodologia de Pierson (mg km^{-1}) com resultados da literatura para frotas de outros países.	112

Tabela 20 - Comparação das taxas de emissões de compostos carbonílicos calculadas pela metodologia de consumo de combustível (mg km^{-1}) com resultados da literatura para a cidade de São Paulo.....	112
Tabela 21 - Comparação das taxas de emissões para BTEX em diferentes estudos (mg km^{-1}), calculados pela metodologia de Pierson.....	114
Tabela 22 - Comparação das taxas de emissões para HPA (mg km^{-1}) calculadas pela metodologia de Pierson com resultados obtidos na China.....	115
Tabela 23 - Resumo das características físicas e das taxas de emissão para o túnel Rebouças apresentadas no inventário INEA.....	119
Tabela 24 - Apresentação dos dados originais do inventário do INEA e dos dados tratados em termos de unidade.....	120
Tabela 25 - Resumo comparativo entre este estudo e a metodologia <i>bottom-up</i> aplicada no inventário de INEA - Caso túnel Rebouças.....	120
Tabela 26 - Resumo das características e das taxas de emissão calculadas para a região.....	121
Tabela 27 - Resumo comparativo entre este estudo e a metodologia <i>bottom-up</i> aplicada no inventário de INEA.....	121
Tabela 28 - Resumo comparativo entre este estudo e a metodologia <i>bottom-up</i> aplicada no inventário de INEA.....	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DETRAN	Departamento de Trânsito
DNPH _{2,4}	<i>Dinitrophenylhydrazine</i> (2,4-Dinitrofenilhidrazina)
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
GC/MS	Gas Chromatography/ Mass Spectrometry
GNV	Gás Natural Veicular
HCNM	Hidrocarbonetos não metânicos
HCT	Hidrocarbonetos Totais
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	<i>High-performance Liquid Chromatography</i>
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
MP ₁₀	Material particulado de 10 micrometros
MP _{2,5}	Material particulado de 2,5 micrometros
NMOG	<i>non-methane organic gases</i>
NO _x	Óxidos de nitrogênio
OMS	Organização Mundial de Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
PAN	Peroxi-Acetil-Nitrato
SO _x	Óxidos de enxofre

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
OBJETIVO GERAL	17
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
1.1 Qualidade do Ar, Poluição Atmosférica.....	18
1.2 Atmosfera Terrestre.....	18
1.3 Saúde Humana e Fatores Associados	22
1.4 Compostos de Interesse.....	26
<u>1.4.1 Compostos Orgânicos Voláteis</u>	<u>26</u>
<u>1.4.2 Compostos carbonílicos</u>	<u>27</u>
<u>1.4.3 Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno e Xilenos</u>	<u>28</u>
<u>1.4.4 Compostos Orgânicos Semi-Voláteis.....</u>	<u>29</u>
<u>1.4.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA</u>	<u>29</u>
1.5 Fontes de emissão	30
1.6 Legislação Ambiental - Nacional e Regionais	31
<u>1.6.1 Qualidade do Ar</u>	<u>31</u>
<u>1.6.2 Legislação de fonte móveis</u>	<u>35</u>
1.7 Inventário de Emissões Veiculares	39
<u>1.7.1 Inventários nacionais</u>	<u>41</u>
<u>1.7.2 Inventário de Emissão Regional.....</u>	<u>43</u>
1.8 Frota veicular.....	44
<u>1.8.1 São Paulo – A maior frota regional.....</u>	<u>45</u>
<u>1.8.2 Rio de Janeiro.....</u>	<u>46</u>
<u>1.8.3 Combustível.....</u>	<u>48</u>
<u>1.8.4 Características da Frota</u>	<u>51</u>
1.9 Taxa de emissão	54
<u>1.9.1 Cálculo da taxa de emissão</u>	<u>55</u>
<u>1.9.1.1 Medições a Bordo.....</u>	<u>55</u>
<u>1.9.1.2 Dinamômetro de Chassis.....</u>	<u>58</u>
<u>1.9.1.3 Teste Estático</u>	<u>61</u>
<u>1.9.1.4 Sensoriamento Remoto.....</u>	<u>62</u>

1.9.1.5	Metodologia de Túnel	64
1.9.1.6	Método de Pierson.....	65
1.9.1.7	Método do consumo de combustível.....	67
1.9.2	<u>Comparações entre as metodologias para cálculo do fator de emissão.....</u>	<u>70</u>
2.	METODOLOGIA	71
2.1	Túnel Rebouças.....	71
2.2	Pontos de coleta	73
2.3	Amostragem	74
2.4	Monitoramento da velocidade do vento	79
2.5	Medições das concentrações de CO e CO₂	79
2.6	Análises de Laboratório	80
2.6.1	<u>Compostos Carbonílicos.....</u>	<u>80</u>
2.6.2	<u>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos</u>	<u>82</u>
2.6.3	<u>BTEX.....</u>	<u>84</u>
2.7	Análise Estatística – Linguagem R	85
2.8	Gráfico <i>boxplot</i>.....	85
2.9	Estudo de Correlação.....	86
2.9.1	<u>Estatística Multivariada</u>	<u>87</u>
2.10	Cálculo das taxas de emissão.....	88
2.10.1	<u>Método de Pierson.....</u>	<u>88</u>
2.10.2	<u>Método do Consumo de Combustível</u>	<u>88</u>
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
3.1	Compostos Carbonílicos	89
3.2	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	93
3.3	BTEX	95
3.4	Correlações entre as diversas variáveis.....	98
3.5	Taxas de emissão	100
3.5.1	<u>Método de Pierson.....</u>	<u>101</u>
3.5.1.1	Compostos Carbonílicos.....	101
3.5.1.2	BTEX.....	103
3.5.1.3	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	105
3.5.2	<u>Método do Consumo de Combustível</u>	<u>107</u>
3.5.3	<u>Comparação entre as metodologias de Pierson e consumo de combustível.....</u>	<u>109</u>
3.5.4	<u>Comparação entre os valores calculados: túnel Rebouças/bibliografia</u>	<u>110</u>

3.5.4.1	Compostos Carbonílicos.....	110
3.5.4.2	BTEX.....	113
3.5.4.3	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	115
<u>3.5.5</u>	<u>Estatística Multivariada</u>	<u>116</u>
<u>3.5.6</u>	<u>Comparação entre os valores calculados para as taxas de emissão: túnel Rebouças (metodologia Pierson) /Inventário das emissões de fontes veiculares INEA (metodologia <i>bottom-up</i>)</u>	<u>118</u>
	CONCLUSÕES.....	123
	REFERENCIAS	126
	ANEXO.....	135

INTRODUÇÃO

Atualmente, quase todas as grandes cidades do mundo sofrem com algum tipo de poluição, seja ela hídrica, do solo ou do ar e, inegavelmente esse assunto está sempre associado à vários problemas de ordem social e econômica. Nesse contexto e levando em consideração os grandes centros urbanos, a poluição atmosférica atua como a mais relevante e a principal fonte de preocupação quando se leva em consideração a qualidade de vida da população (DUAN et al., 2018; NOBLES et al., 2018; TIAN et al., 2011; TOLEDO et al., 2018; VILAS BOAS et al., 2018).

A qualidade do ar de uma região é resultado de complexas interações, envolvendo a emissão de poluentes por fontes fixas e móveis, locais e remotas, naturais e antrópicas que, em conjunto com as condições meteorológicas e características do relevo, determinam o nível da alteração da composição química natural da atmosfera do local em estudo. A dinâmica de todo esse processo passa pela compreensão de diversos fatores e a busca de soluções requer, cada vez mais, um aprofundamento em diversas questões e, com certeza, grandes esforços estão sendo despendidos na busca por melhorias, principalmente nos grandes centros urbanos, onde tudo é mais evidente e afeta uma maior parcela da população.

Existe um consenso geral de que, o acesso aos veículos automotores é parte integrante do processo de crescimento econômico, exatamente como aconteceu na Europa no século XIX com a Revolução Industrial, onde, as transformações sociais e de costumes foram acompanhadas por problemas ambientais, especialmente os relacionados à qualidade do ar (ANTOCI; GALEOTTI; SORDI, 2018). Diferentemente do passado, hoje, a frota veicular é considerada a principal fonte de emissão de poluentes, principalmente quando se leva em consideração os centros urbanos das grandes cidades do mundo (ANENBERG et al., 2017; HONG-LI et al., 2017; KUMAR et al., 2014; LOUREIRO, 2005). Apesar das constantes inovações tecnológicas, principalmente relacionadas ao controle das emissões de gás exausto, a frota veicular crescente e cada vez mais diversificada no sentido do combustível abastecido, tem corroborado de forma sistemática para deterioração da qualidade do ar. Desta forma, um aprofundamento nos estudos relacionados às emissões veiculares, incluindo a identificação e quantificação destas emissões, se tornam fundamentais para tomada de decisões, principalmente quando se fala em atualizar a legislação vigente relacionada ao assunto.

Objetivo geral

Amostrar, identificar e quantificar compostos de interesse ambiental (compostos carbonílicos, benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)) para estimativa das taxas de emissão da frota circulante no túnel Rebouças.

Objetivos específicos

- ✓ Definir e otimizar a metodologia de amostragem;
- ✓ Identificar sazonalidades para definir a periodicidade das campanhas amostragem;
- ✓ Coletar, usando cartuchos específicos, amostras de ar para determinação da concentração dos compostos orgânicos de interesse (compostos carbonílicos, BTEX, HPA);
- ✓ Analisar quimicamente compostos de interesse;
- ✓ Tratar estatisticamente os dados obtidos;
- ✓ Determinar as taxas de emissão de todos os compostos orgânicos monitorados;
- ✓ Comparar valores calculados para as taxas de emissão com dados da bibliografia e com o inventário de emissões veiculares publicado pelo INEA;
- ✓ Formar banco de dados para aplicação em estudos de modelagem de dispersão atmosférica ou fotoquímica com foco na formação de compostos secundários, como por exemplo, o ozônio.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Qualidade do Ar, Poluição Atmosférica

A qualidade do ar é produto da interação de um conjunto complexo de fatores, dentre os quais destacam-se, a magnitude das emissões dos poluentes, a topografia e as condições meteorológicas da região em estudo, estas, favoráveis ou não à dispersão desses compostos presentes. Dessa forma, o objetivo final da compreensão de todo esse processo que ocorre na atmosfera é a preservação da vida, do meio ambiente e, conseqüentemente do bem-estar coletivo.

Em relação ao termo poluição, o conceito passa por diversos autores e definições, mas com certeza pode ser tratado como a presença de matéria ou energia (calor, ruído e radiação) cuja natureza, localização ou quantidade, altera direta ou indiretamente, características ou processos de qualquer parte do ambiente e causa (ou tem potencial para causar) danos ao bem-estar de humanos, animais, plantas e até aos materiais (PATRÓN et al., 2017).

O nível de deterioração da qualidade do ar de uma determinada região pode ser medido pela identificação e quantificação dos poluentes presentes nesta região. Especificamnte, o termo poluente atmosférico pode ser definido como: qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade (CONAMA, 1990).

1.2 Atmosfera Terrestre

As interações, reações e até dispersão destas substâncias, acontecem em diversas camadas da atmosfera, porém, os maiores efeitos são observados na estratosfera e na troposfera (PINTO et al., 2014; REZENDE, 2015). A estratosfera, com aproximadamente 90 % de todo o ozônio da atmosfera, tem a função de proteger a terra dos raios ultravioletas oriundos do sol e, por meio de processos químicos, desempenha um papel vital em todo o sistema climático da terra (ZHANG et al., 2021). A camada de ozônio, como também é denominada, perde essa propriedade quando perturbada e, qualquer alteração de composição pode prejudicar toda a

dinâmica do sistema (STONE; SOLOMON; KINNISON, 2018). Neste sentido, alguns problemas estão associados à diminuição da concentração de ozônio na estratosfera. Podemos destacar:

- ✓ No organismo humano: envelhecimento precoce, mutação genética, problemas no sistema imunológico e câncer de pele.
- ✓ Nas plantas: a grande quantidade de raios ultravioleta pode comprometer o processo de fotossíntese, impactando o sistema nutritivo e o seu crescimento.
- ✓ Redução de espécies: a superexposição aos raios UV pode prejudicar o desenvolvimento de diversas espécies marítimas. Além disso, o contato com essa radiação pode causar diversas mutações genéticas, alterando totalmente o DNA dos seres vivos.

Assim, fica clara a importância que a camada de ozônio exerce na Terra e, nesse contexto, há uma grande preocupação global relacionada ao assunto e que vem se traduzindo em muita pesquisa, como por exemplo, da Agência Espacial Americana (NASA), que desde 1979 monitora e divulga através de seu site (<https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/>) a concentração de ozônio na atmosfera.

A troposfera, camada mais próxima da superfície da Terra, é certamente a mais afetada pelas atividades antrópicas, onde se incluem, as emissões industriais e as veiculares. Também, é onde ocorrem as interações climáticas com o planeta, incluindo alguns dos fenômenos meteorológicos. O fluxo de ar normal na troposfera é caracterizado pela troca térmica entre as diversas camadas de ar, onde a mais quente e leve ascende sofrendo um resfriamento, enquanto que a camada de ar mais fria desce e absorve o calor do solo. Quando esse fluxo normal é perturbado, principalmente durante as estações do outono e do inverno, temos o fenômeno denominado de inversão térmica. Ocorre pela manhã, quando a camada de ar mais próximas ao solo fica mais fria e não consegue passar pela camada mais quente acima, que funciona como um tampão.

A Figura 1 apresenta o fluxo normal das camadas de ar na troposfera e também o comportamento quando ocorre o fenômeno de inversão térmica.

Figura 1 - Representação esquemática do fluxo de ar em troposfera normal e em uma troposfera caracterizada pelo fenômeno de inversão térmica



Fonte: <https://www.todamateria.com.br/inversao-termica/>, acesso em 2020.

Dependendo da quantidade emitida e da composição dos poluentes presentes, a formação de uma nuvem escura próxima à superfície terrestre pode ser observada. Especificamente, esse fenômeno é denominado de *smog*, termo criado pela junção de duas palavras inglesas, *smoke*, que significa “fumaça”, e *fog*, “neblina”. Quando ocorre, em regiões muito industrializadas, onde a energia é oriunda de combustíveis fósseis, como por exemplo, o carvão e o óleo diesel com impurezas de enxofre é denominado de *smog* industrial. O outro tipo, denominado de *smog* fotoquímico, é característico dos grandes centros urbanos e ocorre no verão (período do ano com maior incidência de luz solar), originado por poluentes secundários. Os principais gases lançados na atmosfera que causam o *smog* fotoquímico são os óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO}$ e NO_2), gerados principalmente pela queima de combustível fósseis, e os compostos orgânicos voláteis (COVs), incluindo a maioria dos solventes, lubrificantes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos por indústrias químicas e petroquímicas (fontes fixas) e por veículos automotores (fontes móveis). Todos COVs participam de complexas reações químicas e fotoquímicas na troposfera, porém, os insaturados são os mais reativos (SCHIRMER, 2004). Na presença de luz solar e dos óxidos de nitrogênio, essas reações químicas originam os chamados poluentes secundários, sendo o ozônio (O_3) e o (nitrato de peroxiacetila) (PAN) dois dos principais (ATKINSON, 2000; FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

Especificamente para a formação do ozônio o processo se inicia com a fotólise do dióxido de nitrogênio e o seguinte conjunto de reações:



O átomo de oxigênio gerado reage com uma molécula de oxigênio e forma o ozônio. O M representa N₂, O₂ ou uma outra terceira molécula que absorve o excesso vibracional de energia, estabilizando a molécula de O₃ formada. Esta é a única reação de formação de ozônio na troposfera.



O consumo do ozônio, com a conversão do NO em NO₂ fecha o ciclo desta série de reações.



Em uma atmosfera ausente de compostos orgânicos voláteis (COVs), o equilíbrio destas três espécies, NO, NO₂ e O₃, produzem uma pequena concentração de ozônio que em comprimento de onda na faixa de 290 nm < λ < 340 nm sofre fotólise.



Podendo acontecer a restauração da molécula de O₃ através da reação 2, ou a formação do radical hidroxila.



Esse radical não reage de forma significativa com os constituintes principais da atmosfera (N₂, O₂, CO₂, H₂O). Porém, quando se tem uma atmosfera poluída, principalmente com a presença de COVs, o equilíbrio do sistema é perturbado e o mecanismo de reações passa a contar com uma variedade de outros radicais, aumentando e muito a complexidade do processo. As reações de 7 a 13 apresentam de forma resumida o ciclo de formação de ozônio na presença de compostos orgânicos voláteis saturados.





Onde, o resultado final é:



Em relação aos radicais, é observado que durante as etapas 9 e 11 as espécies RO_2 e HO_2 reagem convertendo o NO a NO_2 . Cabe ressaltar que essas etapas ocorrem sem o consumo de moléculas de ozônio. Porém, quando as taxas de fotólise do NO_2 , etapas 12 e 13, atingem um valor máximo, uma grande quantidade de ozônio é gerada.

Essa complexidade nos mecanismos de formação de ozônio se deve à abundância e, principalmente, à grande diversidade de compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera, oriundos, em sua maioria, da queima de combustível veicular.

Um exemplo clássico de *smog* fotoquímico ocorre na bacia de Los Angeles. O fenômeno está associado aos fatores já relatados, tais como: grandes emissões de poluentes primários, como NO_x e hidrocarbonetos não-metano (HCNM), grande incidência de luz solar e condições meteorológicas e topográficas desfavoráveis para a dispersão dos poluentes (LU; TURCO, 1996; SILLMAN, 2013).

1.3 Saúde Humana e Fatores Associados

A Organização Mundial de Saúde – OMS, agência especializada em saúde, fundada no ano de 1948 e subordinada à Organização das Nações Unidas – ONU, tem fomentado diversos estudos relacionados à poluição atmosférica. Trata o assunto como um problema mundial, que precisa ser encarado de forma responsável e que necessita de uma cooperação global no sentido de mitigar seus efeitos. A OMS estima que 91 % da população mundial vive em lugares onde as concentrações dos poluentes no ar ultrapassam os limites toleráveis e que, quase 7 milhões de mortes em todo o mundo a cada ano, são atribuídas à poluição atmosférica (OMS, 2020). Também enumera alguns fatores que considera relevantes e que também precisam de uma

reflexão mais especial, sempre no sentido de nortear uma tomada de decisão mais eficaz (OMS, 2018).

- ✓ A poluição do ar é um dos principais riscos ambientais para a saúde.
- ✓ Ao reduzir a poluição do ar, os países podem diminuir a ocorrência de doenças causadas por derrames, doenças cardíacas, câncer de pulmão e doenças respiratórias crônicas e agudas, incluindo asma.
- ✓ Quanto mais baixas as concentrações dos poluentes no ar, melhor será a saúde cardiovascular e respiratória da população, tanto no longo como no curto prazo.
- ✓ As "diretrizes de qualidade do ar da OMS" fornecem uma avaliação dos efeitos da poluição do ar sobre a saúde e os limites aceitáveis para as concentrações de poluentes no ar.
- ✓ Em 2020, 91 % da população mundial permanece vivendo em locais onde os condições aceitáveis de qualidade do ar da OMS não são atingidos.
- ✓ As políticas e os investimentos que apoiam o transporte mais limpo, a habitação com eficiência energética, a geração de energia, a indústria limpa e a melhor gestão municipal de resíduos reduziram as principais fontes de poluição atmosférica urbana.
- ✓ A redução das emissões externas de carvão doméstico e sistemas de energia de biomassa, incineração de resíduos agrícolas, incêndios florestais e certas atividades agroflorestais (por exemplo, produção de carvão) reduziram as principais fontes de poluição do ar nas áreas rurais e peri-urbanas.
- ✓ A redução da poluição do ar também reduz as emissões de CO₂ e gases de efeito estufa, como partículas de carbono orgânico e metano, contribuindo assim para a mitigação da mudança climática a curto e longo prazo.
- ✓ Além da poluição do ar externo, a fumaça de ambientes internos é um sério risco para a saúde. Todos os anos, cerca de 3,8 milhões de pessoas morrem como resultado da exposição doméstica à fumaça de fogões e combustíveis sujos.

Até corroborando com a OMS, é bem comum encontrar na literatura casos da associação de doenças respiratórias com a deterioração da qualidade do ar. Porém, é consenso que, a maioria das vítimas não adoece imediatamente após um episódio crítico e instantâneo de poluição do ar. As morbidades ocorrem devido à exposição contínua, principalmente quando se fala das parcelas mais sensíveis da sociedade, como por exemplo, crianças e idosos. As situações ocorrem geralmente da mesma forma, os indivíduos contraem uma doença

respiratória ou outra, também associada com a poluição do ar, enfraquecem gradativamente para depois morrerem de pneumonia, ataque do coração ou falha de algum órgão vital. Também podem desenvolver doenças como o câncer e no caso das grávidas, gerar crianças com defeitos congênitos.

Na história da humanidade, problemas de saúde relacionados à poluição do ar não são novidades. Erupções vulcânicas, tempestades de poeira e incêndios em florestas são fenômenos que ocorrem desde a pré-história. No entanto, foi depois da Revolução Industrial que episódios agudos de problemas de saúde foram relacionados com a deterioração da qualidade do ar. Segue o histórico de alguns desses episódios.

a) Vale de Meuse, Bélgica – No início do século 20, a região compreendida entre as cidades de Huy e Liège era famosa pelo seu grande parque industrial. Em dezembro de 1930, condições meteorológicas desfavoráveis, associadas com a grande quantidade de gases lançados na atmosfera por essas indústrias, foram responsáveis por um aumento de ocorrências hospitalares associadas a doenças respiratórias e até de mortes, fatores que se prolongaram por vários dias (BRAGA; PEREIRA; SALDIVA, 2002).

b) Dondora, Pensilvânia - Em outubro de 1948, a morte de 20 pessoas foi associada ao lançamento na atmosfera dos gases de combustão das indústrias locais. O fato foi precedido de um episódio de inversão térmica (BRAGA; PEREIRA; SALDIVA, 2002).

c) Poza Rica, México - Em novembro de 1950, também por ocasião de um episódio de inversão térmica, compostos de enxofre emitidos pela refinaria de petróleo e pela unidade de tratamento de gás natural instaladas no local, foram associados a 32 mortes e a hospitalização de 320 pessoas com problemas respiratórios (DANNI-OLIVEIRA, 2008).

d) Londres, Inglaterra - Em 1952, ocorreu o mais grave episódio associado ao lançamento de poluentes atmosféricos que se tem notícia. Também devido a um episódio de inversão térmica, as emissões geradas pelas indústrias e pelos aquecedores domiciliares, que usavam carvão como combustível, tiveram dificuldade para se dispersar e, desta forma, todo esse material, composto principalmente por partículas em suspensão e óxidos de enxofre, permaneceu estacionado sobre a cidade por aproximadamente três dias. Nesse período, foi verificado um aumento de 4000

mortes, se comparado com a média de óbitos dos anos anteriores (BRAGA; PEREIRA; SALDIVA, 2002).

e) Santiago, Chile – Por conta de episódios de deterioração da qualidade do ar, autoridades chilenas decretaram, em 2008, 3 alertas de estado de emergência. Foram paralisadas 847 indústrias, foi recomendado que a população evitasse atividades físicas e esportivas, foi sugerido que os menores de cinco anos, idosos, mulheres grávidas e portadores de doenças crônicas evitassem de transitar por lugares de alta circulação e foi proibida a circulação de 60% dos veículos sem conversor catalítico e de 20 % dos que tem este dispositivo. Santiago, está localizado em um vale rodeado de montanhas, e o fenômeno crítico de poluição do ar foi potencializado pela ausência de ventos e pela ocorrência de uma inversão térmica (EFE, 2018).

No Brasil, ocorreram dois episódios importantes:

a) Bauru, SP – Em 1952, a morte de 9 pessoas e a internação de 150 com doenças respiratórias agudas foram associadas à emissão de grande quantidade de pó de sementes de mamona, lançadas por uma indústria extrativa de óleos vegetais (DANNI-OLIVEIRA, 2008).

b) Cubatão, SP – Com mais de 300 fontes de poluição distribuídas por 20 complexos industriais e mais de 111 fábricas, Cubatão chegou a ser conhecida como a cidade mais poluída do Mundo (VIEIRA-FILHO; LEHMANN; FORNARO, 2015). Na época, a cidade foi denominada de “vale da morte”, onde a ocorrência de graves problemas de saúde em idosos e crianças e nascimentos anencefálicos eram comuns (PIRES, 2012). Esse quadro começou a mudar no final da década de 1970, quando o governo brasileiro deu início aos programas de controle da poluição do ar (DE MELLO LEMOS, 1998). Atualmente, e segundo dados da CETESB, o volume de emissão de material particulado vem apresentando um valor 99 % menor, se comparado com 30 anos atrás.

Mais recentemente, alguns estudos epidemiológicos também comprovariam que o aumento da mortalidade em certas cidades estaria relacionado à exposição contínua de poluição atmosférica. Por exemplo, Huang et al. (2018) associaram episódios críticos e duradouros de poluição atmosférica com mortes não acidentais. Concluíram que, episódios pontuais também são prejudiciais à saúde, porém, os danos são potencializados quando tem-se dias consecutivos de poluição atmosférica e que, uma correta interpretação dos riscos da poluição atmosférica à

saúde humana é de crucial importância para a formulação de políticas de controle. Chen et al. (2017) estudaram os efeitos específicos da poluição ocasionada pela emissão material particulado menor que $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,5}$). Avaliaram 217 cidades na China com dados coletados de 2013 a 2015. Quando analisadas de forma individual, as concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ observadas para cada uma das 217 cidades ficaram entre 18 e $127 \mu\text{g m}^{-3}$. O estudo avaliou que, incrementos de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ nas concentrações medidas estariam associadas ao aumento de 0,22 % na quantidade de mortes diagnosticadas por causas não acidentais, 0,27 % de doenças cardiovasculares, 0,39 % de hipertensão, 0,30 % de doenças coronarianas, 0,23 % de acidente vascular cerebral, 0,29 % de doenças respiratórias e 0,38 % de doenças pulmonares crônicas. Essas associações foram mais fortes para cidades com temperaturas mais altas, bem como nas localidades com população mais idosa ou com menor nível de escolaridade. Assim, o estudo conseguiu associar a exposição ao $\text{MP}_{2,5}$ com o aumento das mortes, de origem não acidental, ocorridas nos locais estudados.

Sem dúvidas, esses trágicos episódios direcionaram a sociedade para a necessidade de uma gestão mais duradora, representativa e com mais recursos das emissões de poluentes atmosféricos, sejam elas emitidas pelas indústrias ou pelos veículos automotores.

1.4 Compostos de Interesse

1.4.1 Compostos Orgânicos Voláteis

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são geralmente classificados como os compostos orgânicos que apresentam elevada pressão de vapor (sendo facilmente vaporizados às condições de temperatura e pressão ambientes), valores da constante da Lei de Henry superiores a $10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ (ou $\text{KH} > 4,1 \cdot 10^{-4}$ a 25°C) e pesos moleculares inferiores a 200 g mol^{-1} . São bem numerosos, das quase 600 espécies, 200 são consideradas substâncias tóxicas. Também, segundo a U.S.EPA, COV é a definição para qualquer composto que contenha carbono em sua composição e que participe de reações fotoquímicas na atmosfera, destes, são excluídos o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, o ácido carbônico, os carbetois ou carbonatos metálicos e o carbonato de amônio. Os COVs podem estar presentes na atmosfera de forma natural, como produto de processos metabólicos de vegetais, por exemplo. Contudo, em uma atmosfera urbana, os COVs são emitidos na queima de combustíveis fósseis pela indústria ou, principalmente, pelos veículos em circulação (SILVA, 2012). Baseados em diversos estudos toxicológicos, Saeaw e Thepanondh (2015) e Yurdakul et al. (2018)

consideraram a exposição a esse grupo de composto muito preocupante, efeitos carcinogênicos e até mutagênicos, são atribuídos a alguns COVs. Além de seus efeitos adversos para a saúde humana, os COVs também influenciam de forma determinante na formação do ozônio troposférico e de outros oxidantes, como por exemplo, o peroxi-acetil-nitrato (PAN), (SAHU; SAXENA, 2015). Desta forma, a identificação e o conhecimento das concentrações destes compostos são de suma importância para uma boa gestão de qualidade do ar, principalmente nos grandes centros urbanos, fortemente impactados por emissões veiculares (IQBAL et al., 2014).

1.4.2 Compostos carbonílicos

Os compostos carbonílicos se configuraram como um dos grupos de compostos orgânicos voláteis mais abundantes e apresentam alta reatividade na atmosfera (CARLIER; HANNACHI; MOUVIER, 1986). Alguns estudos avaliaram essa característica, como por exemplo o de Grosjean et al. (1990), onde foram avaliados diversos estudos de monitoramento da qualidade do ar pelo mundo, os autores concluíram que o formaldeído e o acetaldeído são os aldeídos mais abundantes em uma atmosfera urbana caracterizada por emissões veiculares. Alvim (2013), analisou a taxa de emissão veicular de COVs através de ensaios em dinamômetro de chassis e concluiu que, os aldeídos representaram 69 % do total COVs emitidos por veículos abastecidos com etanol e 88 % das emissões de COVs em veículos a diesel.

Os aldeídos são considerados compostos tóxicos, em especial o formaldeído. Em concentrações entre 1 e 11 ppm, o formaldeído irrita nariz e garganta, acima de 50 ppm pode provocar sérios danos, tais como pneumonia, bronquite, edema pulmonar e, quando excede a concentração de 100 ppm, pode causar o óbito (LITEPLO et al., 2002). O acetaldeído, outro composto abundante na composição de uma atmosfera urbana poluída, é considerado menos tóxico que o formaldeído, porém, quando muito concentrado pode causar necrose, bronquite, edema pulmonar e, da mesma forma que o formaldeído, levar ao óbito. A acroleína também é tóxica, sua exposição irrita a pele, os olhos e as vias aéreas (JONES, 1999).

Estes estudos indicam a importância de entender o comportamento das emissões veiculares dos compostos carbonílicos em uma atmosfera urbana, principalmente pelo fato de que, o consumo de etanol hidratado (considerado uma importante fonte de aldeídos) vem crescendo e alcançou a marca de 22,6 milhões de metros cúbicos em 2019 e de janeiro a junho de 2020 quase 9 milhões de metros cúbicos (ANP, 2020).

1.4.3 Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno e Xilenos

Estudos toxicológicos realizados por diversas agências ambientais e grupos de pesquisa classificam o benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos como poluentes atmosféricos altamente perigosos. Por exemplo, uma alta exposição ao tolueno pode afetar o sistema nervoso central, ao etilbenzeno causa distúrbios cerebrais e irritações nos olhos, no caso dos xilenos, pode causar inflamação da pele e problemas respiratórios (HAJIZADEH et al., 2015). O benzeno é carcinogênico e considerado o mais perigoso. É sempre tratado de forma cuidadosa e em diversos países a sua exposição é regulada. Por exemplo, em 2000, a Comunidade Europeia estabeleceu o padrão anual de $5 \mu\text{g m}^{-3}$ para exposição ao benzeno, esse valor foi decrescendo ano a ano, até que em 2010, chegou a zero (HAJIZADEH et al., 2018). Diversos países da Ásia também regulamentam a exposição anual ao benzeno, como por exemplo, Japão, Índia, Coréia, Nepal, Tailândia e Vietnã estipularam valores de 3, 5; 5; 20; 1,7 e $10 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente (LAN; BINH, 2012). No Brasil, a década de 90 ficou marcada como a fase que consolidou a legislação de controle da exposição ao benzeno, quando em 1994, o Ministério do Trabalho incluiu o composto na lista de cancerígenos ocupacionais (MENDES et al., 2017). Também no Brasil, mas em relação aos combustíveis, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) em 2013 estabeleceu especificações para as gasolinas comercializadas, onde, a concentração máxima tolerada de benzeno seria de 1 % (v/v) na gasolina do tipo C e também de 1,5 % na gasolina *premium* (MENDES et al., 2017). Em 2020 a resolução ANP foi atualizada, e hoje, o teor de benzeno tolerável é de 1,0 % na gasolina *premium* e manteve em 1 % na gasolina do tipo C.

Segundo Hajizadeh et al. (2018), em áreas urbanas, os BTEX são responsáveis por uma grande parcela do total de compostos orgânicos voláteis presentes no ar. Também são usados como traçadores de emissões veiculares, suas principais fontes são os veículos movidos a gasolina e os postos de combustíveis, através das emissões evaporativas. Karakitsios et al. (2007) realizaram, na Grécia, um estudo que indicou para o aumento de 3 a 21 % no risco de câncer em pessoas que vivem nas proximidades de postos de gasolina. No Brasil, Correa et al. (2012) mediram valores de $29,7 \mu\text{g m}^{-3}$ para benzeno, $47,7 \mu\text{g m}^{-3}$ para tolueno, $23,3 \mu\text{g m}^{-3}$ para etil benzeno, $46,9 \mu\text{g m}^{-3}$ para m+p-xileno e $14,3 \mu\text{g m}^{-3}$ para o-xileno. As amostras foram coletadas nas proximidades de um posto de gasolina e os valores encontrados representaram um sinal de alerta para a vizinhança e principalmente para dos trabalhadores do local, expostos com mais frequência aos compostos.

1.4.4 Compostos Orgânicos Semi-Voláteis

Os compostos orgânicos semi-voláteis podem ser definidos como os compostos que apresentam pressões de vapor na faixa entre 10^{-14} e 10^{-4} atm (10^9 e 10 Pa), e que desta forma, têm a capacidade de se distribuir, entre as fases de vapor e gasosa da matéria (WESCHLER; NAZAROFF, 2008). Estão presentes em produtos de limpeza, pesticidas e até em produtos de uso pessoal, também são gerados durante processos de combustão, principalmente de combustíveis fósseis (LARANJA, 2018).

1.4.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são, por definição, compostos orgânicos constituídos por pelo menos dois anéis aromáticos de 5 ou 6 átomos de carbono condensados. A solubilidade em água e a pressão de vapor dos HPA diminui com o aumento da massa molecular. Assim, os HPA de 2 ou 3 anéis tendem a se concentrar na fase gasosa, os de 5 ou mais, no material particulado e os de 4 nas duas fases (OLIVEIRA, 2011).

Esses compostos estão presentes no ar ambiente e suas fontes de emissão são tanto as naturais como as antrópicas. Incêndios florestais de origens naturais, erupções vulcânicas, afloramentos de petróleo (SERUTO; SAPOZHNIKOVA; SCHLENK, 2005) e sínteses biológicas (WILCKE et al., 2003), são exemplos de emissões naturais de HPA. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1994) estabeleceu uma lista de 16 HPA considerados prioritários para monitoramento ambiental. São os mais prejudiciais à saúde em função de sua carcinogenicidade e ocorrência: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno, criseno, benzo (b) fluoranteno, benzo (k) fluoranteno, benzo (a) pireno, indeno (1,2,3-cd) pireno, dibenz (a, h) antraceno e benzo (g, h, i) perileno.

No mundo, ainda não se observa legislação específica para exposição aos HPA, exceção para a União Europeia, que propôs um limite anual de 1 ng m^{-3} para benzo(a)pireno na fração total de material particulado de $10 \mu\text{m}$ e países como a Holanda e o Reino Unido, que adotam limites de 5 e $0,25 \text{ ng m}^{-3}$ para o mesmo composto. No Brasil, não existe legislação específica e os HPA são incluídos na classe de hidrocarbonetos totais (AZEVEDO; ARAÚJO; SILVA, 2013).

Mais precisamente em relação às emissões veiculares, tem-se na combustão incompleta do combustível e na alta temperatura nos motores as condições ideais para a formação e consequente emissão dos HPA. Estudos mostram que, quanto maior a concentração de compostos aromáticos no combustível, maior a emissão de HPA na exaustão veicular (MI et al., 2000; WESTERHOLM; LI, 1994). Segundo Azevedo (2013), a geração de HPA por fontes veiculares movidas à gasolina depende da relação ar/combustível e essa quantidade medida no escape do motor diminui quanto mais pobre for a mistura. Miguel et al. (1998) constataram que, caminhões à diesel são potenciais fontes de HPA mais leves e os veículos à gasolina são as principais fontes de HPA de maior peso molecular. Assim, o perfil de concentração e a proporção de HPA, leves ou pesados, podem ser utilizados como marcadores para diferentes fontes de emissão. Segundo Souza (2015), outra fonte de HPA nos veículos é o óleo lubrificante dos motores.

1.5 Fontes de emissão

As emissões atmosféricas podem ser caracterizadas ou definidas como o lançamento na atmosfera de substâncias na forma de gás, particulado e até, na forma de aerossóis. Essa definição, também varia em função da quantidade lançada pelas chamadas fontes de emissão, dentre as quais: os meios de transporte e os processos industriais, incluindo a geração de energia elétrica e a combustão de resíduos (PHILIPPI JR et al., 2004). Essas fontes, dependendo de sua origem, também podem ser classificadas como naturais ou antrópicas:

- Fontes Naturais: As queimadas nas florestas, produzindo o dióxido de enxofre (SO_2), os óxidos de nitrogênio (NO_x) e o dióxido de carbono (CO_2), a produção de óxidos de nitrogênio (NO_x) a partir do solo e da água através do processo de desnitrificação pelas bactérias e as erupções vulcânicas quando emitem o dióxido de enxofre (SO_2). A geração de gás sulfídrico (H_2S) e gás metano (CH_4) na decomposição anaeróbia da matéria orgânica também são consideradas fontes naturais de poluição, pois têm origens em fenômenos biológicos e geoquímicos (PHILIPPI JR, et al., 2004).
- Fontes Antropogênicas: As indústrias com a emissão de material particulado e vários outros gases poluentes, como por exemplo: hidrocarbonetos, ácido clorídrico (HCl), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2); qualquer outro tipo de fonte relacionada à queima de combustível para fins de transporte em veículos a etanol

hidratado, diesel, gasolina ou gás natural veicular (GNV), queimadas induzidas para fins de agricultura e incineração de lixo.

Em relação à forma de lançamento para a atmosfera, as fontes antropogênicas podem ser classificadas em: fontes fixas ou móveis.

- Fontes fixas: aquelas que ocupam uma área relativamente limitada, permitindo uma avaliação direta na fonte, como por exemplo as indústrias. A caracterização dos poluentes emitidos por este tipo de fonte depende de vários fatores inerentes ao processo em questão, como por exemplo: combustível, matérias-primas ou eficiência.
- Fontes móveis: aquelas caracterizadas pelas emissões em movimento, não sendo possível uma avaliação pontual. Por definição, os veículos automotores, trens, aviões e embarcações marítimas, constitui-se conjuntamente nas chamadas fontes móveis de poluição do ar. Dessas, a classe dos veículos automotores, pode ser considerada a principal fonte de poluição atmosférica nos grandes centros urbanos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018).

Independente da fonte e da quantidade emitida, o poluente pode ser classificado como primário ou secundário.

- Poluente primário: são os compostos emitidos diretamente pelas fontes, sejam elas, naturais ou antropogênicas, fixas ou móveis. Como por exemplo, os gases emitidos pelos automóveis (hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e outros).
- Poluente secundário: são compostos formados através de reações químicas dos poluentes primários com outras substâncias presentes na atmosfera, principalmente na presença de radiação solar. Como por exemplo, a formação do ozônio.

1.6 Legislação Ambiental - Nacional e Regionais

1.6.1 Qualidade do Ar

Como já mencionado, a definição de poluente atmosférico passa por diversos autores em diversos trabalhos, mas em 1990 o CONAMA foi assertivo quando publicou:

Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA, 1990).

O CONAMA, com base nesta definição, estabeleceu um marco para a legislação ambiental e, através da Resolução 03/90, publicou o que seriam, os primeiros padrões de qualidade do ar nacionais. Foram regulamentados: monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de nitrogênio (NO₂), ozônio (O₃) e material particulado (MP). Esta mesma resolução classificou esses padrões em duas classes, os primários e os secundários:

- Padrões primários de qualidade do ar: concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo.

- Padrões secundários de qualidade do ar: concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e a flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em metas de longo prazo.

Recentemente, o CONAMA revogou a Resolução 03/90 e estabeleceu novas diretrizes para os padrões de qualidade do ar. A Resolução N° 491, de 19 de novembro de 2018 fixou limites mais restritivos e incluiu outros compostos na lista de poluentes regulados. Segundo a nova Resolução, padrão de qualidade do ar pode ser classificado como um dos instrumentos de gestão da qualidade do ar e, determina o valor tolerável para concentração de um determinado poluente na atmosfera. Essa tolerância também fica associada a um intervalo de tempo de exposição, sempre no intuito de preservar o meio ambiente e principalmente a saúde da população. A Resolução classificou os padrões nacionais de qualidade do ar em categorias:

- ✓ Padrões de qualidade do ar intermediários (PI): valores estabelecidos como temporários, a serem cumpridos em etapas; e
- ✓ Padrão de qualidade do ar final (PF): valor mais restritivo e referenciado pela Organização Mundial da Saúde - OMS em 2005. (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2005).

Seguindo a nova Resolução, o CONAMA delega aos órgãos ambientais estaduais e distrital a elaboração, em até 3 anos, a partir da entrada em vigor desta Resolução, de um Plano

regional de Controle de Emissões Atmosféricas. Com base nesse plano e também nos Relatórios de Avaliação da Qualidade do Ar elaborados também pelos órgãos estaduais e distritais, serão adotadas as novas fases dos Padrões de Qualidade do Ar Intermediários (PI-1, PI-2, PI-3) e, na sequência, de forma mais amadurecida e conclusiva, será adotado o padrão de qualidade do ar final (PF). A Tabela 1 apresenta os parâmetros regulamentados pela Resolução CONAMA 419/2018, com seus respectivos valores de referência para os padrões intermediários e final.

Tabela 1 - Padrões regulamentados na Resolução CONAMA 419/2018

Poluente	Tempo de Amostragem	PI³-1 (µg/m³)	PI³-2 (µg/m³)	PI³-3 (µg/m³)	PF⁴ (µg/m³)
MP ₁₀	24 horas MAA ¹	120 40	100 35	75 30	50 20
MP _{2,5}	24 horas MAA ¹	60 20	50 17	37 15	25 10
SO ₂	24 horas MAA ¹	125 40	50 30	30 20	20
NO ₂	1 hora MAA ¹	260 60	240 50	220 45	200 40
O ₃	8 horas	140	130	120	100
Fumaça	24 horas MAA ¹	120 40	100 35	75 30	50 20
CO	8 horas	9 (ppm)	9 (ppm)	9 (ppm)	9 (ppm)
PTS	24 horas MGA ²	240 80	240 80	240 80	240 80
Chumbo [*]	MAA ¹	0,5	0,5	0,5	0,5

1 - média aritmética anual.

2 - média geométrica anual.

3 - padrão intermediário.

4 - padrão final

* medido nas partículas totais em suspensão.

Fonte: Resolução CONAMA 419/2018.

O CONAMA estabelece os padrões a nível nacional, mas cada Estado da Federação também pode regular sob critérios próprios, tendo como única exigência, ser mais restritivo. Por exemplo, em 2008 e de forma pioneira no Brasil, o Estado de São Paulo através da CETESB, formou um grupo de trabalho com o objetivo de revisar os padrões de qualidade do ar vigentes. A publicação do Decreto estabeleceu novos valores para os padrões de qualidade

do ar que, através de um conjunto de metas intermediárias cada vez mais restritivas, tem por objetivo determinar um padrão final. Neste mesmo decreto, a CETESB incluiu padrão de referência para material particulado de até 2,5 μm (MP_{2,5}), até então, ignorado no Brasil. Segundo a CETESB, o Decreto visou enquadrar a qualidade do ar a padrões desejáveis, assim, a população estaria preservada ao máximo em relação aos possíveis problemas de saúde relacionados com a poluição atmosférica. A Tabela 2 apresenta os limites regulamentados pelo Decreto publicada pelo Estado de São Paulo.

Tabela 2 - Padrões regulamentados pelo Decreto do Estado de São Paulo nº 59113 de 23/04/2013

Poluente	Tempo de Amostragem	MI³1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MI³2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MI³3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MF⁴ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Partículas inaláveis (MP10)	24 horas MAA ¹	120 40	100 35	75 30	50 20
Partículas inaláveis finas (MP _{2,5})	24 horas MAA ¹	60 20	50 17	37 15	25 10
Dióxido de enxofre	24 horas MAA ¹	60 40	40 30	30 20	20 —
Dióxido de nitrogênio	1 hora MAA ¹	260 60	240 50	220 45	200 40
Ozônio	8 horas	140	130	120	100
Monóxido de carbono	8 horas	—	—	—	9 ppm
Fumaça* (FMC)	24 horas MAA ¹	120 40	100 35	75 30	50 20
Partículas totais em suspensão* (PTS)	24 horas MGA2	- -	- -	- -	240 80
Chumbo** (Pb)	MAA ¹	-	-	-	0,5

1— Média aritmética anual.

2— Média geométrica anual.

3 – Meta intermediária.

4 – Meta Final.

* Fumaça e Partículas Totais em Suspensão – parâmetros auxiliares a serem utilizados apenas em situações específicas, a critério da CETESB.

** Chumbo – a ser monitorado apenas em áreas específicas, a critério da CETESB.

Fonte: CETESB, 2018.

A primeira meta intermediária começou a vigorar na data de publicação do decreto e as metas subsequentes seriam implementadas a partir de estudos técnicos apresentados pela própria CETESB e validados pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA).

1.6.2 Legislação de fonte móveis

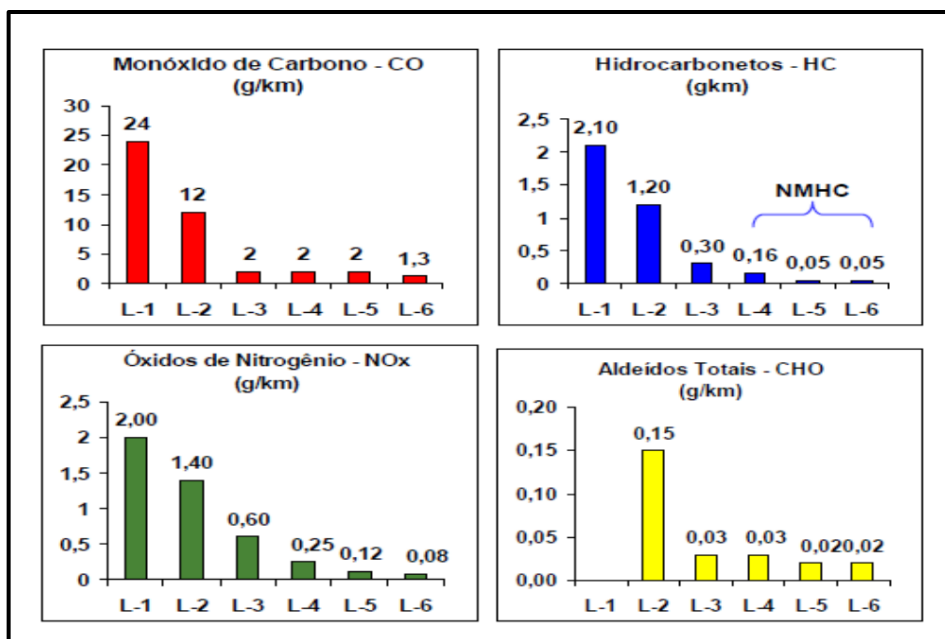
Diferentemente do passado, hoje, os veículos automotores se configuram como os principais causadores da deterioração da qualidade do ar em ambientes urbanos e, com os objetivos de entender, quantificar e controlar o problema, tem-se notado grandes esforços no intuito de estudar esse tipo de fonte de emissão. Da mesma forma que ocorre com os padrões de qualidade do ar, os limites definidos para as emissões veiculares também são publicados nas resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, mas nesse caso, através dos Programas de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores: PROCONVE e PROMOT. O PROCONVE no caso dos automóveis, caminhões, ônibus, máquinas rodoviárias e agrícolas e o PROMOT, quando se trata das motocicletas e similares. Sistemáticamente, trabalhando em conjunto com diversos outros órgãos, governamentais ou não, o PROCONVE vem avaliando e reduzindo a tolerância para os limites de emissão dos veículos novos, buscando induzir desta forma, o desenvolvimento tecnológico dos dispositivos de controle das emissões embarcados, além de fomentar estudos para otimização na formulação dos combustíveis (MENDES, 2004).

O PROCONVE foi idealizado através de uma proposta do Governo de São Paulo por meio da CETESB. Submetido à apreciação e aprovado pelo CONAMA, teria como principal objetivo, impor limites de emissões para os veículos novos, que deveriam ser testados dentro das montadoras, antes de serem comercializados. A primeira fase do PROCONVE foi publicada em 1986 e propunha uma estrutura em que, os limites máximos de emissão de poluentes seriam fixados seguindo cronograma específico para três categorias distintas de veículos automotores: veículos leves de passageiros (automóveis), veículos leves comerciais (picapes, vans, utilitários) e veículos pesados (ônibus e caminhões) (MENDES, 2004). A primeira fase, chamada de L1, determinou valores de emissão de 24 g km^{-1} , $2,1 \text{ g km}^{-1}$ e $2,0 \text{ g km}^{-1}$ para CO,

HC e NO_x respectivamente. Em 1992, por conta da fase L2, o PROCONVE, reduziu por exemplo, o limite de CO para 12 g km^{-1} (IBAMA, 2018).

A Figura 2 apresenta a evolução dos limites propostos para emissão de veículos leves proposta pelo PROCONVE.

Figura 2 - Evolução dos limites das diferentes fases do PROCONVE para veículos leves.



Fonte: ANFAVEA – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores

A fase L6 está vigente e, se for comparada com a L1, é possível observar uma redução de quase 95 % e de 96 % para os limites de emissão de CO e NO_x , respectivamente.

Como visto, o PROCONVE vem ao longo das fases sendo cada vez mais restritivo. Desta forma, busca por definição, minimizar os impactos das emissões veiculares na qualidade do ar. A Tabela 3 apresenta as diversas fases do PROCONVE (passadas e a vigente) e relaciona o aumento da restrição com a instalação ou evolução de algum dispositivo de controle ambiental embarcado nos veículos.

Tabela 3 - Relação das fases do PROCONVE, para veículos leves, com a evolução tecnológica veicular alcançada.

Fase	Implantação	Inovação Tecnológica
L1	1988 – 1991	Reciclagem dos gases de escapamento para controle das emissões de NO _x ; injeção secundária do ar no coletor de exaustão para o controle de CO e HC; implantação de amortecedor da borboleta do carburador para controle do HC e a otimização do avanço da ignição.
L2	1992 – 1996	Injeção eletrônica, carburadores assistidos eletronicamente e os conversores catalíticos.
L3	1997 – 2004	Conversores catalíticos de três vias (três emissões regulamentadas), sistemas eletrônicos de injeção multiponto e ignição dos combustíveis, sonda de oxigênio no coletor de gás de escapamento para retroalimentação do controle da mistura ar / combustível (denominada "sonda lambda").
L4	2005 – 2008	Otimização da geometria da câmara de combustão e dos bicos de injeção, o aumento da pressão da bomba injetora e a injeção eletrônica.
L5	2009 – 2013	De maneira análoga à fase L4, as inovações tecnológicas se deram na otimização da geometria da câmara de combustão e dos bicos, o aumento da pressão da bomba injetora e a injeção eletrônica.
L6	A partir de 2013	A principal inovação tecnológica prevista nessa fase é a utilização de dispositivos/sistemas para autodiagnóstico (OBD), obrigatória para veículos automotores leves do ciclo diesel, a partir de 1º de janeiro de 2015.

Fonte:

http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80060/Arquivos/PROCONVE_atualizado%20em%2021nov13.pdf

No fim do ano de 2018, o PROCONVE estabeleceu as fases L7 e L8 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos, mas também definiu que só entrarão em vigor em 2022 e 2025, respectivamente. A publicação veio depois das conclusões de um grupo de trabalho coordenado pelo IBAMA e que contou com a participação de diversas outras entidades, como por exemplo, da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), da VCA (*Vehicle Certification Agency*, na sigla em inglês), da Associação Brasileira das Empresas Importadoras e Fabricantes de Veículos Automotores (ABEIFA), da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA) e da Associação Brasileira dos Fabricantes de Motocicletas, Ciclomotores, Motonetas, Bicicletas e Similares (ABRACICLO). O resultado foi produzido a partir das necessidades identificadas em trabalhos técnicos apresentados em congressos, simpósios e seminários, realizados por entidades ligadas à indústria automotiva, como por exemplo, a Associação Brasileira de Engenharia Automotiva (AEA) e a Sociedade de Engenheiros da Mobilidade (SAE/Brasil). Também levou em consideração a regulamentação para veículos leves já implantada nos Estados Unidos e as normas para veículos pesados e motocicletas adotadas na Europa. Se comparado com as fases anteriores e com a vigente (L6), o texto publicado em 24/12/2018, veio com algumas alterações nas metodologias de cálculo, como por exemplo, o caso do NO_x , que para fins de limite, passa a ser somado com o NMOG (*non-methane organic gases*) ou gases orgânicos não metânicos ($\text{HCNM} + \text{aldeídos} + \text{álcool não queimado}$) e sua taxa de emissão, não deve ultrapassar $0,08 \text{ g km}^{-1}$ por veículo leve de passageiro. A emissão do NMOG deve ser reportada para as características das composições da gasolina e do etanol brasileiros, tendo como referência, os procedimentos da agência de proteção ambiental da Califórnia (CALIFORNIA, 2021). No caso dos aldeídos (formaldeído e acetaldeído), a emissão não deve ultrapassar $0,015 \text{ g km}^{-1}$, ou seja, uma redução de 25 % quando comparada com a fase L6 vigente. Para o CO, a fase L7 do PROCONVE estabeleceu o limite de emissão de 1 g km^{-1} , 23 % menor, quando comparado com o padrão estipulado na fase L6. A L7 também está prevendo a determinação de um limite mais restritivo para emissão de combustível evaporado nos veículos a gasolina, etanol ou *flex* e também para o abastecimento desses veículos (IBAMA, 2018). Segundo a Associação dos fabricantes de equipamentos para controle de emissões veiculares da América do Sul (AFEEVAS), as novas fases do PROCONVE estão alinhadas com as normas já existentes nos EUA, Europa, Canadá e China, países que concentram quase 70 % do mercado mundial de veículos e dessa forma, estarão fomentando novas tecnologias de controle de emissões evaporativas e de reabastecimento, tornando os fornecedores e fabricantes brasileiros mais competitivos no mercado mundial. Também segundo a AFEEVAS, o uso das mais avançadas tecnologias de

controle avançado de emissões evaporativas pode reduzir a emissão total de COV no inventário da região metropolitana de São Paulo em cerca de 49 % o que, consequentemente reduziria em 50 % a concentração média de ozônio (AFEEVAS, 2021).

Como já dito, os limites definidos pelo PROCONVE precisam ser respeitados pelas montadoras, ou seja, os testes são realizados pelas fábricas e os veículos são liberados para comercialização quando as emissões não ultrapassam os limites estabelecido e, depois de vendidos, esses mesmos veículos passam a atender uma legislação específica. A Resolução Nº 716, redigida pelo Conselho Nacional de Transito - CONTRAN, em 2017, tem por objetivo assegurar a manutenção preventiva, os índices legais para as emissões do escapamento e as condições de segurança do veículo. Também foram definidas a forma e as condições para implantação e operação do programa de inspeção técnica veicular em atendimento ao disposto no art. 104 do Código de Trânsito Brasileiro (CTB). De acordo com a Resolução, a inspeção técnica veicular seria obrigatória para todos os veículos e avaliaria itens técnicos, de segurança e ambiental. A emissão de poluentes fora dos padrões definidos na Resolução seria um dos critérios para reprovação do veículo inspecionado, o que impediria a emissão do documento de licenciamento anual. Esperava-se que seriam retirados de circulação os veículos poluidores e que tanto prejudicam os índices de qualidade do ar. Porém, em abril de 2018, o próprio CONTRAN publica no Diário Oficial da União a sua suspensão por tempo indeterminado (DELIBERAÇÃO Nº 170, DE 5 DE ABRIL DE 2018).

1.7 Inventário de Emissões Veiculares

O inventário de emissões pode ser tratado como uma ferramenta de gestão ambiental que, além de outros dados, se utiliza das taxas de emissão veicular para avaliar a massa de poluentes emitidas numa determinada localidade em um determinado período de tempo (EEA, 2003; U.S.EPA, 1999). Segundo Vicentini (2011), o objetivo de todo inventário de emissão veicular é estimar, quantitativamente e qualitativamente, as emissões de origem veicular em uma determinada região, permitindo também, conhecer a contribuição relativa de cada parcela da frota circulante. Assim, quanto mais detalhada for a frota estudada com relação às características de: combustível abastecido, tipo de veículo, idade e mais confiáveis forem os fatores de emissão adotados, maior será a possibilidade de identificar os pontos mais relevantes nas emissões totais. Segundo Ministério do Meio Ambiente (2013), um bom inventário de emissões pode ser a base para uma série de ações, tais como:

- Propor estratégias, incluindo estudos para monitoramento das concentrações de poluentes na atmosfera, através da instalação de estações de qualidade do ar;
- Avaliar potenciais riscos à saúde humana;
- Identificar as principais áreas responsáveis pelas emissões e propor medidas de mitigação dos impactos;
- Servir como dados de entrada em modelos preditivos de dispersão de poluentes atmosféricos e fotoquímico;
- Servir como base para tomada de decisões de contenção de problemas ambientais;
- Avaliar os efeitos de possíveis medidas de mitigação e controle sobre as taxas de emissão;
- Avaliar alterações nas taxas de emissão de uma determinada categoria de veículos;
- Avaliar alterações na composição dos combustíveis, como por exemplo, no caso do Brasil, a taxa de etanol na gasolina;
- Avaliar a introdução de um novo combustível na matriz energética em uma determinada região, como por exemplo, o mercado do GNV no Rio de Janeiro;
- Avaliar a efetividade de sistema de controle de emissões embarcado nos veículos, seja ele, uma atualização ou até a configuração de um novo;
- Avaliar tecnologias incorporadas nos motores, sejam elas ciclo Otto ou diesel;
- Propor a otimização das vias de trânsito urbano, seja para a construção, duplicação ou alteração de sentido;
- Propor políticas públicas de planejamento de trânsito, como por exemplo, rodízios de veículos.

Um estudo de inventário de emissões pode ser desenvolvido por duas metodologias, a *top-down* ou a *bottom-up*. A *top-down* é fundamentada na estimativa das emissões de poluentes a partir do consumo de combustível medido nos veículos circulantes na área geográfica em estudo. Nesse caso, utilizam-se os fatores de emissão do combustível, não do veículo (CETESB, 2012). A *bottom-up* é a metodologia baseada na estimativa da emissão de poluentes a partir da estratificação da frota, da distância percorrida e dos fatores de emissão dos veículos (CETESB, 2012).

1.7.1 Inventários nacionais

A realização de um inventário de emissões representativo requer grandes investimentos, tanto na parte experimental como na de recursos humanos. Talvez seja por isso que no Brasil, as publicações relacionadas ao assunto são escassas e a busca por essas informações pode ser encarada como um desafio, principalmente quando se leva em consideração locais mais distantes das grandes cidades. Mesmo assim, em 2010 foi publicado pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA) o Primeiro Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011). O documento foi um marco no país e representou o primeiro grande estudo relacionado ao tema. Em 2013, o MMA publicou outro estudo e, desta vez contou com apoio financeiro e profissional de várias entidades, tais como: Petrobras, CETESB, Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores – ANFAVEA, Confederação Nacional dos Transportes – CNT, entre outras (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2013). A cooperação multidisciplinar resultou em estudos mais representativos e que, segundo o texto final, tinham por objetivos:

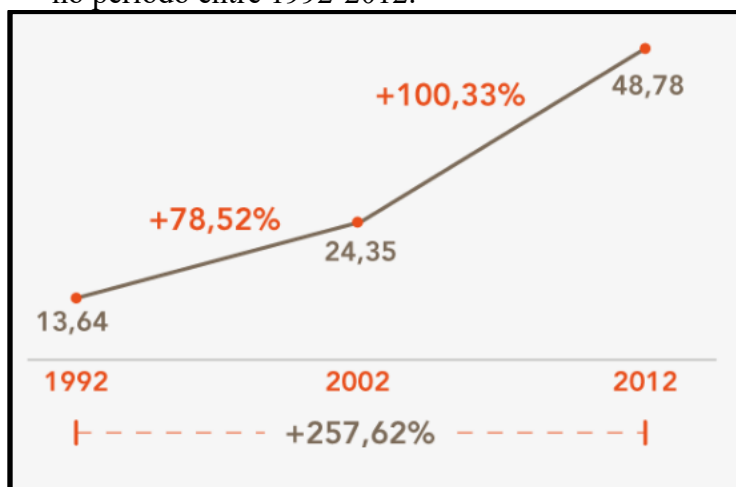
- Definir metodologia de referência e apoiar a elaboração de inventários de emissões atmosféricas por fontes móveis adequados à escala local e regional, nos termos do Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR;
- Elaborar estudos e pesquisas que permitam o aperfeiçoamento da qualidade das informações, e o desenvolvimento e implantação de sistemas de informação, necessários aos futuros inventários de escala nacional, com base nas recomendações do Relatório Final do Grupo de Trabalho;
- Propor as bases instrumentais e normativas que permitam a atualização contínua e sistemática dos inventários futuros;
- Contribuir para o controle da poluição do ar e para a redução das emissões de gases de efeito estufa.

Esse documento deu continuidade à estratégia de atualizar o inventário já existente e foi alimentado com dados oficiais sobre as emissões de 1980 a 2012. Foram levantados valores para os poluentes regulamentados pelo PROCONVE, tais como: monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, HCNM, aldeídos, material particulado, além dos gases de efeito estufa, dióxido de carbono, metano e óxido nítrico. Também, foram inventariadas as emissões de material particulado por desgaste de pneus, freios e também da pista de rolamento. Esta segunda versão

do inventário buscou atualizar e melhorar os dados utilizados nos cálculos dos fatores emissões, ampliando o escopo da ferramenta e incorporando dados oriundos de pesquisas mais recentes.

Na síntese comparativa entre o inventário realizado em 2011 e esse último, podemos citar alguns itens de relevância, como por exemplo: a inclusão dos desgastes de freios e pneus no cálculo da taxa de emissão de material particulado e a inclusão das emissões de um dos principais gases de efeito estufa, o óxido nítrico. O inventário de 2013 também incluiu as estimativas das emissões do metano para veículos movidos a diesel, antes só eram computadas as emissões provenientes dos veículos de combustão interna do ciclo Otto (característico dos veículos de pequeno porte ou leves). Nas Figuras 3 e 4 o MMA apresenta o comparativo da evolução de vinte anos da frota, em milhões de veículos, com o inventário de emissões para monóxido de carbono (CO). Desde 1992 até 2012, a frota veicular nacional aumentou em aproximadamente 260%, em contrapartida e para o mesmo período, o valor que representa a quantidade de emissões de monóxido de carbono, teve uma redução de 76 %.

Figura 3 - Evolução do aumento da frota veicular (milhões de veículos) no período entre 1992-2012.



Fonte: <http://www.mma.gov.br/mma-em-numeros/emissoes-veiculares>

Figura 4 - Inventário de CO (milhões de toneladas) para o período de 1992 até 2012



Fonte: <http://www.mma.gov.br/mma-em-numeros/emissoes-veiculares>

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, esse perfil foi ocasionado principalmente pela regulamentação cada vez mais restrita promovida pelo PROCONVE.

Finalmente e levando em consideração os 20 anos pesquisados, o relatório publicado em 2013 concluiu que houve uma queda nos valores reportados para as emissões de todos os compostos avaliados.

1.7.2 Inventário de Emissão Regional

Algumas agências ambientais estaduais, como por exemplo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, também publicam seus inventários de emissões para fontes veiculares. Em 2018, a CETESB publicou mais uma edição do relatório de Emissões Veiculares para o Estado de São Paulo (CETESB, 2018) e concluiu da mesma forma que o Ministério do Meio Ambiente, que as emissões de poluentes oriundas das fontes móveis estão em trajetória descendente, mesmo com o aumento representativo da frota circulante. A CETESB atribuiu essa característica a vários fatores, tais como: evolução tecnológica dos dispositivos de controle ambiental embarcados, induzida pelos programas de controle das emissões capitaneados principalmente pelo PROCONVE e também à renovação natural da frota circulante.

No Rio de Janeiro, em 2004, foi publicado o primeiro inventário de emissões do Brasil, onde, a extinta Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente (FEEMA) avaliou para fins de estudo os dados de 2001 (FEEMA, 2004). O documento inventariou tanto as fontes móveis quanto as fontes fixas presentes na Região Metropolitana.

Em 2016, depois de mais de 10 anos, o Instituto Estadual do Meio Ambiente (INEA) publicou o segundo Inventário de Emissões Veiculares da Região Metropolitana (INEA, 2016). Com base em dados coletados em 2013, esse novo estudo tinha como objetivos: atualizar o primeiro levantamento sobre o tema, aprofundar o conhecimento a respeito dos poluentes emitidos na Região Metropolitana, identificar as áreas que mais sofrem com a poluição veicular e oferecer subsídios para a criação de ferramentas, iniciativas e políticas capazes de melhorar a gestão da qualidade do ar em todo o Estado. O INEA também salientou que o estudo seria de suma importância para a formação de um banco de dados refinado para geração de cenários futuros de qualidade do ar através de estudos de modelagem de dispersão atmosférica. A Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), responsável por 71% dos licenciamentos de veículos, concentrando 75% da população e com uma área de pouco mais de 6.734 km² (15,4 % da área total do Estado) foi tratada de forma prioritária no estudo.

Para elaboração deste inventário mais recente, o INEA requisitou os dados de fluxo veicular da Companhia de Engenharia de Tráfego do município do Rio de Janeiro (CET-Rio) e de algumas concessionárias de vias expressas, tais como LAMSA, CCR, Autopista Fluminense, Rota 116 e CRT. Os dados da frota licenciada foram levantados junto ao Departamento de Trânsito do Estado do Rio de Janeiro (DETRAN-RJ), o de consumo de combustível foi disponibilizado pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) e os fatores de emissão veicular foram obtidos através de consulta aos relatórios publicados pela CETESB. Da mesma forma que o Ministério do Meio Ambiente no Inventário Nacional, o INEA priorizou os compostos regulamentados pelo PROCONVE, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), HCNM, material particulado (MP) e incluiu alguns não regulamentados, tais como: óxidos de enxofre (SO_x), HCNM evaporativos, aldeídos e material particulado de ressuspensão. A comparação dos resultados desse segundo inventário com o primeiro, indicaram uma queda de 75 % a 90 % nos valores de emissão de poluentes. Segundo o INEA, essa redução foi consequência da renovação da frota veicular, do sucesso do programa de controle nacional de emissões veiculares (PROCONVE) e também do programa de inspeção e manutenção veicular, gerido pelo DETRAN-RJ.

1.8 Frota veicular

A necessidade de mobilidade sempre crescente, a escassez e a ineficiência do transporte público, são alguns dos fatores que colaboraram para o aumento expressivo da quantidade de

veículos em circulação, principalmente nas capitais mais urbanizadas do país. Segundo dados do DENATRAN de Maio de 2020, apresentados na Tabela 4, a frota nacional é composta por quase 106 milhões de veículos, dentre os quais, temos mais de 57 milhões de veículos leves, 2,8 milhões de pesados e mais de 23 milhões de motocicletas.

Tabela 4 - Estratificação da Frota Veicular Nacional

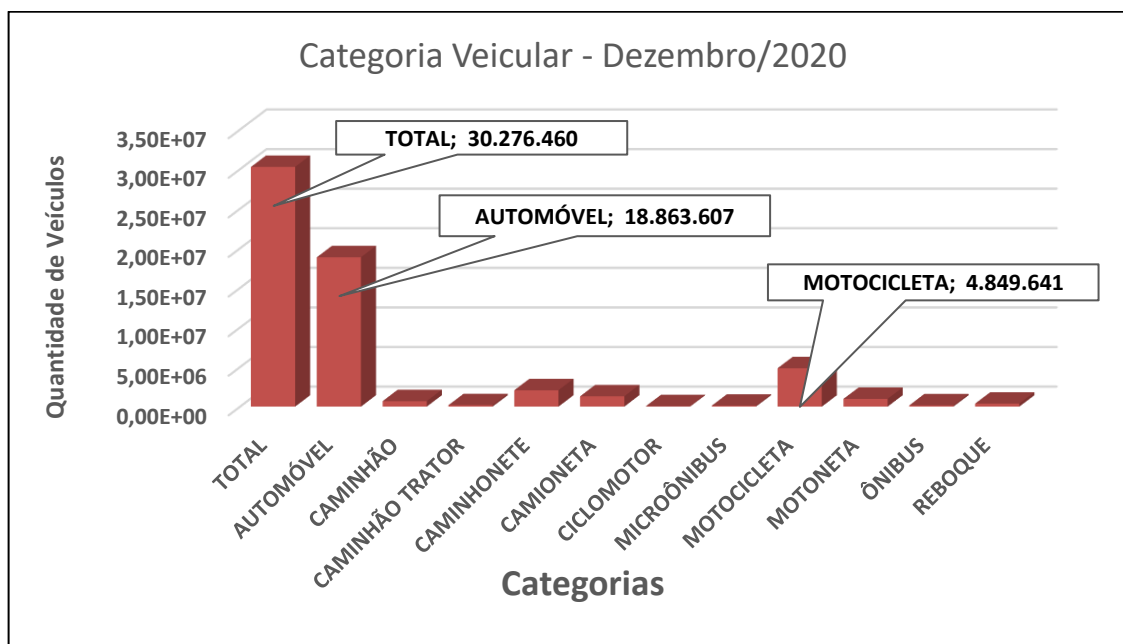
Categoria	Veículos
Automóvel	57.072.928
Caminhão	2.840.615
Caminhonete	8.059.513
Motocicleta	23.373.669
Ônibus	651.218
Utilitário	1.032.772
Outros	21.395.608
Total	105.715.592

Fonte: Ministério das Cidades, Departamento Nacional de Trânsito - DENATRAN – 2020

1.8.1 São Paulo – A maior frota regional

Com quase 30 % do total da frota nacional, em São Paulo circulam aproximadamente 30,3 milhões de veículos. Desta quantidade, quase 19 milhões são automóveis e outros 5 milhões motocicletas. Essa grande parcela dos automóveis mostra a importância que o estudo das emissões provenientes dessa categoria de veículo tem para o entendimento de toda a dinâmica da poluição atmosférica. A Figura 5 apresenta a estratificação da frota veicular no Estado de São Paulo.

Figura 5 - Estratificação da frota veicular do Estado de São Paulo



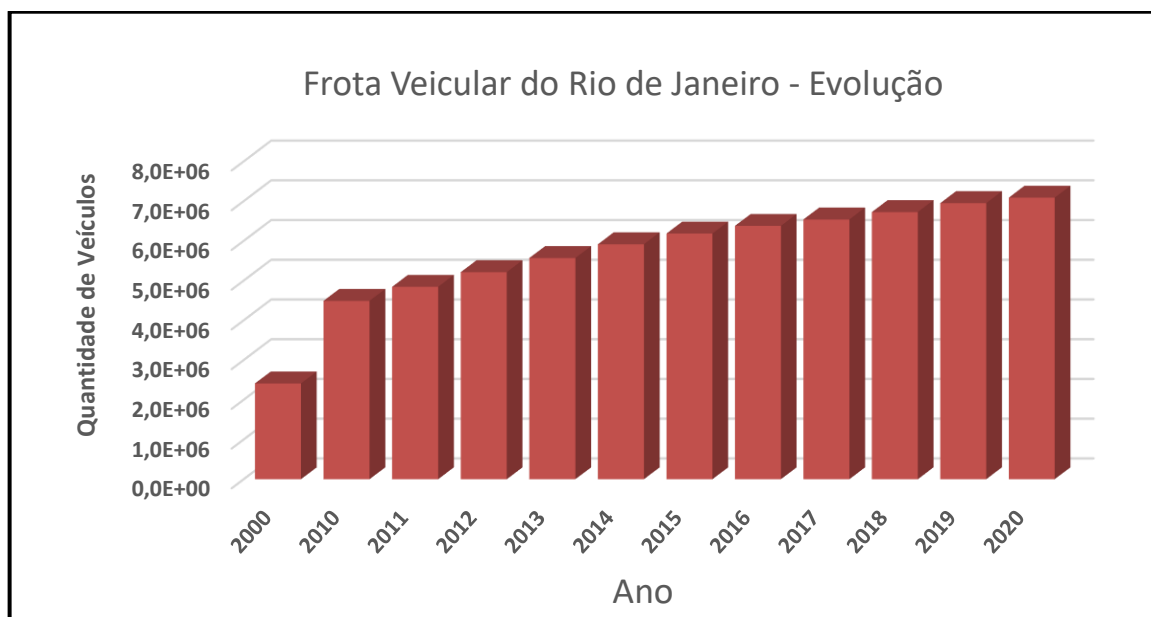
Fonte: <http://www.denatran.gov.br/index.php/estatistica/610-frota-2020>.

1.8.2 Rio de Janeiro

A frota veicular do Rio de Janeiro está estimada em quase 7 milhões de veículos, quatro vezes menor, se comparada com a de São Paulo, por exemplo. Em termos relativos, o Rio de Janeiro tem quase 400 veículos por 1000 habitantes. Em relação ao espaço territorial, no Rio de Janeiro, são 152 veículos km^{-2} , em São Paulo, 119 veículos km^{-2} e em Minas Gerais 19 veículos km^{-2} . Esse dado representa uma preocupação adicional no Rio de Janeiro, onde as emissões provenientes dos veículos se concentram em uma menor área territorial.

Em números absolutos, a frota do Rio de Janeiro é composta de aproximadamente 7 milhões. A Figura 6 apresenta a evolução da frota veicular do estado do Rio de Janeiro.

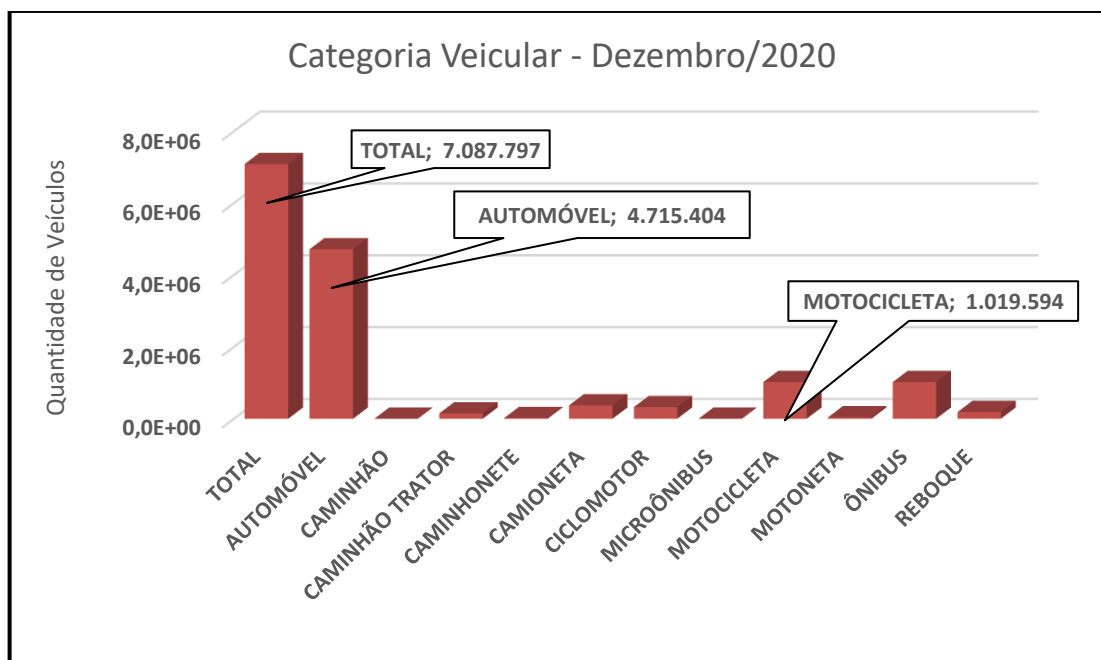
Figura 6 - Evolução da frota veicular do Rio de Janeiro



Fonte: <http://www.denatran.gov.br>

Destes 7 milhões de veículos, quase 5 milhões são automóveis (veículos leves) e pouco mais de 1 milhão são motocicletas. A Figura 7 apresenta a estratificação da frota do Rio de Janeiro por tipo de veículo.

Figura 7 - Estratificação da frota veicular do Rio de Janeiro



Fonte: <http://www.denatran.gov.br/index.php/estatistica/610-frota-2020>.

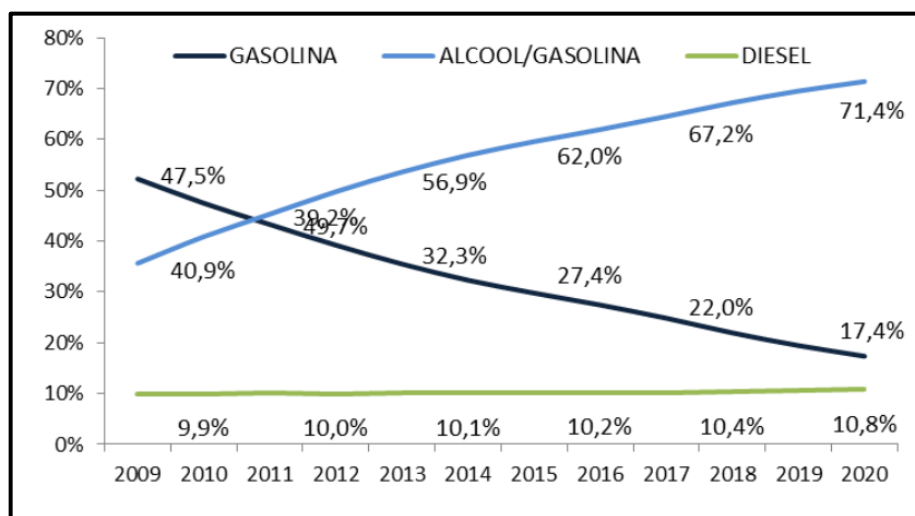
A característica da frota do Rio de Janeiro por tipo de combustível é bem peculiar, principalmente em relação ao gás natural veicular - GNV. Segundo dados do Departamento Nacional de Trânsito de 2020, o Brasil tem mais de 2 milhões de veículos convertidos a GNV, dos quais, 1,3 milhão estão no Rio de Janeiro. Essa característica se deve a vários fatores, como por exemplo, aos benefícios fiscais concedidos no Estado, onde, a conversão do veículo para GNV, garante um desconto de 62,5 % na taxa do Imposto sobre a Propriedade de Veículos Automotores – IPVA. A Naturgy, antiga Companhia Estadual de Gás – CEG, do Rio de Janeiro, apresenta em seu site, um comparativo econômico entre os diversos combustíveis comercializados (etanol, GNV e gasolina).

1.8.3 Combustível

Em relação ao leque de combustíveis usados pelos veículos, acontece no Brasil algo único, se comparado a outros países. Em 1975, logo depois da primeira crise do petróleo e com objetivo de melhorar o déficit comercial do país, sendo que o petróleo consumia quase 47 % das divisas de exportação (NATALE NETO, 2007), foi criado o Programa Nacional do Alcool. Na época, o PROALCOOL, tinha por ambição substituir os veículos movidos à gasolina por outros movidos à etanol hidratado. Em 1977, a adição de 4,5 % de álcool à gasolina representou uma contribuição para a saúde da população, era a substituição do chumbo tetraetila, composto antidetonante usado para aumentar a octanagem da gasolina e também como anticorrosivo nos motores (TÁVORA, 2011). Em 1979, com a segunda crise do petróleo, foi lançado no mercado nacional o primeiro carro que rodava exclusivamente à etanol hidratado, o modelo Fiat 147. Em 1985, no auge do PROALCOOL, 92 % dos carros vendidos no País rodavam a álcool hidratado e a mistura de álcool anidro à gasolina chegou a 22 %. Porém, em 1986, ano em que os preços do petróleo despencaram e a gasolina ficou mais barata, o PROALCOOL foi extinto e o carro movido exclusivamente a etanol hidratado ficou desacreditado. Até que em 2003, foi lançado no Brasil o carro bicomcombustível, chamado de *flexfuel* ou carro inteligente. Configurado com tecnologia baseada no reconhecimento do teor de oxigênio nos gases de combustão, o carro ajusta automaticamente as condições de operação do motor e, desta forma, passou a oferecer ao proprietário a liberdade de escolha do combustível abastecido.

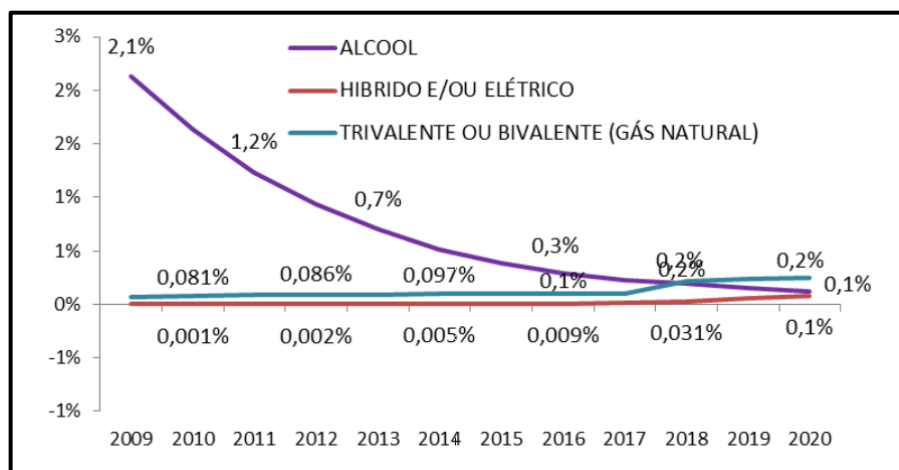
Atualmente, a grande maioria dos veículos sai de fábrica com a tecnologia *flexfuel* embarcada. Segundo relatório publicado em 2020 pela Associação Brasileira da Indústria de Autopeças – ABIPEÇAS, já em 2016, os veículos *flexfuel* representavam quase 62,0 % da frota total, enquanto que os a movidos exclusivamente a gasolina, apenas 27,4 %. A Figura 8 apresenta a evolução da frota nacional por participação de combustível para o período de 2009 até 2020 e a Figura 9 compara, especificamente, a evolução dos combustíveis com participações menores.

Figura 8 - Estratificação da frota nacional veicular por tipo de combustível



Fonte: Associação Brasileira da Indústria de Autopeças – ABIPEÇAS, 2021.

Figura 9 - Estratificação da frota nacional veicular por tipo de combustível

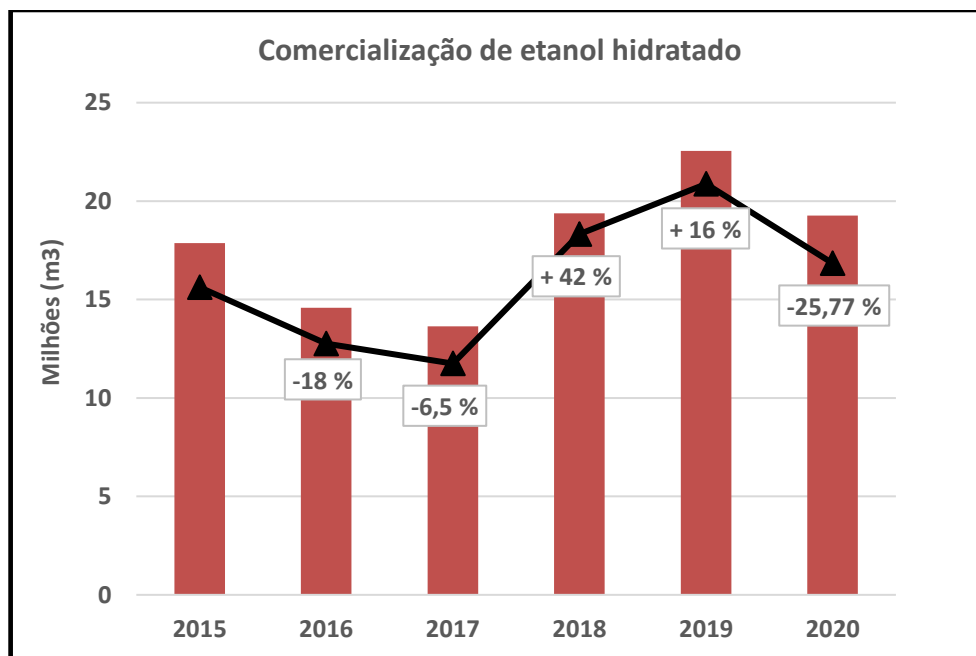


Fonte: Associação Brasileira da Indústria de Autopeças – ABIPEÇAS, 2021.

Essa significativa evolução da frota de veículos *flexfuel* também fez aumentar o consumo do etanol hidratado. Segundos dados da ANP, as vendas para o período de doze meses de etanol hidratado variaram positivamente em 42 %, se comparados os anos de 2017 e 2018 e

16 % entre 2018 e 2019. A Figura 10 apresenta a evolução anual do volume comercializado de etanol hidratado.

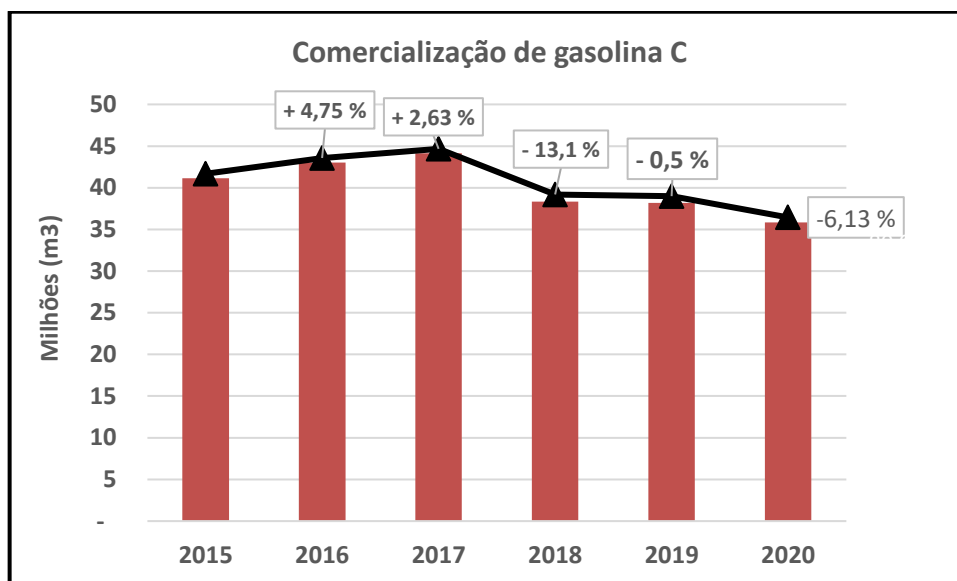
Figura 10 – Evolução anual da comercialização de etanol hidratado para os anos de 2015 a 2020



Fonte: O autor, 2020.

Em relação à comercialização da gasolina C, os dados da ANP indicaram para uma queda de 13 %, quando comparado 2017 e 2019 e de 0,5 % para 2018 e 2019. De 2019 a 2020 houve uma queda de 6,13 % nas vendas, mas, devido à pandemia, o ano de 2020 pode ser considerado atípico. A Figura 11 apresenta a evolução anual do volume comercializado de gasolina C.

Figura 11 - Evolução mensal das vendas de gasolina C para os anos de 2015 e 2020



Fonte: O autor, 2020.

Levando em consideração o GNV, lançado no mercado no início da década de 2000 e também o diesel e seus *blends* com biodiesel, temos no Brasil uma complexa matriz de combustível, única no mundo, e que contribui muito para a complexidade dos assuntos relacionados com as emissões veiculares.

1.8.4 Características da Frota

Como apresentado nos inventários do Ministério do Meio Ambiente, da CETESB e do INEA, fica claro que os veículos sem manutenção, incluindo os antigos, tendem a emitir muito mais poluentes quando comparados com as emissões dos veículos mais novos. A desatualização ou até a ausência de equipamentos, tais como, catalisador e injeção eletrônica de combustível, contribuem de forma determinante para esse fato.

Segundo o último relatório estatístico publicado pelo Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores (SINDIPEÇAS, 2021), com base em informações de empresas associadas e também levando em consideração dados oficiais dos DETRAN e do DENATRAN, a frota em circulação no Brasil está cada vez mais velha. Fatores, como por exemplo, a recente crise econômica, fizeram com que a venda de modelos novos despencasse e a dificuldade dos consumidores em comprar o primeiro carro zero quilômetro ou em substituir o modelo antigo por um mais novo, elevou para 10 anos a idade média da frota em circulação (automóveis, caminhões e ônibus). Em relação apenas aos automóveis, essa média está em 10

anos e 2 meses, a mais alta em 25 anos. A Tabela 5 apresenta um histórico do envelhecimento da frota brasileira.

Tabela 5 - Idade média da frota circulante brasileira

Segmento	2017	2018	2019	2020
Automóveis	9 anos e 6 meses	9 anos e 7 meses	9 anos e 10 meses	10 anos e 2 meses
Caminhões	11 anos	11 anos e 4 meses	8 anos e 2 meses	8 anos e 5 meses
Ônibus	10anos e 1 mês	10 anos e 4 meses	10 anos e 7 meses	11 anos e 10 meses
Total	9 anos e 4 meses	9 anos e 6 meses	9 anos e 8 meses	10 anos
Motocicletas	7 anos e 4meses	7 anos e 9 meses	8 anos	8 anos e 4 meses

Fonte: https://www.sindipecas.org.br/sindinews/Economia/2020/RelatorioFrotaCirculante_Abril_2021.pdf

Se comparada com a Europa e com os Estados Unidos, onde as médias são de 8,3 e 11 anos respectivamente, a frota do Brasil não é tão antiga. Porém, historicamente e devido aos altos custos das peças de reposição, a brasileira é considerada descuidada. Também contribuem para isso as autoridades de trânsito brasileiras, mais reticentes na hora de retirar de circulação os veículos que não atendem aos padrões ambientais (emissões) e de segurança vigentes.

No mundo estão sendo implementadas medidas para mitigar e até eliminar as emissões veiculares. Como por exemplo na Europa, onde foram implementadas várias medidas consideradas polêmicas. A França e o Reino Unido anunciaram que até 2040 vão decretar o fim da comercialização de carros novos a diesel e a gasolina (Department for Environment Food & Rural Affairs; Department for Transport, 2017). Na Noruega, a previsão é para 2025 e na Holanda, 2030. A Alemanha continua estudando o assunto e deverá seguir o exemplo dos outros países, porém, ainda não fixou uma data específica (WORLD ECONOMIC FORUM, 2018).

No Brasil, políticas mais agressivas ainda não figuram em um horizonte próximo, porém, o governo estudou algumas medidas relacionadas ao assunto. Como por exemplo, de 2013 até 2017, vigorou um programa de incentivo governamental chamado de Inovação Tecnológica e Adensamento da Cadeia Produtiva de Veículos Automotores (Inovar-Auto). Através de benefícios fiscais, o programa tinha por objetivo apoiar o desenvolvimento tecnológico da indústria automobilística, incluindo a cadeia de fornecedores, a engenharia e toda a tecnologia industrial básica. Porém, diante da crise econômica, um importante ponto do programa ficou esquecido, o incentivo fiscal para ajudar o motorista com a troca do veículo antigo por um mais novo.

Com o objetivo de substituir o Inovar-Auto, o programa denominado Rota 2030 visa a contemplação de algumas propostas, como por exemplo, a criação de um programa nacional de

inspeção veicular para assegurar as reduções das emissões e de acidentes por falha mecânica, o programa também propõe uma simplificação do sistema tributário, para enfim, facilitar e consequentemente impulsionar as vendas de carros novos. Sem dúvida, a efetivação de todas essas etapas favoreceria a renovação da frota em circulação.

Sem essas medidas de controle implementadas e sem a renovação da frota em circulação, a tendência é que a deterioração da qualidade do ar se mostre um problema cada vez mais preocupante e recorrente. Neste sentido, diversos estudos encontrados na literatura buscam avaliar os efeitos benéficos que uma renovação da frota seria capaz de promover na qualidade do ar de grandes centros urbano. Correa et al. (2010) monitoraram aldeídos por 5 anos para avaliar o impacto na qualidade do ar em função de alterações na frota veicular (entrada do *flexfuel* em 2003) e na composição dos combustíveis, como por exemplo, a adição de diferentes porcentagens de etanol hidratado na gasolina e até mesmo da entrada de um novo combustível, no caso, o gás natural veicular (GNV). As campanhas foram realizadas no Centro da Cidade do Rio de Janeiro, área fortemente impactada por emissões veiculares, e o comparativo entre os anos estudados indicou para uma redução das concentrações de formaldeído e acetaldeído.

Em Hong Kong, Cui et al. (2018) compararam o ano de 2015 com o de 2003 e constataram um decréscimo de 47 % nas emissões de compostos orgânicos voláteis. Esses resultados tão expressivos só foram alcançados depois que o governo de Hong Kong implementou uma série de estratégias de controle ambiental nos veículos, tais como: maior restrição aos limites de emissão (similar ao PROCONVE brasileiro), otimização nas formulações dos combustíveis e também incentivou a conversão de combustíveis nos veículos, de diesel para gás liquefeito de petróleo (GLP).

No estudo realizado na China, entre os anos de 2006 e 2010, Tang et al. (2016) avaliaram alguns poluentes e constataram que, mesmo com o aumento do número de veículos em circulação, as concentrações diminuíram. Segundo os autores, a implementação de medidas de controle nas emissões veiculares e uma otimização na qualidade dos combustíveis, foram as responsáveis por esse ganho ambiental. Mesmo assim, entenderam que a situação ambiental na China, principalmente em relação a qualidade do ar é crítica e continua carecendo de medidas mais restritivas.

Também na China, Song et al. (2016) monitoraram as emissões veiculares durante os anos de 1999 e 2013 e também concluíram que, as melhorias observadas nos índices de poluição foram resultados da entrada em vigor de padrões de emissão mais rigorosos.

Recentemente, a pandemia COVID-19 obrigou a implementação de medidas restritivas de circulação populacional, por conta disso, tivemos uma importante redução das atividades

industrial e comercial em todo o mundo. Consequentemente, também foi observada uma diminuição drástica no fluxo veicular, em que, carros, ônibus e até caminhões tiveram suas frotas circulantes reduzidas. Nesse sentido, alguns artigos avaliaram os efeitos observados na qualidade do ar, por conta dessa redução de atividade econômica e da diminuição da circulação de veículos. No Rio de Janeiro, Dantas et al. (2020) analisaram dados de CO, NO₂, O₃ e PM₁₀ coletados em três estações de qualidade do ar. Observaram que as concentrações de CO medidas no período mais restritivo de circulação, foram até 48,5 % menores, quando comparadas com valores medidos antes da entrada das medidas restritivas. No caso do NO₂ essa redução chegou a 53,9 %. Em outro estudo, também realizado no Rio de Janeiro e também no período da pandemia, Siciliano et al. (2020) avaliaram a influência das medidas de restrição de circulação nas concentrações de NMHC, O₃ e NOx. O estudo levou em consideração os dados de duas estações de qualidade do ar e os autores concluíram que a menor circulação veicular foi a responsável pela redução dos valores das concentrações de alguns dos compostos estudados, para NOx, chegou a 46,1 % e no caso no NMHC, a redução foi de 25 %.

Todos esses estudos comprovaram que medidas cada vez mais restritivas em relação aos padrões de emissão e à circulação de veículos, sejam elas aplicadas nos veículos leves ou nos pesados, como por exemplo caminhões e ônibus, podem representar um considerável ganho ambiental.

1.9 Taxa de emissão

As emissões medidas em veículos automotores dependem de várias características, tais como: tipo e qualidade de combustível, condição de dirigibilidade, manutenção do veículo e até de condições climáticas, como por exemplo, da temperatura ambiente. O fator de emissão pode ser definido como uma estimativa das emissões médias de um certo poluente para um veículo ou certa categoria de veículo, numa dada condição de operação. O fator de emissão é característico de cada categoria, modelo, ano ou tipo de veículo, como por exemplo, automóveis movidos a gasolina possuem um fator de emissão diferente dos veículos movidos a etanol hidratado, caminhões possuem fator de emissão diferente de um ônibus e, certamente, veículos novos são menos poluidores que os veículos mais antigos.

De qualquer forma, e diante de todas essas variáveis, a quantificação do fator de emissão veicular se mostra cada vez mais importante, sempre com o objetivo de antever, identificar ou

resolver problemas relacionados com os efeitos adversos dessas emissões para a qualidade do ar das grandes cidades.

1.9.1 Cálculo da taxa de emissão

Na bibliografia são encontradas várias metodologias para o cálculo da taxa de emissão veicular, cada uma com suas peculiaridades, desde as fundamentadas em estimativas até as mais experimentais e individualizadas, algumas destas usadas para fins de licenciamento veicular.

Assim, a escolha da metodologia para cálculo da taxa de emissão vai depender da disponibilidade de infraestrutura e das necessidades do estudo. No caso do licenciamento veicular, onde tem-se a necessidade de medir compostos regulados, tais como: hidrocarbonetos totais, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio, devem ser levados em consideração procedimentos padronizados, como por exemplo, o teste de dinamômetro de chassi, preconizado pela norma NBR 6601 (ABNT, 2001). No caso de estudos exploratórios ou de análise de compostos específicos sem fins legais, como por exemplo, a avaliação de uma categoria específica de veículos, a bibliografia apresenta várias opções de metodologias. A seguir serão apresentadas algumas dessas metodologias para cálculo do fator de emissão veicular, cada qual com suas características, especificidades, vantagens e desvantagens.

1.9.1.1 Medições a Bordo

O procedimento consiste de embarcar no veículo todos os equipamentos necessários às medições. A metodologia pode ser encarada como flexível e qualquer composto de interesse pode ser avaliado, desde os regulamentados: CO, NO_x, SO_x, e MP, até os mais específicos e de metodologia de análise mais complexa, como por exemplo, aldeídos, HPA e BTEX. A amostra é coletada através de uma sonda inserida no cano de escapamento do veículo, analisada de forma instantânea e os resultados são obtidas com o veículo em operação, circulando por uma rota pré-defina (ROUPHAIL et al., 2000). Dependendo da tecnologia embarcada e da disponibilidade de infraestrutura, o equipamento analítico usado nas análises também pode ser configurado para arquivar as condições operacionais do veículo, tais como: velocidade, aceleração, troca de marchas e percurso.

A medição a bordo é uma metodologia experimental muito aplicada em estudos comparativos para diferentes tipos de veículos ou combustíveis, como por exemplo: avaliar as emissões de um mesmo veículo *flexfuel* abastecido com proporções variáveis de combustíveis. Nesse tipo abordagem e para efeitos reprodutibilidade, os testes comparativos devem ser realizados pelo mesmo motorista, sob as mesmas condições de dirigibilidade, seguindo a mesma rota programada e se possível, nas mesmas condições meteorológicas.

As Figura 12 e 13 apresentam dois exemplos de estudos em que a metodologia de medições a bordo foi aplicada.

Figura 12 - Veículo equipado com dispositivo para medição das emissões a bordo.



Fonte: <https://www.dieseln.net.com/tech/measure.php> Acesso em: 30 jun. 2019.

Figura 13 – Detalhe do ponto de coleta instalado no escape veicular



Fonte: <https://www.nextgreencar.com/news/7475/european-rule-makers-agree-higher-emissions-laws/>. Acesso em: 30 jun. 2019.

É um procedimento relativamente simples e a bibliografia sobre o assunto é bem vasta.

Lozhkina e Lozhkin (2016) rodaram dentro da cidade de São Petersburgo e monitoraram as taxas de emissão de treze veículos leves movidos a gasolina e de três veículos a diesel. Como esperado, os carros mais antigos, sem catalisador, apresentaram as maiores taxas de emissão para NO_x, com valores medidos no intervalo de 0,5 - 2,5 g km⁻¹, se comparadas com os valores de 0,002 - 0,043 g km⁻¹, medidos nos veículos mais novos. Também foi observado que o valor da taxa emissão medida no início do teste era maior, e que esse valor ia decaindo ao longo do percurso, fato que os autores creditaram ao catalisador, considerado mais eficiente quando em temperaturas mais elevadas.

Kerbachi et al. (2017) aplicaram a metodologia de medições a bordo para testar o ganho ambiental por conta da instalação de diversos *kits* de conversão para gás natural veicular. O estudo foi realizado na Argélia e foram medidos CO, HC, NO_x e CO₂ em 17 carros particulares. Depois de 298 testes, os autores concluíram que apenas a instalação dos *kits* de terceira e quarta gerações (os mais modernos da época) trariam algum ganho ambiental em relação aos compostos medidos. E mesmo assim, se não fossem mantidas as condições de ideais de manutenção dos *kits* e dos veículos, nem mesmo a instalação desses *kits* iria garantir o ganho ambiental esperado.

Huo et al. (2012) avaliaram as emissões de CO, HC e NO_x em 57 veículos leves movidos a gasolina. As rotas apresentadas no trabalho foram realizadas em três cidades da China, incluindo: rodovias, vias urbanas, vias arteriais e estradas urbanas. Desta forma, os autores conseguiram mapear todo tipo de trânsito possível, dando ao trabalho um alto nível de complexidade. Como já era esperado, os carros mais antigos, incluindo três taxis, foram os que apresentaram as maiores taxas de emissão.

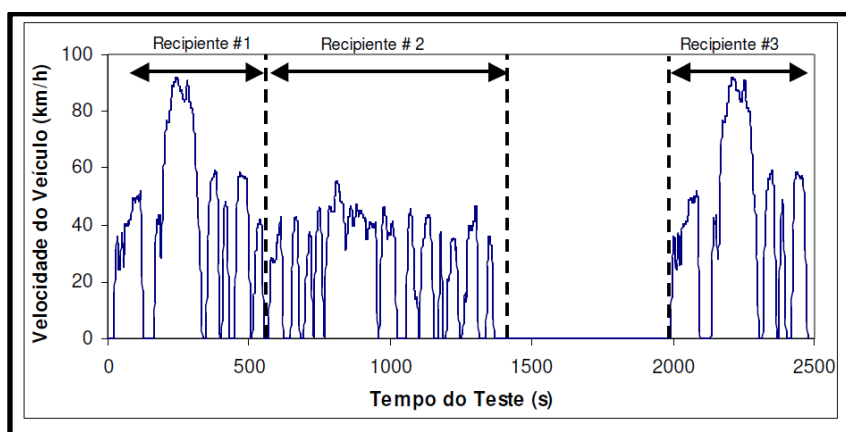
Também na China, Wang et al. (2012) mediram as emissões de taxis que rodavam com catalisador e fizeram comparações com veículos que rodavam sem o dispositivo. Os veículos que rodavam sem o catalisador apresentaram valores para HCT, CO e NO_x de $0,55 \pm 0,07$ g km⁻¹, $8,9 \pm 0,6$ g km⁻¹ e $2,3 \pm 0,6$ g km⁻¹, respectivamente. Valores esses, significativamente maiores, quando comparados com $0,01 \pm 0,00$ g km⁻¹ para HCT, $0,9 \pm 0,8$ g km⁻¹ para CO e $0,03 \pm 0,02$ g km⁻¹ para NO_x medidos nos veículos equipados com catalisador. A análise dos resultados mostra a importância e o ganho ambiental por conta da utilização do catalisador.

1.9.1.2 Dinamômetro de Chassis

A metodologia de dinamômetro de chassis tem como fundamento principal o cálculo das emissões veiculares em laboratório e com procedimento padronizado, incluindo as condições ambientais. O teste pode avaliar as emissões de diversos compostos, tais como: hidrocarbonetos totais, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio, aldeídos totais e até álcool não queimado. É fundamentado na norma NBR 6601 (NBR, 2016), adaptada do protocolo norte-americano FTP 75 (“*Standard Federal Exhaust Emissions Driving Cycle*”) e é o procedimento utilizado pelas montadoras para homologação dos veículos novos e para controle da produção. Os valores reportados no relatório do teste podem ser comparados com os padrões regulamentados pelo PROCONVE para fins de avaliação das emissões veiculares.

O teste consiste de um circuito pré-definido, em que o veículo simula dois ciclos distintos com suas correspondentes fases de estabilização térmica: uma partida a frio (“*cold-start*”) e uma partida a quente (“*hot-start*”), com intervalo de (10 ± 1) minutos entre as duas. A Figura 14 apresenta o ciclo padrão de condução do teste em dinamômetro de chassis.

Figura 14 - Ciclo de condução do teste em dinamômetro de chassis



Fonte: O Autor, 2018.

A primeira fase ou partida a frio, tem duração de aproximadamente 505 segundos e representa a fase onde o carro ainda está em aquecimento. Os equipamentos de controle das emissões, como por exemplo, o catalisador, ainda não estão na temperatura ideal de funcionamento, desta forma, essa etapa do teste consiste do período de maior emissão do veículo. O segundo período do teste é denominado de transiente da partida a frio e representa uma fase estabilizada com menor emissão, quando comparada com a primeira. Depois destas duas etapas e, para simular uma parada de descanso, o motor é desligado e o veículo passa por

um período natural de resfriamento. Depois de 10 minutos, o teste é reiniciado com o mesmo percurso da primeira fase. Esta terceira etapa é denominada de partida a quente. A quarta fase, também chamada de transiente, representa a fase "estabilizada", desta vez, da partida a quente.

Os gases coletados da exaustão veicular, relativos a cada uma das quatro fases do teste, são diluídos com ar ambiente e armazenado de forma individual em 4 *bags* distintos. Esse procedimento garante o enquadramento das amostras nos limites de detecção dos analisadores de bancada responsáveis pelas medições dos gases. As massas das emissões são determinadas através das concentrações finais de cada amostra coletada. Os valores medidos são expressos em gramas de composto por km percorrido e o resultado final, que representa uma viagem padrão de cerca de 12,1 km, é a média ponderada dos valores medidos nas quatro fases do teste. A Figura 15 apresenta o dinamômetro de chassi instalado no Centro de Pesquisas da Honda automóveis do Brasil.

Figura 15 - Teste de dinamômetro de chassi realizado nas dependências do Centro de Pesquisas da Honda automóveis do Brasil



Fonte: Honda automóveis do Brasil, 2021.

A tecnologia de dinamômetro de chassi, apesar de ser uma das mais caras e complexas, até em virtude da quantidade de equipamentos e da infraestrutura necessária, é muito utilizada no sentido de entender o comportamento das emissões veiculares em testes comparativos.

Alguns estudos pesquisados na literatura apresentam resultados de campanhas realizadas com a metodologia de dinamômetro de chassi. Jung et al. (2017) caracterizaram as emissões de material particulado e de alguns compostos (CO, HC, NOx, CO₂) no gás de escapamento de três carros de passageiros movidos a diesel. Os autores concluíram que as emissões são sensíveis à velocidade e à temperatura de funcionamento do motor. Quanto mais lento o carro e mais frio o motor, maior é a emissão associada ao escapamento veicular.

Pang et al. (2014) também analisaram alguns testes de emissão veicular realizados pela técnica de dinamômetro de chassi. Tinham por objetivo avaliar alterações na formulação dos combustíveis realizadas no Sul da Califórnia por conta do Programa de Vigilância de Veículos implementado na região. Os resultados indicaram uma redução de cerca de 80 % para as emissões de compostos orgânicos voláteis, se comparados os veículos fabricados em 2003 com os fabricados em 1995. Segundo os autores, esse ganho ambiental também está relacionado com a instalação de dispositivos de controle das emissões nos carros mais novos, como por exemplo, o catalisador. Os testes indicaram que alguns veículos sem catalisador emitiam 70 vezes mais quando comparados com veículos embarcados com o dispositivo de controle ambiental.

Alguns autores propuseram trabalhos comparativos da técnica de dinamômetro de chassi com outras técnicas. Pelkmans e Debal (2006), por exemplo, apresentaram uma visão comparativa das técnicas de dinamômetro de chassi e de medições a bordo. Foram testados dois veículos, onde, o primeiro percorreu um circuito na Bélgica e o outro na Espanha. Os veículos circularam em áreas com tráfego urbano, rural e em autoestradas e os resultados dessas campanhas foram comparados com testes realizados em dinamômetro de chassi. Os autores chegaram à conclusão que os níveis medidos no mundo real (medições a bordo) são mais elevados quando comparados com os resultados calculados com a metodologia de dinamômetro de chassi. No estudo, um modelo de carro fabricado em 2000 emitiu, no teste a bordo, dez vezes mais CO e NOx, quando comparados com as emissões medidas no dinamômetro de chassi.

Na China, Li et al. (2013) também compararam os resultados de testes realizados com as metodologias de medições a bordo e de dinamômetro de chassi. Com objetivo de determinar o número e a distribuição de tamanho de material particulado, os autores concluíram que os valores medidos com a técnica de dinamômetro de chassi foram menores, se comparados com a metodologia de medições a bordo.

1.9.1.3 Teste Estático

No teste estático, o veículo fica estacionado, em ponto morto, com aceleração pré-definida pelo protocolo de teste e as concentrações são medidas através de um ponto de coleta instalado no cano de descarga. A Figura 16 apresenta o procedimento de coleta utilizado pela técnica do teste estático para medição das emissões veiculares.

Figura 16 – Instalação do ponto de coleta para realização do teste estático para cálculo da taxa de emissão veicular.



Fonte: O autor, 2018.

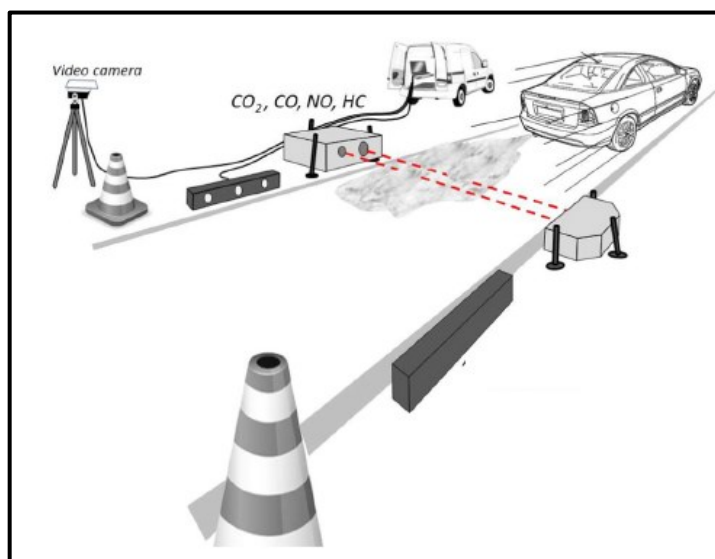
O teste estático tem a característica de ser rápido e se comparado com outras metodologias também pode ser considerado barato. Era bastante utilizado por programas governamentais de manutenção e inspeção veicular e que tinham por objetivo quantificar emissões e identificar veículos com padrões irregulares. O Departamento de Trânsito do Rio de Janeiro (DETRAN-RJ), regulamentado pela Resolução CONAMA 418/2019, condicionava a emissão do licenciamento anual à aprovação do veículo no teste de aferição de gases poluentes, realizado pela metodologia estática. Como todas as metodologias, o teste estático possui um grande número de limitações e incertezas, como por exemplo, no caso das concentrações de NO_x, consideradas muito baixas durante o regime de baixa carga, característico do teste. A ausência de torque nas rodas também pode ser considerada uma limitação do teste. Mesmo assim, o teste estático representa uma importante ferramenta inserida no contexto de avaliação das emissões veiculares

1.9.1.4 Sensoriamento Remoto

A técnica de sensoriamento remoto é capaz de coletar informações de um determinado objeto, área ou fenômeno através da análise de dados obtidos por um aparelho ou dispositivo que não esteja em contato com o tema sob investigação. A aplicação desta ferramenta para medições das taxas de emissões veiculares foi desenvolvida na década de 80 e consiste do monitoramento dos veículos enquanto transitam pelas vias e em situação real de dirigibilidade. Essa característica de análise possibilita o monitoramento do perfil de emissões de uma grande quantidade de veículos (WENZEL et al., 2001; YU, 1998).

O princípio da técnica, similar ao de um espectrofotômetro, consiste em medir as perturbações causadas pelas emissões do escapamento de um veículo na intensidade de um feixe de luz que atravessa uma rua, estrada ou rodovia. A Figura 17 apresenta o dispositivo de sensoriamento remoto instalada em uma via.

Figura 17 – Dispositivo instalado para medições por sensoriamento remoto



Fonte: PUJADAS; DOMÍNGUEZ-SÁEZ; DE LA FUENTE, 2017.

A técnica é capaz de processar várias medições em sequência e, alguns equipamentos mais modernos, são capazes de analisar até 600 carros por hora. Assim, o sensoriamento remoto pode fornecer de forma rápida, dados sobre emissões médias da frota circulante em um local ou até, em casos mais específicos, as emissões típicas de um determinado tipo de veículo.

Como toda técnica, a metodologia de sensoriamento remoto possui algumas limitações. Como as medições são realizadas de forma muito rápida e em ar ambiente, qualquer fator externo, como por exemplo, as condições meteorológicas, em especial os ventos, podem

influenciar os resultados e mascarar os valores medidos. No Brasil, a técnica de sensoriamento remoto foi aplicada no monitoramento de 52 vias localizadas na cidade de São Paulo. O equipamento foi configurado para medir as emissões e também captar e processar imagens dos veículos e de suas placas, bem como velocidade e aceleração. Os dados obtidos tinham por objetivo dar um panorama da frota circulante e seriam utilizados para o desenvolvimento de ações de educação ambiental, sem fins punitivos.

Na Espanha, Pujadas; Domínguez-Sáez; De La Fuente (2017), monitoraram mais de 190.000 veículos com a tecnologia de sensoriamento remoto. Os autores identificaram mais de 100.000 veículos circulando só com o motorista e, apesar de não ser o foco do estudo, demonstraram preocupação com essa característica de mobilidade urbana. Os valores das emissões foram tratados em termos das seguintes relações: NO/CO₂, HC/CO₂ e CO/CO₂. Na comparação dos veículos antigos com os mais novos, foi observada uma diminuição das taxas de emissão para monóxido de carbono e para hidrocarbonetos totais. Em relação ao óxido nítrico, essa redução só ocorreu nos carros movidos a gasolina. Os autores concluíram que a renovação da frota circulante movida a diesel, ocorrida na Espanha nos últimos 10 anos, não resultou em uma clara melhoria da qualidade do ar, o que segundo eles, pareceu apontar para uma ineficaz aplicação de tecnologias de controle das emissões veiculares para esse tipo de veículo. Em relação à metodologia, os autores consideraram o sensoriamento remoto barato, não intrusivo e o principal, sua aplicação não interfere na circulação natural dos veículos nas vias.

Guenther et al. (1994) também fizeram um estudo comparativo e avaliaram monóxido de carbono em quase 200.000 veículos categorizados por ano de fabricação. As medições foram realizadas nos EUA, Canadá, México, Reino Unido e Suécia. Só nos EUA e no Canadá foram avaliados mais de 56.000 veículos em 20 cidades diferentes. Os autores concluíram que nos EUA, a renovação da frota foi responsável por uma redução média de 50 % nas taxas de emissão de CO. Em alguns casos específicos, veículos com 4 anos de uso estavam emitindo cerca de 400 gramas de CO por galão de combustível queimado, enquanto que veículos mais velhos, com 11 anos de uso por exemplo, emitiam bem mais, quase 1000 g gal⁻¹. O artigo foi publicado em 1994, porém, a conclusão ainda encontra respaldo e cada vez mais, a renovação da frota veicular, com a retirada de circulação dos veículos mais antigos se mostra de suma importância para a melhoria da qualidade do ar.

1.9.1.5 Metodologia de Túnel

A metodologia de túnel é a abordagem que pode ser encarada como uma das mais representativas, onde, o cálculo da taxa de emissão incorpora o chamado “mundo real” da frota circulante, com os veículos sendo testados sob as condições verdadeiras de dirigibilidade, manutenção e combustível abastecido. Além disso, uma das principais vantagens das campanhas de monitoramento no interior de um túnel urbano é a possibilidade de se retratar com mais realidade o impacto somente associado às emissões veiculares na qualidade do ar, dada a pouca influência de fatores de natureza meteorológica (chuva, ventos, radiação solar etc.), que tanto distorcem o perfil das emissões consideradas primárias. Também, o monitoramento dentro de túneis, possibilita isolar as emissões veiculares da contribuição de outras fontes presente em uma mesma bacia aérea, como por exemplo, as emissões provenientes de uma determinada indústria, as emissões biogênicas e as emitidas pelo comércio em geral, como por exemplo, a queima de lenha e gás em restaurantes. Em alguns casos, a estratificação da frota, em veículos leves ou pesados, também pode ser inferida, bastando para isso a disponibilização de um equipamento específico. Historicamente o perfil da frota circulante de alguns túneis é conhecido, como por exemplo: o Jânio Quadros em São Paulo (NOGUEIRA et al., 2015) e o Rebouças no Rio de Janeiro, apresentam um perfil de veículo leves, já o Maria Maluf (MARTINS et al., 2006), também em São Paulo e o Santa Bárbara no Rio de Janeiro apresentam um perfil misto, onde circulam tanto veículos leves, quanto veículos pesados, incluindo, além de ônibus, um número representativo de caminhões. Especificamente, no caso do Túnel Rebouças, a frota circulante é composta de quase 94 % de veículos leves, segundo dados coletados junto a Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro.

A metodologia para cálculo do fator de emissão em túneis baseia-se no cálculo da diferença de concentração dos compostos medidos em dois pontos localizados, de preferência, no interior do túnel. Parte do princípio de acumulação, em que, a concentração medida no ponto mais interno do túnel é maior do que a medida no primeiro ponto de coleta e que, não são observadas reações entre os compostos emitidos e a turbulência relacionada ao movimento dos veículos torna a mistura dos compostos sempre homogênea, independente do ponto de coleta.

Para estudos em túneis, geralmente são apresentados dois casos específicos de metodologias, a de Pierson e a do consumo de combustível.

1.9.1.6 Método de Pierson

Para a determinação das taxas de emissão veiculares, Pierson et al. (1996) fizeram um estudo em dois túneis nos Estados Unidos. Monitoraram CO, NO, NO_x, HCNM e compostos carbonílicos. O objetivo era quantificar as taxas de emissões com os veículos circulando nas condições naturais de dirigibilidade e em real estado de conservação. Os autores concluíram que dados experimentais coletados em túneis também são capazes de fornecer informações sobre os efeitos de alterações nos combustíveis, de mudanças da frota circulante e também podem ser usados para fins de comparação com outras metodologias de laboratório. Esse estudo foi pioneiro e hoje, mesmo com a evolução das metodologias e facilidades, continua sendo uma referência no assunto. A equação 15 representa a proposta dos autores para cálculo da taxa de emissão.

$$FE = \frac{(C_{\text{ponto2}} - C_{\text{ponto1}}) A \times U \times t}{N \times L} \quad (15)$$

Onde:

FE = Fator emissão veicular

C_{ponto2} e C_{ponto1} representam as concentrações em massa de poluentes específicos nos dois pontos monitorados em mg m⁻³

A = área da secção transversal do túnel em m²

U = velocidade do vento em m s⁻¹

t = tempo de amostragem (s)

N = número de veículos

L = a distância entre os dois pontos monitorados (km)

Depois de processado na equação, o valor do fator de emissão é expresso em mg km⁻¹.

Aplicando a metodologia de Pierson, Ho et al. (2007) determinaram os fatores de emissão de quinze aldeídos em um túnel de Hong Kong. Foram calculados valores de 21,7 mg veículo⁻¹ km⁻¹ até 68,9 mg veículo⁻¹ km⁻¹. Segundo os autores, a soma dos fatores de emissão associados às emissões dos veículos movidos a diesel foi de 71,5 mg veículo⁻¹ km⁻¹, sete vezes maior, quando comparada com a soma das emissões associadas aos veículos que não rodam com esse combustível. Os cinco compostos de carbonilados mais abundantes representaram 87 % da soma de todos os fatores de emissão para os veículos à diesel. Foram encontrados valores

de 38,3 mg veículo⁻¹ km⁻¹ para formaldeído, de 11,4 mg veículo⁻¹ km⁻¹ para acetaldeído, de 5,3 mg veículo⁻¹ km⁻¹ para acetona, de 5,2 mg veículo⁻¹ km⁻¹ para crotonaldeído e de 2,0 mg veículo⁻¹ km⁻¹ para benzaldeído. Em contrapartida, as amostras associadas aos veículos que não rodam com diesel apresentaram valores de 3,5 mg veículo⁻¹ km⁻¹ para formaldeído, de 1,8 mg veículo⁻¹ km⁻¹ para acetona e de 0,7 mg veículo⁻¹ km⁻¹ para acetaldeído. Os autores concluíram que os valores calculados podem auxiliar para uma estimativa mais sistemática e confiável na quantificação de compostos carbonílicos emitidos pelas fontes veiculares nos locais estudados.

Hung-Lung et al. (2007) mediram monóxido de carbono, óxido de nitrogênio, hidrocarbonetos, óxido de enxofre, material particulado até 10 µm e COVs, em um túnel na China. A frota do túnel apresenta um perfil misto (veículos leves e pesados) durante os dias de semana, sendo 20 % veículos pesados e nos finais de semana essa parcela cai para 9,5 %. As taxas de emissão apresentaram valores de 1,89 g km⁻¹ para CO, de 0,73 g km⁻¹ para NO_x, de 0,46 g km⁻¹ para HC, de 0,02 g km⁻¹ para SO₂ e de 0,06 g km⁻¹ para MP₁₀. Segundo os autores, apesar das limitações, esse tipo de metodologia reflete o chamado mundo real e pode ser considerada uma ferramenta importante para a caracterização das emissões veiculares. Também concluíram que a metodologia para cálculo das taxas de emissão em túneis, apesar de envolver um grande número de equipamentos e uma complexa infraestrutura de coleta e análise, é menos onerosa, se comparada por exemplo, com a metodologia de dinamômetro de chassis.

Stemmler et al. (2005) estudaram o comportamento dos COVs em um túnel de 3270 metros de comprimento na Suíça. A campanha de amostragem foi em 2002 e para fins de comparações os autores referenciaram um outro estudo realizado em 1993 neste mesmo túnel. Os dois pontos de coleta foram instalados dentro do túnel, o primeiro a 200 metros da entrada e o segundo a 10 metros da saída. No primeiro ponto, as amostras foram coletadas em *canisters* e levadas para posterior análise em laboratório, já no segundo ponto, as análises dos COVs foram processadas *in situ* com a instalação de um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de espectrômetro de massas (CG-MS, Agilent 5793N). Foram identificadas e quantificadas 14 espécies. A comparação entre dois estudos mostrou uma redução dos valores medidos para as taxas de emissão, porém, para algumas espécies, essa redução foi mais significativa, como por exemplo, para benzeno, tolueno e xilenos, onde as taxas de emissão tiveram reduções de 70 % a 80 %. Os autores concluíram que as reduções observadas para as taxas de emissão estão associadas ao uso do catalisador como dispositivo de controle ambiental. Em 1993, 33 % dos veículos a gasolina rodavam sem catalisador e essa taxa caiu para 2,6 % em 2002. Mais uma vez, o equipamento foi considerado essencial para o tratamento dos gases de escape dos veículos (ZHENG et al., 2018).

Cui et al. (2018) fizeram um estudo para comprovar os efeitos práticos de uma série de medidas de controle das emissões veiculares propostas pelo governo de Hong Kong. Os dados foram coletados em duas campanhas realizadas no mesmo local, uma em 2003 e outra em 2015. No túnel, de aproximadamente 1500 metros de comprimento, a velocidade média medida para os veículos foi de 70 km h⁻¹. As taxas de emissão foram calculadas pela metodologia de Pierson e os valores médios encontrados para os compostos orgânicos voláteis decresceram em aproximadamente 44,7 %, se comparadas as duas campanhas. Especificamente, a taxa de emissão do eteno, que segundo os autores, representa um marcador de veículos movidos a diesel, decresceu 67,4 %.

Mais recentemente, Zhang et al. (2018) coletaram 24 amostras em *canisters* e as análises processadas por CG/EM identificaram 97 espécies de COVs. O trabalho de 2015 foi realizado em um túnel de aproximadamente 500 metros de comprimento, localizado na China. Com fluxo médio diário de 9.000 veículos, a frota foi estratificada em 87 % de leves e 13 % pesados. No artigo, os autores ressaltaram a importância da determinação dos fatores de emissão veicular, principalmente se calculados por estudos em túneis, onde as concentrações dos compostos monitorados não são influenciadas por outras fontes de emissão e nem tão pouco sofrem degradação fotoquímica, representando assim, as emissões primárias dos veículos.

Segundo a bibliografia consultada, no Brasil, a metodologia de Pierson para cálculo do fator de emissão veicular ainda não foi aplicada.

1.9.1.7 Método do consumo de combustível

Definida como a quantidade de poluente emitido por massa de combustível queimado, a metodologia do consumo de combustível associa as concentrações de CO₂ e CO medidas à quantidade de combustível queimado pelos veículos. Segundo alguns autores, essa abordagem é menos suscetível às condições de operação e condução dos veículos, como por exemplo, velocidade e aceleração e também pode ser extrapolada para situações em que o fluxo veicular misto se faz presente, com carros e caminhões circulando ao mesmo tempo, por exemplo. A equação 16 representa o cálculo do fator de emissão quando aplicada a metodologia do consumo de combustível (PHULERIA et al., 2006; PÉREZ-MARTÍNEZ et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2015a; MARTINS et al., 2006):

$$FE = \frac{(C_{\text{ponto2}} - C_{\text{ponto1}})}{\Delta[CO_2] + \Delta[CO]} \times wc \quad (16)$$

Onde:

FE é o fator de emissão;

C_{ponto2} e C_{ponto1} = representam as concentrações em massa de poluentes específicos nos dois pontos monitorados em mg m⁻³

Δ [CO₂] e Δ [CO] é a diferença de concentração de CO₂ e CO nos dois pontos monitorados; wc é a fração de carbono no combustível (0,87 para o diesel e 0,85 para gasolina) (KEAN et al., 2001; PÉREZ-MARTÍNEZ et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2015a; MARTINS et al., 2006).

A unidade do fator de emissão calculado pela metodologia do consumo de combustível é expressa em massa de composto por unidade de volume de combustível queimado, mas quando tratada com densidade do combustível e o consumo médio veicular, pode ser transformada em g km⁻¹ (MARTINS et al., 2006). A bibliografia apresenta alguns estudos realizados pela metodologia de consumo de combustível. Por exemplo, Mcgaughey et al. (2004) aplicaram a metodologia em um túnel com 900 metros de comprimento localizado na cidade Houston, EUA. CO, NO_x, e HCNM foram coletados com *canisters* e analisados por cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG/EM). Para CO foi medido 55 g L⁻¹, 6,7 g L⁻¹ no caso de NO_x, e 7 g L⁻¹ para HCNM. O valor de 7 g L⁻¹ foi considerado alto, quando comparado com outros estudos. Segundo os autores, essa característica para os hidrocarbonetos não metânicos, pode estar relacionada com as emissões evaporativas dos carros. Nos dias das campanhas de amostragens foram reportadas temperatura ambiente de quase 38 °C, o que pode ter sido determinante para a medição dos valores reportados.

Em Portugal, Alves et al. (2015) fizeram uma campanha de amostragem no túnel da Avenida da Liberdade. Segundo os autores, a frota que circula no túnel, composta por 96 % de veículos leves, não é considerada expressiva, com médias de 446 veículos h⁻¹ nos dias da semana e 268 veículos h⁻¹ nos fins de semana. A campanha monitorou CO₂, CO, NO_x e especiou metais em material particulado (MP_{0.5}, MP_{0.5-1}, MP_{1-2.5} e MP_{2.5-10}). Os autores calcularam a massa de poluente emitido por quilograma de combustível queimado e os resultados foram confrontados com outro estudo de túnel também realizado em Portugal. O túnel Marques, localizado em Lisboa e utilizado no estudo comparativo, foi considerado sete vezes mais poluído que o túnel da Avenida da Liberdade, não só pela maior quantidade de veículos circulantes, mas também por apresentar frequentes congestionamentos e um afluxo

positivo, característica física que maximiza as emissões, uma vez que, os carros precisam acelerar para vencer a inércia.

No Brasil, Martins et al. (2006) com o objetivo de contribuir para a melhoria do inventário de emissões veiculares para a região metropolitana de São Paulo fizeram campanhas de monitoramento em dois túneis, um com perfil de frota leve, o Jânio Quadros e outro com perfil misto, o Maria Maluf. As coletas foram realizadas sempre em dois pontos, um instalado na entrada e outro no interior dos túneis. Para as medições de CO e NO_x foram utilizados monitores contínuos e no caso dos hidrocarbonetos duas metodologias: coleta de amostras com *canisters*, que depois foram analisadas por cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas e coleta por cartuchos empacotados com resina adsorvente do tipo TENAX, também analisados *a posteriori* por cromatografia gasosa. As amostras de compostos carbonílicos foram coletadas em cartuchos de sílica impregnados com 2-4dinitro-fenilhidrazina (DNPH) e analisadas por cromatografia líquida. Para as taxas de emissão de CO e NO_x foram calculados, respectivamente, valores médios de 14,6 g km⁻¹ e 1,6 g km⁻¹, no Jânio Quadros e, valores de 20,6 g km⁻¹ e 22,3 g km⁻¹ no túnel Maria Maluf, de perfil misto. O fator de emissão de COVs, calculado para o túnel Maria Maluf foi de 1,4 g km⁻¹ e, para o Jânio Quadros foi encontrado um valor quatorze vezes menor. Também em São Paulo, Nogueira et al. (2015) monitoraram aldeídos em dois túneis localizados na região metropolitana, o mesmo Jânio Quadros do estudo anterior, com frota circulante de característica leve e o túnel do Rodoanel, considerado de frota mista. Da mesma forma que o anterior, nesse estudo foram coletadas amostras em dois pontos, um no interior e outro na parte externa aos túneis. A amostragem seguiu a metodologia TO-11A, padrão publicado pela agencia ambiental americana (USEPA, 1999) e a análise em laboratório foi processada por cromatografia líquida. Os autores calcularam taxas de emissão para formaldeído de 5,7 e 28 mg km⁻¹, respectivamente para veículos leves e pesados e de acetaldeído 7,4 e 20 mg km⁻¹ também respectivamente para veículos leves e pesados. O estudo mostrou que para a frota testada, com veículos leves movidos a gasolina (25 % de etanol), os valores encontrados para formaldeído e acetaldeído foram, respectivamente, 352 % e 263 % maiores, quando comparados com as taxas de emissão calculadas na Califórnia por Gentner et al. (2013), onde, em 2010 a gasolina já era comercializada com adição de 10 % de etanol. No caso dos veículos pesados, o estudo de São Paulo apresentou, para formaldeído, valores 33 % maiores, quando comparado com a Califórnia. Em São Paulo, os veículos pesados rodavam com diesel B5 (*blend* com 5 % de biodiesel) e na Califórnia, o diesel é comercializado puro.

1.9.2 Comparações entre as metodologias para cálculo do fator de emissão

Franco et al. (2013) estudaram várias características e avaliaram comparativamente as diversas metodologias para cálculo das taxas de emissão veiculares. Consideraram a técnica de dinamômetro de chassis mais consolidada, principalmente pelo padrão que precisa seguir. É usada para fins de licenciamento e continua sendo a maior fonte de dados sobre o assunto, no entanto, é considerada a mais cara e, também seguindo a bibliografia consultada, os seus resultados não refletem as condições de manutenção e dirigibilidade do mundo real, fatores importantes para uma caracterização mais fidedigna do perfil de emissão da frota em circulação. Sensoriamento remoto, medições a bordo e estudos em túneis, são técnicas relativamente mais baratas, principalmente por não dependerem de tanta infraestrutura, como no caso do dinamômetro de chassis. São operacionalizadas diretamente nas ruas e, segundo os autores, conseguem refletir o chamado mundo real das emissões veiculares. O estudo conclui que todas as técnicas, cada uma com suas vantagens e desvantagens, padronizada ou não, usada para fins de licenciamento veicular ou não, são ferramentas de suma importância para caracterização das tendências das emissões veiculares, para avaliação das formulações de combustíveis e também para a avaliação de mudanças no perfil da frota veicular. A Tabela 6 apresenta um resumo comparativo entre as metodologias utilizadas para cálculo das taxas de emissão veicular.

Tabela 6 – Comparativo das técnicas para cálculo das emissões veiculares

	Padronizada	Custo	Reprodutibilidade	“Mundo real”
Túnel	Não	Médio	Não	Sim
Dinamômetro de Chassis	Sim	Alto	Sim	Não
Sensoriamento remoto	Não	Médio	Não	Sim
Medições a bordo	Não	Médio	Não	Sim
Teste estático	Sim	Médio	Sim	Não

Fonte: O autor, 2021.

METODOLOGIA

2.1 Túnel Rebouças

O sesquicentenário Túnel Rebouças é a principal artéria de ligação entre as zonas norte e sul da Cidade do Rio de Janeiro. Inaugurado em 3 de setembro de 1967 pelo então Governador do Estado da Guanabara, foi projetado com duas galerias (L1 e L2) para um volume de 76 mil veículos/dia, cada galeria com duas faixas de rolamento e uma de acostamento, hoje, com a eliminação do acostamento, o Rebouças conta com três faixas de rolamento. A partir de janeiro de 1995 passou a ser administrado pela Prefeitura Municipal do Rio de Janeiro, onde permanece até hoje sob administração da 3ª Divisão de Vias Especiais. O Túnel atravessa três bairros da cidade do Rio de Janeiro, Rio Comprido, Cosme Velho e Lagoa. A galeria L1 faz a ligação da Lagoa com o Cosme Velho, a R1 liga Cosme Velho ao Rio Comprido, a galeria R2 liga o Rio Comprido ao Cosme Velho e a L2 faz a ligação do Cosme Velho com a Lagoa.

Também, devido à sua importância para o sistema viário do Rio de Janeiro, o Túnel Rebouças conta com um sistema próprio de controle de tráfego. Composto de 20 câmeras, o circuito interno de vídeo dá suporte às várias equipes de operadores que se revezam em turnos, garantindo a manutenção e o andamento de toda a operação necessária ao bom funcionamento do sistema. Todo o aparato funciona por 24 horas e, nas madrugadas de terças e quintas, sempre em sentidos alternados, nas terças no norte-sul e nas quintas no oposto, ocorrem os procedimentos de limpeza, manutenção e reparo dos equipamentos de iluminação, ventilação e controle do tráfego, instalados dentro das galerias. Esse trabalho, invisível para a maioria da população, segue por toda a madrugada e termina quase de manhã, quando o fluxo veicular é restabelecido.

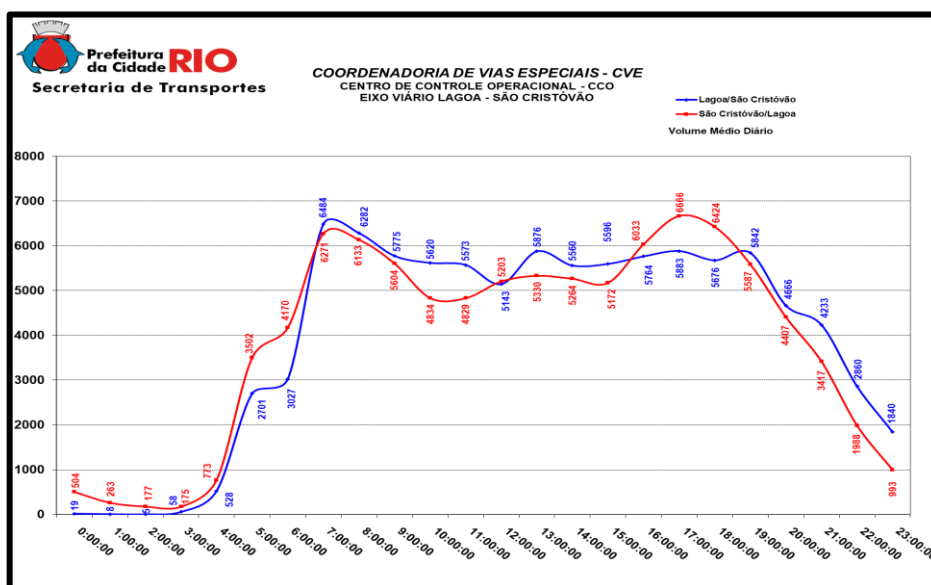
O Túnel Rebouças reúne diversos critérios de ordem técnica, de segurança e de logística, que foram relevantes para a sua escolha como o local de monitoramento:

- O aclave de 2 % é responsável pela diferença de 40 metros na cota, se comparadas, a entrada na Lagoa com a saída no Cosme Velho. Assim, o sentido sul - norte é caracterizado por uma ladeira, fazendo com que as emissões veiculares sejam maximizadas;
- Com 2840 metros de comprimento, o Túnel Rebouças é dividido em duas galerias. Uma com 2040 metros, que liga a Lagoa ao Cosme Velho e outra com 800 metros, ligando o Cosme Velho ao bairro do Rio Comprido;

- A ventilação forçada é composta por 90 ventiladores, ligados de forma aleatória, sem horário fixo e que forçam o ar na direção do fluxo veicular;
- Volume diário de aproximadamente 180 mil veículos, uma média de 5000 por hora, com dois picos característicos de trânsito, um pela manhã no sentido sul-norte e outro no fim da tarde e no sentido oposto;
- Apoio da Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro, com a disponibilização de infraestrutura necessária para as campanhas de coletas, como por exemplo, transporte para acessar os pontos de monitoramento localizados no interior do túnel e disponibilização de dados operacionais, tais como: contagem e estratificação da frota veicular.

Em relação ao fluxo veicular, o Túnel Rebouças apresenta um perfil bem característico. Começa a se intensificar no início da manhã e a partir das oito horas, no sentido sul – norte, ocorre o primeiro pico de trânsito. Depois disso, durante o dia, a quantidade de veículos se mantém estável e poucas oscilações são verificadas. No fim da tarde, ocorre mais um pico, desta vez no sentido norte - sul. A Figura 18 apresenta um perfil típico para o fluxo veicular no Túnel Rebouças, onde a linha vermelha representa o sentido norte-sul e a azul, o sul-norte (onde foi realizado o estudo).

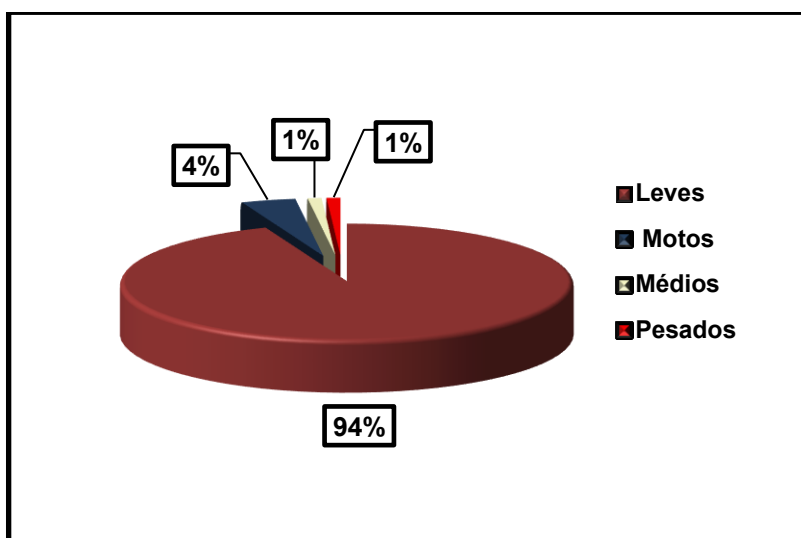
Figura 18 - Perfil típico do fluxo veicular no Túnel Rebouças.



Fonte: Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro (2010)

A consolidação de um ano de dados mostra que frota veicular do Túnel Rebouças é composta, em sua grande maioria por veículos leves (94 %) e motos (4 %), a frota de médios (vans e kombis) é de 1 %, a mesma porcentagem dos veículos pesados. Caminhões são proibidos de circular dentro do túnel e essa porcentagem de 1 % representa os ônibus e alguns autorizados, como por exemplo, limpeza urbana e bombeiros. A Figura 19 apresenta o perfil por tipo de veículo da frota circulante no túnel Rebouças.

Figura 19 - Estratificação típica para a frota circulante o Túnel Rebouças.

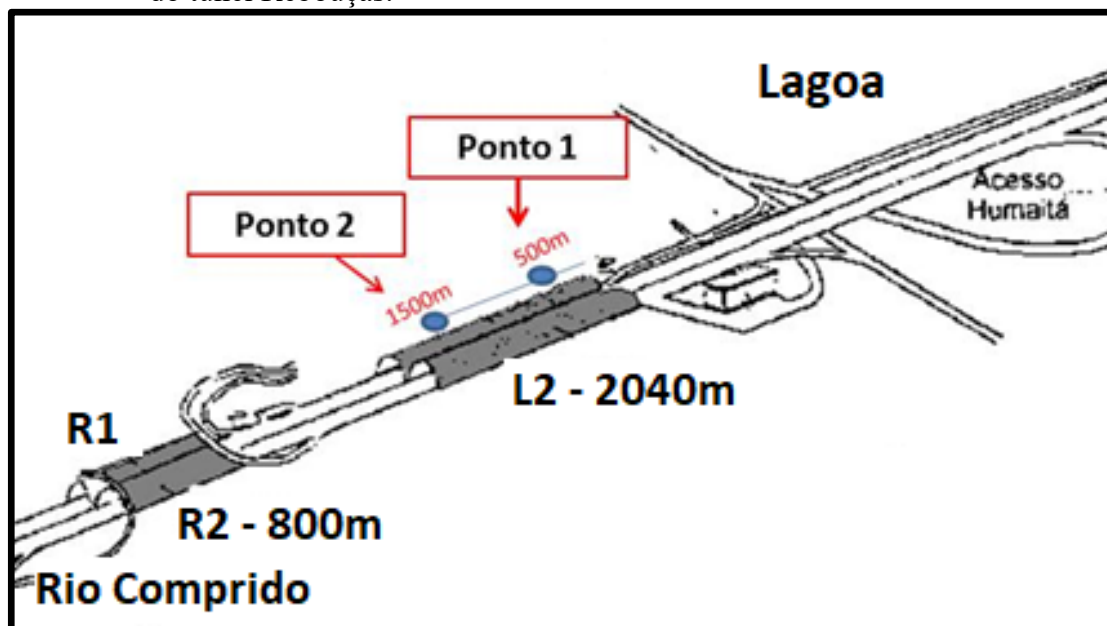


Fonte: Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro (2021)

2.2 Pontos de coleta

Os dois pontos de monitoramento foram localizados na galeria L1 do túnel Rebouças. O sentido sul-norte é caracterizado por um afluxo de 2 % e, nesta situação, os veículos tendem a maximizar as emissões, até porque, precisam acelerar para vencer a inércia. Foram selecionados os dois pontos que apresentavam a infraestrutura, a segurança e o espaço necessários ao estudo, a subestação 3, localizada a 500 metros da entrada e a subestação 4, distante 1500 metros desta mesma entrada. Assim, a distância entre os dois pontos de monitoramento foi de 1000 metros. A Figura 20 apresenta o desenho esquemático com a localização dos dois pontos de amostragem localizados na Galeria L1, sentido sul-norte do túnel Rebouças.

Figura 20 - Esquema da disposição das galerias e a localização dos pontos de coleta dentro do túnel Rebouças.



Fonte: O autor, 2020.

2.3 Amostragem

Devido as peculiaridades do local monitorado, como por exemplo, dificuldade de acesso e restrição de facilidades (energia elétrica, por exemplo), foi proposta uma metodologia indireta de identificação dos compostos de interesse. As coletas foram realizadas nos pontos indicados e a análise das amostras em laboratório. Para a amostragem dos compostos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) foram empregados cartuchos de carvão ativo de leito duplo de 400/200 mg (Supelco ORBO 32). Para a amostragem dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) foram empregados cartuchos de XAD-2 de leito duplo de 400/200 mg (Supelco ORBO 609). No caso da amostragem dos compostos carbonílicos foram utilizados cartuchos de $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$ (Sep-Pack DNPH-Silica Cartridges) impregnados com solução ácida de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH), que reage seletivamente na dupla ligação carbono-oxigênio, formando as respectivas hidrazonas.

A Tabela 7 apresenta um resumo das características dos cartuchos utilizados nas campanhas de amostragem realizadas no túnel Rebouças.

Tabela 7 - Cartuchos utilizados nas campanhas

Composto	Cartucho
BTEX	Carvão ativo de leito duplo de 400/200 mg (Supelco ORBO 32).
HPA	XAD-2 de leito duplo de 400/200 mg (Supelco ORBO 609).
Aldeídos	Impregnado com solução ácida de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH).

Fonte: O autor, 2020.

Para as coletas foram empregadas bombas amostradoras de baixo volume modelo KNF NMP 850 KNDC e modelo Gilian BDXII, ambas operadas a bateria e calibradas com o calibrador *DryCal*, modelo *DC-lite* 717-04. A Figura 21 apresenta as bombas de amostragem usadas nas campanhas de monitoramento.

Figura 21 - Bombas de amostragem utilizadas nas campanhas de monitoramento.



Fonte: O autor, 2020.

A logística de amostragem se mostrou desafiadora e só foi possível com a colaboração da Prefeitura do Rio de Janeiro, mais precisamente da Companhia de Engenharia de Tráfego do RJ (CET-Rio), órgão que controla a operação viária no Túnel Rebouças. Os pontos de coleta foram posicionados na mureta do lado esquerdo do fluxo (sentido sul - norte), a 1,7 metros do chão. O procedimento de instalação das bombas de amostragem nos pontos de coleta contava com o auxílio da pick-up e dos batedores motocicletas da Prefeitura. Com o bloqueio da faixa de rolagem mais à esquerda, a equipe do túnel Rebouças facilitava e dava a segurança necessária para o procedimento. A Figura 22 apresenta as bombas de amostragem instaladas nos pontos de coleta localizados dentro do túnel Rebouças.

Figura 22 - Bombas de amostragem instaladas sobre a mureta localizada no interior do Túnel Rebouças.



Fonte: O autor, 2020.

Todos os procedimentos, incluindo tempo de amostragem e vazão de coleta foram ajustados para atender as características do local monitorado, onde eram esperadas altas concentrações e consequentemente altas taxas de emissão. Entre os anos de 2017 e 2020, foram realizadas 13 campanhas exploratórias, com amostras coletadas em 2 períodos e depois, em período único, totalizando 66 pares de cartuchos para análise de HPA, BTEX e compostos carbonílicos. Como o perfil veicular é pouco sensível à variação dos dias de semana, as campanhas foram realizadas em dias aleatórios, mas sempre no período da manhã, onde o fluxo é mais intenso no sentido da zona norte da cidade. A Tabela 8 apresenta as condições operacionais das amostragens realizadas no túnel Rebouças.

Tabela 8 - Condições operacionais das amostragens

Data	Compostos	Vazão L/Min	Início (hora)	Fim (hora)
28/09/2017	Aldeídos	1,0	09:06	10:06
	BTEX	1,0	10:52	11:52
	HPA	1,0		
07/02/2018	Aldeídos	1,0		
	BTEX	1,0	09:03	11:15
	HPA	2,0	11:15	13:35
01/03/2018	Aldeídos	1,0		
	BTEX	1,0	09:01	11:10
	HPA	2,0	11:10	13:15
13/03/2018	Aldeídos	1,0		
	BTEX	1,0	09:33	11:15
	HPA	2,0	11:15	13:00
06/12/2018	Aldeídos	1,0		
	BTEX	1,0	09:01	10:51
	HPA	2,0	10:51	13:02
14/12/2018	Aldeídos	1,0		
	BTEX	1,0	09:16	11:18
	HPA	2,0	11:22	13:15
10/01/2019	Aldeídos	1,0		
	BTEX	1,0	09:06	11:06
	HPA	2,0	11:06	13:05
07/02/2019	Aldeídos	1,0		
	BTEX	1,0	09:10	11:10
	HPA	2,0	11:11	13:15
23/03/2019	Aldeídos	1,0		
	BTEX	1,0	09:43	11:35
	HPA	2,0	11:36	13:35
03/05/2019	Aldeídos	1,0		
	BTEX	1,0	10:10	12:12
	HPA	2,0		
04/07/2019	Aldeídos	1,0		
	BTEX	1,0	09:10	11:16
	HPA	2,0		
18/07/2019	Aldeídos	1,0		
	BTEX	1,0	09:37	11:00
	HPA	2,0		

Data	Compostos	Vazão L/Min	Início (hora)	Fim (hora)
12/03/2020	Aldeídos	1,0	09:28	11:14
	BTEX	1,0		
	HPA	2,0		

Fonte: O autor, 2020.

O tempo e as condições das amostragens foram se ajustando campanha a campanha. Na primeira, realizada em novembro de 2017, apenas uma bomba de amostragem foi instalada por ponto, os cartuchos colocados em série e a vazão ajustada para $1,0 \text{ L min}^{-1}$. Essa campanha foi considerada teste e diante dos resultados encontrados algumas alterações foram propostas, como por exemplo, a utilização de uma bomba de amostragem para cada família de composto monitorado. Assim, a partir da segunda campanha, foram instaladas três bombas por ponto monitorado e novas condições foram propostas, incluindo a alteração do tempo de coleta que passou para aproximadamente duas horas e a vazão de coleta dos HPA, alterada de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ para 2 L min^{-1} .

Todo o procedimento de instalação e retirada dos kits contava com o bloqueio parcial do fluxo de carros dentro do túnel e o apoio da Prefeitura foi essencial e necessário nesse sentido. O primeiro kit de cartuchos era instalado por volta das 9 e a substituição pelo segundo kit ocorria por volta das 11. As 9 primeiras campanhas contaram com amostragens em dois períodos e entre um e o outro era necessária a substituição dos kits de cartuchos. Durante o procedimento de troca dos cartuchos a faixa de rolamento da esquerda era bloqueada e o escoamento veicular do túnel ficava limitado às outras duas faixas. Isso se tornou um problema pois prejudicava muito a fluidez e o trânsito parava em alguns momentos. Por questões de segurança, o procedimento de substituição dos kits foi interrompido e as 5 últimas campanhas passaram a ser em período único.

A dependência do apoio da Prefeitura explica os horários quebrados nos períodos das amostragens. Nem sempre a disponibilidade era de imediato, em certos momentos, a equipe operacional estava atendendo às ocorrências rotineiras da operação do túnel Rebouças e o apoio ficava em segundo plano.

2.4 Monitoramento da velocidade do vento

Os ventos médios dentro do túnel foram medidos pelo anemômetro modelo Thal-300 fabricado pela *Instrutemp* e cedido pelo Laboratório de Química Atmosférica e Poluição da Universidade Federal do Rio de Janeiro. A Figura 23 apresenta o anemômetro portátil Thal-300.

Figura 23 – Anemômetro portátil utilizado nas campanhas de monitoramento dentro do túnel Rebouças.



Fonte: O autor, 2020.

2.5 Medições das concentrações de CO e CO₂

Para medição das concentrações de CO e CO₂ de forma direta e contínua, foram instalados nos pontos de monitoramento analisadores da marca *Instrutemp*, modelo ITMCO2 – 600. Os equipamentos operam pela metodologia de infravermelho não dispersivo (*Non-Dispersive Infrared* – NDIR) e processam medidas a cada minuto. A Figura 24 apresenta o equipamento portátil utilizado nas medições de CO e CO₂.

Figura 24 – Medidor portátil das concentrações de CO e CO₂.



Fonte: O autor, 2020.

2.6 Análises de Laboratório

2.6.1 Compostos Carbonílicos

Todos os procedimentos de identificação dos compostos carbonílicos foram baseados no método U.S.EPA TO-11 e as análise contaram com o suporte da equipe do Laboratório de Cinética Aplicada à Química Atmosférica e Poluição, localizado no Instituto de Química da UFRJ (EPA, 1999)(EPA, 1999). No procedimento de extração, os compostos foram eluídos com acetonitrila (*Sigma-Aldrich*, pureza superior a 99,9 %) e avolumados a 5 mL. As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência no equipamento composto de bomba binária (G1379A), de auto mostrador (G1313A), de degaseificador (G1379A) e de um detector de UV-DAD ($\lambda=360$ nm). Todo o sistema analítico, incluindo o *software* ChemStation, são de fabricação da Agilent Technologies. A Figura 25 apresenta o HPLC modelo Agilent

Technologies 1100 Series instalado no Laboratório de Cinética Aplicada à Química Atmosférica e Poluição, Instituto de Química UFRJ.

Figura 25 - Sistema Agilent Technologies 1100 Series



Fonte: O autor, 2020.

O volume de cada triplicata por amostra foi padronizado em 10 μL e o gradiente da fase móvel foi variável, passando de 35 % de água e 65 % de acetonitrila (até os 9 minutos de corrida), para 100% de acetonitrila após os 9 minutos. A coluna utilizada para a separação dos compostos foi uma Zorbax Eclipse XDB (4,6 mm x 15 cm x 5 μm). O fluxo da bomba foi de 1,2 mL min^{-1} com 13 minutos de corrida e a temperatura do termostato foi ajustada em 30 $^{\circ}\text{C}$. Os padrões utilizados na análise foram preparados através da diluição da mistura Supelco (CARB Carbonyl-DNPH Mix 1) em acetonitrila e também injetados em triplicatas. Foram geradas curvas analíticas com cinco concentrações (10, 60, 100, 200 e 300 ppb) para todos os 13 compostos carbonílicos presentes no padrão. Os compostos presentes no padrão com seus respectivos coeficientes de determinação foram: formaldeído (0,9982), acetaldeído (0,9983), acroleína (0,9977), acetona (0,9983), propionaldeído (0,9999), crotonaldeído (0,9975), metacroleína (0,9975), butiraldeído (0,9977), 2-butanona (0,9969), benzaldeído (0,9942), valeraldeído (0,9986), ciclohexanona (0,9865) e p-tolualdeído (0,9975). O limite de quantificação (LQ) foi de 0,83 $\mu\text{g m}^{-3}$ para formaldeído, 1,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ para ciclohexanona e 0,42 $\mu\text{g m}^{-3}$ para os demais compostos. As amostras foram injetadas em triplicata. A integração dos picos foi realizada com o *software ChemStation*, desenvolvido pela *Agilent Technologies*.

2.6.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Todos os procedimentos analíticos de identificação dos HPA, foram realizados no Laboratório do Departamento de Química e Ambiental da Faculdade de Tecnologia da UERJ, em seu campus avançado na Cidade de Resende. As análises dos compostos HPA foram processadas em um cromatógrafo a gás Varian 450GC acoplado a um espectrômetro de massas de captura de íons com modo de ionização por impacto de elétrons modelo 220MS, também da Varian. Para separação dos HPA foi utilizada uma coluna capilar modelo Supelco SLB 5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) e o Hélio 5.0 foi usado como gás de arraste a uma vazão constante de 1,2 mL min⁻¹. A temperatura do forno foi inicialmente mantida em 70 °C por 2 minutos, a primeira rampa de aquecimento foi a 12 °C min⁻¹ até 210 °C e a segunda rampa de foi mantida em 310 °C por 8 minutos, depois de aquecer a 20 °C min⁻¹, totalizando 27 minutos por amostra analisada.

A Figura 26 apresenta o sistema de cromatografia a gás modelo Varian 450GC instalado no Laboratório do Departamento de Química e Ambiental da Faculdade de Tecnologia, no campus avançado da UERJ, em Resende.

Figura 26 – Cromatógrafo a gás Varian 450GC acoplado a um espectrômetro de massas.



Fonte: O autor, 2020.

As curvas analíticas foram construídas com padrões dos 16 HPA prioritários diluídos em cinco concentrações de 10 a 200 ng mL⁻¹ e injetados em triplicatas. A linearidade das curvas geradas foi avaliada através do coeficiente de determinação R². Os tempos de retenção e os espectros de massa de cada composto foram identificados pelas injeções da mistura dos padrões

analíticos no modo SCAN e as análises quantitativas foram realizadas no modo SIS (*selective ion storage*), por meio de injeções em triplicata. O espectrômetro de massa foi configurado no modo monitoramento seletivo de íons (MSI), onde íons específicos são previamente selecionados para aumentar a especificidade e sensibilidade da detecção. A Tabela 9 apresenta as condições operacionais do espectrômetro de massas dos nove segmentos divididos por faixas de massas.

Tabela 9 - Condições operacionais do espectrômetro de massas

HPA	Tempo (min)	Multiplicador (V)	Filamento (μA)	Varredura de íons - SCAN	Faixa de massas - SIS
-	0-7	Off	Off	40-650	OFF
Naftaleno	7-10	0	60	127-128	127-128
Acenaftileno, Acenafteno	10-11,9	0	40	152-154	152-154
Fluoreno	11,9-13,4	0	40	165-166	165-166
Fenatreno, Antraceno	13,4-15,4	80	40	177-178	178
Fluoranteno, Pireno	15,4-17,6	80	40	202-203	202
Benzo (b) fluoranteno, criseno	17,6-19	80	60	225-230	228
Benzo[k]florentino, Benzo[b]florentino, Benzo (a) pireno	19-21,50	60	60	250-260	252
Dibenzo[a;h]antraceno, Benzo[g,h,i]perileno, Indeno[123cd]pireno	21,50-27	60	60	272-282	276-278

Fonte: (VIEIRA DE SOUZA; CORRÊA, 2015) (SOUZA, 2015)

Os limites de detecção e de quantificação e a linearidade das curvas dos HPA estão apresentados na tabela 10.

Tabela 10 - Limite de detecção, limite de quantificação e linearidade das curvas

	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)	R ²
Naftaleno	1,59	4,83	0,9882
Acenaftileno	0,89	2,71	0,9967
Acenafteno	2,38	7,21	0,9967
Fluoreno	1,85	5,61	0,9989
Fenantreno	1,79	5,42	0,9985
Antraceno	2,38	7,22	0,9986
Fluoranteno	4,68	14,17	0,9933
Pireno	3,19	9,68	0,9946
Benzo(a)antraceno	2,4	7,27	0,9978
Criseno	1,82	5,52	0,9975
Benzo[b]fluoranteno	1,1	3,35	0,9977
Benzo(a)pireno	1,02	3,1	0,9992
Dibenzo[a,h]antraceno,	0,74	2,26	0,9988
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	2,2	6,67	0,9978

Fonte: SOUZA, 2015

A extração das amostras de HPA, passou pela transferência da resina (XAD-2) presente nos cartuchos, para *vials* específicos. Em cada *vial* foi adicionado 1000 µL de diclorometano (Sigma-Aldrich, com pureza superior a 99,8 %) a -20 °C e agitado em banho de ultrassom por 10 min. e as injeções foram processadas em triplicatas, de forma automática e com seringa de 10 µL.

2.6.3 BTEX

Todos os procedimentos de identificação dos BTEX, também foram realizados no Laboratório do Departamento de Química e Ambiental da Faculdade de Tecnologia da UERJ, em seu campus avançado de Resende. A análise dos compostos foi realizada em um cromatógrafo a gás Varian 450GC acoplado a um espectrômetro de massas de captura de íons com modo de ionização por impacto de elétrons modelo 220MS, também da Varian. Uma coluna capilar modelo Supelco SLB 5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) foi utilizada e as alíquotas de 1 µL foram injetadas com um amostrador automático. Foi usado Hélio 5.0 como gás de arraste a 2 mL min⁻¹. A temperatura do forno foi inicialmente mantida em 40 °C por 2 minutos, a rampa de aquecimento foi a 10 °C min⁻¹ até 200 °C onde foi novamente mantida por

2 minutos. O espectrômetro de massas foi configurado para íons de 77 a 78, 91 a 92 e 103 a 104 (m/z). Uma solução padrão de BTEX (Supelco EPA TO-1MIX 1A) foi diluída em concentrações de 0,1 a 4,0 ng μL^{-1} , injetadas em triplicatas e as curvas processadas com critérios de aceitação de R^2 acima de 0,99, com limite de quantificação de 1,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ para todos os compostos.

O procedimento de extração das amostras de BTEX passou pela transferência do adsorvente (carvão ativo) presente nos cartuchos amostrados para *vials* específicos. Cada *vial* foi tratado com 1000 μL de diclorometano a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ e agitado em banho de ultrassom por 10 min. As amostras foram injetadas em triplicata e de forma automática.

2.7 Análise Estatística – Linguagem R

A análise dos dados gerados, incluindo toda a parte gráfica, foi realizada na linguagem R. O ambiente R, criado em 1995 a partir da linguagem S da Bell Labs, foi desenvolvido com o objetivo de tornar mais amigável o ambiente de software estatístico. De código aberto, e consequentemente distribuído de forma livre, a linguagem R permite sua utilização para qualquer finalidade, inclusive por empresas em ambiente comercial.

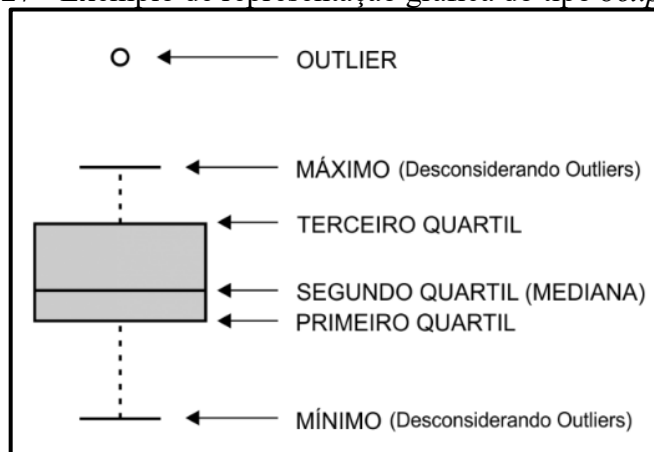
Estas características contribuíram muito para sua disseminação e principalmente para o seu desenvolvimento. Também se leva em consideração a grande e sólida comunidade ativa que se espalhou pelo mundo, onde cada desenvolvedor está livre para avaliar e também contribuir para a melhoria do sistema.

Toda a propagação de incertezas das medidas foi baseada segundo Voulo (1992).

2.8 Gráfico *boxplot*

Os resultados serão apresentados no formato *boxplot*, ferramenta caracterizada por uma representação gráfica onde são destacados os quartis (primeiro, segundo e terceiro) e os limites (inferior e superior), além dos *outliers*, quando existirem, da massa de dados tratada. A Figura 27 apresenta um exemplo da representação *boxplot*.

Figura 27 - Exemplo de representação gráfica do tipo *boxplot*.



Fonte: <http://www.abgconsultoria.com.br/blog/boxplot-como-interpretar/>

A fundamentação da apresentação por *boxplot* foi desenvolvida por Turkey (1977) que definiu um conceito onde seria possível avaliar a distância de um certo dado em relação ao primeiro e ao terceiro quartis utilizando a amplitude interquartis. Um dado é considerado *outlier* quando se encontra na região $Q3 + c \text{ IQR}$ ou $Q1 - c \text{ IQR}$, onde $Q1$ e $Q3$ são o 1º e o 3º quartis amostrais e IQR representa a amplitude interquartis, ou seja, $Q3 - Q1$. Em geral, $c = 1,5$ ou $c = 3$, sendo que, neste último caso, os *outliers* são designados como severos. Neste estudo foi considerada a constante $c = 1,5$.

A análise do gráfico *boxplot* fornece informações de suma importância para o entendimento do perfil dos dados estudados. Quando a linha da mediana está mais próxima ao primeiro quartil, os valores mais altos da série predominam e os dados são considerados assimétricos positivos. O oposto ocorre quando a linha da mediana está mais próxima ao terceiro quartil e os dados são considerados assimétricos negativos, onde são mais frequentes os valores mais baixos da série de valores.

2.9 Estudo de Correlação

O estudo de correlação pode ser definido como a associação estatística entre duas variáveis de um conjunto grande de dados. Pelo princípio básico, a análise de correlação busca quantificar o grau de relacionamento entre duas variáveis. É uma medida de similaridade e seu valor é diretamente proporcional à semelhança entre essas variáveis. Assim, os mapas de correlação são importantes ferramentas no sentido de se traçar tendências, principalmente quando se tem um estudo com muitas variáveis.

Existem várias formas de se calcular a correlação entre variáveis de uma matriz e a escolha da metodologia ideal vai depender do modo de apresentação e de como se comportam essas variáveis. Por exemplo, o coeficiente de Spearman, é uma medida de correlação não paramétrica, que não exige uma relação linear entre as variáveis, e que nem as mesmas sejam quantitativas. Já o coeficiente de Pearson avalia o grau de correlação linear entre duas variáveis quantitativas. É adimensional, com valores entre -1 e 1, pode ser positiva, quando as variáveis se movem na mesma direção, negativa quando se movem em direções opostas, ou nula, quando não apresentam relação mensurável. A análise de correlação deste estudo levou em consideração o coeficiente de Pearson e toda gráfica foi realizada na linguagem R.

2.9.1 Estatística Multivariada

Diferentemente da avaliação estatística univariada, em que os dados de uma mesma variável são tratados entre si, ou no máximo, entre duas variáveis distintas, a análise estatística multivariada consegue enxergar, tratar e extrair informações de um conjunto maior de variáveis. Baseadas na normalização dimensional dos dados, a estatística multivariada é a técnica que consegue avaliar de forma simultânea todas as variáveis de um conjunto de dados gerados. Dentre as diversas técnicas de estatística multivariada, a análise de agrupamento ou de *cluster* pode ser destacada. A ferramenta, através da construção de uma matriz, consegue classificar um conjunto grande de variáveis em grupos homogêneos e heterogêneos, buscando para isso, características similares ou dissimilares entre essas variáveis. As distâncias Euclidiana, a Manhattan e de Mahalanobis, são exemplos de medidas de dissimilaridades, onde, quanto maior o seu valor, menor será a semelhança entre as variáveis. A apresentação gráfica e resumida de uma análise de *cluster* é denominada de dendograma. Em formato de árvore, o dendograma facilita a visualização das alterações de similaridade para as sucessivas etapas dos agrupamentos, o eixo vertical indica o nível desta similaridade e no eixo horizontal, estão as variáveis agrupadas por homogeneidade (VICINI, 2005). A análise estatística multivariada deste estudo levou em consideração a distância Euclidiana e toda gráfica foi realizada na linguagem R.

2.10 Cálculo das taxas de emissão

2.10.1 Método de Pierson

As taxas de emissão para a frota em circulação no túnel Rebouças foram calculadas com a aplicação de duas metodologias: a de Pierson e a de consumo de combustível. Como já descrito, são fundamentadas na diferença de concentração dos compostos medidos em dois pontos localizados dentro do túnel Rebouças e consideram, a ausência de reações entre esses compostos, a característica da mistura da massa de ar no interior do túnel é considerada homogênea pela turbulência natural do fluxo veicular, independente do ponto de coleta.

Para o cálculo do fator de emissão pela metodologia de Pierson, foi aplicada a equação 15 já apresentada.

2.10.2 Método do Consumo de Combustível

Para fins de comparação, a taxa de emissão também foi calculada pela metodologia do consumo do combustível. Da mesma forma que a de Pierson, a metodologia de consumo de combustível é fundamentada, principalmente, na diferença das concentrações dos compostos calculadas entre os pontos 2 e 1 de monitoramento, porém, adicionalmente, também são necessárias as concentrações de CO e CO₂ medidas nestes mesmos pontos. A metodologia considera que, a concentração do composto emitido pelo veículo é proporcional a massa de combustível queimado (expressa em concentração de CO e CO₂). O cálculo do fator de emissão pela metodologia de consumo de combustível foi processado através da equação 16.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

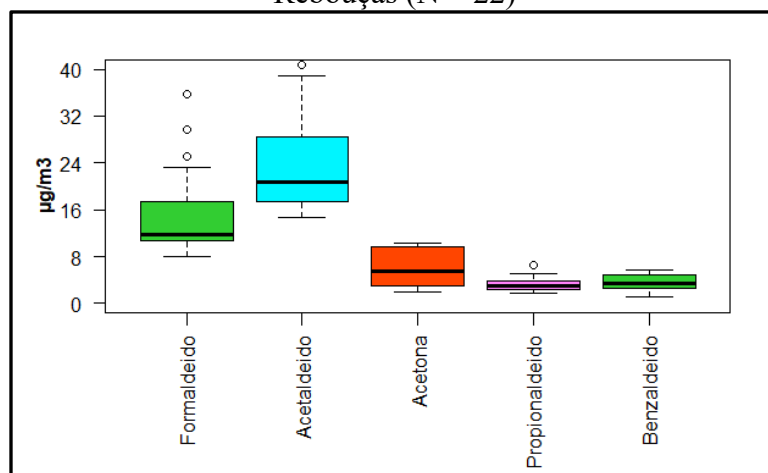
3.1 Compostos Carbonílicos

Para cada conjunto de dados a estatística descritiva foi calculada com 95 % de confiança. Máximos, mínimos, medianas, assimetrias e medianas foram calculados e o gráfico *boxplot* gerado.

Do total de 44 cartuchos analisados, 22 foram coletados no primeiro ponto de amostragem e os outros 22 no segundo ponto. Dos compostos identificados, os mais abundantes foram o acetaldeído e o formaldeído, tanto para o primeiro ponto quanto para o segundo.

A Figura 28 apresenta em formato *boxplot*, um resumo das concentrações encontradas para o primeiro ponto de monitoramento. Nota-se uma assimetria positiva para todos os compostos identificados, onde 50 % dos dados estão concentrados mais próximos do primeiro quartil. Para o formaldeído, foram encontrados 3 valores considerados *outliers*. No caso do acetaldeído foi encontrado 1 valor *outlier*.

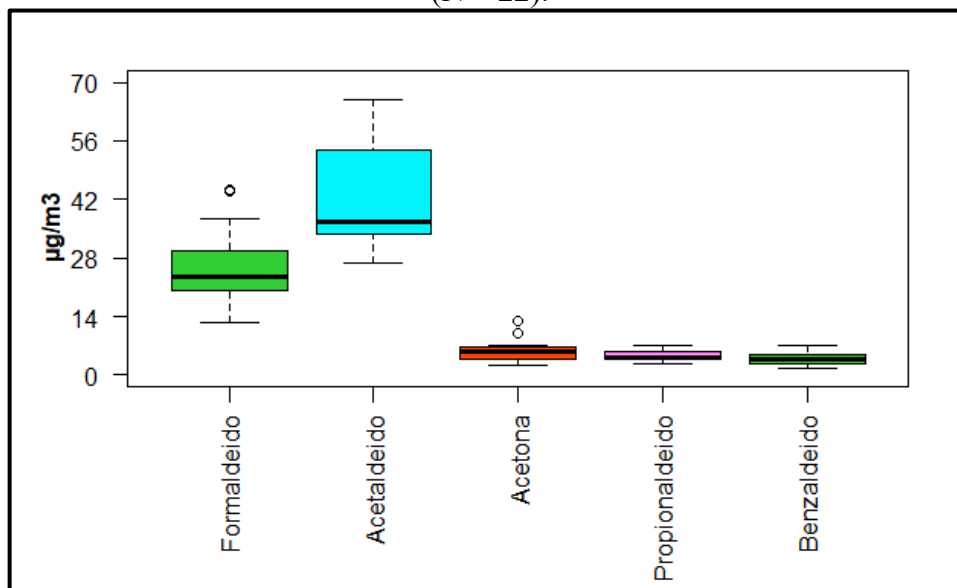
Figura 28 - Representação *boxplot* das concentrações de compostos carbonílicos determinadas no primeiro ponto de monitoramento dentro do túnel Rebouças (N = 22)



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 29 apresenta em formato *boxplot*, um resumo das concentrações calculadas para o segundo ponto de monitoramento.

Figura 29 - Representação *boxplot* das concentrações de compostos carbonílicos determinadas no segundo ponto de monitoramento dentro do túnel Rebouças (N = 22).



Fonte: O autor, 2020.

O acetaldeído e o formaldeído foram os compostos mais abundantes e representaram 77,09 % do total de compostos carbonílicos identificados no primeiro ponto de amostragem e quase 82 %, quando se levou em consideração o segundo ponto. Como já era esperado, as concentrações médias para o segundo ponto de amostragem foram maiores que as médias calculadas para o primeiro ponto de amostragem. Por exemplo, em relação ao formaldeído, a concentrações média do segundo ponto de amostragem foi 67,98 % maior, quando comparada com o primeiro ponto de amostragem.

A tabela 11 apresenta as médias, os desvios padrão e a variação percentual entre os dois pontos de amostragem.

Tabela 11 – Médias das concentrações e a variação percentual entre os dois pontos monitorados.

Composto	Médias ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Variação percentual
	Ponto 1	Ponto 2	
Formaldeído	15,15 $\pm$ 7,52	25,45 $\pm$ 8,85	67,98 %
Acetaldeído	23,21 $\pm$ 7,85	41,37 $\pm$ 12,24	78,18 %
Acetona	4,71 $\pm$ 2,45	5,76 $\pm$ 2,80	22,40 %
Propionaldeído	3,23 $\pm$ 1,23	4,85 $\pm$ 1,27	49,89 %
Benzaldeído	3,46 $\pm$ 1,39	3,96 $\pm$ 1,63	14,51 %

Fonte: O autor, 2020.

Observou-se que as concentrações médias calculadas dentro do túnel Rebouças foram, em algumas situações menores, mesmo quando comparadas com outros estudos realizados em ambiente externo, onde as condições meteorológicas se mostram mais favoráveis a dispersão. Como por exemplo, Correa et al. (2010) monitoraram formaldeído e acetaldeído por cinco anos (2004 a 2009) no centro da cidade do Rio de Janeiro e encontraram valores médios de 49,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 26,8 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Silva (2014) determinou em Bangu, região altamente impactada por emissões veiculares, valores médios de 16,06 $\mu\text{g m}^{-3}$ para formaldeído e de 28,86 $\mu\text{g m}^{-3}$ para acetaldeído. Essa característica também pode ser explicada pela distância temporal entre os estudos, onde, a frota veicular do túnel Rebouças, mais nova e embarcada com sistemas mais modernos de controle das emissões, certamente emite menos, quando comparada com as condições das frotas que circulavam em 2010 e 2014, anos dos estudos referenciados.

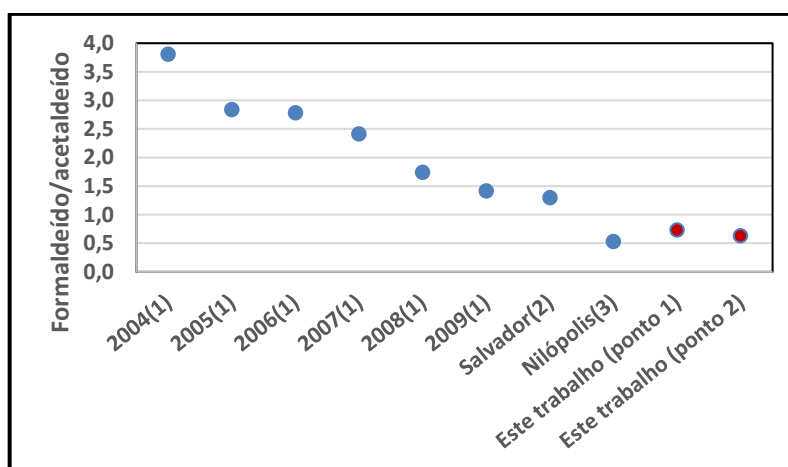
Estudos mais recentes e realizados em ar ambiente estão conseguindo retratar a melhoria da qualidade do ar que a cidade do Rio de Janeiro vem experimentando. Por exemplo, Silva (2019) monitorou COV em Nilópolis, cidade da RMRJ e determinou, por exemplo, 3,58 $\pm$ 1,00 $\mu\text{g m}^{-3}$ para acetaldeído e 3,95 $\pm$ 1,66 $\mu\text{g m}^{-3}$ para formaldeído. Mais recentemente, Dantas (2020) monitorou COV no bairro carioca de Irajá. O local é considerado pela Secretaria Municipal de Meio Ambiente, como o segundo pior Índice de Qualidade do Ar, quando se leva em consideração, Tijuca, Centro, Copacabana, Bangu e Campo Grande. Para acetaldeído foram medidos valores entre 0,3 e 1,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ e para formaldeído de 1,4 a 5,5 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Ho et al. (2007) fizeram uma campanha de monitoramento em um túnel da China de 2,6 km de extensão e com frota circulante de 53300 veículos, subdivididos em leves movidos a gasolina e pesados movidos a diesel. Os autores mediram valores médios de 22,5 $\pm$ 6,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ para formaldeído e 6,8 $\pm$ 2,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ para acetaldeído no ponto mais próximo da entrada e, no

ponto mais interno do túnel, $38,5 \pm 12,3 \mu\text{g m}^{-3}$ para formaldeído e $11,6 \pm 4,3 \mu\text{g m}^{-3}$ para acetaldeído.

A relação formaldeído/acetaldeído pode ser considerada um bom indicador para traçar o perfil de abastecimento da frota circulante. Neste estudo, para o túnel Rebouças, foram calculados valores menores que 1, em que as concentrações medidas para acetaldeído foram maiores que as de formaldeído. Essa característica pode ser atribuído ao perfil das emissões dos veículos abastecidos, somente, com o etanol hidratado e também com gasolina, atualmente comercializada com adição de 27 % etanol anidro. Correa et al. (2010) compararam dados obtidos para os anos de 2004 a 2009 e observaram valores decrescente para essas mesmas relações. Também segundo o artigo, essa tendência pode ser explicada pelo crescente consumo de etanol hidratado, principalmente pela frota *flexfuel* e, pela significativa melhora de tecnologia dos *kits* de conversão para GNV (combustível bastante utilizado no Rio de Janeiro), o que vem diminuindo a emissão de formaldeído na atmosfera. Nesta mesma linha, Andrade et al. (2002) fizeram um pesquisa bibliográfica da relação formaldeído/acetaldeído em diversos trabalhos nacionais e internacionais e concluíram que essas relações apresentam valores mais altos em trabalhos realizados no exterior se comparadas com os valores calculados no Brasil, corroborando com a explicação da composição da matriz de combustível. Os autores, por exemplo, calcularam em 1,3 o valor da relação formaldeído/acetaldeído no túnel Américo Simas em Salvador. A Figura 30 apresenta um comparativo para as relações formaldeído/acetaldeído medidas em alguns estudos. Correa et al. (2010) e Silva (2019) mediram em ambiente externo.

Figura 30 - Comparativo da relação formaldeído/acetaldeído obtida neste trabalho com valores medidos por diversos autores.



(1) Correa et al. (2010); (2) Andrade et al. (2002); (3) Silva (2019)

Fonte: O autor, 2020.

3.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

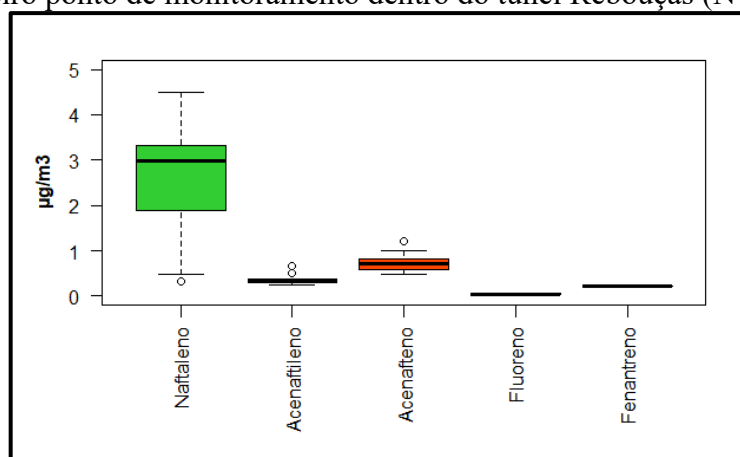
A bibliografia indica que as emissões veiculares são consideradas fontes representativas de HPA e, mais especificamente, segundo Miguel et al. (1998) e Marr et al. (1999) os veículos movidos à diesel são importantes fontes de HPA mais leves, enquanto que os veículos movidos a gasolina, são as principais fontes de HPA de maior peso molecular. Alkurdi et al. (2013) também caracterizaram as emissões de HPA em emissões veiculares. No estudo, os autores separaram os veículos com catalisador dos veículos que não dispunham deste dispositivo e, concluíram que a presença do equipamento pode ser responsável por uma redução de quase 97 % nas emissões de HPA totais. Também ressaltaram que na Síria, onde o estudo foi realizado, o uso do catalisador não é muito comum, diferentemente do que ocorre na Europa, EUA e Brasil, onde é obrigatório e já vem de fábrica.

Segundo De Abrantes et al. (2009) veículos movidos a etanol hidratado emitem menos HPA, se comparados com os veículos movidos a gasolina. O estudo, realizado no Brasil, avaliou as emissões de diversas formulações de combustíveis através da metodologia de dinamômetro de chassis e encontrou valores entre $41,9 \text{ mg km}^{-1}$ e $61,2 \text{ mg km}^{-1}$ nos veículos a gasolina e de $11,7 \text{ mg km}^{-1}$ a $27,4 \text{ mg km}^{-1}$ nos veículos a álcool hidratado.

Como não foi possível, até por questões de infraestrutura, a instalação de um monitor de material particulado dentro do túnel Rebouças, este estudo priorizou a identificação dos HPA presentes na fase gasosa. A metodologia já descrita identificou e quantificou apenas 5 HPA.

A Figura 31 apresenta os resultados *boxplot* para medições de HPA no túnel Rebouças. Nos dados tratados para o primeiro ponto de amostragem foi identificada uma assimetria negativa, determinada pela proximidade da mediana em relação ao terceiro quartil.

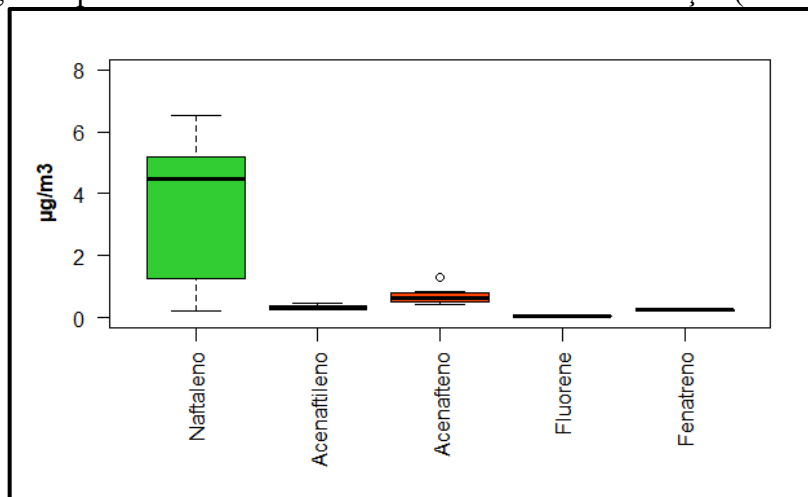
Figura 31 - Representação *boxplot* das concentrações de HPA determinadas no primeiro ponto de monitoramento dentro do túnel Rebouças (N = 18).



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 32 apresenta a representação *boxplot* para as concentrações medidas no segundo ponto de amostragem. Observa-se para o naftaleno, uma assimetria negativa, com os 50 % dos valores distribuídos entre mediana e o primeiro quartil.

Figura 32 - Representação *boxplot* das concentrações de HPA determinadas no segundo ponto de monitoramento dentro do túnel Rebouças (N = 18).



Fonte: O autor, 2020.

Com já era esperado, e levando em consideração que as coletas foram realizadas em fase gasosa, o naftaleno foi o composto mais abundante nas amostras coletadas no túnel Rebouças. Para o composto, no ponto 1, localizado a 500 metros da entrada do túnel, foi calculado um valor médio de concentração de $2,7 \pm 1,1 \mu\text{g m}^{-3}$ e no ponto 2 de $3,6 \pm 2,1 \mu\text{g m}^{-3}$.

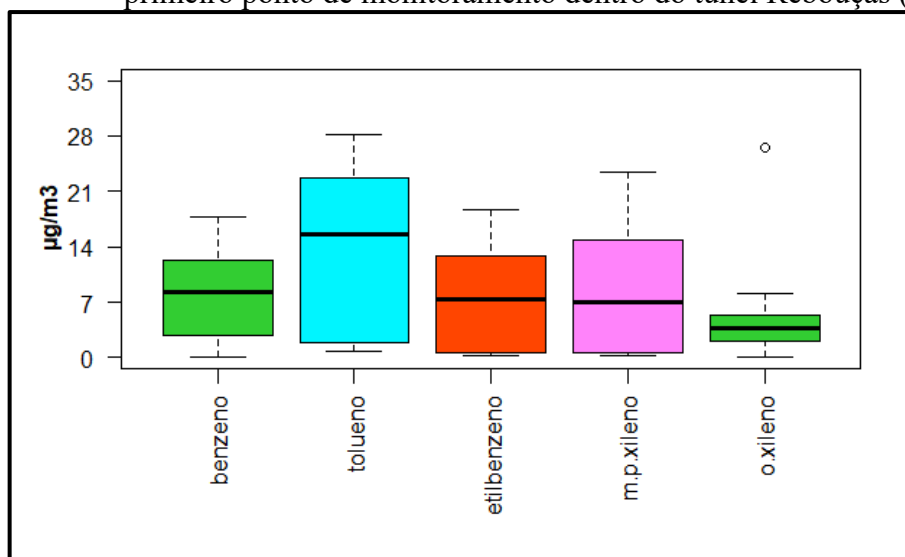
Medições de HPA em túneis são raras e no Brasil inexistentes, porém, temos algumas campanhas realizadas em ar ambiente e, mesmo levando em consideração as peculiaridades ambientais, esses estudos podem ser levados em consideração para fins de avaliação. Por exemplo, Oliveira (2011) coletou amostras de HPA em fase gasosa e realizou campanhas em várias localidades da região metropolitana do Rio de Janeiro, algumas com perfil veicular e outras mistas (veicular e industrial). Para naftaleno, determinou valores médios de $1,17 \text{ ng m}^{-3}$ em uma região com perfil veicular e $1,06 \text{ ng m}^{-3}$ na região com perfil misto. No caso do acenaftileno, foram calculados valores médios de $4,48 \text{ ng m}^{-3}$ na estação com perfil veicular e de $4,78 \text{ ng m}^{-3}$ na estação com perfil misto. Em outro estudo, Carvalho (2016) realizou campanhas de amostragem em três bairros da cidade do Rio de Janeiro, todos com perfil veicular, sendo o Maracanã, a região mais fortemente impactada por esse tipo de emissão. As coletas também foram realizadas em fase gasosa e para o naftaleno, os valores médios calculados foram de $0,10 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,18 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,47 \mu\text{g m}^{-3}$ na Barra da Tijuca, Deodoro e Maracanã, respectivamente.

3.3 BTEX

Também em relação aos BTEX, os resultados das análises foram tratados segundo as condições de tempo e vazão das amostragens. Para cada conjunto de dados foi aplicada a estatística descritiva com 95 % de confiança. Máximos, mínimos, medianas e assimetrias foram calculados e o gráfico *boxplot* gerado.

A Figura 33 apresenta a representação *boxplot* para as concentrações medidas no primeiro ponto de amostragem.

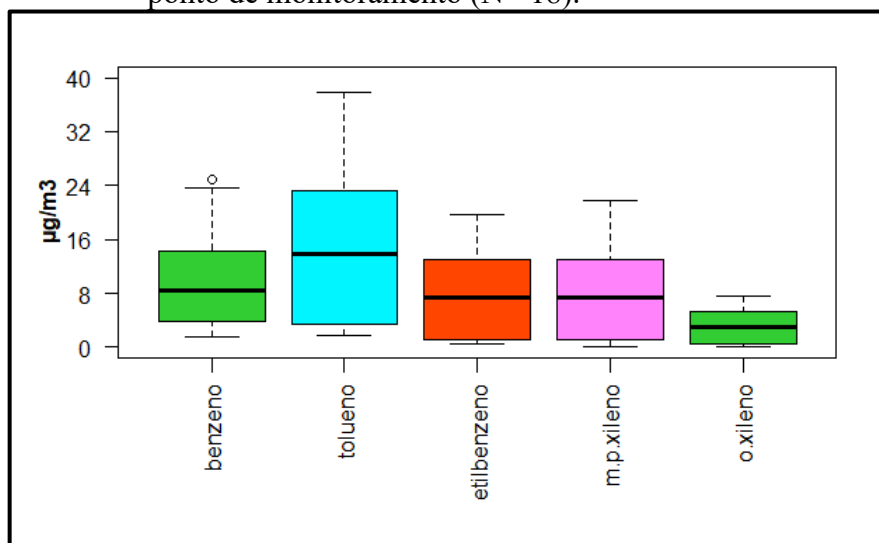
Figura 33 - Representação *boxplot* das concentrações de BTEX determinadas no primeiro ponto de monitoramento dentro do túnel Rebouças (N = 18).



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 34 apresenta a representação *boxplot* para as concentrações medidas no segundo ponto de amostragem. Observou-se a ocorrência de 1 valor *outlier* para o benzeno.

Figura 34 - Representação *boxplot* para os valores de BTEX medidos no segundo ponto de monitoramento (N=18).



Fonte: O autor, 2020.

Em relação ao BTEX, o tolueno foi o composto mais abundante, a média das concentrações calculadas para o ponto 1 foi de $13,8 \pm 10,13 \mu\text{g m}^{-3}$ e para o ponto 2, $16,2 \pm 11,7 \mu\text{g m}^{-3}$. No caso do benzeno, a média foi de $7,65 \pm 5,57 \mu\text{g m}^{-3}$ no ponto 1 e para o ponto 2 foi $54,22\%$ maior ou $11,8 \pm 7,51 \mu\text{g m}^{-3}$.

A Tabela 12 apresenta as médias, os desvios padrão e relação percentual entre as concentrações dos dois pontos de amostragem.

Tabela 12 – Médias das concentrações e a variação percentual entre os dois pontos monitorados.

Composto	Médias ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Variação percentual
	Ponto 1	Ponto 2	
Benzeno	$7,65 \pm 5,57$	$11,80 \pm 7,51$	54,22 %
Tolueno	$13,80 \pm 10,13$	$16,21 \pm 11,72$	17,51 %
Etilbenzeno	$7,04 \pm 5,07$	$8,64 \pm 6,43$	22,76 %
M-p-xileno	$7,58 \pm 6,29$	$9,61 \pm 7,49$	26,85 %
O-xileno	$3,09 \pm 1,95$	$3,62 \pm 2,50$	17,06 %

Fonte: O autor, 2020.

A bibliografia é bem vasta quando se fala em avaliação ambiental de compostos BTEX, porém, as campanhas de monitoramento se concentram basicamente em ar ambiente, ficando o estudo em outros ambientes bem restrito, como por exemplo, as amostragens realizadas em túneis. Em ar ambiente, Martins et al. (2007) fizeram medições na Tijuca, bairro da região metropolitana do Rio de Janeiro com grande movimento comercial e representativo, quando se fala em emissões veiculares. Os autores fizeram campanhas diárias e os valores médios para as 30 amostras foram de: $1,1 \mu\text{g m}^{-3}$ para benzeno, $4,8 \mu\text{g m}^{-3}$ para tolueno e $3,6 \mu\text{g m}^{-3}$ para etilbenzeno.

Em outro estudo realizado no Rio de Janeiro, desta vez no Jardim Botânico, parque localizado nas proximidades da Floresta da Tijuca, considerada a segunda maior floresta urbana do Mundo, Da Silva et al. (2016) calcularam para benzeno, concentrações médias de $1,60 \mu\text{g m}^{-3}$, $2,17 \mu\text{g m}^{-3}$, $6,14 \mu\text{g m}^{-3}$ e $3,59 \mu\text{g m}^{-3}$, nos 4 pontos de monitoramento.

Carvalho (2016) também realizou campanhas de medições para compostos de BTEX em três bairros da cidade do Rio de Janeiro: Deodoro, Barra e Maracanã. Para benzeno, calculou valores médios de: $0,51 \mu\text{g m}^{-3}$; $0,37 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,70 \mu\text{g m}^{-3}$, no caso do tolueno: $2,24 \mu\text{g m}^{-3}$; $1,73 \mu\text{g m}^{-3}$ e $5,43 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente para os locais estudados, sendo o Maracanã, o bairro mais impactado por emissões veiculares.

Siqueira et al. (2017) realizaram monitoramento por conta dos Jogos Olímpicos na cidade do Rio de Janeiro. As coletas, em cartuchos de carvão ativado, foram realizadas em seis bairros da região metropolitana: Barra da Tijuca, Maracanã, Marina da Glória, Jacarepaguá, Vila Militar e Guadalupe, todos impactados por emissões veiculares. Foram calculadas, no caso do benzeno, concentrações de $3,01$ a $8,82 \mu\text{g m}^{-3}$, para tolueno, de $0,08$ a $12,8 \mu\text{g m}^{-3}$, para etilbenzeno, as concentrações ficaram entre $1,55$ e $5,24 \mu\text{g m}^{-3}$ e para o xileno, de $4,10$ a $18,23 \mu\text{g m}^{-3}$.

Bezerra (2018) coletou em *canisters* e determinou concentrações de benzeno e tolueno em dois bairros da cidade do Rio de Janeiro, Tijuca e Deodoro. As concentrações de benzeno na Tijuca variaram de $1,05$ a $3,05 \mu\text{g m}^{-3}$ e em Deodoro de $0,74$ a $4,99 \mu\text{g m}^{-3}$. Já o tolueno, variou de $2,06$ a $5,69 \mu\text{g m}^{-3}$ e de $1,57$ a $18,64 \mu\text{g m}^{-3}$ para Tijuca e Deodoro, respectivamente.

Mais recentemente, Da Silva; Correa; Arbilla (2020) também coletaram amostras em *canisters* e calcularam valores médios de $16,72 \pm 15,70 \mu\text{g m}^{-3}$ para tolueno e de $3,44 \pm 3,14 \mu\text{g m}^{-3}$ para benzeno. As campanhas foram realizadas na RMRJ.

Também no túnel Rebouças e nos mesmos pontos de amostragem deste estudo, Machado et al. (2007) avaliaram as concentrações de BTEX. Os valores médios calculados para os dois dias de coletas foram de: $29 \mu\text{g m}^{-3}$ para benzeno, $46 \mu\text{g m}^{-3}$ para tolueno e $12 \mu\text{g m}^{-3}$

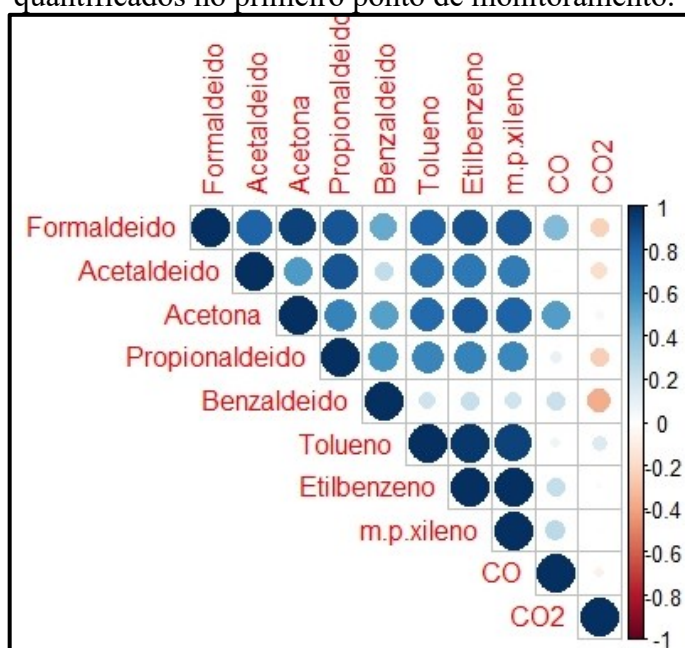
de etilbenzeno, no ponto 1 e de $79 \mu\text{g m}^{-3}$ para benzeno, $120 \mu\text{g m}^{-3}$ para tolueno e $33 \mu\text{g m}^{-3}$ para etilbenzeno, no ponto 2. Nota-se que os valores determinados em 2007 na campanha de Machado et al. (2007) foram maiores quando comparados com esse estudo. Mais uma vez, a distância temporal das campanhas pode ter sido fundamental para essa diferença. As emissões evaporativas, provenientes do tanque de combustível quando abastecido com gasolina e também do combustível não queimado nos motores são importantes fontes de BTEX e a frota mais nova, testada nesse trabalho, contempla tecnologia mais atual, tanto no isolamento do tanque de combustível, como na queima mais eficiente dentro do motor.

3.4 Correlações entre as diversas variáveis

Com o objetivo de avaliar a associação entre as concentrações calculadas para as diferentes famílias de compostos, foi construída uma matriz de correlação. Nas figuras 35 e 36, quanto mais intenso o azul maior é a correlação positiva entre os compostos e quanto mais intenso o vermelho mais negativa é a correlação.

A Figura 35 apresenta o gráfico das correlações entre os compostos identificados e quantificados no primeiro ponto de monitoramento dentro do túnel Rebouças.

Figura 35 - Representação da correlação para os compostos identificados e quantificados no primeiro ponto de monitoramento.

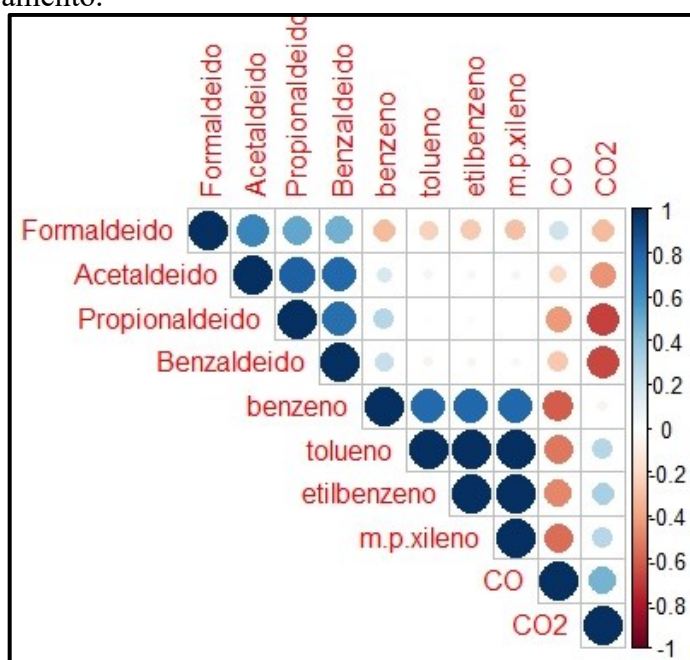


Fonte: O autor, 2020.

Para o primeiro ponto de amostragem, as correlações mais positivas (azul intenso) foram entre os compostos carbonílicos e alguns dos BTEX. Característica associada ao único tipo de emissão presente dentro do túnel, a emissão veicular. O CO_2 apresentou uma fraca correlação negativa com alguns compostos, essa característica pode indicar outra fonte para o composto, como por exemplo, a concentração natural de background do composto. Os dados de HPA não foram suficientes para determinar correlações com outros compostos e foram retirados da análise. O gráfico completo, incluindo os compostos de HPA, está no apêndice.

A Figura 36 apresenta o gráfico das correlações entre as concentrações calculadas para o segundo ponto de monitoramento dentro do túnel Rebouças.

Figura 36 - Representação da correlação para as concentrações calculadas no segundo ponto de monitoramento.



Fonte: O autor, 2020.

Para o segundo ponto de amostragem, as correlações mais positivas (intensidade do azul) aconteceram entre compostos da mesma família. Essa característica pode estar relacionada à ocorrência de maior perturbação nesse ponto de coleta, como por exemplo, a umidade no ambiente. CO_2 e o CO correlacionaram positivamente entre si, mas negativamente com a maioria dos outros compostos. Mais uma vez, os dados de HPA não foram suficientes para determinar correlações com outros compostos e foram retirados da análise. O gráfico completo, incluindo os compostos de HPA, está no apêndice.

3.5 Taxas de emissão

As taxas de emissão para a frota em circulação no túnel Rebouças foram calculadas por duas metodologias: a de Pierson e a de consumo de combustível. Como já descrito, são fundamentadas na diferença das concentrações medidas em dois pontos localizados dentro do túnel Rebouças, consideram a ausência de reações entre esses compostos e a mistura da massa de ar no interior do túnel homogênea, fator característico da turbulência natural do fluxo veicular.

Para aplicação das metodologias, foram necessários dados da frota circulante, das características físicas do Túnel Rebouças (área da seção reta e distância entre os pontos monitorados), das concentrações dos compostos monitorados nos dois pontos de coleta e da velocidade do vento medida através do anemômetro portátil.

A Tabela 13 apresenta as condições operacionais e ambientais, incluindo as disponibilizadas pela Prefeitura do Rio de Janeiro, todas elas necessárias para aplicação das metodologias de Pierson e de consumo de combustível para o cálculo das taxas de emissão da frota circulante no túnel Rebouças.

Tabela 13 - Condições operacionais e ambientais utilizadas para aplicação das metodologias de Pierson e de consumo de combustível.

Comprimento da galeria L1	2040 metros
Distância entre os dois pontos de monitoramento	1000 metros
Seção transversal do túnel	81 m ²
Velocidade veicular máxima permitida	90 km h ⁻¹
Velocidade média veicular nas campanhas (estimada)	70 km h ⁻¹
Velocidade média do vento (medida)	20 km h ⁻¹
Quantidade de veículos para os dias de coleta	5304 ± 305 veículos h ⁻¹
Temperatura média (ponto 1)	31,63 ± 0,98 °C
Temperatura média (ponto 2)	33,78 ± 1,00 °C

Fonte: O autor, 2020.

3.5.1 Método de Pierson

3.5.1.1 Compostos Carbonílicos

A taxa de emissão total ou o somatório das médias dos compostos carbonílicos foi de $22,12 \pm 6,90 \text{ mg km}^{-1}$. Individualmente, a taxa de emissão para acetaldeído apresentou o maior valor, contribuindo com $12,58 \pm 6,24 \text{ mg km}^{-1}$, ou 58 % do total calculado. O formaldeído apresentou a segunda maior taxa, com 31 % do total. Esse perfil de emissão vem ficando cada vez mais evidente, principalmente quando se leva em consideração a gasolina (27 % de etanol) e a grande participação do etanol hidratado como combustíveis da frota brasileira (CORRÊA et al., 2010).

Para cada horário foi calculado um valor e a Tabela 14 apresenta os valores médios das taxas de emissão dos compostos carbonílicos medidos pela metodologia Pierson para as companhias de monitoramento realizadas no túnel Rebouças.

Tabela 14 –Taxas de emissão (mg km⁻¹) calculadas para os compostos carbonílicos utilizando a metodologia Pierson.

Composto	Campanhas																				Média
Formaldeído	8,50	12,80	6,30	8,78	4,03	8,97	4,61	8,71	9,42	5,66	9,27	7,40	6,51	5,25	2,93	10,35	5,10	7,15	2,72	2,59	6,85 ± 2,73
Acetaldeído	12,41	29,58	11,5	14,91	8,68	12,08	6,66	11,09	15,33	15,07	16,88	14,96	16,19	9,93	5,15	20,78	9,39	7,18	1,31	nd	12,58 ± 6,24
Acetona	1,13	0,14	0,42	0,90	0,11	0,2	nd	nd	nd	nd	0,51	nd	nd	0,28	0,17	0,25	0,55	2,14	1,36	1,40	0,68 ± 0,61
Propionaldeído	1,81	2,24	0,82	1,41	0,75	1,14	0,92	0,66	0,78	1,21	1,20	1,05	0,98	0,98	0,54	1,45	1,99	0,19	0,52	1,48	1,10 ± 0,48
Benzaldeído	1,15	0,23	nd	0,60	0,78	0,04	nd	0,80	0,03	0,02	2,11	0,61	2,87	0,57	0,89	1,37	0,51	1,64	nd	1,30	0,91 ± 0,76

Fonte: O autor, 2020.

3.5.1.2 BTEX

A soma das taxas de emissão médias dos compostos BTEX foi de $11,28 \pm 6,12 \text{ mg km}^{-1}$. A taxa de emissão do benzeno foi a mais representativa, contribuindo com $3,76 \pm 3,2 \text{ mg km}^{-1}$, ou 33 % do total calculado. Essa característica pode estar associada à emissão evaporativa do benzeno, composto presente na gasolina no teor máximo de 1 %, segundo resolução ANP N° 807, publicada em 2020.

A Tabela 15 apresenta os valores médios das taxas de emissão calculadas para os compostos BTEX, segundo a metodologia Pierson, para as companhias de monitoramento realizadas no túnel Rebouças.

Tabela 15 - Taxas de emissão (mg km^{-1}) para os BTEX calculadas pela metodologia Pierson.

Composto	Campanhas														Média
Benzeno	nd	7,90	1,18	0,8	0,77	2,26	1,93	8,00	nd	2,86	4,69	9,16	nd	0,78	$3,76 \pm 3,20$
Tolueno	1,35	3,49	0,05	0,34	0,22	1,19	2,6	0,54	4,55	nd	7,91	13,12	nd	1,59	$2,86 \pm 3,81$
Etilbenzeno	0,39	1,32	0,09	0,2	0,1	0,39	0,97	1,99	1,64	1,80	3,60	7,44	nd	nd	$1,58 \pm 2,02$
m+p-xileno	0,55	1,50	nd	0,17	0,06	0,44	1,93	1,98	1,37	4,02	4,42	10,16	0,66	nd	$2,17 \pm 2,76$
o-xileno	0,22	0,53	nd	nd	nd	0,05	0,70	2,17	0,37	1,91	1,63	3,17	0,49	nd	$0,91 \pm 1,01$

Fonte: O autor, 2020.

3.5.1.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

A soma das taxas de emissão médias dos compostos HPA foi de $1,80 \pm 1,05 \text{ mg km}^{-1}$. A taxa do naftaleno foi a mais representativa entre os compostos de HPA quantificados, contribuindo com $1,44 \pm 1,01 \text{ mg km}^{-1}$, ou 80 % do total. Os HPA mais leves (dois ou três anéis) são mais abundantes em fase gasosa (OLIVEIRA, 2011).

A Tabela 14 apresenta os valores médios das taxas de emissão dos compostos HPA medidos pela metodologia Pierson para as companhias de monitoramento realizadas no túnel Rebouças.

Tabela 16 - Valores calculados para as taxas de emissão (mg km^{-1}) pela metodologia Pierson.

Composto	Campanhas																Média
Naftaleno	1,79	4,02	0,29	0,38	0,36	1,10	nd	2,07	0,91	nd	1,33	0,95	0,54	1,59	0,81	2,68	$1,44 \pm 1,01$
Acenaftileno	0,07	0,09	0,03	0,02	0,22	nd	0,34	nd	nd	0,10	nd	nd	nd	nd	0,01	nd	$0,09 \pm 0,12$
Acenafteno	nd	nd	nd	nd	0,1	0,04	nd	nd	nd	0,07	nd	nd	0,02	0,03	nd	nd	$0,04 \pm 0,02$
Fluoreno	0,03	0,02	nd	nd	0,06	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	$0,03 \pm 0,01$
Fenantreno	0,37	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	$0,20 \pm 0,26$

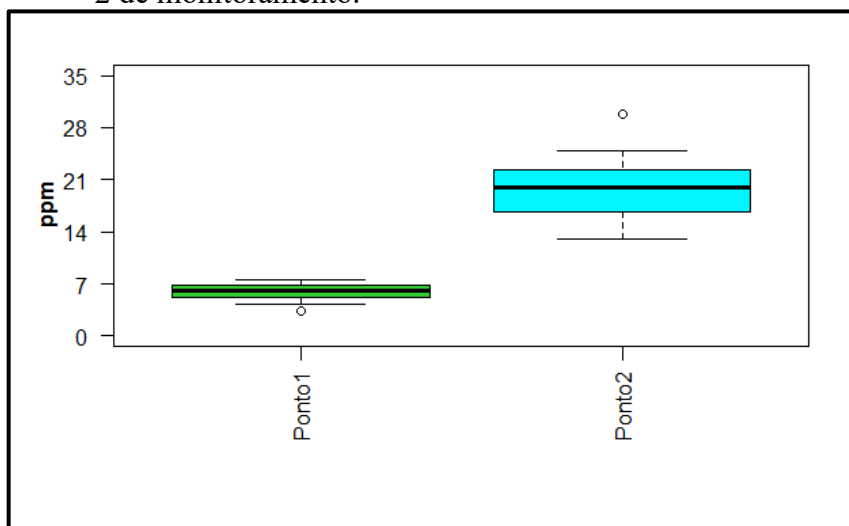
Fonte: O autor, 2020.

3.5.2 Método do Consumo de Combustível

As taxas de emissão também foram calculadas pela metodologia do consumo do combustível. A metodologia considera que, as emissões veiculares são proporcionais a massa de combustível que esses veículos consomem (expressa em concentração de CO e CO₂) e, da mesma forma que a de Pierson, também leva em consideração a diferença das concentrações dos compostos medidos nos dois pontos de monitoramento. O cálculo do fator de emissão pela metodologia de consumo de combustível é processado através da equação (16), já apresentada.

Para a aplicação da equação foram determinadas as concentrações de CO e CO₂. Para CO, no primeiro ponto de amostragem, o valor médio foi de 5,9 ppm, para o segundo ponto, 20,0 ppm. Em relação ao CO₂, o valor médio para o primeiro ponto foi de 693,4 ppm e de 961,2 ppm no segundo ponto de amostragem. A Figura 37 apresenta os valores máximos, mínimos, as medianas e assimetrias das concentrações medidas para CO e CO₂ nos pontos 1 e 2 de monitoramento dentro do túnel Rebouças.

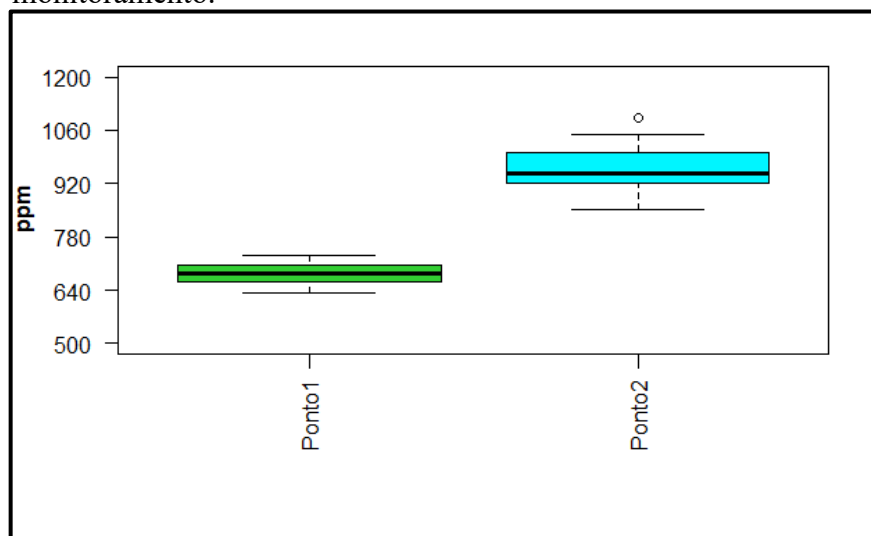
Figura 37 - Representação *boxplot* para os valores de CO medidos nos pontos 1 e 2 de monitoramento.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 38 apresenta o resumo em *boxplot* das concentrações medidas para CO₂ nos pontos 1 e 2 de monitoramento dentro do túnel Rebouças.

Figura 38 - Representação *boxplot* para os valores de CO₂ medidos nos pontos 1 e 2 de monitoramento.



Fonte: O autor, 2020

As concentrações de CO, CO₂ e dos compostos de interesse (compostos carbonílicos, HPA e BTEX), foram aplicadas na fórmula da metodologia de consumo de combustível e os valores de taxa de emissão obtidos em unidade de massa de composto emitido por massa de combustível queimado (MARTINS et al., 2006). Para efeito de comparação com a metodologia de Pierson, esses valores foram tratados com dados médios de densidade do combustível (g L^{-1}) e do consumo médio estimado dos veículos (km L^{-1}) (NOGUEIRA et al., 2015). Assim, foram expressos em mg km^{-1} . A Tabela 15 apresenta os valores das taxas de emissão medidas pela metodologia do consumo de combustível.

Tabela 17 - Valores calculados para as taxas de emissão (mg km^{-1}) pela metodologia do consumo de combustível

Composto	Média
Formaldeído	$5,75 \pm 2,19$
Acetaldeído	$10,15 \pm 3,88$
Acetona	$0,58 \pm 0,51$
Propionaldeído	$0,89 \pm 0,33$
Benzaldeído	$0,34 \pm 0,90$
Benzeno	$2,51 \pm 0,30$
Tolueno	$1,99 \pm 0,24$
Etilbenzeno	$1,50 \pm 0,18$
m+p-xileno	$1,90 \pm 0,22$
o-xileno	$0,55 \pm 0,66$
Naftaleno	$0,98 \pm 0,44$
Acenaftileno	0,05
Acenafteno	0,05
Fluoreno	0,02
Fenantreno	0,03

Fonte: O autor, 2020.

3.5.3 Comparação entre as metodologias de Pierson e consumo de combustível

Mesmo com as incertezas inerentes aos procedimentos de coleta, análise de laboratório e de outras variáveis, como por exemplo: contagem e categorização da frota circulante, foi possível inferir comparações entre os valores calculados pelas duas metodologias avaliadas. A Tabela 16 apresenta um resumo comparativo entre os valores das taxas de emissão calculadas pela metodologia de Pierson e pela metodologia de consumo de combustível.

Tabela 18 – Resumo dos valores para as taxas de emissão calculadas pelas metodologias de Pierson e de consumo de combustível.

Composto	Pierson	Consumo de combustível
Formaldeído	6,85 ± 2,73	5,75 ± 2,19
Acetaldeído	12,58 ± 6,24	10,15 ± 3,88
Acetona	0,68 ± 0,61	0,58 ± 0,51
Propionaldeído	1,10 ± 0,48	0,89 ± 0,33
Benzaldeído	0,91 ± 0,76	0,34 ± 0,90
Benzeno	3,76 ± 3,20	2,51 ± 0,30
Tolueno	2,86 ± 3,81	1,99 ± 0,24
Etilbenzeno	1,58 ± 2,02	1,50 ± 0,18
m+p-xileno	2,17 ± 2,76	1,90 ± 0,22
o-xileno	0,91 ± 1,01	0,55 ± 0,66
Naftaleno	1,44 ± 1,01	0,98 ± 0,44
Acenaftileno	0,09 ± 0,12	0,05
Acenafteno	0,04 ± 0,02	0,05
Fluoreno	0,03 ± 0,01	0,02
Fenantreno	0,20 ± 0,26	0,03

Fonte: O autor, 2020.

Apesar das aproximações peculiares de cada metodologia, os resultados obtidos foram comparáveis, considerando o desvio padrão das médias apresentadas. A contagem, a estratificação e o combustível abastecido da frota circulante são as principais fontes de incertezas para a aplicação das metodologias. Especialmente em relação ao combustível, a complexidade é clara no sentido da grande diversidade disponível no Brasil (etanol hidratado, gás natural veicular, gasolina e diesel).

3.5.4 Comparação entre os valores calculados: túnel Rebouças/bibliografia

3.5.4.1 Compostos Carbonílicos

Em relação aos compostos carbonílicos, principalmente aos mais abundantes, formaldeído e acetaldeído, neste estudo foi observado um perfil, em que, o valor médio da taxa de emissão para acetaldeído foi maior em 84 %, se comparado com o do formaldeído. Segundo a bibliografia, essa característica está fundamentada em diversos fatores, mas a crescente

participação da frota *flexfuel* e consequente o aumento do abastecimento com álcool, anidro adicionado na gasolina ou hidratado, pode ser considerado o fator mais relevante.

A Tabela 17 apresenta um comparativo dos resultados deste estudo com outros trabalhos que também levaram em consideração a metodologia de Pierson para o cálculo da taxa de emissão veicular. No caso da metodologia de consumo de combustível, a Tabela 18 apresenta um comparativo com dois estudos, ambos realizados em São Paulo.

Tabela 19 – Comparação das taxas de emissões de compostos carbonílicos calculadas pela metodologia de Pierson (mg km^{-1}) com resultados da literatura para frotas de outros países.

	Este estudo	KRISTENSSON et al. (2004)	STAEHELIN et al. (1998)	GROSJEAN et al. (1990)	ZIELINSKA et al. (1996)	HO et al. (2007)
País	Brasil	Suécia	Suíça	EUA	EUA	China
Ano	2018/2019/2020	1998/1999	1998	1999	1992	2007
Formaldeído	$6,85 \pm 2,73$	$4,9 \pm 4,6$	$11 \pm 9,0$	5,41	3,9	$18,8 \pm 7,5$
Acetaldeído	$12,58 \pm 6,24$	$1,4 \pm 1,8$	$2,3 \pm 1,2$	2,19	nd	$5,5 \pm 1,7$
Acetona	$0,68 \pm 0,61$	$1,5 \pm 1,8$	$1,1 \pm 1,9$	2,14	nd	$2,9 \pm 2,1$
Benzaldeído	$1,10 \pm 0,48$	$1,8 \pm 1,3$	nd	0,44	nd	$1,0 \pm 1,0$

Fonte: O autor, 2020.

Tabela 20 – Comparação das taxas de emissões de compostos carbonílicos calculadas pela metodologia de consumo de combustível (mg km^{-1}) com resultados da literatura para a cidade de São Paulo.

	Este estudo	MARTINS et al. (2006)	NOGUEIRA et al. (2015)
Cidade	Rio de Janeiro	São Paulo	São Paulo
Ano	2018/2019/2020	2006	2011
Formaldeído	$5,75 \pm 2,19$	$48,4 \pm 35,1$	$5,7 \pm 1,7$
Acetaldeído	$10,15 \pm 3,88$	$45,7 \pm 29,1$	$7,4 \pm 2,7$
Acetona	$0,58 \pm 0,51$	$9,3 \pm 4,4$	nd
Benzaldeído	$0,89 \pm 0,33$	nd	nd

Fonte: O autor, 2020.

3.5.4.2 BTEX

Em relação aos BTEX, observa-se que os valores médios calculados para as taxas de emissão são menores quando comparados com outros estudos pesquisados na bibliografia. No caso do benzeno, em que a sua emissão está associada à evaporação no tanque de combustível (quando abastecido com gasolina) ou até de alguma parcela de combustível não queimado presente no motor, a grande diferença temporal entre os estudos comparados pode ter sido um fator determinante para o perfil encontrado. Certamente, a frota que circula no túnel Rebouças, quando comparada com uma mais antiga, incorpora as mais recentes e eficientes tecnologias de controle das emissões, incluindo a vedação mais eficiente do tanque de combustível e um sistema mais moderno de recuperação do combustível evaporado. A Tabela 19 apresenta o comparativo deste trabalho com outros realizados em diversos países.

Tabela 21 – Comparação das taxas de emissões para BTEX em diferentes estudos (mg km^{-1}), calculados pela metodologia de Pierson.

	Este estudo	KRISTENSSON et al. (2004)	SJODIN et al. (1996)	STAEHELIN et al. (1998)	HAMPTON et al. (1983)	SAGEBIEL et al. (1996)	SAGEBIEL et al. (1996)
País	Brasil	Suécia	Suécia	Suíça	EUA	EUA	EUA
Ano	2018/2019/2020	1998/1999	1994/1995	1998	1983	1992	1992
Benzeno	$3,76 \pm 3,20$	$17,3 \pm 0,3$	52 ± 9	$10,3 \pm 6,3$	nd	$9,2 \pm 0,9$	$14,7 \pm 1,1$
Tolueno	$2,86 \pm 3,81$	$67,3 \pm 1,0$	120 ± 21	$20,4 \pm 7,0$	$38 \pm 1,8$	$14,2 \pm 2,3$	$28,5 \pm 2,6$
Etilbenzeno	$1,58 \pm 2,02$	nd	nd	nd	nd	nd	nd
m+p-xileno	$2,17 \pm 2,76$	$48,6 \pm 0,8$	nd	$10,8 \pm 3,1$	nd	$10,5 \pm 2,2$	$23,9 \pm 4,9$
o-xileno	$0,91 \pm 1,01$	$19,6 \pm 0,4$	nd	nd	nd	nd	$8,8 \pm 1,6$

Fonte: O autor, 2020.

3.5.4.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Até pela relevância em relação aos impactos na saúde humana, a bibliografia relacionada com monitoramento de HPA é bem vasta, porém, quando se pesquisa sobre taxas de emissão veicular, os estudos ficam restritos e certamente fica carecendo de um maior aprofundamento. Um estudo relevante foi realizado na China por Liu et al. (2015). Os autores também coletaram em fase gasosa e, para o naftaleno, mediram uma taxa de emissão de $0,44 \text{ mg km}^{-1}$. A campanha foi realizada em um túnel com frota circulante de perfil leve (98 %) e com constantes congestionamentos. A Tabela 20 apresenta a comparação dos valores deste estudo com os valores calculados na campanha realizada na China.

Tabela 22 – Comparação das taxas de emissões para HPA (mg km^{-1}) calculadas pela metodologia de Pierson com resultados obtidos na China.

	Este estudo	LIU et al. (2015)
País	Brasil	China
Ano	2020	2015
Naftaleno	$1,44 \pm 1,01$	$0,44 \pm 0,38$
Acenaftileno	$0,09 \pm 0,12$	$0,0056 \pm 0,0054$
Acenafteno	$0,04 \pm 0,02$	$0,0021 \pm 0,0035$
Fluoreno	$0,03 \pm 0,01$	$0,0065 \pm 0,0060$
Fenantreno	$0,2 \pm 0,26$	$0,014 \pm 0,014$

Fonte: O autor, 2020.

Nos dois estudos, a taxa de emissão mais abundante foi a calculada para o naftaleno. Como já dito, essa característica está fortemente relacionada com a coleta em fase gasosa. Os valores das taxas de emissão para os HPA mais pesados não foram representativos, porém, para fundamentar uma conclusão mais assertiva, seria necessário coletar amostras também na fase particulado, o que não ocorreu.

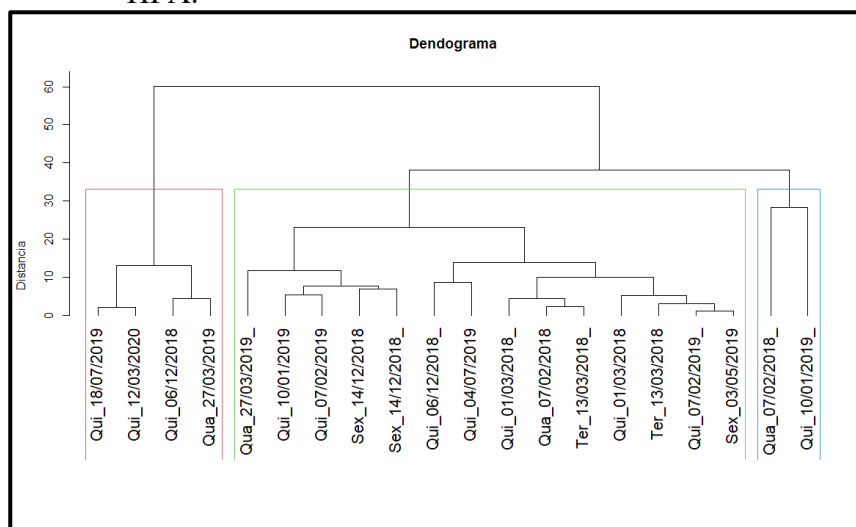
3.5.5 Estatística Multivariada

Com o objetivo de identificar características ou dissimilaridade entre algumas das campanhas realizadas dentro do túnel Rebouças, foi proposta uma análise hierárquica de *cluster*, utilizando o método de *ward* a partir da distância euclidiana. Foram levadas em consideração as taxas de emissão calculadas pela metodologia de Pierson. O critério de escolha levou em consideração as campanhas em que o maior número de compostos foi quantificado. Por questões de logística, as campanhas foram realizadas em sua maioria às quintas, abrangendo todas as estações do ano, incluindo dias com chuva. Mas, partindo do princípio que, as condições de amostragem, como por exemplo, a quantidade e as característica do fluxo veicular se mantêm constantes, era de se esperar que os valores calculados para as taxas de emissão seriam agrupados por similaridade, independente do dia monitorado (desde que dia de semana).

Os dias repetidos, apresentados nos gráficos, significam que os dois horários foram levados em consideração. Com o foco em avaliar similaridades entre as campanhas de monitoramento, os compostos foram tratados de forma global (compostos carbonílicos, BTEX e HPA) e posteriormente, os compostos carbonílicos foram destacados e avaliados em separado.

A Figura 39 apresenta o gráfico da análise de *cluster* para todas as taxas de emissão levadas em consideração neste estudo: BTEX, HPA, e compostos carbonílicos. Das 20 campanhas analisadas, 14 formaram um mesmo grupo. Certamente, essa representação gráfica mostra que, independente do dia do monitoramento, os valores calculados para as taxas de emissão convergem para o mesmo perfil.

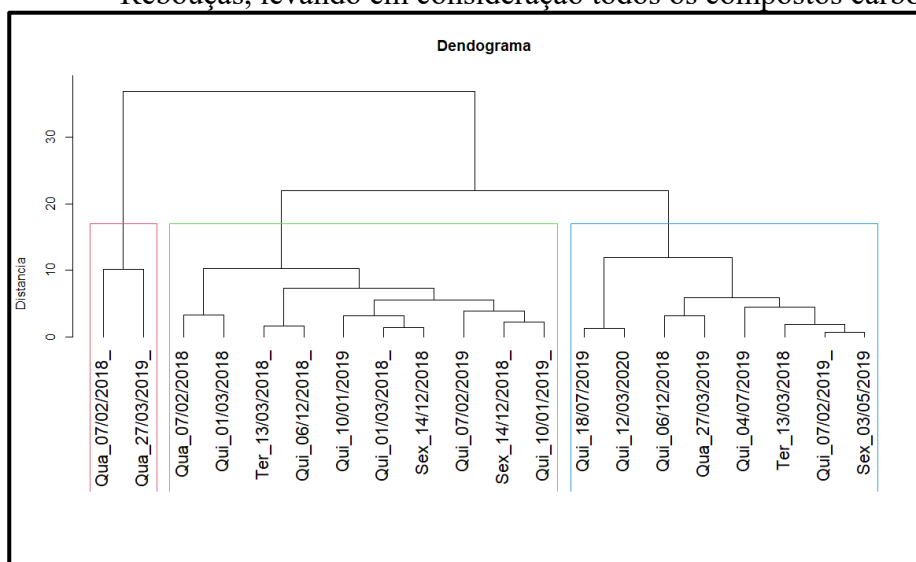
Figura 39 - Representação gráfica para as campanhas realizadas dentro do túnel Rebouças, levando em consideração compostos carbonílicos, BTEX e HPA.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 40 apresenta o gráfico da análise de cluster que levou em consideração apenas as taxas de emissão calculadas para os compostos carbonílicos.

Figura 40 - Representação gráfica para as campanhas realizadas dentro do túnel Rebouças, levando em consideração todos os compostos carbonílicos.



Fonte: O autor, 2020.

O gráfico apresentou principalmente dois grandes grupos, porém, a análise crítica da distância euclidiana, não mostrou diferenças significativas entre eles. Mais uma vez, fica claro que a escolha do dia do monitoramento não influenciou os resultados encontrados.

3.5.6 Comparação entre os valores calculados para as taxas de emissão: túnel Rebouças (metodologia Pierson) /Inventário das emissões de fontes veiculares INEA (metodologia *bottom-up*)

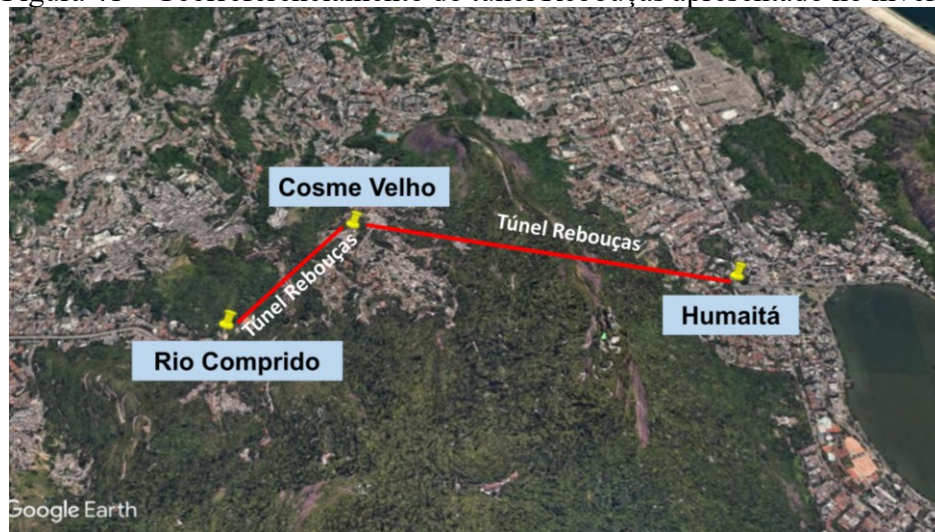
Como já descrito, o Instituto Estadual do Ambiente do Rio de Janeiro (INEA), publicou em 2016, o inventário das emissões de fontes veiculares, ano base 2013 (INEA, 2016). O estudo foi pioneiro e um marco para o entendimento do comportamento das emissões veiculares no Rio de Janeiro, mais especificamente na região metropolitana. O inventário traçou o perfil, até então desconhecido, das emissões veiculares na RMRJ levando em consideração situações peculiares, como por exemplo, o perfil de abastecimento com grande influência do GNV. Foram aplicadas duas metodologias de cálculo, a *bottom-up* e a *top-down*.

Na metodologia *bottom-up*, as emissões totais da região inventariada são quantificadas a partir do somatório das emissões típicas de cada tipo de veículo, dado em massa média de poluente emitido por unidade de distância percorrida (chamada de “fator de emissão”), e da respectiva intensidade de uso, ou seja, a distância média percorrida durante o período considerado pelo inventário.

Na metodologia *top-down*, também chamada pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, 1997) de “abordagem de referência”, as emissões são totalizadas a partir do conhecimento do volume de combustíveis consumidos na região inventariada e da massa de poluente, que em média é gerada pela queima de cada litro de combustível nos veículos. É um tipo de abordagem mais simples, utilizada principalmente quando não há muitas informações relativas às características tecnológicas da frota circulante, seu rendimento médio e intensidade de uso (INEA, 2016, p.21 e 22).

Com base nos dados publicados pelo INEA, em que foram classificados e inventariados 1.599 trechos de vias, foi proposto um protocolo de comparação, onde se levaria em consideração a metodologia *bottom-up* do inventário e, no caso deste estudo, os valores calculados pela metodologia de Pierson. Especificamente para o túnel Rebouças, o INEA classificou e inventariou três trechos, o sentido norte-sul, o sul-norte e uma alça de acesso. Nesta comparação, só foi levado em consideração o trecho sul-norte, este, ligando o Bairro do Humaitá ao Rio Comprido, passando pelo Cosme Velho. A Figura 41 apresenta a localização da via inventariada

Figura 41 – Georreferenciamento do túnel Rebouças apresentado no inventário INEA



Fonte: O autor, 2020.

De acordo com o estudo do INEA, as emissões dos poluentes foram estimadas para cada trecho de via inventariada. Foram avaliados, CO, NO_x, SO_x, aldeídos, material particulado no escapamento, material particulado de ressuspensão, HCNM no escapamento e evaporativo. A Tabela 23 apresenta as taxas de emissão para o túnel Rebouças apresentadas no inventário do INEA e que foram usados para fins de comparação com esse estudo.

Tabela 23 – Resumo das características físicas e das taxas de emissão para o túnel Rebouças apresentadas no inventário INEA.

Túnel Rebouças				
Localização do trecho (UTM)	Coordenadas Iniciais		Coordenadas finais	
	684297	7462102	684326	7462023
Fluxo veicular	140.381 (veículos/dia)			
Composto (ton ano ⁻¹)	CO	NO _x	SO _x	aldeídos
	135,40	27,54	3,85	0,53

Fonte: O autor, 2020.

Com o objetivo de comparar os valores do inventário do INEA com a metodologia de Pierson, foi proposto um protocolo de cálculo de transformação de unidade.

O fluxo veicular, o comprimento do túnel Rebouças e as taxas anuais de emissão por composto (Tabela 23) foram avaliados em conjunto e, depois de tratados, geraram taxas de emissão em mg km⁻¹, unidade comparável com os valores calculados neste trabalho, pela

metodologia de Pierson. A Tabela 24 apresenta os dados originais do inventário do INEA (em ton ano^{-1}) e os dados já tratados e expressos em mg km^{-1} .

Tabela 24 – Apresentação dos dados originais do inventário do INEA e dos dados tratados em termos de unidade.

Túnel Rebouças (Inventário INEA)				
Composto	CO	NO _x	SO _x	aldeídos
Taxa Original (ton ano^{-1})	135,40	27,54	3,85	0,53
Taxa Tratada (mg km^{-1})	883,78	179,76	25,13	3,46

Fonte: O autor, 2020.

A Tabela 25 apresenta o comparativo das taxas de emissão tratadas do inventário do INEA com os obtidos neste trabalho pela metodologia de Pierson. A taxa de emissão do total de aldeídos, calculada a partir do inventário do INEA para o túnel Rebouças foi de $3,4 \text{ mg km}^{-1}$, esse valor é 6,4 vezes menor, quando comparado com o valor médio calculado neste estudo ($22,12 \text{ mg km}^{-1}$). No caso do CO, a taxa do INEA foi quase 4,5 vezes menor, quando comparada com o valor calculado neste estudo pela metodologia de Pierson ($3.915,1 \text{ mg km}^{-1}$).

Tabela 25 – Resumo comparativo entre este estudo e a metodologia *bottom-up* aplicada no inventário de INEA - Caso túnel Rebouças.

	CO (mg km^{-1})	Aldeídos (mg km^{-1})
Este Estudo (Pierson)	3.915,1	22,12
Inventário INEA	883,78	3,46

Fonte: O auto, 2020.

A comparação entre valores calculados pelos dois estudos pode levantar muita discussão, principalmente, em relação às incertezas dos procedimentos inerentes de cada metodologia, onde, o viés experimental dos valores calculados pela equação de Pierson pode se apresentar mais realista, porém, mais suscetível aos procedimentos de coleta, análise e tratamento estatístico dos dados. Já, a metodologia *bottom-up*, aplicada no inventário do INEA, tem um viés mais teórico e, baseado em estimativas, deixa lacunas, principalmente em relação às características de trânsito das vias inventariadas, das taxas de sucateamento da frota e do valor para as taxas de emissão, calculadas em laboratório. A distância temporal também foi fator de grande incerteza na comparação entre os estudos, mesmo assim, e até levando em consideração a evolução da frota circulante, os valores se mostraram compatíveis, convergindo para um mesmo perfil de concentração.

A mesma abordagem também foi replicada para uma visão mais macro do inventário de emissões. Desta vez, todas as vias da região metropolitana do Rio de Janeiro foram levadas em consideração. Entre, principal, secundária, arterial, coletora e local, o estudo do INEA inventariou quase 15.700 km de vias, onde circulou uma frota estimada em 1.216.987 veículos (leves, comerciais leves e motocicletas), que emitiram, em 2013, 88,83 ton ano⁻¹ de aldeídos totais e quase 25.500 ton ano⁻¹ de CO. A Tabela 26 apresenta as características abordadas no inventário de emissão do INEA para a região metropolitana do Rio de Janeiro.

Tabela 26 – Resumo das características e das taxas de emissão calculadas para a região metropolitana do Rio de Janeiro apresentadas no inventário INEA.

Região metropolitana do Rio de Janeiro				
Vias inventariadas	15.648 (km)			
Fluxo veicular	1.216.987 (veículos/dia)			
Composto	CO	NO _x	SO _x	aldeídos
(ton ano ⁻¹)	25.334	14.911	953	88,83
(mg km ⁻¹)	3,64	2,15	0,13	0,013

Fonte: O autor, 2020.

Mais uma vez, as taxas de emissão do inventário do INEA, expressas em ton ano⁻¹, foram processadas e transformadas em mg km⁻¹. Por exemplo, para CO e aldeídos totais, as taxas de emissão apresentaram valores de 3,64 mg km⁻¹ e 0,013 mg km⁻¹, respectivamente. Valores substancialmente menores quando comparados com os calculados pela metodologia de Pierson, 3915,1 mg km⁻¹ para CO e 22,12 mg km⁻¹ para aldeídos totais. A Tabela 27 apresenta o resumo comparativo dos valores calculados neste estudo com os dados tratados a partir do inventário do INEA.

Tabela 27 – Resumo comparativo entre este estudo e a metodologia *bottom-up* aplicada no inventário de INEA.

	CO (mg km ⁻¹)	Aldeídos (mg km ⁻¹)
Este Estudo (Pierson)	3.915,1	22,12
Inventário INEA	3,64	0,013

Fonte: O auto, 2020.

A Tabela 28 apresenta um resumo comparativo dos valores deste trabalho, calculados através da metodologia de Pierson, com os valores obtidos a partir do inventário de emissões veiculares do INEA, tanto para o túnel Rebouças quanto para a região metropolitana do Rio de Janeiro.

Tabela 28 – Resumo comparativo entre este estudo e a metodologia *bottom-up* aplicada no inventário de INEA.

	Este Estudo (Pierson)	Inventário INEA (2013)	
	Túnel Rebouças	Túnel Rebouças	Todas as Vias RMRJ
CO (mg km ⁻¹)	3.915,1	883,78	3,64
Aldeídos (mg km ⁻¹)	22,12	3,46	0,013

Fonte: O auto, 2020.

Ficou evidente, que os valores obtidos de forma experimental e na microescala do túnel Rebouças, pela metodologia de Pierson, não foram comparáveis quando extrapolados para a região metropolitana do Rio de Janeiro. A metodologia utilizada pelo inventário do INEA para caracterização e contagem da frota veicular circulante, pode ter sido o fator que mais agregou incerteza no estudo de comparação entre as metodologias. Segundo o INEA, em 943 das quase 1.600 vias inventariadas, o fluxo veicular foi estimado e calculado através de um fator que leva em consideração características demográficas de municípios semelhantes. Esse tipo de aproximação pode ocultar e até mascarar informações importantes acerca da via em questão, principalmente quando se leva em consideração a grande diversificação observada no perfil da frota veicular que circula na região metropolitana do Rio de Janeiro.

CONCLUSÕES

Foram avaliadas duas metodologias para estimativa do fator de emissão para a frota veicular circulante no túnel Rebouças. A de Pierson, basicamente fundamentada na contagem da frota veicular circulante e outra, que representa esse mesmo número de veículos de forma indireta, em unidade de massa de combustível queimado, denominada, metodologia de consumo de combustível. Foram coletadas amostras de HPA, BTEX e de aldeídos. As taxas de emissão calculadas para aldeídos totais foram de $22,12 \pm 6,90 \text{ mg km}^{-1}$ na metodologia de Pierson e de $17,71 \pm 7,81 \text{ mg km}^{-1}$, na metodologia de consumo de combustível. Nas duas metodologias, o acetaldeído foi o composto com as maiores taxas de emissão, $12,58 \pm 6,24 \text{ mg km}^{-1}$ na de Pierson e $10,15 \pm 3,88 \text{ mg km}^{-1}$ na de consumo de combustível, o que reflete as características da matriz de combustíveis do mercado brasileiro (etanol hidratado e gasolina com etanol anidro). No caso dos compostos de BTEX, o benzeno foi o mais abundante, onde, o valor de $3,76 \pm 3,20 \text{ mg km}^{-1}$ foi calculado pela metodologia de Pierson e $2,51 \pm 0,30 \text{ mg km}^{-1}$ quando se levou em consideração a metodologia de consumo de combustível. Para os HPA, observou-se uma maior abundância do naftaleno, característica associada à coleta em fase gás, metodologia utilizada neste trabalho. Para o naftaleno, os valores calculados para as taxas foram de $1,44 \pm 1,01 \text{ mg km}^{-1}$, pela metodologia de Pierson e de $0,98 \pm 0,44 \text{ mg km}^{-1}$, quando aplicada a metodologia de consumo de combustível.

Apesar das aproximações e considerações inerentes a cada uma das metodologias estudadas, as taxas de emissão calculadas neste estudo se apresentaram com perfil semelhante e convergiram para uma conclusão comum. Assim, para estudos semelhantes e com os mesmos objetivos, a escolha da metodologia vai depender, exclusivamente, dos materiais e métodos disponíveis. Como por exemplo, a instalação de um equipamento para contagem do fluxo veicular (dado essencial para a aplicação da metodologia de Pierson), dispensa a necessidade da medição das concentrações de CO e CO₂, indispensáveis para aplicação da metodologia de consumo de combustível.

O comparativo dos valores com a bibliografia mostrou características específicas, principalmente quando se leva em consideração a distância temporal dos estudos e as condições de abastecimento de combustível de cada país pesquisado. As taxas de emissão calculadas neste estudo indicaram para um perfil de redução, quando comparadas com a bibliografia. Tendência, provavelmente associada à maior eficácia no controle das emissões, hoje, proporcionado pela atualização tecnológica dos dispositivos embarcadas nos veículos mais novos (catalisador,

controle de emissões fugitivas, queima mais eficiente dos combustíveis, etc.) e também aos combustíveis comercializados, ambientalmente mais amigáveis, se comparados com o passado.

A análise estatística multivariada, através do método de *clusters*, mostrou que a escolha do dia de monitoramento não compromete a representatividade dos valores calculados para as taxas de emissão no túnel Rebouças. O perfil semelhante que a frota veicular apresenta durante os dias da semana garante essa característica e os critérios do monitoramento podem ficar restritos à escolha da metodologia e à disponibilidade de infraestrutura.

Também foi proposta uma comparação dos valores deste estudo com os obtidos a partir do inventário das emissões de fontes veiculares, publicado pelo INEA em 2014. Os fatores de emissão por via inventariada e dados de contagem veicular, obtidos pela metodologia *bottom-up*, foram ajustados nas mesmas unidades e comparados com os resultados deste estudo. Na comparação mais abrangente, que levou em consideração os dados de todas as vias inventariadas da região metropolitana do Rio de Janeiro (taxas de emissão e contagem veicular), os resultados foram comparáveis na terceira ordem de grandeza. As aproximações necessárias para a aplicação da metodologia *bottom-up* podem ter sido responsáveis pela discrepância, principalmente, quando se levou em consideração dados de contagem veicular estimados para 943 vias. Analogamente ao comparativo mais abrangente, um outro foi realizado, desta vez, com valores do inventário do INEA para taxas de emissão e contagem veicular, especificamente do túnel Rebouças. Também foram comparadas as taxas de CO e dos aldeídos do inventário do INEA para o túnel Rebouças com os valores deste trabalho e, desta vez, o resultado convergiu de forma mais efetiva, até porque, as incertezas da escala maior foram reduzidas quando se levou em consideração apenas o túnel Rebouças.

Um valor de taxa de emissão veicular cada vez mais preciso e fidedigno poderá contribuir de forma mais efetiva para aplicação em diversas áreas de estudo, como por exemplo, na avaliação da qualidade do ar de uma determinada região, em estudos de modelagem de dispersão atmosférica e em inventários regionais ou nacionais de fontes móveis. E mais, estudos que levam em consideração a condição real dos veículos em circulação, como os estudos em túneis, serão cada vez mais necessários, principalmente quando comparados com valores de taxas de emissão estimados ou medidos em laboratório, onde, condições padronizadas e controladas, tendem a não reproduzir a realidade das ruas. Neste contexto, segue uma diretiva da CETESB que vai no sentido de fomentar essa discussão e caminha para valorar e certificar estudos realizados diretamente nas ruas, campo de prova denominado “mundo real das emissões veiculares”.

Fatores de emissão: são baseados em resultados de ensaios de laboratório e podem não refletir as emissões reais, que sofrem influências do tráfego, do modo de dirigir, das condições climáticas, topográficas, do estado de manutenção dos veículos, do uso do ar condicionado, etc. Para reduzir a incerteza desse quesito, a CETESB está propondo às agências de fomento e universidades, um projeto que envolve a realização de ensaios de veículos e o desenvolvimento de metodologias para se estimar a emissão nas diversas condições de uso real (CETESB, 2013, p.79).

Nesse mesmo sentido, o inventário de emissões da União Europeia, para o período de 1990-2018, também é categórico ao afirmar que testes realizados em laboratórios (dinamômetro de chassis) mascaram os resultados das taxas de emissão veicular e valores mais reais precisam ser calculados nas condições reais de dirigibilidade (EEA, 2020).

Qualquer que seja a metodologia usada, qualquer que seja a disponibilidade de infraestrutura, é evidente que o assunto precisa ser mais estudado, criticado e claro, muito mais difundido nas diversas esferas da sociedade. Nesse contexto de discussão, o avanço contínuo dos estudos se faz necessário, sempre na busca por respostas cada vez mais representativas e fidedignas com a realidade. Desta forma, e sempre amparado na ciência, a tomada de decisão de quem é de direito, será sempre mais fundamentada e garantirá de forma mais efetiva o objetivo final de todo o processo, o bem-estar da população.

Recomendações:

- Avaliar as emissões em outros locais com diferentes perfis de frotas. No caso específico de outros túneis, a logística deve se mostrar um grande gargalo, nem sempre o acesso é facilitado e a ausência de facilidades, como por exemplo, energia elétrica, também pode ser considerado um empecilho;
- Avaliar outras metodologias para o cálculo das taxas de emissão, como por exemplo, o teste estático e a metodologia *on-board*;
- Comparar taxas de emissão calculadas com metodologias diferentes;
- Amostrar outros compostos, como por exemplo, HCT e material particulado para identificação de metais e dos HPA mais pesados;
- Avaliar a representatividade das taxas de emissão em modelos de dispersão atmosférica.

REFERENCIAS

ABNT. Veículos Rodoviários Automotores Leves - Determinação de Hidrocarbonetos, Monóxido de Carbono, Óxidos de Nitrogênio e Dióxido de Carbono no Gás de Escapamento – ABNT NBR 6601, Janeiro/2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE GÁS CANALIZADO. Disponível em:< <http://www.abegas.org.br/Site/?p=64917>>. Acesso em 15 abr. 2018.

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

ALVES, C. A. et al. Size-segregated particulate matter and gaseous emissions from motor vehicles in a road tunnel. **Atmospheric Research**, v. 153, p. 134–144, 2015.
tropolitana de São Paulo. **INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**, 2013.

ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1117–1131, 2002.

ANENBERG, S. C. et al. Impacts and mitigation of excess diesel-related NO_x emissions in 11 major vehicle markets. **Nature**, v. 545, n. 7655, p. 467–471, 2017.

ANTOCI, A.; GALEOTTI, M.; SORDI, S. Environmental pollution as engine of industrialization. **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, v. 58, p. 262–273, 2018.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO(x). **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 12–14, p. 2063–2101, 2000.

AZEVEDO, J. A. H.; ARAÚJO, R. S.; SILVA, G. M. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos de fontes automotivas: uma breve revisão. **Holos**, v. 1, p. 102–114, 2013.

BEZERRA, C. A. **ESTUDO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS PERCURSORES DE OZÔNIO DURANTE A RIO 2016**Rio de JaneiroUniversidade Federal do Rio de Janeiro, , 2018.

BRAGA, A. L. F.; PEREIRA, L. A. A.; SALDIVA, P. H. N. Poluição Atmosférica e seus Efeitos na Saude Humana. **Sustentabilidade na Geração e uso de Energia**, p. 1- 20p., 2002.

BRASIL MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários Relatório Final. p. 113, 2011.

CARRIER, P.; HANNACHI, H.; MOUVIER, G. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere-A review. **Atmospheric Environment**, v. 20, n. 11, p. 2079–2099, 1986.

CETESB. **EMISSIONES VEICULARES NO ESTADO DE SÃO PAULO**. [s.l: s.n.].

CETESB. Emissões veiculares no Estado de São Paulo. p. 110, 2012.

CETESB. PCPV - Plano de Controle de Poluição Veicular do Estado de São Paulo 2011-2013. v. 09, p. 48, 2013.

CHEN, R. et al. Fine Particulate Air Pollution and Daily Mortality: A Nationwide Analysis in 272 Chinese Cities. **AJRCCM Articles in Press**, p. 201609–1862, 2017.

CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 003, de 28 de junho de 1990. **CONAMA**, v. 80, p. 56–79, 1990.

CORREA, S. M. et al. The impact of BTEX emissions from gas stations into the atmosphere. **Atmospheric Pollution Research**, v. 3, n. 2, p. 163–169, 2012.

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, 2010.

CUI, L. et al. Decrease of VOC emissions from vehicular emissions in Hong Kong from 2003 to 2015: Results from a tunnel study. **Atmospheric Environment**, v. 177, n. June 2017, p. 64–74, 2018.

DA SILVA, C. M. et al. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of the Botanical Garden of the City of Rio de Janeiro: A Preliminary Study. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 97, n. 5, p. 653–658, 2016.

DA SILVA, C. M.; CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Preliminary Study of Ambiente Levels and Exposure to BTEX in the Rio de Janeiro Olympic Metropolitan Region, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 104, n. 6, p. 786–791, 2020.

DANNI-OLIVEIRA, I. M. Poluição do ar como causa de morbidade e mortalidade da população urbana. **RA'E GA - O Espaço Geográfico em Análise**, v. 12, n. 5, p. 111–124, 2008.

DANTAS, G. et al. The impact of COVID-19 partial lockdown on the air quality of the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 729, p. 139085, 2020.

DE ABRANTES, R. et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 3, p. 648–654, 2009.

DE MELLO LEMOS, M. C. The politics of pollution control in Brazil: State actors and social movements cleaning up Cubatão. **World Development**, v. 26, n. 1, p. 75–87, 1998.

DEPARTMENT FOR ENVIRONMENT FOOD & RURAL AFFAIRS; DEPARTMENT FOR TRANSPORT. UK plan for tackling roadside nitrogen dioxide concentrations: An overview. p. 1–11, 2017.

EEA. **European Union emission inventory report 1990-2018 — European Environment**

Agency. [s.l: s.n.].

EPA. Method TO-11A: Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Second Edition Compendium Method TO-11A Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromat. **EPA Methods**, n. January, 1999.

FRANCO, V. et al. Road vehicle emission factors development: A review. **Atmospheric Environment**, v. 70, p. 84–97, 2013.

GENTNER, D. R. et al. Chemical composition of gas-phase organic carbon emissions from motor vehicles and implications for ozone production. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 20, p. 11837–11848, 2013.

GROSJEAN, D.; MIGUEL, A. H.; TAVARES, T. M. Urban air pollution in Brazil: Acetaldehyde and other carbonyls. **Atmospheric Environment. Part B, Urban Atmosphere**, v. 24, n. 1, p. 101–106, 1990.

GUENTHER, P. L. et al. Emissions from 200 000 vehicles: a remote sensing study. **The Science of the Total Environment**, v. 146–147, n. C, p. 297–302, 1994.

GUILHERME DE SOUSA DANTAS. Determinação de compostos orgânicos voláteis e estudo da qualidade do ar no bairro de irajá, rio de janeiro, Brasil. **Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Química**, 2020, v. 21, n. 1, p. 1–9, 2020.

HAJIZADEH, Y. et al. Monitoring of benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene isomers emission from Shahreza gas stations in 2013. **International Journal of Environmental Health Engineering**, v. 4, n. 1, p. 17, 2015.

HAJIZADEH, Y. et al. Trends of BTEX in the central urban area of Iran: A preliminary study of photochemical ozone pollution and health risk assessment. **Atmospheric Pollution Research**, v. 9, n. 2, p. 220–229, 2018.

HAMPTON, C. V. et al. Hydrocarbon Gases Emitted from Vehicles on the Road. 2. Determination of Emission Rates from Diesel and Spark-Ignition Vehicles. **Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 12, p. 699–708, 1983.

HO, K. F. et al. Real-world emission factors of fifteen carbonyl compounds measured in a Hong Kong tunnel. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 8, p. 1747–1758, 2007.

HONG-LI, W. et al. Volatile organic compounds (VOCs) source profiles of on-road vehicle emissions in China. **Science of the Total Environment**, v. 607–608, p. 253–261, 2017.

HUANG, J. et al. Impacts of air pollution wave on years of life lost: A crucial way to communicate the health risks of air pollution to the public. **Environment International**, v. 113, n. November 2017, p. 42–49, 2018.

HUNG-LUNG, C. et al. Emission factors and characteristics of criteria pollutants and volatile organic compounds (VOCs) in a freeway tunnel study. **Science of the Total Environment**, v. 381, n. 1–3, p. 200–211, 2007.

HUO, H. et al. On-board measurements of emissions from light-duty gasoline vehicles in three mega-cities of China. **Atmospheric Environment**, v. 49, p. 371–377, 2012.

INEA. Inventário de emissões de fontes veiculares: região metropolitana do Rio de Janeiro. p. 350, 2016.

IQBAL, M. A. et al. Comparison of ozone pollution levels at various sites in Seoul, a megacity in Northeast Asia. **Atmospheric Research**, v. 138, p. 330–345, 2014.

JONES, A. P. Indoor air quality and health. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 28, p. 4535–4564, 1999.

JOSIE BATISTA BASTOS CARVALHO. Avaliação dos poluentes regulamentados pelo CONAMA 03/1990 e das concentrações dos compostos orgânicos voláteis no entorno dos locais dos jogos olímpicos de 2016. **Universidade do Estado do Rio de Janeiro Centro de Ciência e Tecnologia Faculdade de Engenharia**, 2016.

JUNG, S. et al. Characterization of particulate matter from diesel passenger cars tested on chassis dynamometers. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 54, p. 21–32, 2017.

KARAKITSIOS, S. P. et al. Contribution to ambient benzene concentrations in the vicinity of petrol stations: Estimation of the associated health risk. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 9, p. 1889–1902, 2007.

KEAN, A. J. et al. On-road measurement of carbonyls in California light-duty vehicle emissions. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 21, p. 4198–4204, 2001.

KERBACHI, R.; CHIKHI, S.; BOUGHEDAOU, M. Development of real exhaust emission from passenger cars in Algeria by using on-board measurement. **Energy Procedia**, v. 136, p. 388–393, 2017.

KRISTENSSON, A. et al. Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 5, p. 657–673, 2004.

KUMAR, P. et al. Ultrafine particles in cities. **Environment International**, v. 66, p. 1–10, 2014.

LAN, T. T. N.; BINH, N. T. T. Daily roadside BTEX concentrations in East Asia measured by the Lanwatsu, Radiello and Ultra I SKS passive samplers. **Science of the Total Environment**, v. 441, p. 248–257, 2012.

LARANJA, M. J. Identificação de compostos orgânicos semivoláteis e voláteis nos produtos obtidos a partir do processo de carbonização hidrotérmica de bagaço de cana e vinhaça. 2018.

LI, T.; CHEN, X.; YAN, Z. Comparison of fine particles emissions of light-duty gasoline vehicles from chassis dynamometer tests and on-road measurements. **Atmospheric**

Environment, v. 68, p. 82–91, 2013.

LITEPLO, R. G. et al. Concise International Chemical Assessment Document 40: Formaldehyde. **IPCS Concise International Chemical Assessment Documents**, n. 40, 2002.

LIU, Y. et al. Particulate matter, gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic tunnel of China: Emission from on-road vehicles and gas-particle partitioning. **Chemosphere**, v. 134, p. 52–59, 2015.

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. p. 153p., 2005.

LOZHKINA, O. V.; LOZHKIN, V. N. Estimation of nitrogen oxides emissions from petrol and diesel passenger cars by means of on-board monitoring: Effect of vehicle speed, vehicle technology, engine type on emission rates. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 47, p. 251–264, 2016.

LU, R.; TURCO, R. P. Ozone distributions over the Los Angeles basin: Three-dimensional simulations with the smog model. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 24, p. 4155–4176, 1996.

MACHADO, M. C. S. et al. Volatile aromatic compounds in a light-duty vehicle tunnel in Rio de Janeiro, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 78, n. 5, p. 304–307, 2007.

MARR, L. C. et al. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicles fuels and exhaust emissions. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 18, p. 3091–3099, 1999.

MARTINS, E. M. et al. 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. 2096–2103, 2007.

MARTINS, L. D. et al. Emission factors for gas-powered vehicles traveling through road tunnels in São Paulo, Brazil. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 21, p. 6722–6729, 2006.

MCGAUGHEY, G. R. et al. Analysis of motor vehicle emissions in a Houston tunnel during the Texas Air Quality Study 2000. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 20, p. 3363–3372, 2004.

MENDES, F. E. Avaliação de programas de controle de poluição atmosférica por veículos leves no Brasil. **Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE**, p. 179, 2004.

MENDES, M. et al. Normas ocupacionais do benzeno: uma abordagem sobre o risco e exposição nos postos de revenda de combustíveis. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 6369, n. supl 1, p. 1–19, 2017.

MI, H. H. et al. Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine. **Chemosphere**, v. 41, n. 11, p. 1783–1790, 2000.

MIGUEL, A. H. et al. On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 450–455, 1998.

NBR, A. Abnt Nbr. 2016.

NOBLES, C. J. et al. Ambient air pollution and semen quality. **Environmental Research**, v. 163, n. January, p. 228–236, 2018.

NOGUEIRA, T. et al. On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of Sao Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 108, p. 88–97, 2015a.

NOGUEIRA, T. et al. On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of Sao Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 108, p. 88–97, 2015b.

OLIVEIRA, R. L. Distribuição e fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em fase gasosa e material particulado na Região do Pólo Petroquímico De Duque De Caxias - RJ. **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, 2011.

PANG, Y.; FUENTES, M.; RIEGER, P. Trends in the emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs) from light-duty gasoline vehicles tested on chassis dynamometers in Southern California. **Atmospheric Environment**, v. 83, p. 127–135, 2014.

PATRÓN, D. et al. Monumental heritage exposure to urban black carbon pollution. **Atmospheric Environment**, v. 170, p. 22–32, 2017.

PELKMANS, L.; DEBAL, P. Comparison of on-road emissions with emissions measured on chassis dynamometer test cycles. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 11, n. 4, p. 233–241, 2006.

PÉREZ-MARTÍNEZ, P. J. et al. Emission factors of air pollutants from vehicles measured inside road tunnels in São Paulo: case study comparison. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 8, p. 2155–2168, 2014.

PHULERIA, H. C. et al. Size-resolved emissions of organic tracers from light- and heavy-duty vehicles measured in a California roadway tunnel. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 13, p. 4109–4118, 2006.

PIERSON, W. R. et al. Real-world automotive emissions - summary of studies in the Fort McHenry and Tuscarora Mountain Tunnels. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 12, p. 2233–2256, 1996.

PINTO, J. P. et al. Caracterização de MP 2,5 e MP 10 em Ar Ambiente de Estacionamento Fechado de Estabelecimento Comercial em. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**,

v. 6, n. 2, 2014.

PUJADAS, M.; DOMÍNGUEZ-SÁEZ, A.; DE LA FUENTE, J. Real-driving emissions of circulating Spanish car fleet in 2015 using RSD Technology. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 193–209, 2017.

REZENDE, F. S. DE. Avaliação da influência da topografia urbana na distribuição de HPAs na região metropolitana de Fortaleza, Ceará. **Anais XVII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto - SBSR, João Pessoa-PB, Brasi**, n. 1, p. 6381–6388, 2015.

ROUPHAIL, N. M. et al. Vehicle Emissions and Traffic Measures : Exploratory Analysis of Field Observations At Signalized Arterials. **TRB Annual Meeting**, n. November 2000, 2000.

SAEAW, N.; THEPANONDH, S. Source apportionment analysis of airborne VOCs using positive matrix factorization in industrial and urban areas in Thailand. **Atmospheric Pollution Research**, v. 6, n. 4, p. 644–650, 2015.

SAGEBIEL, J. C. et al. Real-world emissions and calculated reactivities of organic species from motor vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 12, p. 2287–2296, 1996.

SAHU, L. K.; SAXENA, P. High time and mass resolved PTR-TOF-MS measurements of VOCs at an urban site of India during winter: Role of anthropogenic, biomass burning, biogenic and photochemical sources. **Atmospheric Research**, v. 164–165, p. 84–94, 2015.

SCHIRMER, W. N. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo. p. 139, 2004.

SERUTO, C.; SAPOZHNIKOVA, Y.; SCHLENK, D. Evaluation of the relationships between biochemical endpoints of PAH exposure and physiological endpoints of reproduction in male California Halibut (*Paralichthys californicus*) exposed to sediments from a natural oil seep. **Marine Environmental Research**, v. 60, n. 4, p. 454–465, 2005.

SICILIANO, B. et al. Increased ozone levels during the COVID-19 lockdown: Analysis for the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 737, p. 139765, 2020.

SILLMAN, S. **Tropospheric Ozone and Photochemical Smog**. 2. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2013. v. 11

SILVA, D. B. N. DA. Monitoramento das concentrações de aldeídos e BTEX como precursores de ozônio e o efeito final de semana das concentrações de ozônio na região de Bangu. **Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.**, 2014.

SILVA, M. A. DA. Estudo das concentrações de compostos orgânicos voláteis na cidade de Nilópolis e no parque natural do Gericinó, Rio de Janeiro, Brasil. **Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Química**, 2019, v. 11, n. 1, p. 1–14, 2019.

SINDIPEÇAS. Relatório da Frota Circulante 2018. 2018.

SIQUEIRA, C. Y. DOS S. et al. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near Olympic games sites in Rio de Janeiro, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 638–644, 2017.

SJO, M. Multivariate Analysis of Exhaust Emissions from Heavy-Duty Diesel Fuels. v. 30, n. 1, p. 38–49, 1996.

SONG, X. et al. Vehicular emission trends in the Pan-Yangtze River Delta in China between 1999 and 2013. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1045–1054, 2016.

SOUZA, C. V. DE. Perfil dos HPA prioritários na exaustão de veículo a diesel, no combustível diesel utilizado durante os ensaios de emissão veicular e no óleo lubrificante do motor. **Universidade do Estado do Rio de Janeiro**, 2015.

STAEHELIN, J. et al. Emission factors from road traffic from a tunnel study (Gubrist Tunnel, Switzerland). Part III: Results of organic compounds, SO₂ and speciation of organic exhaust emission. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 6, p. 999–1009, 1998.

STEMMLER, K. et al. Large decrease of VOC emissions of Switzerland's car fleet during the past decade: Results from a highway tunnel study. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 6, p. 1009–1018, 2005.

STONE, K. A.; SOLOMON, S.; KINNISON, D. E. On the Identification of Ozone Recovery. **Geophysical Research Letters**, v. 45, n. 10, p. 5158–5165, 2018.

TANG, G. et al. Vehicular emissions in China in 2006 and 2010. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 48, p. 179–192, 2016.

TÁVORA, F. L. História e Economia dos Biocombustíveis no Brasil. **Centro de Estudos da Consultoria do Senado**, p. 78, 2011.

TOLEDO, M. F. et al. Air pollution and its relationship to lung function among adolescents from Taubate, São Paulo, Brazil. **Allergologia et Immunopathologia**, v. 46, n. 2, p. 160–166, 2018.

VICINI, L. ANÁLISE MULTIVARIADA DA TEORIA À PRÁTICA. **Universidade Federal de Santa Maria**, p. 215, 2005.

VIEIRA-FILHO, M. S.; LEHMANN, C.; FORNARO, A. Influence of local sources and topography on air quality and rainwater composition in Cubatão and São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 101, p. 200–208, 2015.

VILAS BOAS, D. S. et al. Workers of São Paulo city, Brazil, exposed to air pollution: Assessment of genotoxicity. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 834, p. 18–24, 2018.

WANG, X. et al. On-road diesel vehicle emission factors for nitrogen oxides and black carbon in two Chinese cities. **Atmospheric Environment**, v. 46, p. 45–55, 2012.

WENZEL, T.; SINGER, B. C.; SLOTT, R. S. Some issues in the statistical analysis of vehicle

emissions. **J. Transport. Stat**, v. 3, n. 2, p. 1–14, 2001.

WESCHLER, C. J.; NAZAROFF, W. W. Semivolatile organic compounds in indoor environments. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 40, p. 9018–9040, 2008.

WESTERHOLM, R.; LI, H. A multivariate statistical analysis of fuel-related polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from heavy-duty diesel vehicles. **Environmental science & technology**, v. 28, n. 5, p. 965–72, 1994.

WILCKE, W. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 10, p. 1405–1417, 2003.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, W. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: Global update 2005. p. 1–21, 2005.

YU, L. Remote Vehicle Exhaust Emission Sensing for Traffic Simulation and Optimization Models. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 3, n. 5, p. 337–347, 1998.

YURDAKUL, S. et al. Temporal variations of VOC concentrations in Bursa atmosphere. **Atmospheric Pollution Research**, v. 9, n. 2, p. 189–206, 2018.

ZHANG, J. et al. The role of chemical processes in the quasi-biennial oscillation (QBO) signal in stratospheric ozone. **Atmospheric Environment**, v. 244, n. June 2020, p. 117906, 2021.

ZHANG, Q. et al. Emission factors of volatile organic compounds (VOCs) based on the detailed vehicle classification in a tunnel study. **Science of the Total Environment**, v. 624, p. 878–886, 2018.

ZHENG, X. et al. Evaluating real-world emissions of light-duty gasoline vehicles with deactivated three-way catalyst converters. **Atmospheric Pollution Research**, v. 9, n. X, p. 126–132, 2018.

ZIELINSKA, B. et al. Volatile organic compounds up to C20 emitted from motor vehicles: measurement methods. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 12, p. 2269–2286, 1996.

