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

Vitor Maciel de Sousa Rodrigues

Emissão de Compostos Orgânicos Voláteis na Região Metropolitana do Rio de Janeiro: impactos na qualidade atmosférica, tecnologias de controle e perspectivas de crescimento verde

Rio de Janeiro
2022

Vitor Maciel de Sousa Rodrigues

Emissão de Compostos Orgânicos Voláteis na Região Metropolitana do Rio de Janeiro: impactos na qualidade atmosférica, tecnologias de controle e perspectivas de crescimento verde

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

Orientadora: Profª. Dra. Simone Lorena Quitério de Souza

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

R696 Rodrigues, Vitor Maciel de Sousa.
Emissão de compostos orgânicos voláteis na região metropolitana do Rio de Janeiro: impactos na quallidade atmosférica, tecnologias de controle e perspectivas de crescimento verde / Vitor Maciel de Sousa Rodrigues. – 2022.
176f.

Orientadora: Simone Lorena Quitério de Souza.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Compostos orgânicos - Teses. 3. Ar - Poluição - Teses. 4. Indústria de controle de poluição - Teses. I. Souza, Simone Lorena Quitério de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. III. Título.

CDU 628.512

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

Vitor Maciel de Sousa Rodrigues

Emissão de Compostos Orgânicos Voláteis na Região Metropolitana do Rio de Janeiro: impactos na qualidade atmosférica, tecnologias de controle e perspectivas de crescimento verde

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

Aprovado em 09 de fevereiro de 2022.

Banca Examinadora:

Simone Lorena Quitério de Souza

Prof.ª Dra. Simone Lorena Quitério de Souza (Orientadora)

Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins

Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa

Faculdade de Tecnologia – UERJ

Lilian Bechara Elabras Veiga

Prof.ª Dra. Lilian Bechara de Elabras Veiga

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

Rio de Janeiro

2022

DEDICATÓRIA

Para o meu irmão, Matheus.

AGRADECIMENTOS

Agradeço antes de tudo a Deus e a todos os irmãos que, no plano espiritual, tem me auxiliado sempre.

Agradeço à minha família. Agradeço aos meus pais, tios e tias, primos e primas, por estarem sempre presentes.

Agradeço a todos os amigos e colegas que, apesar do distanciamento da pandemia, se mantêm companheiros fiéis. Agradeço especialmente à Larissa Aragão, pelo apoio e parceria, e também ao Carlos Eduardo e ao Marcio Alexandre, que não podem faltar.

Agradeço à turma do PEAMB de 2020, pela cooperação e pela disposição de todos em se ajudar mutuamente.

Agradeço à Josie Batista, minha “parceira de trabalhos” ao longo deste mestrado.

Agradeço a todos os professores da UERJ que, em meio à pandemia, se esforçaram para manter a qualidade das suas aulas, enriquecendo a experiência do aprendizado com seus conhecimentos.

Agradeço à professora Simone Lorena, minha orientadora, por todo o auxílio, por toda a atenção e por toda a dedicação. Sou verdadeiramente grato por tê-la como orientadora, e como exemplo de ser humano a ser seguido.

Agradeço aos membros da banca, todos professores a quem eu realmente admiro, por terem aceitado participar desta defesa e também por terem, direta ou indiretamente, contribuído tanto para a realização deste trabalho.

Enfim, agradeço a todos.

Se choras por não teres visto o pôr do sol,
as lágrimas não te deixarão ver as estrelas.
Rabindranath Tagore

RESUMO

MACIEL, V.S.R. *Emissão de compostos orgânicos voláteis na região metropolitana do Rio de Janeiro*: impactos na qualidade atmosférica, tecnologias de controle e perspectivas de crescimento verde. 2022. 176f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2022.

Atualmente, a emissão de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) representa um grande desafio à garantia de qualidade atmosférica em ambientes urbanos e industriais, seja pela variedade de espécies que englobam, pela amplitude de fontes emissoras, pelo seu papel na formação de poluentes secundários ou pela elevada toxicidade de determinados compostos. Tomando como objeto de estudo as concentrações de COV nos bairros de Bangu e Irajá, no Rio de Janeiro, o presente trabalho teve o objetivo de identificar as fontes emissoras mais relevantes para o fenômeno da poluição atmosférica na região, analisando as principais deficiências no controle dessas emissões e propondo alternativas viáveis para o seu abate. A partir das concentrações de COV registradas nas áreas de estudo em trabalhos prévios foram realizadas análises utilizando o método dos modelos receptores, complementadas pelo método dos inventários de emissões. Com base nos perfis obtidos, foram avaliadas a toxicidade e reatividade associadas a cada fonte e, nos setores considerados mais relevantes, foi empreendida uma pesquisa documental, com o levantamento de notificações, autos e pareceres. Complementarmente, um levantamento bibliográfico foi realizado, possibilitando o cálculo da ecoeficiência das principais tecnologias de controle de COV apresentadas na literatura. Com base nesses resultados, foram propostos cenários alternativos para o controle das emissões nas fontes estudadas. Em Bangu e Irajá, respectivamente, as fontes Refino de Petróleo (II) e Complexo Petroquímico obtiveram os maiores valores de concentração média (28,88 µg m^{-3} e 56,00 µg m^{-3}), além dos maiores valores nos índices normalizados de toxicidade (1, em ambos) e de reatividade (6 e 4,65). A pesquisa documental constatou deficiências na comunicação entre as fontes emissoras e o órgão ambiental, além de irregularidades recorrentes no monitoramento e no controle das emissões. O cálculo da ecoeficiência identificou as tecnologias prioritárias para o controle das emissões de COV, atribuindo ao *biotrickling* o maior valor no indicador empregado ($8{,}51 \times 10^{-8}$). A construção dos cenários de controle alternativos apontou a oxidação térmica, as biotecnologias, as unidades de recuperação de vapores e a instalação de tetos e selos flutuantes como medidas viáveis capazes de reduzir as emissões nas fontes estudadas. Para futuros estudos, recomenda-se a realização de novas amostragens na região, bem como o acompanhamento direto das emissões nas suas fontes e a realização de estudos de dispersão, para a melhor compreensão das dinâmicas de transporte dos poluentes e para a avaliação da eficácia na adoção de diferentes medidas de controle.

Palavras-chave: *Positive Matrix Factorization 5.0.* Potencial de Formação de Ozônio. Índice de Risco Carcinogênico. Eficiência de Custo Ambiental.

ABSTRACT

MACIEL, V.S.R. *Emission of volatile organic compounds in the metropolitan regionof Rio de Janeiro*: impacts on atmospheric quality, control technologies and green growth prospects. 2022. 176f. Dissertation (Master in Environmental Engineering) - Faculty of Engineering, State University of Rio de Janeiro, 2022.

Currently, the emission of Volatile Organic Compounds (VOC) represents a major challenge in ensuring atmospheric quality in urban and industrial environments, whether due to the variety of species they comprise, the extent of emitting sources, their role in the formation of secondary pollutants, or the high toxicity of certain compounds. Taking as an object of study the concentrations of VOC in the neighborhoods of Bangu and Irajá, in Rio de Janeiro, the present work aimed to identify the most relevant emission sources for the phenomenon of atmospheric pollution in the region, analyzing the main deficiencies in the control of these emissions and proposing viable alternatives for their abatement. From theconcentrations of VOC recorded in the study areas in previous works, analyzes were conducted using the method of receptor models, complemented by the method of emission inventories. Based on the profiles obtained, the toxicity and reactivity associated with each source were evaluated, and, in the sectors considered most relevant, a document research was performed, with a survey of notifications, records,and technical advice. In addition, a bibliographic survey was carried out, enabling the calculation of the eco-efficiency of the main VOC control technologies presented in the literature. Based on these results, alternative scenarios were proposed for the emissions control in the studied sources. In Bangu and Irajá, respectively, the Refining of Oil (II) and Petrochemical Complex sources had the highest average concentration values (28.88 µg m^{-3} and 56.00 µg m^{-3}), in addition to the highest values in the normalized indices of toxicity (1, in both) and of reactivity (6 and 4.65). The document research found deficiencies in communication between the polluting sources and the environmental agency, in addition to recurrent irregularities in the monitoring and control of emissions, with a predominant absence of effective control measures. The eco-efficiency calculation identified the priority technologies for VOC emissions control, with biotrickling achieving the highest value in the indicator employed ($8.51x10^{-8}$). The proposed alternative control scenarios pointed to thermal oxidation, biotechnologies, vapor recovery units and the installation of floating ceilings and seals as viable measures capable of reducing the emissions in the studied sources. For future studies, new samplings are recommended in the region, as well as the direct monitoring of emissions at their sources and the performance of dispersion studies, for a better understanding of the transport dynamics of pollutants and the evaluation of the effectiveness in the adoption of different control measures.

Keywords: Positive Matrix Factorization 5.0. Ozone Formation Potential. Carcinogenic Risk. Environmental Cost Efficiency.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais ODS relacionados ao combate à poluição atmosférica..... 20
Figura 2 - Classificação dos COV conforme sua volatilidade..... 27
Figura 3 - Esquema simplificado de reações envolvendo COV, NOx e O_3..... 32
Figura 4 - Abordagem esquemática da P+L em seus diferentes níveis.... 56
Figura 5 - Etapas para o desenvolvimento do Programa de P2..... 57
Figura 6 - Tecnologias de tratamento de COV e suas respectivas classificações..... 59
Figura 7 - Estrutura metodológica para a realização do trabalho..... 65
Figura 8 - Local de amostragem em Bangu..... 70
Figura 9 - Local de amostragem em Irajá..... 71
Figura 10 - Fluxograma para a classificação dos graus de controle..... 80
Figura 11 - Parâmetros, critérios e palavras-chave adotados para a estruturação da pesquisa bibliográfica..... 83
Figura 12 - *Boxplot* para as concentrações de hidrocarbonetos amostrados em Bangu..... 86
Figura 13 - Rosa dos ventos para o período das amostragens em Bangu. 87
Figura 14 - Gráfico anular de ozônio para valores médios horários de julho de 2016..... 87
Figura 15 - *Boxplot* com as concentrações dos principais compostos carbonílicos amostrados..... 89
Figura 16 - *Boxplot* dos 15 principais compostos amostrados em Irajá..... 89
Figura 17 - Rosa dos ventos para o período das amostragens em Irajá.... 90
Figura 18 - Modelo de dispersão regressiva para um dia com elevada concentração de ozônio em Irajá..... 91

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Tendências de emissão de COVNM nos países-membro da EEA..... 44
Gráfico 2 - Tendências de emissões de COV nos EUA por setor..... 46
Gráfico 3 - Acurácia do programa PMF 5.0 para cada cenário considerado em Bangu..... 92
Gráfico 4 - Perfis identificados a partir do modelo PMF 5.0 para as principais fontes emissoras de Bangu..... 94
Gráfico 5 - Matriz de correlação entre os perfis de processos operacionais de refinarias..... 95
Gráfico 6 - Resultados do modelo PCA para Bangu..... 96
Gráfico 7 - Matriz de correlação entre os perfis de armazenamento de combustíveis..... 97
Gráfico 8 - Contribuição das fontes na concentração total de COV em Bangu..... 100
Gráfico 9 - Contribuição das fontes na concentração de COV em Bangu ao longo do período analisado..... 101
Gráfico 10 - IRC e IRNC das fontes analisadas em Bangu..... 102
Gráfico 11 - Índice de Toxicidade para cada COV analisado em Bangu..... 102
Gráfico 12 - PFO, PFAOS e Reatividade Cinética das fontes analisadas em Bangu..... 103
Gráfico 13 - Índice de Reatividade para cada COV analisado em Bangu..... 104
Gráfico 14 - ICG calculado para cada fonte em Bangu..... 104
Gráfico 15 - Comparação entre a concentração e o ICG de cada composto analisadoem Bangu..... 106
Gráfico 16 - Acurácia do programa PMF 5.0 para cada cenário considerado em Irajá..... 107
Gráfico 17 - Perfis Identificados a partir do Modelo PMF 5.0 para as principais fontes emissoras de Irajá..... 109

Gráfico 18 - Resultados do Modelo PCA para Irajá..... 111
Gráfico 19 - Contribuição das fontes na concentração total de COV analisados em Irajá..... 112
Gráfico 20 - Contribuição das fontes na concentração de COV em Irajá ao longo do período analisado..... 113
Gráfico 21 - IRNC e IRC das fontes analisadas em Irajá..... 114
Gráfico 22 - Índice de Toxicidade para cada COV analisado em Irajá..... 114
Gráfico 23 - PFO, PFAOS e Reatividade Cinética das fontes analisadas em Irajá..... 115
Gráfico 24 - Índice de Reatividade para cada COV analisado em Irajá... 116
Gráfico 25 - ICG calculado para cada fonte em Irajá..... 116
Gráfico 26 - Comparação entre a concentração e o valor do ICG de cada composto analisado em Irajá..... 118
Gráfico 27 - Proporções das fontes em Bangu para cada método empregado..... 120
Gráfico 28 - Proporções das fontes em Irajá para cada método empregado..... 122
Gráfico 29 - Não conformidades identificadas na pesquisa documental..... 124
Gráfico 30 - Requisições do órgão ambiental constatadas na pesquisa documental..... 125
Gráfico 31 - Medidas de controle adotadas para os tanques de armazenamento..... 127
Gráfico 32 - Medidas de controle adotadas para o carregamento e descarregamento de caminhões tanque..... 128
Gráfico 33 - Índice de Desempenho Ambiental das tecnologias analisadas..... 133
Gráfico 34 - ECA das tecnologias analisadas..... 134

LISTA DE MAPAS

Mapa 1 -	Região Metropolitana do Rio de Janeiro.....	66
Mapa 2 -	Cobertura Vegetal e Uso da Terra em Bangu.....	67
Mapa 3 -	Cobertura Vegetal e Uso da Terra em Irajá.....	68
Mapa 4 -	Localização geográfica das áreas de estudo.....	69
Mapa 5 -	Grau de controle das instalações petroquímicas nas proximidades das áreas de estudo.....	131

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Descrição dos Métodos TO 11A e TO 15 para determinação dos COV no ambiente..... 71
Quadro 2 - Alternativas tecnológicas propostas para cada cenário considerado e respectivas eficiências de controle..... 137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATSDR	*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*
BAT	*Best Available Technology*
BRIICS	Brasil, Rússia, Indonésia, Índia, China e África do Sul
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CalEPA	*California Environmental Protection Agency*
CDP	*Carbon Disclosure Project*
CINAU	Central de Inteligência Automotiva
CNAE 2.0	Classificação Nacional de Atividades Econômicas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COMV	Compostos Orgânicos Muito Voláteis
COSV	Compostos Orgânicos Semivoláteis
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
COVB	Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos
COVID-19	*Coronavirus Disease* 2019
COVNM	Compostos Orgânicos Voláteis Não Metânicos
COVO	Compostos Orgânicos Voláteis Oxigenados
DMS	Dimetil Sulfeto
EBIR	*Equal Benefit Incremental Reactivity*
ECA	Eficiência do Custo Ambiental
ECE	*Economic Commission for Europe*
EDGAR	*Emissions Database for Global Atmospheric Research*
EEA	*European Environment Agency*
EUA	Estados Unidos da América
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
HYSPLIT	*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*
IChemE	*Institution of Chemical Engineers*
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICG	Índice de Controle Geral
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
IQA	Índice de Qualidade do Ar
IRC	Índice de Risco Carcinogênico
IRIS	*Integrated Risk Information System*
IRNC	Índice de Risco Não Carcinogênico
LCA	*Life Cycle Assessment*
LD	Limite de Detecção
LDAR	*Leak Detection and Repair*
LQ	Limite de Quantificação
MIR	*Maximum Incremental Reactivity*
$MP_{2,5}$	Material Particulado 2,5 µm
MPO	Material Particulado Orgânico
NECD	*National Emission Ceilings Directive*
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
OZIPR	*Ozone Isopleth Package for Research*
P2	Prevenção da Poluição
P+L	Produção Mais Limpa
PCA	*Principal Component Analysis*
PFO	Potencial de Formação de Ozônio
PFAOS	Potencial de Formação de Aerossóis Orgânicos Secundários
PVR	*Petrol Vapour Recovery*
PIB	Produto Interno Bruto
PMF 5.0	*Positive Matrix Factorization 5.0*
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PROMON AR	Programa de Automonitoramento de Emissões Atmosféricas
PRONAR	Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar
RACT	*Reasonably Available Control Technology*
RMRJ	Região Metropolitana do Rio de Janeiro

RSR	Relação Sinal-Ruído
SMAC	Secretaria Municipal de Meio Ambiente do Rio de Janeiro
UNIDO	Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial
U.S.EPA	*United States Environmental Protection Agency*
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 18
1. OBJETIVOS 25
1.1. Objetivo geral 25
1.2. Objetivos específicos 25
2. REFERENCIAL TEÓRICO 26
2.1. Definição e propriedades dos COV 26
2.2. Toxicidade dos COV 28
2.3. Papel dos COV na química troposférica 31
2.3.1. Formação de ozônio troposférico 31
2.3.2. Formação de aerossóis orgânicos secundários 36
2.4. Tipologias das fontes emissoras de COV 37
2.4.1. Emissões biogênicas 38
2.4.2. Emissões veiculares 38
2.4.3. Emissões residenciais 39
2.4.4. Emissões fugitivas 40
2.4.5. Emissões industriais 41
2.5. Políticas de controle de emissões 43
2.6. Identificação das fontes de COV 49
2.6.1. Método dos modelos receptores 49
2.6.2. Método dos inventários de emissões 52
2.7. Tecnologias de controle de COV 55
2.8. Escolha estratégica das tecnologias de controle 61
3. METODOLOGIA 65
3.1. Caracterização da microrregião e das áreas de estudo 65
3.2. Compilação dos dados de especiação dos COV 69
3.3. Identificação das fontes emissoras 72
3.4. Contribuição das fontes emissoras 73
3.4.1. Índice de toxicidade 74
3.4.2. Índice de reatividade 75
3.4.3. Índice de controle geral 76

3.5. Cálculo dos inventários de emissões..... 77
3.6. Pesquisa documental sobre as fontes fixas estudadas..... 78
3.7. Avaliação da Ecoeficiência das tecnologias de controle de COV..... 81
3.8. Elaboração de cenários de controle alternativos..... 84
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 85
4.1. Compilação e análise dos dados obtidos em estudos prévios nas áreas de estudo..... 85
4.1.1. Resultados da Especiação de COV em Bangu..... 85
4.1.2. Resultados da Especiação de COV em Irajá..... 88
4.2. Caracterização dos Perfis das Fontes Emissoras nas Áreas de Estudo..... 91
4.2.1. Identificação das fontes emissoras em Bangu..... 91
4.2.2. Contribuições das fontes emissoras para o fenômeno de poluição atmosférica em Bangu..... 99
4.2.3. Identificação das fontes emissoras em Irajá..... 107
4.2.4. Contribuições das fontes emissoras para o fenômeno de poluição atmosférica em Irajá 112
4.3. Inventários de emissões..... 119
4.3.1. Fontes identificadas em Bangu..... 119
4.3.2. Fontes identificadas em Irajá..... 121
4.4. Pesquisa documental..... 123
4.4.1. Análise das não conformidades e requisições do Órgão Ambiental..... 123
4.4.2. Identificação das medidas de controle adotadas..... 127
4.5. Avaliação técnica, econômica e ambiental das tecnologias de controle..... 132
4.6. Construção de cenários de controle e avaliação dos resultados..... 134
CONCLUSÃO 138
REFERÊNCIAS..... 141
APÊNDICES..... 168

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem se observado um contexto de acelerada expansão urbana e industrial na sociedade, decorrente de um crescimento populacional exponencial e de um desenvolvimento econômico expressivo em diversas partes do mundo (OCDE, 2012; ONU, 2019).

De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), 55 % da população mundial, mais da metade da humanidade, vive em centros urbanos, e projeções estimam que em 2050 esse percentual alcançará o valor de 68 %, representando um acréscimo de 2,5 bilhões de pessoas habitando em cidades (ONU, 2019).

A Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) estima que, até 2050, com a população mundial atingindo o total de 9 bilhões de pessoas, o Produto Interno Bruto (PIB) mundial irá quadruplicar e a economia global irá demandar 80 % a mais de energia do que é consumido hoje (OCDE, 2012).

Diante do crescimento rápido e sem precedentes da população, da economia e das atividades humanas no mundo, crescem também as preocupações com a intensificação dos impactos ambientais e com a deterioração na qualidade de vida das populações, especialmente em países de baixa e média renda (ONU, 2019).

Em relatório publicado em 2018, a Comissão *Lancet* concluiu que, de fato, a poluição em diversas partes do mundo vem se agravando e sua natureza vem mudando, principalmente em função da acelerada urbanização e industrialização das cidades, do elevado consumo de novos materiais e tecnologias e do crescente consumo de energia (COMISSÃO LANCET, 2018).

A poluição atmosférica assume neste contexto uma relevância significativa, com um crescimento acentuado dos seus impactos nos últimos anos (COMISSÃO LANCET, 2018). A Organização Mundial da Saúde (OMS) já classifica a poluição do ar como um dos maiores riscos ambientais à saúde humana, associando a exposição a poluentes atmosféricos ao aumento na ocorrência de casos de

cânceres, infecções respiratórias, doenças cardiovasculares e doenças cerebrovasculares (OMS, 2018).

Atualmente, a concentração de poluentes atmosféricos em diversas cidades ultrapassa os padrões de segurança da OMS causando mais de 4 milhões de mortes a cada ano e, sem intervenções radicais nos padrões de emissões atuais, estima-se um aumento em mais de 50 % nesse número de mortes até 2050, com a poluição do ar se tornando a principal causa ambiental de mortes prematuras no mundo (OCDE, 2012; LELIEVELD *et al*., 2015; OMS, 2018).

Além do impacto às vidas humanas, de valor incalculável, essa poluição gera um custo econômico quantificável à sociedade, e um custo ambiental considerável ao equilíbrio dos ecossistemas (RAFAJ *et al*., 2018).

Em 2015, os custos da poluição ambiental atmosférica, associados somente à mortalidade, foram estimados em cerca de USD 5,1 trilhões para os países membros da OCDE e do BRIICS (Brasil, Rússia, Índia, Indonésia, China e África do Sul), com a constatação de que, com a manutenção do modelo *business as usual*, esse valor aumentará ao longo das décadas em todo o mundo (ROY; BRAATHEN, 2017).

O ônus econômico, entretanto, não se limita à mortalidade, incluindo também gastos com sistemas de saúde, perda de produtividade no trabalho, deterioração de patrimônios culturais, impactos às atividades de lazer e turismo, queda no rendimento de culturas agrícolas, entre outros (OCDE, 2016).

Os impactos da poluição atmosférica aos ecossistemas, por sua vez, incluem perdas de diversidade de espécies, alterações na qualidade dos habitats, redução nas taxas de fotossíntese, acidificação de corpos hídricos e de solos, distúrbios na ciclagem de nutrientes, além dos efeitos induzidos pelas mudanças climáticas e pela depleção da camada de ozônio estratosférico (DUDLEY; STOLTON, 1996, LOVETT *et al*., 2009; MANISALIDIS *et al*., 2020).

Com impactos na esfera social, ambiental e econômica, a poluição do ar é considerada atualmente um dos temas mais relevantes na busca pelo Desenvolvimento Sustentável, representando um desafio considerável ao

cumprimento de diversos Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis (ODS) firmados na Agenda 2030 da ONU (Figura 1) (RAFAJ *et al*., 2018).

Figura 1 - Principais ODS relacionados ao combate à poluição atmosférica

Fonte: Adaptado de GT Agenda 2030, 2022.

Os Compostos Orgânicos Voláteis (COV) são especialmente relevantes neste cenário. Além de participarem da formação de ozônio troposférico (O_3) e de influenciarem a composição do Material Particulado de 2,5 µm ($MP_{2,5}$), os dois principais poluentes característicos de regiões urbanizadas e industrializadas, os COV também se destacam por apresentarem efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos em grande parte ainda desconhecidos (BOLDEN; KWIATKOWSKI; COLBORN, 2015; ZHAO *et al*., 2019).

Apesar da sua relevância para a qualidade do ar, o controle desses compostos representa atualmente um desafio significativo em diversos países, especialmente naqueles em desenvolvimento, já que os COV abrangem uma variedade de espécies químicas com diferentes propriedades e contam com uma multiplicidade de fontes antrópicas de emissão (FRANCO *et al*., 2015; KUMAR *et al*., 2018; FU *et al*., 2020).

Dificuldades envolvendo a compreensão das dinâmicas de poluição locais, assim como as dificuldades envolvendo o adequado controle das emissões de COV pelas fontes emissoras, têm constituído alguns dos principais obstáculos à formulação de planos de ação consistentes para a redução das emissões (WU; XIE, 2017; YANG *et al*., 2019; FU *et al*., 2020). Como consequência, em 2017 estima-se que tenham sido emitidos cerca de 28,5 milhões de toneladas de COV apenas na China, com projeções de que este número aumente em 30 % até 2030 (LI *et al*., 2019a; LIU *et al*., 2021).

Com o objetivo de fornecer uma base científica para o controle das emissões, diferentes metodologias vêm sendo desenvolvidas e empregadas, com muitas delas se baseando na especiação dos compostos para compreender seus diferentes riscos, fontes e contribuições na química troposférica (FU *et al*., 2020; SIMAYI *et al*., 2020). Por meio destes estudos é possível caracterizar as fontes emissoras e identificar espécies cujo controle deve ser priorizado em cada região, fornecendo assim um subsídio para a elaboração de políticas públicas e estratégias de controle eficazes (FRANCO *et al*., 2015; SIMAYI *et al*., 2020; XUAN *et al*., 2020).

Outros estudos têm explorado a eficiência e aplicabilidade de diferentes medidas de controle, como forma de superar as limitações práticas ainda existentes para o abate das emissões (YANG *et al*., 2019; GUO *et al*., 2020; XU *et al*., 2021). A evolução destas medidas têm acompanhado a evolução da própria sustentabilidade empresarial ao longo das décadas, incluindo desde tecnologias “fim de tubo” a práticas preventivas e incorporando, em muitos casos, uma visão integrada de gestão ambiental, de forma a assegurar um crescimento verde às organizações que as adotem (BOLTIC *et al*., 2013; BARBIERI, 2016).

Enquanto muitas abordagens são voltadas para a modificação dos processos industriais, com base em práticas de Produção Mais Limpa (P+L), Prevenção da Poluição (P2) e Química Verde (BOLTIC *et al*., 2013; ZAFAR *et al*., 2019), algumas são voltadas diretamente para a quantificação, monitoramento e acompanhamento das emissões, baseadas nos modelos do *Carbon Disclosure Project* (CDP) ou nas diretrizes da ISO 14.064 (DE ALMEIDA; CORREIA; QUINTAS, 2020; INVERNIZZI,

2021). Outras abordagens, por sua vez, são direcionadas à implementação de tecnologias para o tratamento das emissões, ainda indispensáveis na parte final dos processos como forma de garantir o controle da poluição (JOHNSEN *et al*., 2016; STASIULAITIENE *et al*., 2016; OLIVA *et al*., 2018).

Nas últimas décadas, uma série de políticas vêm sendo implementadas com o objetivo de incentivar a adoção dessas diferentes tecnologias e abordagens no setor das empresas e indústrias, garantindo assim um controle viável e efetivo das emissões (ECE, 2015; U.S.EPA, 2019a; OCDE, 2018). Entre estas se destacam o *National Volatile Organic Compound Emission Standards,* nos Estados Unidos da América (EUA); a *Directive on Stage I Petrol Vapour Recovery* (PVR), para o controle das emissões decorrentes da distribuição de petróleo na União Europeia (UE); a Regulação EMAS, também da UE, que estabelece diretrizes de adesão voluntária para a gestão ambiental e auditoria nas indústrias; o *Clean Air Strategy*, implementado pelo Reino Unido; o *Air Act*, na Índia; entre muitas outras (EMAS, 2004; OCDE, 2018; DEFRA, 2019; U.S.EPA, 2019a).

Com a implementação sistemática dessas políticas e medidas de controle, com a evolução dos estudos de campo exploratórios e com a criação de programas de monitoramento robustos, muitos países têm registrado uma considerável redução nas emissões de COV nos últimos anos, enquanto, por outro lado, várias regiões no mundo permanecem pouco estudadas ou ainda não apresentam marcos regulatórios consolidados para o controle dos COV, apesar dos seus elevados níveis de poluição (EEA, 2015; SIMPSON; VOLOSCIUK, 2019; U.S.EPA, 2020a).

No Brasil, a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) vem registrando frequentes episódios de elevada concentração de ozônio e $MP_{2,5}$ em seu território, em decorrência principalmente da elevada concentração de fontes emissoras na região e da sua constituição topográfica, que limita a dispersão de poluentes em regiões específicas (INEA, 2015).

No município do Rio de Janeiro, os bairros localizados ao norte do Maciço da Tijuca são particularmente marcados por uma pior qualidade do ar quando comparados com os bairros localizados ao sul, recebendo o aporte dos poluentes

originados nos polos industriais da RMRJ e apresentando uma menor circulação das massas de ar (DANTAS *et al*., 2020).

Irajá e Bangu, especificamente, se destacam como os bairros do município do Rio de Janeiro que registram com maior frequência episódios de elevada concentração de ozônio na região, recebendo periodicamente massas de ar dos polos industriais localizados em distritos próximos (DANTAS *et al*., 2019; DANTAS *et al*., 2020; SICILIANO *et al*., 2020).

Embora diversos estudos já tenham destacado os impactos das emissões de COV na região, ainda não há estudos que caracterizem o perfil das fontes emissoras, relacionando sua contribuição específica para a poluição do ar, seja em termos de toxicidade ou reatividade (GERALDINO, 2017; MENDES, 2018; DANTAS *et al.*, 2019; DANTAS *et al*., 2020; MENDES *et al*., 2020; SICILIANO *et al*., 2020; GERALDINO *et al*, 2020).

Por sua vez, apesar de existirem no Brasil programas nacionais e estaduais voltados para o controle das emissões atmosféricas, como o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), o Programa de Auto Monitoramento de Emissões Atmosféricas (PROMON Ar), o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) e mesmo o *GHG Protocol*, voltado para o acompanhamento das emissões de Gases de Efeito Estufa, o ambiente institucional brasileiro ainda carece de esforços especificamente voltados para o abate de emissões de COV de forma estruturada e sistêmica (SEMA, 2012; SZWARC *et al*., 2014; CARVALHO; FRANÇA, 2015; INEA, 2018; FGV, 2022).

Assim, tomando como objeto de estudo as emissões de COV na RMRJ, o presente trabalho objetivou compreender quais fontes emissoras mais contribuem para o fenômeno de poluição atmosférica na região, qual o seu impacto na qualidade atmosférica local e como as diferentes matrizes tecnológicas de controle de emissões são adotadas por essas fontes.

Com isso, busca-se diagnosticar o grau de maturidade tecnológica e institucional da RMRJ em relação ao controle das emissões de COV e contribuir

para a elaboração de estratégias de controle de emissões que impactem positivamente as áreas de estudo.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Sistematizar as informações referentes às emissões de COV que impactam as áreas de estudo do presente trabalho, nomeadamente os municípios de Bangu e Irajá, relacionando o seu impacto na qualidade atmosférica, os perfis das fontes emissoras, as medidas de controle empregadas por essas fontes e as perspectivas de crescimento verde associadas à adoção de medidas alternativas.

1.2 Objetivos Específicos

- Identificar as fontes emissoras mais relevantes para o fenômeno de poluição atmosférica nas áreas de estudo e caracterizar o perfil destas fontes;

- Avaliar a contribuição de cada fonte estudada para o fenômeno de poluição atmosférica nas áreas de estudo;

- Caracterizar o cenário institucional e tecnológico que condiciona o controle das emissões de COV nas fontes emissoras consideradas mais relevantes;

- Estimar o nível de ecoeficiência das principais tecnologias de controle de emissões de COV;

- Propor cenários de controle alternativos de forma a reduzir a poluição atmosférica local e o impacto ambiental negativo das principais fontes emissoras estudadas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Definição e Propriedades dos COV

COV são definidos pela *United States Environmental Protection Agency* (U.S.EPA) como um amplo grupo de compostos químicos baseados em carbono que participam de reações atmosféricas fotoquímicas e que se destacam pelo baixo ponto de evaporação, apresentando por isso alta volatilidade (U.S.EPA, 2017a)[1].

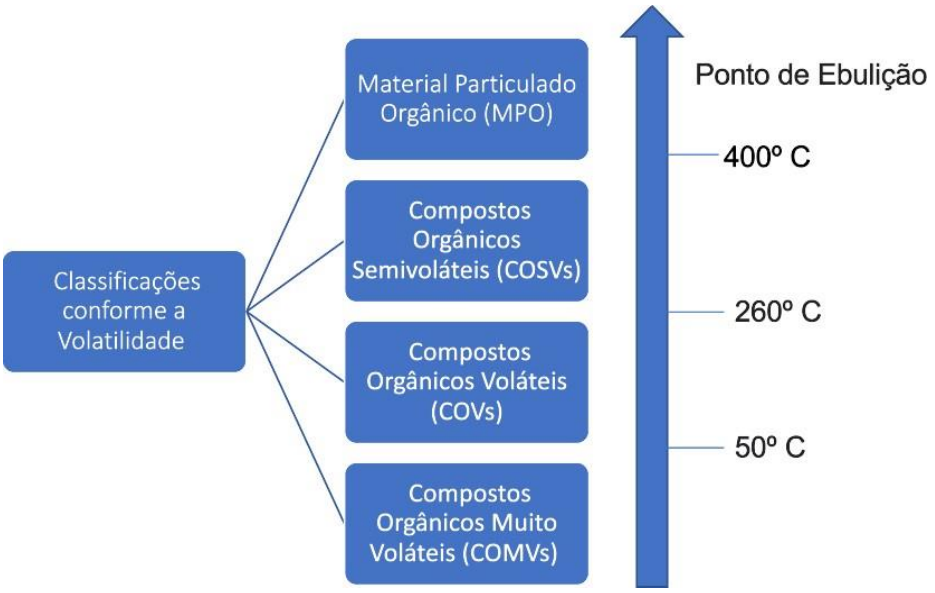
Por englobarem uma ampla variedade de espécies químicas em sua definição, os COV podem ser subdivididos em diferentes grupos em virtude de diferenças em suas propriedades físico-químicas, o que é especialmente relevante na elaboração de estratégias de controle ou na avaliação dos riscos à saúde humana ou ao ambiente (CICOLELLA, 2008; YANG *et al*., 2019).

A classificação dos COV pela OMS a partir de sua volatilidade, conforme especificado na Figura 2, é especialmente relevante, por exemplo, quando se trata da poluição *indoor*, já que a diferença nos pontos de ebulição dos compostos está diretamente relacionada à facilidade com que estes são emitidos de produtos e superfícies em um ambiente (U.S.EPA, 2017a; ZHU; SHEN; LUO, 2020).

No contexto da poluição *outdoor*, os COV se destacam como poluentes relevantes não só por apresentarem em muitos casos uma elevada toxicidade e ecotoxicidade, mesmo em baixas concentrações, mas também por desempenharem um papel relevante na química troposférica, participando, junto aos óxidos de nitrogênio (NOx), do fenômeno do *smog* fotoquímico e, consequentemente, da formação de poluentes secundários (DANTAS *et al*., 2020).

[1] Apesar da abrangência dessa definição, a U.S.EPA exclui certos compostos da classe de COV, como o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, o ácido carbônico, os carbetos e carbonatos metálicos e o carbonato de amônio. Outros compostos também são excluídos da regulamentação da U.S.EPA por serem, em virtude de sua baixa reatividade, considerados pouco relevantes para o fenômeno da poluição atmosférica ambiental (U.S.EPA, 2017a).

Figura 2 - Classificação dos COV conforme sua volatilidade



Fonte: Elaboração Própria

Diferentes classes de COV vêm sendo estudadas para a avaliação de seus riscos específicos e de seu grau de periculosidade. Se destacam, entre outros, o grupo Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX), constituído por alquilbenzenos com elevados valores de K_{OW} e leve solubilidade em água; os Compostos Orgânicos Voláteis Oxigenados (COVO), formado por hidrocarbonetos que sofreram oxidação e os Compostos Orgânicos Voláteis Não Metânicos (COVNM), grupo que compreende todos os COV com exceção do metano (MELLOUKI; WALLINGTON; CHEN, 2015; VARONA-TORRES *et al*., 2017).

Enquanto alguns COV, como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), apresentam elevada toxicidade mesmo em baixas concentrações, outros, como os alcenos, se destacam pela sua elevada reatividade, contribuindo em maior escala na formação de poluentes secundários (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

Segundo Fu *et al*. (2020), em virtude da variedade de espécies químicas que englobam, é cada vez mais importante realizar a especiação desses compostos e compreender seus diferentes riscos, fontes de emissão e mecanismos de atuação para a elaboração de estratégias de controle e monitoramento eficazes (FU *et al*., 2020).

2.2 Toxicidade dos COV

Na última década, diversos estudos vêm associando distúrbios do sistema cardiorespiratório à exposição aos COV (GAŁĘZOWSKA; CHRANIUK; WOLSKA, 2016) e diferentes agências governamentais e internacionais, como a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR) e a *California Environmental Protection Agency* (CalEPA), já classificam uma série de COV como substâncias tóxicas em virtude de seus riscos carcinogênicos e não carcinogênicos (XUAN *et al*., 2020).

A toxicidade destes compostos é especialmente preocupante em ambientes internos já que os COV, além de altamente voláteis, estão presentes em uma variedade de produtos consumidos e armazenados em ambientes fechados, como tintas, vernizes, ceras, produtos de limpeza, cosméticos e desengordurantes (U.S.EPA, 2017b).

Estudos conduzidos até o ano de 1985 pela U.S.EPA detectaram concentrações de poluentes orgânicos de duas a cinco vezes maiores dentro de residências do que em ambientes externos, o que representa um risco à saúde humana significativo, principalmente quando se considera o longo tempo de exposição a esses poluentes, já que, em média, uma pessoa passa mais de 80 % do seu tempo em ambientes fechados (GAŁĘZOWSKA; CHRANIUK; WOLSKA, 2016; U.S.EPA, 2017b).

Atualmente, a OMS já reconhece os COV como os principais poluentes de ambientes internos, estabelecendo valores de concentração que podem chegar a 10 $\mu g\ m^{-3}\ ano^{-1}$ como o limite de exposição considerado seguro (OMS, 2010). Além dos riscos que representam como poluentes internos, os grupos de COV tóxicos também constituem uma preocupação à poluição externa, principalmente em ambientes industriais e urbanos (OMS, 2010; SHUAI *et al*., 2018; XUAN *et al*., 2020).

Estudos epidemiológicos sugerem que crianças habitando em áreas próximas a complexos petroquímicos em um raio de cinco quilômetros estão expostas a

maiores riscos de apresentar sintomas respiratórios, função pulmonar deficiente e ataques de asma (SOPIAN *et al*., 2016). Shuai *et al*. (2018), a partir de um estudo transversal, também identificaram uma maior incidência de doenças cardiovasculares, anafiláticas e respiratórias nas proximidades de um complexo industrial em comparação com áreas de controle, em decorrência das emissões de COV provenientes dessa fonte.

Bolden, Kwiatkowski e Colborn (2015), através de uma revisão de estudos epidemiológicos, destacaram que a exposição a concentrações de BTEX em níveis ambientais está relacionada não só à ocorrência de asma, doenças cardiovasculares e disfunção respiratória, mas também à sensibilização a antígenos comuns, anormalidades de esperma e redução do crescimento fetal, entre outros sintomas, sugerindo que, mesmo em baixas concentrações, os BTEX podem atuar como disruptores endócrinos, impactando significativamente a saúde humana.

No grupo dos BTEX, o benzeno se destaca em relação à relevância toxicológica, já que, além de ser altamente carcinogênico, a elevada exposição a esse composto pode levar a distúrbios comportamentais, decorrentes de sua neurotoxicidade, e a doenças hematológicas, como leucemia mieloide aguda e anemia aplástica (AMARAL *et al*., 2017; GROSS; PAUSTENBACH, 2018).

Os HPAs também se destacam como um grupo de COV de elevada toxicidade, podendo levar a danos aos sistemas nervoso e sanguíneo a partir de concentrações acima de 0,2 mg m^{-3} (ZHU; SHEN; LUO, 2020). Além de comprovadamente cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos, os HPAs são potentes imunossupressores, apresentando como mecanismo de toxicidade a interferência nas funções das membranas celulares e dos sistemas enzimáticos a elas associados (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016).

Além destes, muitos outros compostos apresentam efeitos tóxicos à saúde humana ou à biota, razão pela qual recentemente muitos estudos vêm classificando os COV medidos no ambiente em termos de seu potencial impacto aos organismos,

identificando assim as espécies químicas prioritárias no combate à poluição (LI *et al*., 2020c; LIANG *et al*., 2020b; XUAN *et al*., 2020; XIONG *et al*., 2020).

Liang *et al*. (2020b), avaliando as emissões de uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de tingimento têxtil, quantificaram os riscos das principais espécies químicas detectadas, identificando o controle do acetaldeído, estireno e naftaleno como prioritário para a garantia da saúde ocupacional dos trabalhadores da fábrica.

Li *et al*. (2020c), empregando as relações dose-resposta especificadas na plataforma *Integrated Risk Information System* (IRIS) da U.S.EPA, avaliaram os riscos toxicológicos dos COV emitidos em um ambiente urbano na planície central da China, destacando a maior relevância das emissões de BTEX para a saúde pública, especialmente em decorrência de seu risco carcinogênico.

Xiong *et al*. (2020), por meio dos valores de concentração de referência e de exposição compilados pela CalEPA, avaliaram as concentrações de diferentes espécies de COV em duas cidades costeiras do Canadá e identificaram, em ambas as cidades, um risco cumulativo de câncer superior ao aceito pelas diretrizes locais, destacando o tetracloreto de carbono, o benzeno e o 1,3-butadieno como as espécies mais relevantes na região para o impacto à saúde humana.

No Brasil, diferentes estudos vêm abordando a relevância toxicológica e mutagênica dos COV (PINTO *et al*., 2014; OLIVEIRA *et al*., 2018; CARVALHO *et al*., 2020). Pinto *et al*. (2014), avaliando as emissões veiculares de carbonilas na cidade de Londrina, estimaram como uma redução potencial nas concentrações de formaldeído impactaria positivamente a saúde humana, com uma queda na probabilidade de casos de asma e doenças respiratórias em crianças e adultos.

Oliveira *et al*. (2018) analisaram amostras de $MP_{2,5}$ coletadas no *campus* Maracanã da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, destacando o seu potencial mutagênico e ressaltando a provável influência dos HPA emitidos pelas fontes veiculares na região.

Também na cidade do Rio de Janeiro, Carvalho *et al*. (2020) avaliaram os riscos associados à exposição aos BTEX amostrados em três áreas urbanas diferentes, identificando riscos baixos em decorrência da circulação de ventos e maior dispersão dos poluentes nas áreas de estudo durante o período analisado.

Outros estudos, partindo de abordagens metodológicas semelhantes, vêm identificando variações regionais e sazonais nos riscos associados às emissões de COV, e, portanto, vêm destacando diferentes estratégias para o controle das fontes emissoras, em acordância com as diferentes dinâmicas locais estudadas (XUAN *et al*., 2020; XIONG *et al*., 2020).

2.3 Papel dos COV na Química Troposférica

2.3.1 Formação de Ozônio Troposférico

Da perspectiva do seu papel na química troposférica, os COV são determinantes no processo de formação do ozônio, atuando em reações fotoquímicas complexas e não lineares com os NOx (ATKINSON, 2000; DANTAS *et al*., 2020; GERALDINO *et al*., 2020).

Enquanto os óxidos de nitrogênio participam de um processo cíclico de formação e destruição do ozônio na ausência de COV (equações 1 - 3), a presença dos mesmos, por meio de reações com o radical hidroxila (•OH), origina radicais hidroperoxila (HO_2), alquil peroxi ($•RO_2$) e alcoxi (•RO), que reagem com o óxido nítrico (NO), formando dióxido de nitrogênio (NO_2) (equações 4 - 8) (ATKINSON, 2000; DANTAS *et al*., 2020; GERALDINO *et al*., 2020).

$$NO_2 + h\upsilon \rightarrow NO + O(^3P) \ (> 420\,nm) \quad (1)$$

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

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

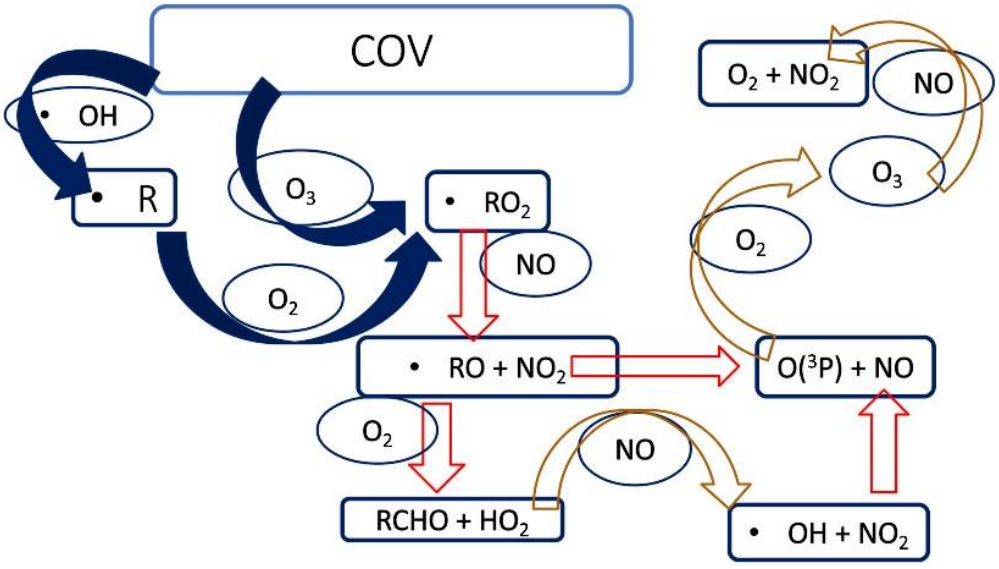
$$RH + \cdot OH \rightarrow \cdot R + H_2O \quad (4)$$

- $R + O_2 \rightarrow \cdot RO_2$ (5)
- $RO_2 + NO \rightarrow \cdot RO + NO_2$ (6)
- $RO + O_2 \rightarrow RCHO + HO_2$ (7)

$$HO_2 + NO \rightarrow \cdot OH + NO_2 \quad (8)$$

A emissão de COV na troposfera quebra, portanto, o equilíbrio natural entre as espécies e, por meio do consumo de NO e da formação de mais NO_2, potencializa a formação de ozônio, ao mesmo tempo em que reduz sua taxa de destruição natural (ATKINSON, 2000; GERALDINO *et al*., 2020). A relação entre COV, NOx e O_3 é explicada simplificadamente na Figura 3.

Figura 3 - Esquema simplificado de reações envolvendo COV, NOx e O_3



Fonte: Adaptado de DANTAS *et al*., 2020

Em um cenário caracterizado pela presença de COV, a concentração de O_3 passa a depender diretamente da proporção entre esses compostos e os NOx presentes na troposfera, assim como da sua própria especiação (SEGUEL, MORALES, LEIVA, 2012; GERALDINO, 2020).

Quando os COV encontram-se em concentrações significativamente superiores aos NOx, a sua reação com os radicais hidroxila é favorecida, aumentando a produção de ozônio. Assim, em ambientes com altas razões COV/NOx, geralmente acima de 12, a química atmosférica tende a ser limitada pelos NOx, e o seu respectivo controle é mais efetivo na redução dos níveis de ozônio troposférico. Esse cenário ocorre, por exemplo, em áreas rurais e de subúrbio (DANTAS *et al*., 2020; SILVA *et al*., 2017).

Por sua vez, quando as concentrações de COV e NOx encontram-se próximas, os radicais hidroxila reagem preferencialmente com NO_2, retardando a formação de ozônio (SEGUEL, MORALES, LEIVA, 2012). Portanto, em ambientes com poluição urbana, marcados por uma baixa razão COV/NOx (geralmente abaixo de 6), as reações fotoquímicas são limitadas pelos COV, e o controle dos NOx acarreta um aumento na concentração do ozônio troposférico ao invés de sua redução, caso não seja acompanhado pela redução na proporção de COV (DANTAS *et al*., 2020; SILVA *et al*., 2017).

Dantas *et al*. (2019) e Siciliano *et al*. (2020) registraram esse fenômeno na cidade do Rio de Janeiro respectivamente durante a paralisação nacional de caminhoneiros no ano de 2018 e durante a paralisação de certas atividades na cidade em decorrência da pandemia da *Coronavírus Disease* 2019 (COVID-19). Nesses casos, a redução na emissão de poluentes primários não foi acompanhada por uma melhoria na qualidade atmosférica de determinadas áreas da cidade, justamente pelo aumento na concentração de ozônio troposférico nessas regiões. O mesmo fenômeno também é registrado periodicamente nos finais de semana de centros urbanos (MARTINS; NUNES; CORRÊA, 2015).

Em ambientes marcados por essa baixa razão COV/NOx, a especiação dos COV e sua reatividade influenciam mais diretamente a formação de ozônio e, portanto, a qualidade atmosférica local (DANTAS *et al*., 2019). Isso porque, enquanto os compostos menos reativos apresentam uma maior estabilidade na troposfera, os COV mais reativos tendem a se degradar com maior velocidade e a

gerar uma proporção maior de moléculas de ozônio (CARTER, 1994; CARVALHO *et al*., 2020; FU *et al*., 2020).

Siciliano *et al*. (2020) concluem que a contribuição de massas de ar contendo COV de alta reatividade (compostos aromáticos, principalmente), oriundas de áreas industriais, desempenharam um papel significativo para o aumento na concentração de ozônio troposférico nos bairros de Bangu e Irajá durante a paralisação de atividades motivada pela pandemia da COVID-19.

Li *et al*. (2020a), avaliando os efeitos do *lockdown* na qualidade atmosférica da região do Delta do Rio Yangtzé, no leste da China, registraram, de maneira similar, um aumento em 20,5 % na concentração de O_3, apesar da redução de 47 % nas concentrações de NOx e de 57 % na concentração de COV durante o período analisado.

Fu *et al*. (2020) e Liang *et al*. (2020), com base nessas constatações, destacam a necessidade de que o controle dos COV leve em consideração a análise da sua especiação e reatividade. Nesse sentido, muitos trabalhos vêm utilizando escalas de reatividade para identificar as espécies de COV com maior impacto na formação de O_3 nas regiões estudadas (WANG *et al*., 2016; WU *et al*., 2016a; LI *et al*., 2020c; KUMAR *et al*., 2018; FU *et al*., 2020).

As escalas de reatividade podem avaliar tanto a reatividade cinética, medida a partir da velocidade de reação dos COV com radicais hidroxila (k_{OH}), como a reatividade mecanística, que utiliza tanto o k_{OH} como o próprio mecanismo das reações para calcular o Potencial de Formação de Ozônio (PFO) de cada espécie (CARTER, 1994; CARVALHO *et al*., 2020).

Wang *et al*. (2016), Wu *et al*. (2016a) e Li *et al*. (2020c), utilizando a escala mecanística *Maximum Incremental Reactivity* (MIR), desenvolvida por Carter (1994), identificaram uma maior contribuição de alcenos e aromáticos na formação de ozônio em diferentes regiões urbanas da China.

Franco *et al*. (2015), também utilizando a escala MIR, constataram que, mesmo não apresentando necessariamente as maiores concentrações no período

amostrado, eteno, propeno, n-butano, i-pentano e isopreno apresentaram o maior PFO na cidade de Bogotá, na Colômbia.

Kumar *et al*. (2018), avaliando a distribuição de COV na região indiana de Delhi, destacaram, tanto por meio da escala cinética Propileno-Equivalente como por meio da escala MIR, o maior peso do m, p-xileno e do tolueno para a formação do ozônio em áreas urbanas e rurais, respectivamente.

Fu *et al*. (2020), comparando as reatividades cinética e mecanística calculadas para os COV amostrados na cidade de Beihai, na China, identificaram resultados inconsistentes entre as duas escalas. Esses resultados são decorrentes justamente das diferentes abordagens empregadas por cada escala, que tendem a valorizar diferentes propriedades físico-químicas nos compostos analisados, gerando resultados potencialmente discrepantes. Com o objetivo de conciliar ambos os resultados, os autores desenvolveram um índice de controle de reatividade abrangente, considerando os valores normalizados obtidos pelas duas escalas.

No Brasil, e principalmente na cidade do Rio de Janeiro, diversos estudos vêm identificando, em diferentes regiões, as espécies de COV que mais contribuem para a formação de O_3, tanto por meio da reatividade cinética como por meio da reatividade mecanística (SILVA *et al*., 2016; GERALDINO *et al*., 2017, DANTAS *et al*., 2020, CARVALHO *et al*. 2020, MENDES *et al*., 2020). Enquanto alguns estudos destacam a relevância das carbonilas para a formação de ozônio troposférico, decorrentes do uso de biodiesel nos combustíveis veiculares, outros estudos ressaltam a importância dos aromáticos ou dos alcenos na química troposférica (CORRÊA *et al*., 2003; ALVIM *et al*., 2018; MENDES *et al*., 2020; DANTAS *et al*., 2020).

Em função de diferentes padrões de transporte e aporte de poluentes e da contribuição de diferentes fontes, muitos destes estudos destacam as variações nos resultados encontrados entre as regiões estudadas, apontando para a existência de particularidades locais específicas das áreas de estudo (GERALDINO *et al*., 2020, CARVALHO *et al*., 2020).

2.3.2 Formação de Aerossóis Orgânicos Secundários

Além da formação de ozônio, os COV desempenham, através de sua oxidação na atmosfera, um papel relevante na formação dos aerossóis orgânicos secundários (DERWENT *et al*., 2010; SIMPSON, VOLOSCIUK, 2019).

Os aerossóis orgânicos secundários são alguns dos principais constituintes do $MP_{2,5}$, podendo representar mais da metade da sua massa, o que é especialmente relevante quando se considera que o $MP_{2,5}$ é atualmente um dos principais poluentes de áreas urbanizadas, associado a diversos problemas de saúde pública (ROLLINS *et al*., 2012; TUET *et al*., 2017; SIMPSON, VOLOSCIUK, 2019).

Derwent *et al*. (2010) destacam que a propensão dos COV para a formação dos aerossóis orgânicos secundários não mostra correlação com as escalas de reatividade empregadas para avaliar a formação do ozônio troposférico. Assim, estudos vêm empregando escalas específicas para identificar os COV com maior Potencial de Formação de Aerossóis Orgânicos Secundários (PFAOS) em cada região, baseando-se, para isso, em simulações de oxidação e na partição absortiva gás-aerossol dos diferentes compostos (DERWENT *et al*., 2010; LIU *et al*., 2021).

Muitos estudos têm combinado o uso das escalas de reatividade cinética e mecanística, já discutidas, com a avaliação do PFAOS de cada composto, de maneira a identificar a sua relevância na formação de cada um desses poluentes secundários (LI *et al*., 2020b; MOZAFFAR *et al.*, 2020; LIU *et al*., 2021; WANG *et al*., 2022).

Li *et al*. (2020b) analisaram as concentrações de COV amostrados na cidade de Pequim, na China, e compararam seus diferentes impactos na química troposférica, identificando uma destacada relevância dos compostos aromáticos na formação de aerossóis secundários na região (com 98 % do PFAOS total) e uma

contribuição próxima entre alcenos e aromáticos na formação de ozônio troposférico (chegando até 45,6 e 45,2 % do PFO total, respectivamente).

Liu *et al*. (2021), também avaliando as concentrações de COV em Pequim, confirmaram parcialmente estes resultados, encontrando a mesma contribuição dos aromáticos no PFAOS calculado (98 %), mas destacando, além dos alcenos e aromáticos, a relevância dos COVO em relação ao PFO.

Os estudos baseados nessa abordagem têm fornecido uma ampla gama de informações relevantes na formulação de estratégias de controle da poluição, possibilitando a identificação dos compostos mais críticos para o fenômeno do *smog* fotoquímico como um todo, para o seu posterior monitoramento e controle (LI *et al*., 2020b; LIU *et al*., 2021).

2.4 Tipologias das Fontes Emissoras de COV

Além da variedade de potenciais impactos, os COV contam com uma variedade de fontes, podendo ser originados por emissões biogênicas, emissões veiculares, emissões fugitivas, emissões residenciais e por diferentes processos industriais (ZHENG *et al*., 2013; SIMPSON; VOLOSCIUK, 2019).

Em virtude da diversidade de fontes, o perfil de emissões de COV pode variar significativamente de acordo com as características e particularidades de cada região (ZHENG *et al*., 2013; SIMPSON; VOLOSCIUK, 2019). Nesse contexto, o estudo das fontes emissoras de COV torna-se fundamental para a compreensão de suas dinâmicas de dispersão e concentração, bem como para a compreensão dos impactos sobre a qualidade atmosférica de um dado local (ZHENG *et al*., 2013; HONG-LI *et al*., 2017; SHEN *et al*., 2018).

2.4.1 Emissões Biogênicas

As fontes biogênicas se destacam como principais emissoras de COV para o ambiente, sendo responsáveis por cerca de 90 % das suas emissões globais (GUENTHER *et al*., 1995; LI *et al*., 2019).

Os Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (COVB), predominantemente constituídos de isoprenos e terpenos, são gerados pelas vias metabólicas secundárias de tecidos vegetais, como folhas, raízes, flores e frutos, tendo nas florestas sua principal fonte de emissão (LORETO; SCHNITZLER, 2010; LUN *et al*., 2020).

As emissões de Dimetil Sulfeto (DMS) pelo fitoplâncton nos oceanos também constituem outra importante fonte de COVB que vem sendo abordada por recentes estudos, dado o seu papel relevante como gás anti-efeito estufa (DENG *et al*., 2020; ZHANG *et al*., 2021).

Apesar de serem considerados relevantes para as reações fotoquímicas da atmosfera em virtude de sua alta reatividade, com uma grande contribuição na formação global de aerossóis orgânicos secundários, os COVB são encontrados geralmente em baixas concentrações em ambientes poluídos (LUN *et al*., 2020).

2.4.2 Emissões Veiculares

As emissões antrópicas, embora sejam consideradas relativamente baixas quando comparadas às emissões biogênicas em uma escala global, são as mais relevantes em áreas urbanizadas (LI *et al*., 2019). Dentre estas, as emissões veiculares destacam-se, constituindo as principais fontes antrópicas de COV dos centros urbanos em muitos países.

Originadas predominantemente da evaporação de combustíveis e da sua combustão incompleta, as emissões veiculares de COV podem variar significativamente em sua composição e concentração (HONG-LI *et al*., 2017). A tipologia dos veículos, sua frota, as condições em que são conduzidos, o acúmulo de quilometragens e os tipos de combustíveis empregados são alguns dos principais fatores que influenciam os perfis dessas emissões, dificultando a sua caracterização (DAI *et al*., 2010; YAO *et al*., 2015a; YAO *et al*., 2015b; CAO *et al*., 2016; HONG-LI *et al*., 2017).

De uma forma geral, a composição média das emissões veiculares é marcada pela presença de alcanos C2-C5, alcanos C6+ e aromáticos, sendo esta a maior fonte de poluição ambiental por BTEX (BOLDEN; KWIATKOWSKI; COLBORN, 2015; HUANG *et al*., 2017). Além disso, alc(adi)enos/alcinos (olefinas) e alcenos (etano) são registrados na Europa e nos EUA, enquanto na América Latina há uma forte presença de ácidos alcanóicos na composição dessas emissões, em virtude do uso de biocombustíveis nos veículos (HUANG *et al*., 2017).

A América Latina se destaca como a maior emissora do mundo nesse setor, contribuindo com o volume de 5,1 kt de COV no ano de 2010, seguida pelos EUA e pela China, com 3,4 kt e 3 kt no mesmo ano, respectivamente (HUANG *et al*., 2017). A Europa, por sua vez, apresenta a menor emissão de COV neste setor (com 0,8 kt emitidas no ano de 2010), principalmente em virtude do predomínio de veículos movidos a diesel em relação aos veículos movidos à gasolina (HUANG *et al*., 2017).

2.4.3 Emissões Residenciais

As emissões residenciais são características de países e regiões marcados pela pobreza e estilos de vida tradicionais, e estão associadas principalmente à queima de combustíveis em domicílios tanto para aquecimento como para cozimento de alimentos (COMISSÃO LANCET, 2018).

Em relação à emissão de COV, os países da África, a China e a Índia prevalecem como maiores emissores dessa fonte, com 7,9 kt, 5,2 kt e 4,3 kt emitidos em 2010, respectivamente (HUANG *et al*., 2017).

As emissões globais dessa fonte são marcadas pela presença de aldeídos oriundos principalmente da combustão de biomassa, constituindo 60 % do total de COVNM emitidos em 2010. Apesar disso, são verificadas variações na composição dessas emissões entre os países, principalmente em função da adoção de diferentes combustíveis (HUANG *et al*., 2017). A América Latina, África e EUA, por exemplo, apresentam uma composição similar de COV, com predomínio de alcanos e aromáticos, enquanto na Europa predominam os alcenos e alcinos (HUANG *et al*., 2017). Na China e Índia, por sua vez, a composição dos COV de fontes residenciais é marcada por alcenos, alc(adi)enos / alcinos e outros COV (como as cetonas, por exemplo) (HUANG *et al*., 2017).

2.4.4 Emissões Fugitivas

As emissões fugitivas podem ser definidas como aquelas derivadas de vazamentos não intencionais de superfícies veladas, recipientes, dutos, encanamentos e equipamentos em função de desgaste, montagem inadequada, danos decorrentes da instalação ou uso, corrosão, incrustação, entre outros (HORNE; MEDALLA; BACANI, 2010).

Huy e Oanh (2020) destacam o ciclo de distribuição de combustíveis como uma importante fonte de emissões fugitivas de COV para a atmosfera, principalmente por meio das atividades de descarregamento, esvaziamento, derramamento e “respiração” dos tanques subterrâneos de postos de combustíveis, além da própria atividade de reabastecimento dos veículos.

Lixões, aterros sanitários e ETEs também se destacam como potenciais fontes de emissões fugitivas de COV (CARRIERO *et al*., 2018; LIANG *et al*., 2020b).

Além disso, Hassim *et al*. (2012) destacam as emissões fugitivas como uma das maiores preocupações em termos de perdas dos processos industriais. As indústrias químicas e petroquímicas são as principais afetadas por esse tipo de emissão, o que representa não só um impacto considerável ao ambiente e à saúde ocupacional dos trabalhadores, como também um impacto econômico significativo (HASSIM *et al*., 2012). Nesse sentido, a U.S.EPA desenvolveu a metodologia *Leak Detection and Repair* (LDAR) para a prevenção das emissões fugitivas, que consiste basicamente no monitoramento sistemático de tubulações e equipamentos para a localização de vazamentos e realização de reparos de componentes (U.S.EPA, 2016).

2.4.5 Emissões Industriais

As emissões industriais de COV podem ter origens variadas, incluindo a queima de combustíveis, uso de solventes industriais (em atividades de pintura, revestimento, impressão *e* outras), produção de químicos e petroquímicos específicos, metalurgia e a manufatura de produtos eletrônicos, entre outros (SHEN *et al*., 2018).

Estudos indicam que a composição das emissões de indústrias petroquímicas se destaca em nível de complexidade, com o predomínio de alcanos seguidos por compostos aromáticos e alcenos (LIU *et al*., 2008; SHEN *et al*., 2018). Wu e Xie (2017) destacam que as indústrias petroquímicas já ultrapassaram o transporte veicular enquanto maior setor emissor de COV na China, além de apresentar a maior contribuição ao PFAOS e a segunda maior contribuição ao PFO no país. Estas emissões podem se originar de diferentes processos e unidades dentro de uma planta petroquímica, tanto em função de reações químicas específicas do processo produtivo (como craqueamento catalítico, reforma catalítica, recuperação de enxofre, entre outros), como em função das emissões fugitivas já abordadas, decorrentes de

vazamentos em equipamentos, carregamento e armazenamento de insumos e tratamento de efluentes (MO *et al*., 2015).

Em relação às atividades industriais associadas ao uso de solventes, as emissões apresentam composições variadas, em virtude da adoção de diferentes tipos de solventes, matérias-primas, processos de manufatura e mesmo de diferentes níveis de controle de emissões e de gerenciamento em cada indústria ou região (ZHENG *et al*., 2013; SHEN *et al*., 2018). Yuan *et al*. (2010) registram a predominância de tolueno e aromáticos C8 nas emissões decorrentes de aplicação de tintas, e a predominância de alcanos de alto carbono e aromáticos em emissões decorrentes de atividades de impressão.

Os COV também são empregados como insumos na manufatura de diferentes componentes eletrônicos, sendo as emissões de acetona, diclorometano, etanol, etileno glicol, isopropanol, xileno e estireno algumas das principais emissões verificadas em diferentes estágios das indústrias eletrônicas (BABAR; SHAREEFDEEN, 2014). Apesar disso, poucos estudos empíricos têm abordado as emissões de COV pelas indústrias de eletrônicos (SHEN *et al*., 2018). Ainda que sejam caracterizadas por baixas concentrações, essas emissões são marcadas por altas vazões de saída, representando um risco crescente à saúde humana e ao ambiente, especialmente quando se consideram as taxas de crescimento na produção de eletrônicos registradas nos últimos anos em todo o mundo (*STATISTA RESEARCH DEPARTMENT*, 2017; SHEN *et al*., 2018).

Diversas outras atividades industriais específicas podem se apresentar como potenciais fontes emissoras de COV, exigindo medidas particulares para o controle e prevenção das emissões, bem como uma capacidade institucional aprimorada para a regulação e o acompanhamento desse controle (ECE, 2015; ZHENG *et al*., 2016; GUO *et al*., 2018).

2.5 Políticas de Controle de Emissões

Em virtude da preocupação crescente com seus impactos diretos e indiretos e da variedade de potenciais fontes emissoras, diversos países já contam com programas de controle específicos para os COV, estipulando níveis de concentrações ambientais considerados seguros e restringindo as emissões destes compostos em diferentes setores (TSAI, 2016).

O Protocolo de Gothenburg, publicado em 1999 e revisado em 2012, foi um importante marco nesse sentido. Com o objetivo de reduzir as elevadas concentrações de ozônio na troposfera, o documento exigiu dos seus signatários a redução em 40 % das emissões de COV até o ano de 2020, tomando como base o ano de 1990 (CEIP, 2021).

O protocolo estabeleceu, como instrumentos para alcançar essa meta, valores-limite de emissão obrigatórios para diferentes atividades, além de contar com orientações para a adoção das melhores tecnologias de controle disponíveis, para o desenvolvimento de planos de manejo de solventes e para o monitoramento das emissões (UNECE, 2021).

Com o incentivo à formulação de políticas públicas e estratégias adequadas a cada país, o protocolo vem influenciando a formulação de diretrizes nacionais específicas para o controle das emissões, como a *National Emission Ceilings Directive* (NECD), adotada pelos países membro da UE (EEA, 2015; UNECE, 2021).

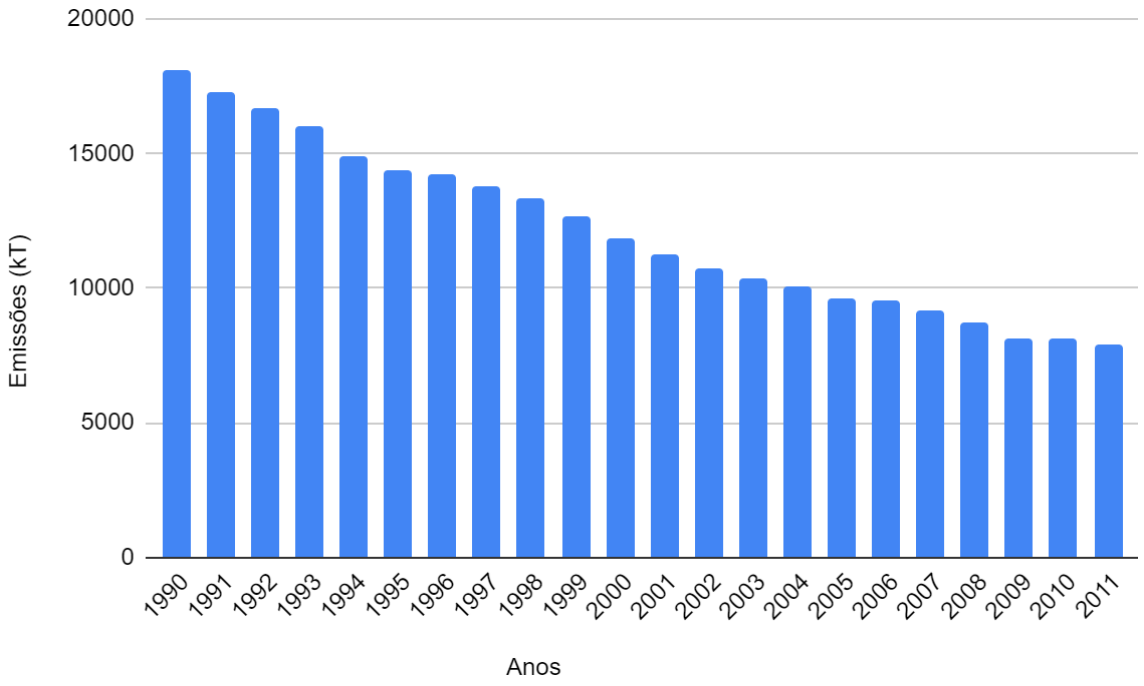
Na Europa, a instalação de catalisadores no transporte rodoviário e de filtros de carvão em veículos à gasolina são exemplos de estratégias adotadas com o objetivo de reduzir as emissões de escapamento e as emissões evaporativas (EEA, 2015). Impulsionadas pela adoção de padrões mais rígidos de emissões veiculares, essas estratégias foram acompanhadas, em alguns países da UE, pela transição de carros movidos a gasolina para carros movidos a diesel e pela regulação da

volatilidade máxima permitida na gasolina comercializada nos países-membro (EEA, 2015).

Além disso, o setor Uso de Solventes, considerado o maior emissor de COVNM da Europa, também passou a ser regulado, com restrições na aplicação de solventes e limites de emissões para os setores enquadrados nessa atividade (EEA, 2015).

Com a adoção de todas essas medidas, os países-membro da *European Environment Agency* (EEA) alcançaram em 2011 uma redução de 57 % nas emissões de COVNM quando comparado com o ano-base de 1990, como é possível avaliar no Gráfico 1 (EEA, 2015).

Gráfico 1 - Tendências de emissão de COVNM nos países-membro da EEA



Fonte: Adaptado de EEA, 2015.

Além dos países europeus, muitos outros vêm apresentando esforços para controlar as emissões de COV em seu território (SIMPSON; VOLOSCIUK, 2019).

Em Hong Kong, foram registradas alterações nos padrões de emissão de COV em decorrência principalmente da adoção de uma política energética voltada para a substituição do diesel, empregado em táxis e ônibus leves, por Gás Liquefeito

de Petróleo (GLP) (GUO *et al*., 2017; LYU *et al*., 2017; SIMPSON; VOLOSCIUK, 2019). Com isso, foi observada uma queda nas concentrações dos COV mais pesados e mais reativos, emitidos pelo diesel, e um aumento na concentração de hidrocarbonetos típicos do GLP, caracterizados por serem mais leves, menos reativos e, portanto, menos propensos a gerar o ozônio troposférico (GUO *et al*., 2017; LYU *et al*., 2017; SIMPSON; VOLOSCIUK, 2019).

Nos EUA, com a expectativa de reduzir as emissões de COV em 90.000 toneladas por ano, a U.S.EPA regulamenta, por meio do *National Volatile Organic Compound Emission Standards*, a emissão de COV em nível nacional para setores específicos, exigindo que produtores, importadores e distribuidores limitem a concentração de COV contida em diferentes produtos de consumo (U.S.EPA, 2019a).

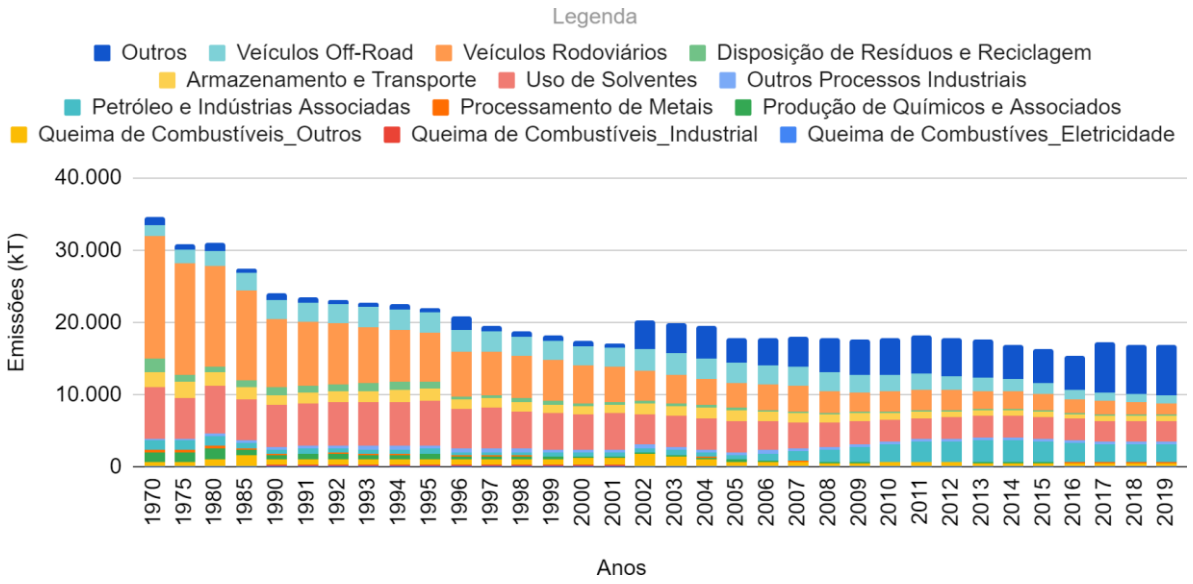
Além disso, uma série de medidas visando a redução das emissões veiculares de NOx e de COV foram tomadas a partir de 1997, com o objetivo de atender os Padrões Nacionais de Qualidade do Ar Ambiente para o ozônio que haviam sido estipulados naquele ano (SIMON *et al*., 2015). A *Light Duty Tier 2 Rule*, para veículos leves, o *Clean Heavy Duty Bus and Truck Rule*, para veículos pesados, e outras diretrizes voltadas para embarcações marinhas, locomotivas e motores *off-road* foram implementadas ao longo da década de 2000 nos EUA, obtendo resultados consideráveis no abate de COV (SIMON *et al*., 2015). Complementarmente, a U.S.EPA aprova e coordena todas as legislações estaduais que atendam um nível mínimo de controle de emissões (U.S.EPA, 2019).

Como resultado de todas essas políticas, diferentes setores vêm reduzindo a emissão de COV em nível nacional nos últimos vinte anos (U.S.EPA, 2019). Por meio do Gráfico 2 é possível observar como as emissões provenientes de veículos rodoviários e do uso de solventes, os dois maiores emissores do país, vêm caindo significativamente ao longo das décadas em decorrência das políticas adotadas.

Ao mesmo tempo, determinados setores têm apresentado um crescimento de suas emissões nos últimos anos. A categoria “Outros”, por exemplo, vêm se destacando com uma elevada participação no total emitido, principalmente a partir

de 2002. Essa categoria engloba uma série de diferentes fontes, como agropecuária, incêndios florestais, oficinas de conserto, entre outros, e o seu crescimento demonstra o desafio de regular as emissões de COV entre diferentes fontes emissoras, bem como a necessidade de monitoramento e acompanhamento contínuo para contornar esse desafio.

Gráfico 2 - Tendências de emissões de COV nos EUA por setor



Fonte: Adaptado de U.S.EPA, 2020a

Uma série de políticas públicas também têm sido desenvolvidas com o objetivo específico de reduzir os impactos das emissões de COV à saúde humana, em decorrência de seu potencial tóxico (TSAI, 2016).

Na Coreia do Sul, 19 espécies de COV foram definidas como poluentes atmosféricos perigosos e medidas específicas foram definidas a partir de 2015 para seu controle e prevenção (TSAI, 2016). Essas medidas foram voltadas principalmente para as emissões fugitivas de lavanderias, instalações de pintura, impressão e postos de gasolina, consistindo basicamente na regulação de níveis de emissão, monitoramento de vazamentos e padrões de manutenção dos equipamentos (TSAI, 2016).

No Japão, 13 espécies de COV foram definidas como poluentes prioritários segundo a Lei de Controle da Poluição do Ar do país, sendo exigidas medidas de automonitoramento das mesmas pelas indústrias emissoras (TSAI, 2016).

Enquanto alguns países têm apresentado uma efetiva redução nas emissões de COV, e portanto na concentração ambiental desses compostos, outros países, especialmente aqueles em desenvolvimento, ainda não apresentam políticas de controle amplamente estabelecidas e implementadas (TSAI, 2016).

No Brasil, Carvalho *et al*. (2020) destacam a necessidade de incluir compostos tóxicos relevantes na legislação brasileira, já que muitos destes não são regulamentados pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 03/1990 ou pela sua recente atualização, a Resolução CONAMA 491/2018.

Ao mesmo tempo, mesmo países que já apresentam políticas de controle de emissões bem implementadas ainda encontram desafios na redução da poluição atmosférica e na garantia de saúde à população (SIMPSON; VOLOSCIUK, 2019). Estudos demonstram que, mesmo com a redução considerável dos níveis de emissões, a concentração de poluentes em muitos países ainda representa riscos significativos à saúde humana e ao ambiente (AMANN *et al*., 2011; BOLDEN; KWIATKOWSKI; COLBORN, 2015).

Bolden, Kwiatkowski e Colborn (2015) destacam que a exposição a BTEX em concentrações abaixo dos níveis de segurança estipulados pela U.S.EPA ainda pode causar efeitos crônicos à saúde humana.

Em relação ao controle dos poluentes secundários, apesar da eficiência de diferentes políticas em controlar as emissões de COV, muitas delas não têm se refletido na efetiva redução dos níveis de ozônio troposférico e de $MP_{2,5}$ no ambiente, em virtude da complexidade envolvida nas reações químicas da atmosfera (MATSUMOTO, ELDER, OGIHARA, 2015; FU *et al*., 2020; LIANG *et al*., 2020).

O Japão vem regulando desde 2006 as fontes fixas de COV com emissões potenciais maiores que 50 t ano^{-1}, além de estimular ações voluntárias por parte de instalações de pequeno e médio porte (MATSUMOTO, ELDER, OGIHARA, 2015). Como resultado, o país obteve, até 2010, uma redução de 44,1 % nas emissões de COV quando comparado com o ano-base de 2000, ultrapassando a meta estabelecida de 30 % e passando de 1,4 milhões de toneladas emitidas para quase 800 mil (MATSUMOTO, ELDER, OGIHARA, 2015). Entretanto, mesmo ultrapassando a meta de redução de emissões, os resultados referentes às concentrações de oxidantes troposféricos não corresponderam às projeções feitas. Enquanto se esperava que o número de estações de monitoramento atendendo os limites de qualidade do ar chegasse a 90 % do total, obteve-se um resultado de cerca de 50 % (MATSUMOTO, ELDER, OGIHARA, 2015).

Na China, abordagens baseadas na reatividade das espécies têm se mostrado mais efetivas para o controle dos poluentes secundários em comparação com as restrições baseadas na massa total emitida (WU; XIE, 2017; FU *et al*., 2020). Da mesma forma, em várias regiões, como na Califórnia e Louisiana, o controle dos oxidantes fotoquímicos tem se baseado na reatividade dos seus precursores, obtendo resultados significativos na garantia da qualidade atmosférica (STOECKENIUS; RUSSELL, 2005; CARB, 2021).

A complexidade, variedade e dispersão das fontes de COV, entretanto, ainda se destacam como alguns dos principais desafios para o abate destes poluentes, o que torna a caracterização das fontes de uma determinada região indispensável para a elaboração de políticas e estratégias de controle efetivas (ZHENG *et al*., 2013; HONG-LI *et al*., 2017; SHEN *et al*., 2018).

2.6 Identificação das Fontes de COV

2.6.1 Método dos Modelos Receptores

Diferentes abordagens vêm sendo utilizadas em regiões marcadas por episódios de elevada concentração de ozônio troposférico para determinar a contribuição das fontes nas emissões totais de COV (OU *et al*., 2018). Os modelos receptores se destacam como uma das principais ferramentas empregadas com esse propósito, sendo inclusive recomendados pelo Ministério do Meio Ambiente da China como métodos confiáveis para identificar as fontes emissoras mais relevantes em cada região (OU *et al*., 2018).

Os modelos receptores utilizam, a partir de dados obtidos em um ponto receptor, procedimentos matemáticos ou estatísticos para identificar e quantificar as fontes de poluentes do ar, consistindo, portanto, em uma abordagem *top-down* que considera a concentração dos compostos no ambiente para alcançar seus resultados (OU *et al*., 2018).

Com base na especiação dos compostos químicos amostrados em uma determinada região, esses modelos quantificam a participação de um número previamente informado de fatores no balanço de massa dos compostos, fornecendo como resultado o perfil de cada fonte (NORRIS *et al*., 2014; SIMAYI *et al*., 2020). Esse perfil corresponde à participação, em porcentagem, de cada composto analisado nas emissões totais de cada fonte (OU *et al*., 2018).

Existem diferentes modelos receptores com particularidades específicas, como o *Chemical Mass Balance* (CMB), o Unmix, e o *Positive Matrix Factorization* (PMF) (XIONG *et al*., 2020). Dentre estes, o PMF tem se destacado por apresentar um melhor tratamento aos dados ausentes e não detectados e por dispensar o

conhecimento prévio do número de fontes analisadas ou do seu perfil (XIONG *et al*., 2020).

O PMF vem sendo amplamente utilizado para a análise da contribuição das fontes de diferentes poluentes, entre eles o $MP_{2,5}$ e os COV, fornecendo uma compreensão das dinâmicas temporais e espaciais de emissões em uma dada região (MOUSAVI; SOWLAT; SIOUTAS, 2018; LI *et al*., 2019; FU *et al*., 2020; SIMAYI *et al*., 2020; XUAN *et al*., 2020).

Diversos estudos têm analisado, por meio do modelo PMF, as concentrações de COV em diferentes cidades do oeste do Canadá (MCCARTHY *et al*., 2013; BARI *et al*., 2015; BARI; KINDZIERSKI, 2018a; BARI; KINDZIERSKI, 2018b; XIONG *et al*., 2020). Estes estudos apresentam resultados consistentes entre si que indicam, em uma ampla escala, a contribuição primária de emissões industriais, veiculares e da poluição de fundo[2] na concentração de COV na região, ao mesmo tempo em que destacam as particularidades de cada área de estudo (MCCARTHY *et al*., 2013; BARI *et al*., 2015; BARI; KINDZIERSKI, 2018a; BARI; KINDZIERSKI, 2018b; XIONG *et al*., 2020).

Xiong *et al*. (2020), analisando as concentrações de COV em duas cidades canadenses ao longo dos anos de 2012 e 2016, identificaram uma predominância de emissões veiculares em Burnaby e de emissões industriais na região de Port Moody, ambos os resultados condizentes com as principais atividades desenvolvidas em cada região.

Bari e Kindzierski (2018a) identificaram na cidade de Calgary uma contribuição mais significativa de emissões derivadas da extração de petróleo e gás natural, o que é compatível com a predominância dessas atividades nas proximidades da área de estudo.

A influência do transporte de massas de ar em escala regional também foi registrada nessas cidades, assim como em Alberta (BARI; KINDZIERSKI, 2018b) e

[2] A poluição de fundo é definida como aquela que não é afetada por emissões locais, sendo originada de fontes regionais e apresentando uma residência de longa duração no ar ambiente (OMS, 1980; GAO *et al*., 2018; GÓMEZ-LOSADA *et al*., 2019).

Edmonton (MCCARTHY *et al*., 2013; BARI *et al*., 2015), indicando que a poluição de fundo é uma constante na maioria das cidades do oeste canadense.

Um conjunto de estudos similares estão sendo conduzidos na China com o objetivo de subsidiar a tomada de decisões e a formulação de políticas públicas, especialmente em regiões marcadas por elevados níveis de poluição atmosférica (LI *et al*., 2019; FU *et al.*, 2020; SIMAYI *et al*., 2020; XUAN *et al*., 2021).

Fu *et al*. (2020) registraram uma maior influência de emissões decorrentes de atividades petroquímicas e de indústrias de alimentos na cidade costeira de Beihai, no sul da China; Li *et al*. (2020c) identificaram o uso de solventes como a principal fonte emissora em Zhengzhou, na região central do país; enquanto Li *et al*. (2019b, 2020b), Simayi *et al*. (2020) e Xuan *et al*. (2021) destacaram a maior relevância das emissões veiculares em diferentes centros urbanos do país, entre eles a capital Pequim.

Estudos conduzidos na América Latina e na Europa também vêm empregando o modelo PMF como ferramenta para melhor compreender as dinâmicas de emissões de COV, auxiliando na formulação de estratégias de controle efetivas (FRANCO *et al*., 2015; DEBEVEC *et al*., 2021).

Além da simples identificação das fontes, possibilitada pelo modelo PMF, muitos estudos têm conduzido cálculos da reatividade e ou dos riscos toxicológicos associados às emissões dessas fontes (MO *et al*., 2015; FU *et al*., 2020; LI *et al*., 2020b; LI *et al.*, 2020c). Com isso, tem sido possível classificar as fontes emissoras em relação aos seus potenciais impactos à saúde humana ou à qualidade do ar, bem como identificar quais compostos devem ser priorizados pelas estratégias de controle de emissões adotadas por cada setor (MO *et al*., 2015; FU *et al*., 2020).

Os resultados obtidos por Li *et al*. (2020b) indicam uma maior contribuição das emissões veiculares na formação de ozônio troposférico na cidade de Pequim, especialmente durante os meses de primavera e inverno, em decorrência principalmente das maiores emissões de etileno por essa fonte. O uso de solventes também foi identificado como uma fonte relevante, contribuindo tanto na formação

de ozônio troposférico quanto de aerossóis orgânicos secundários, em virtude da sua maior emissão de compostos aromáticos.

Li *et al*. (2020c) identificaram cinco diferentes fontes emissoras de COV na cidade de Zhengzhou, atribuindo às emissões de quatro delas um risco carcinogênico significativo, com destaque para as emissões industriais, especialmente em decorrência das elevadas concentrações de benzeno.

Mo *et al*. (2015), analisando as emissões de uma indústria petroquímica no Delta do Rio Yangtze, identificaram, por meio do modelo PMF, os perfis de cada processo operacional das instalações, destacando os processos que emitem alcenos como os mais impactantes para a formação de O_3 e aqueles que emitem 1,3-butadieno como os mais impactantes à saúde humana.

Fu *et al*. (2020), avaliando as concentrações de COV por meio de um índice de controle de reatividade abrangente, constataram que, apesar de não apresentarem a maior contribuição na concentração total de COV, as emissões decorrentes de indústrias alimentícias foram as mais significativas para a formação de ozônio troposférico na região de Beihai, em virtude da emissão de compostos mais reativos, principalmente o eteno. Os autores também destacaram, entre as outras fontes analisadas, a relevância das emissões de isopentano, no setor de transportes, do propano e tolueno, nas indústrias petroquímicas, e do m, p-xileno, no uso de solventes.

2.6.2 Método dos Inventários de Emissões

Apesar da confiabilidade do modelo PMF, estudos destacam uma relativa incerteza atrelada aos resultados obtidos pelos modelos receptores, principalmente em decorrência da sobreposição de elementos provenientes de diferentes fontes e da perda de espécies em reações fotoquímicas na atmosfera (OU *et al*., 2018; FU *et al*., 2020). Assim, outros métodos têm sido empregados para garantir maior

segurança aos resultados dos modelos receptores, como os métodos numéricos e os inventários de emissões (OU *et al*., 2018). Entre estes, os inventários de emissões têm se destacado, sendo amplamente empregados por fornecer informações relevantes a respeito da estrutura das fontes e da intensidade das emissões, bem como de sua distribuição espacial e temporal (WANG *et al*., 2014; LI *et al*., 2019).

Os inventários de emissões, ao contrário dos modelos receptores, partem de uma abordagem *bottom-up*, em que as emissões primárias são estimadas com base no nível de atividade das fontes, nos seus fatores de emissão e no conhecimento prévio do seu perfil (OU *et al*., 2018).

O nível de atividade de uma fonte emissora corresponde à produção média, ao consumo de combustíveis, ou a outros dados que informem a intensidade com que certa atividade foi desempenhada em um determinado intervalo de tempo (OU *et al*., 2015).

Os fatores de emissão, por sua vez, são valores representativos, que informam a proporção com que determinado poluente é emitido por uma certa atividade (U.S.EPA, 2019b). Esses valores são geralmente médias gerais obtidas de observações de longo prazo, e têm sido utilizados, junto aos inventários de emissões, como ferramentas no desenvolvimento de regulações em nível federal, estadual e local (U.S.EPA, 2019b).

O perfil das emissões, por fim, indica o percentual correspondente a cada composto no total calculado para as emissões (OU *et al*., 2015). Muitos perfis utilizados nos inventários de emissões foram criados com base no monitoramento direto das fontes, formando bancos de dados como o SPECIATE, da U.S.EPA (2020b).

Apesar dos avanços verificados nas últimas décadas na elaboração de inventários de emissões robustos, ainda há desafios nessa área, decorrentes da própria complexidade existente na caracterização de fontes emissoras (BORBON *et al*., 2013; WU *et al*., 2016b). A confiabilidade dos inventários de emissões é

influenciada principalmente pela precisão dos níveis de atividade e pela representatividade dos fatores e dos perfis de emissões (OU *et al*., 2018; FU *et al*., 2020).

Dominutti *et al*. (2020) destacam que, na maioria dos países da América Latina, os inventários de emissões regionais ainda são escassos e pouco desenvolvidos, em virtude da baixa disponibilidade de dados e da ausência de programas de monitoramento robustos.

Embora tanto os modelos receptores quanto os inventários de emissões apresentem uma relativa incerteza em seus resultados, muitos estudos vêm destacando o uso integrado de ambas as abordagens como uma estratégia para conferir maior segurança e robustez à identificação das fontes e de suas contribuições (OU *et al*., 2018; FU *et al*., 2020; SIMAYI *et al*., 2020).

Simayi *et al*. (2020) e Fu *et al*. (2020), realizando uma validação cruzada dos resultados obtidos por inventários de emissões e pelo modelo PMF, encontraram leves discrepâncias entre as duas abordagens, mas com resultados gerais compatíveis entre si.

Li *et al*. (2019b), combinando a elaboração de inventários de emissões, o uso do modelo PMF e observações de satélites na cidade de Pequim, também encontraram resultados consistentes entre os perfis das fontes analisadas, com uma maior divergência no setor de queima de combustíveis, em decorrência da incerteza nos dados estatísticos dessa atividade.

Ou *et al*. (2018) destacam a importância de garantir uma consonância na cobertura espacial e temporal das análises para a obtenção de uma caracterização das fontes mais confiável. Os autores também destacam a perda de espécies mais reativas como um fator importante na comparação entre os resultados obtidos pelas duas ferramentas.

De forma geral, os diferentes estudos realizados com essa abordagem têm concluído pela complementaridade e sinergia proporcionada pelas duas ferramentas na identificação e caracterização dos perfis das fontes emissoras, indicando a

necessidade de complementação de dados e de futuros estudos na área (OU *et al*., 2018; FU *et al*., 2020; SIMAYI *et al*., 2020).

2.7 Medidas de Controle de Emissões de COV

Além da identificação das fontes emissoras e de sua relevância no fenômeno da poluição atmosférica, pesquisas relacionadas às medidas de controle de emissões também se apresentam como fundamentais para a formulação de políticas de controle eficazes (OCDE, 2018).

As práticas de P+L se destacam como importantes ferramentas de gestão ambiental que se inserem neste contexto, sendo empregadas com o objetivo de prevenir ou reduzir a poluição em diferentes setores (CNTL, 2012; BARBIERI, 2016).

Desenvolvida pela PNUMA na primeira metade da década de 90, a P+L se define como um modelo de gestão baseado no conceito de melhoria contínua, que visa reduzir os impactos ambientais de processos, produtos e serviços por meio de modificações tecnológicas e gerenciais nos processos produtivos (BARBIERI, 2016). Essas modificações podem envolver a alteração do produto final, a implementação de boas práticas de *housekeeping*, a substituição de matérias-primas, a modificação das tecnologias empregadas, ou ainda práticas de reuso e reciclagem interna ou externa dos resíduos ou da energia gerada (Figura 4).

Boltic *et al*. (2013) avaliaram os resultados da implementação de uma prática de P+L em uma indústria farmacêutica, por meio da eliminação dos solventes orgânicos responsáveis pela emissão de COV durante o processo de fabricação. Os autores constataram uma redução considerável no impacto ambiental da indústria em decorrência dessa modificação no desenho do processo e destacaram um maior custo-benefício dessa prática a longo prazo, quando comparada com a simples adoção de tecnologias “fim de tubo”.

Figura 4 - Abordagem esquemática da P+L em seus diferentes níveis

Fonte: Adaptado de CNTL, 2012; Fagundes, Silva, Mello, 2015.

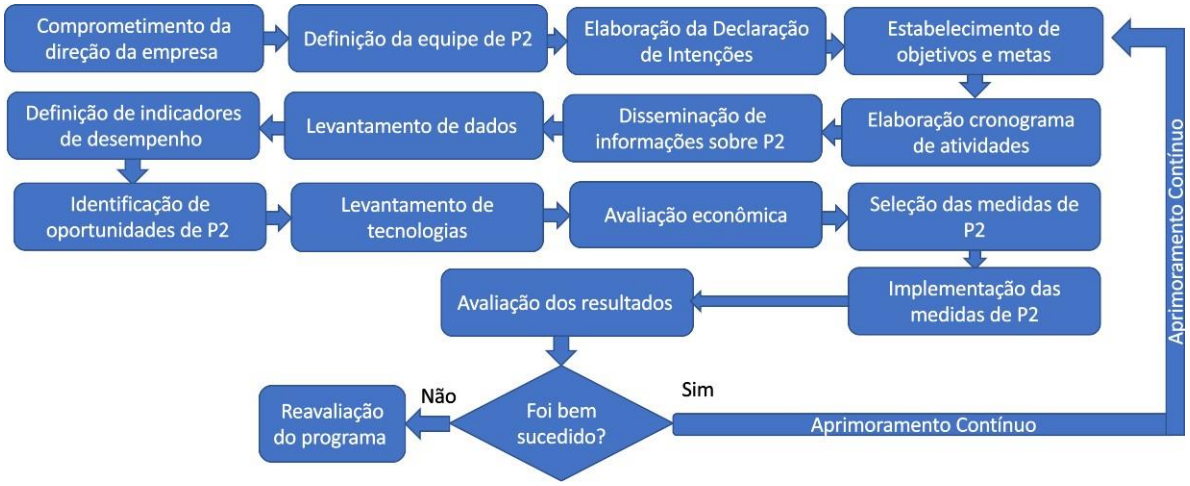
A substituição de revestimentos à base de solventes por revestimentos à base de água também vem se destacando no segmento dos revestimentos poliméricos e de nanocompósitos como uma prática viável de P+L para a redução ou eliminação completa das emissões de COV (ZAFAR *et al*., 2019).

No setor de armazenamento de combustíveis, Javanovic *et al*. (2010) acompanharam a implementação da prática de P+L em uma área de tancagem de uma refinaria na Sérvia, com a modificação tecnológica dos tanques de armazenamento e implementação de tetos flutuantes externos. Os resultados obtidos indicaram uma redução de 37,6 % nas emissões totais de COV e de 62,7 % nas emissões de benzeno.

Além da P+L, práticas de P2 também vêm sendo implementadas com o objetivo de prevenir ou mitigar as emissões de COV em diferentes setores. O

conceito de P2 engloba projetos de gestão estruturados de acordo com uma metodologia específica (Figura 5), voltada para a identificação de oportunidades de prevenção da poluição de forma custo-efetiva em cada setor (CETESB, 2002; U.S. EPA, 2021b). A partir da década de 90 diferentes programas de P2 foram aprovados em mais de 20 estados dos EUA e em outras partes do mundo (U.S.EPA, 2021b; TORONTO, 2022).

Figura 5 - Etapas para o desenvolvimento do Programa de P2



Fonte: Adaptado de CETESB, 2002

Nas cidades de Newark e Jersey City, em um programa de assistência técnica voltado para pequenas e médias empresas, foram recomendadas como medidas de P2 a adoção de tintas à base de água ou com baixo teor de COV para oficinas de automóveis e a utilização de solventes ecologicamente corretos para as lavanderias locais (MEEGODA *et al*., 2021).

Benromdhane (2018), empregando uma abordagem probabilística para avaliar o risco associado às emissões de HPA em uma fundição, identificou, com base nos resultados encontrados, oportunidades de P2 para minimizar as emissões, destacando entre essas oportunidades a alteração no desenho dos processos e a substituição das resinas empregadas rotineiramente.

A Química Verde atua como uma importante base para a maioria das práticas descritas, por envolver a formulação de insumos, produtos e processos químicos

que utilizam ou geram o mínimo possível de substâncias perigosas à saúde humana, atuando no nível das transformações moleculares (ANASTAS; WARNER, 1998; ACS, 2022). Assim, a Química Verde tem possibilitado o desenvolvimento de solventes, tintas, processos de revestimento e de produção industrial que minimizam ou evitam a emissão dos COV (HÖFER; BIGORRA, 2007; TRUJILLO-CAYADO *et al*., 2016; CUNNINGHAM *et al*., 2019).

O planejamento de processos químicos mais eficientes energeticamente ou o desenho de produtos mais duradouros são algumas das conquistas da Química Verde que têm se revertido em uma menor emissão potencial de COV nos setores de fabricação de revestimentos e produtos de embalagem (CUNNINGHAM *et al*., 2019).

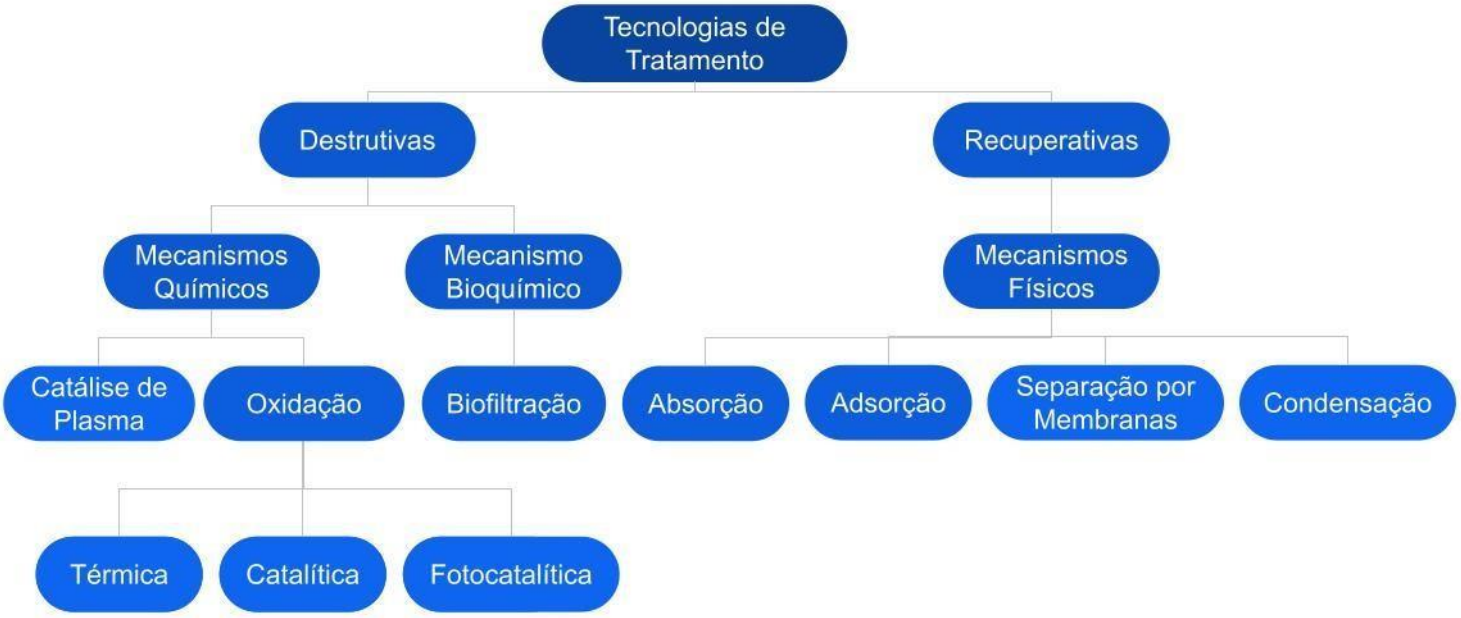
O desenvolvimento de tensoativos derivados de óleos vegetais ou de gorduras naturais ao longo dos últimos 20 anos também se destacou como um avanço proporcionado pela Química Verde, possibilitando a substituição dos emulsionantes baseados em derivados petroquímicos (HÖFER; BIGORRA, 2007; TRUJILLO-CAYADO *et al*., 2016). Esse avanço se manifestou na redução das emissões em diferentes setores, como na indústria têxtil e de papel, na formulação e aplicação de tintas, na fabricação de acabamentos de couro, na fabricação de adesivos para pisos e na fabricação de cimentos e argamassas reforçadas com resina (HÖFER; BIGORRA, 2007; TRUJILLO-CAYADO *et al*., 2016).

A substituição de combustíveis convencionais por biocombustíveis, ou a sua mistura em diferentes proporções, é outra prática com considerável relevância na prevenção das emissões de COV, associada tanto aos princípios da Química Verde quanto às práticas de P2 e P+L (CLARK; LUQUE; MATHARU, 2012; DE OLIVEIRA NETO *et al*., 2016). O emprego de biocombustíveis já constitui uma alternativa sustentável e viável em muitos casos, reduzindo tanto as emissões por perdas evaporativas e vazamentos, dada a sua menor pressão de vapor, quanto as emissões decorrentes da queima dos combustíveis (LAPUERTA; ARMAS; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, 2008; CHIN; BATTERMAN, 2012; GE *et al*., 2018).

Além das medidas preventivas, diferentes tecnologias “fim de tubo” vêm sendo desenvolvidas e aprimoradas ao longo das décadas para o controle de emissões de COV (ZHU; SHEN; LUO, 2020). Essas tecnologias podem ser classificadas em destrutivas ou recuperativas de acordo com o seu mecanismo de atuação (ZHU; SHEN; LUO, 2020). Enquanto tecnologias destrutivas promovem a decomposição dos COV em CO_2, H_2O e outros compostos não tóxicos ou menos tóxicos por mecanismos químicos e bioquímicos específicos, as tecnologias recuperativas conseguem separar os COV do meio através de processos físicos, com a modificação das condições de pressão ou temperatura (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

A Figura 6 ilustra as diferentes tecnologias e as suas respectivas classificações.

Figura 6 - Tecnologias de tratamento de COV e suas respectivas classificações



Fonte: Adaptado de Parmar e Rao, 2009 e Zhu, Shen e Luo, 2020.

Alguns estudos já destacam a recuperação dos COV como uma alternativa vantajosa tanto na perspectiva econômica quanto ambiental, dado o valor agregado dos hidrocarbonetos perdidos nas emissões (LEE; CHOI; CHANG, 2013; TAMADDONI *et al*., 2014; OJALA *et al*., 2015).

Segundo Ojala *et al*. (2015), uma série de iniciativas vêm avaliando as potenciais aplicações dos COV recuperados, indo desde as já consolidadas práticas de geração de energia até os ainda incipientes processos de produção de hidrogênio e gás de síntese.

Diferenças entre as tecnologias também são encontradas em relação à sua aplicabilidade. Enquanto muitas são seletivas, apresentando melhor eficiência para determinadas espécies de COV, outras são mais abrangentes, embora possam igualmente apresentar maiores custos de operação ou ter a sua aplicação limitada a processos específicos (BABAR; SHAREEFDEEN, 2014).

Fatores como a concentração dos COV na corrente de ar, a sua composição, temperatura, umidade, o volume de resíduos ou efluentes secundários gerados, e a necessidade de complementação do tratamento com outras técnicas também são relatados como fatores relevantes na escolha das tecnologias de tratamento (PARMAR; RAO, 2009; YANG *et al*., 2019). O detalhamento dos mecanismos e das particularidades de cada tecnologia estão descritos no Apêndice A.

É importante destacar que a maioria das tecnologias “fim de tubo” está relacionada a impactos ambientais negativos secundários, decorrentes do próprio processo de tratamento da poluição, como a geração de efluentes, resíduos sólidos, consumo de água, entre outros (YANG; ZHOU; XU, 2015; ZHAO; ZHANG; BAI, 2020). Além disso, essas tecnologias apresentam uma viabilidade econômica menor, quando comparadas com as medidas preventivas, apresentando custos adicionais que não se revertem em vantagens competitivas (LI *et al*., 2021). Não obstante, o emprego das tecnologias “fim de tubo” ainda se mostra fundamental para o controle da poluição nos casos em que a sua prevenção é insuficiente ou inexistente (BARBIERI, 2016; GAO *et al*., 2021).

Gao *et al*. (2021) destacaram a implementação de tecnologias “fim de tubo” avançadas como uma prioridade em parques industriais na China, estimando uma redução potencial de 77 % nas emissões de COV em decorrência dessa

implementação, em conjunto com medidas de eficiência energética e a adoção de energias limpas.

Projeções realizadas por Zheng *et al*. (2016) indicam que apenas com adoção conjunta de medidas de “fim de tubo” de elevada eficiência e de medidas de P+L, a China seria capaz de alcançar a meta pretendida de redução em 24,3 % nas emissões de COV até 2020.

Além disso, a adoção das tecnologias de controle no final do tratamento constitui a primeira resposta das organizações às regulamentações de caráter ambiental mais restritivas (FRONDEL; HORBACH; RENNINGS, 2007; BARBIERI, 2016; SIMAYI *et al*., 2021).

Segundo Simayi *et al*. (2021), as tecnologias destinadas ao tratamento final das emissões apresentam maiores taxas de penetração entre as refinarias de petróleo na China, enquanto a adoção de medidas alternativas ainda apresenta resistência no setor.

2.8 Escolha Estratégica das Tecnologias de Controle

Apesar da variedade de tecnologias disponíveis, ainda existem limitações práticas ao controle das emissões de COV entre as suas diferentes fontes, em virtude da complexidade associada a essas emissões e em virtude das particularidades de cada tecnologia de controle (YANG *et al*., 2019).

Em um contexto em que a implementação e operação dessas tecnologias está associada a significativos gastos financeiros e a potenciais impactos ambientais, ganham destaque as considerações relacionadas a ecoeficiência[3], desempenho ambiental e custo-benefício, enquanto esforços para reduzir essa

[3] A ecoeficiência é definida originalmente como a razão entre o valor econômico adicionado e o impacto ambiental correspondente (SCHALTEGGER; STURM, 1990). Esse conceito engloba uma classe de indicadores empregados para caracterizar a relação entre os aspectos econômicos e ambientais de diferentes sistemas, incluindo as tecnologias de controle “fim de tubo” (HELLWEG *et al*., 2005; ZHAO; ZHANG; BAI, 2020).

complexidade intrínseca (JOHNSEN *et al*., 2016; STASIULAITIENE *et al*., 2016; OLIVA *et al*., 2018).

Nos EUA, para aprovar e coordenar as legislações estaduais de controle de COV, a U.S.EPA emprega o conceito de *Reasonably Available Control Technology* (RACT), que considera aspectos técnicos e econômicos locais para estipular o nível de controle exigido para as emissões de COV, influenciando a adoção de tecnologias específicas (U.S.EPA, 2019a).

Em diversos países, especialmente na Europa, o conceito de *Best Available Technology* (BAT) tem sido utilizado para nortear a formulação de políticas públicas e a tomada de decisões em diferentes setores. Essa ferramenta é baseada na adequação prática das melhores técnicas disponíveis para o controle da poluição em cada setor, possibilitando o menor impacto negativo possível dentro das particularidades de cada cenário avaliado (OCDE, 2019).

Em 2015, a *Economic Commission for Europe* (ECE) publicou um documento base para a identificação das BAT utilizadas no abate de diferentes poluentes, entre eles os COV, com o objetivo de capacitar os signatários a cumprir as metas do Protocolo de Gothenburg (ECE, 2015). Outros países, como Israel, também vêm aplicando essa mesma ferramenta, encontrando resultados favoráveis na redução das emissões em diferentes setores, com destaque para as plantas de combustão e refinarias de petróleo (OCDE, 2019).

Em relação à comunidade acadêmica e científica, diferentes estudos vêm abordando a escolha das tecnologias mais adequadas para o controle dos COV, considerando o custo-benefício envolvido e seu desempenho ambiental (ESTRADA *et al*., 2011; OLIVA *et al*., 2018).

Estrada *et al*. (2011) utilizaram as métricas de sustentabilidade da *Institution of Chemical Engineers* (IChemE) para comparar diferentes tecnologias de controle com base no conceito de *triple-bottom-line*, isto é, considerando os impactos econômicos, ambientais e sociais das alternativas estudadas. Os autores destacaram as biotecnologias como as mais vantajosas em uma perspectiva

ambiental, técnica e econômica, e ressaltaram a importância de considerar o Valor Presente Líquido[4] na comparação econômica, dado que as alternativas com maior custo de investimento apresentaram, em geral, os menores custos de operação.

Oliva *et al*. (2018), em uma abordagem semelhante, empregaram um procedimento numérico para quantificar os diferentes parâmetros econômicos, ambientais e operacionais das tecnologias estudadas. Identificando os pontos fortes e fracos de cada tecnologia por meio de uma classificação semi-quantitativa desses parâmetros, os autores também destacaram as biotecnologias como as mais custo-efetivas e ambientalmente amigáveis.

Uma série de estudos vêm empregando o método de *Life Cycle Assessment* (LCA) para comparar os impactos ambientais de diferentes tecnologias ao longo de seu ciclo de vida (JOHNSEN *et al*., 2016; STASIULAITIENE *et al*., 2016; TOMATIS *et al*. 2019). LCA é um método padronizado que considera as entradas e saídas de determinados produtos, processos e serviços para quantificar os impactos ambientais ao longo do seu ciclo de vida (HELLWEG; CANALS, 2014; ZHAO; ZHANG; BAI, 2020).

Stasiulaitiene *et al*. (2016) destacaram por meio deste método a relevância das tecnologias de plasma como alternativas viáveis para o controle de COV em emissões industriais, em virtude de sua eficiência de remoção e baixo impacto ambiental negativo.

Johnsen *et al*. (2016) e Tomatis *et al*. (2019), combinando o cálculo de LCA com uma análise de custos, identificaram em diferentes contextos, respectivamente, a adsorção e a oxidação térmica catalítica como as alternativas mais econômicas e ambientalmente corretas para o tratamento de COV, em comparação com outras tecnologias.

[4] Valor Presente Líquido é um método econômico financeiro que exprime, em valores atuais, o retorno esperado de um investimento, permitindo a análise de sua viabilidade a longo prazo (GALLO, 2014).

Outros estudos têm considerado, para a escolha das tecnologias mais vantajosas, os impactos positivos à saúde humana ou à qualidade do ar decorrentes da sua adoção (BEHNAMI *et al*., 2018; SIMAYI *et al*., 2021).

Behnami *et al*. (2018), analisando os compostos emitidos pela ETE de uma planta petroquímica, construíram cinco possíveis cenários de controle das emissões com base nas diferentes tecnologias e abordagens disponíveis. Por meio de simulações utilizando os *softwares* TOXCHEM e AERMOD, os autores avaliaram as reduções potenciais nas concentrações dos compostos emitidos e os impactos dessas reduções na dispersão dos poluentes, identificando o *stream stripping* e a incineração das correntes gasosas como as opções mais vantajosas para o atendimento dos padrões de qualidade do ar.

Simayi *et al*. (2021), estudando as emissões de COV provenientes de complexos petroquímicos na China, elaboraram cenários de controle das emissões considerando as diferentes eficiências de remoção das tecnologias avaliadas e diferentes taxas de penetração dessas tecnologias entre as fontes emissoras. Utilizando o método dos inventários de emissões, os autores criaram projeções dos cenários elaborados, destacando a necessidade de implementação sistemática de programas de LDAR em todo o país e da difusão de tecnologias “fim de tubo” mais eficientes entre as fontes, para que seja alcançada uma redução ideal de 62,5 % nas emissões do setor até o ano de 2030.

Outros trabalhos têm explorado, através de cálculos teóricos ou de modelos fotoquímicos, a eficácia de diferentes cenários de controle nos níveis de poluição local ou regional (SUN *et al*., 2019; XING *et al*., 2019; GUO *et al*., 2021). Ao avaliar o nível de eficiência desses cenários, a sua aplicabilidade e as suas repercussões na concentração dos poluentes, esses estudos têm se mostrado úteis para a validação de políticas públicas e para a sugestão de medidas alternativas ou complementares no controle das emissões de diferentes setores (YOU *et al*., 2017; SUN *et al*., 2019).

3. METODOLOGIA

O presente trabalho classifica-se como uma pesquisa de natureza quali-quantitativa, com finalidade aplicada e objetivos descritivos e explicativos. Para a elaboração do trabalho foram utilizados procedimentos bibliográficos e documentais, com a execução das etapas listadas na Figura 7.

Figura 7 - Estrutura metodológica para a realização do trabalho

Fonte: Elaboração própria

3.1 Caracterização da Microrregião e das Áreas de Estudo

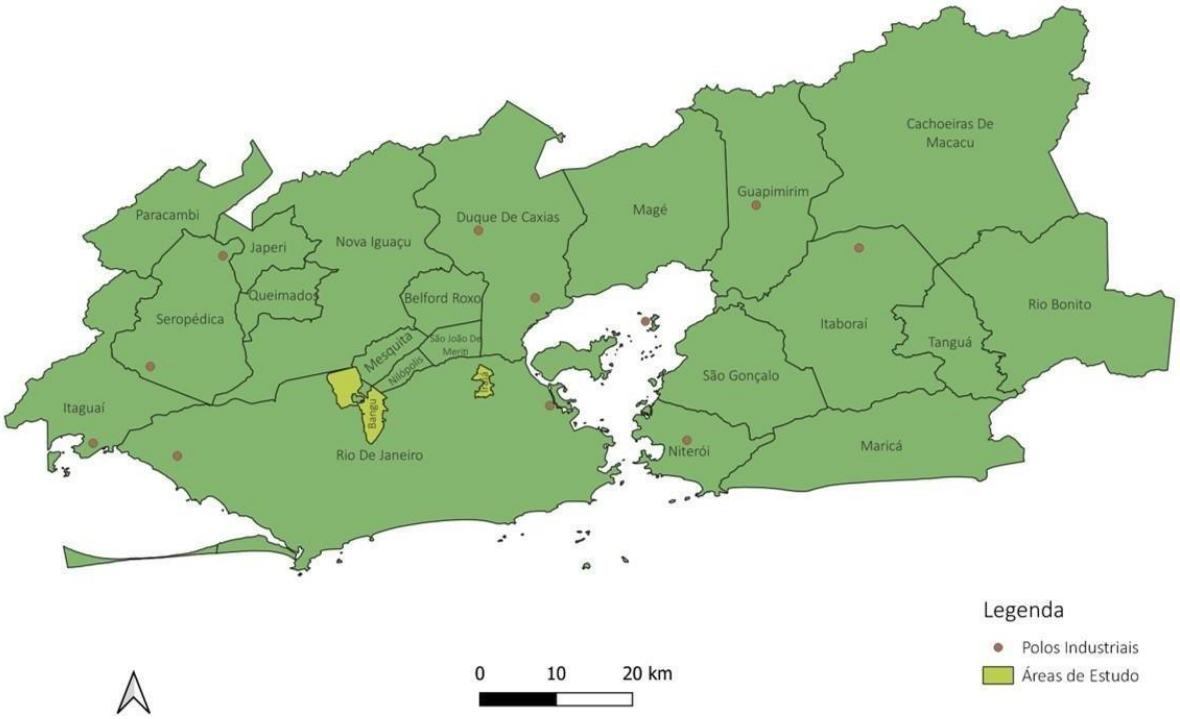
Composta por 22 municípios, a RMRJ é considerada o segundo maior centro urbano brasileiro, com um total de 12 milhões de habitantes e um elevado desenvolvimento de atividades econômicas, concentrando siderúrgicas, petroquímicas, farmacêuticas, gráficas, refinarias de petróleo e outras indústrias (IBGE, 2020).

No presente trabalho foram selecionados os bairros de Bangu e Irajá como área de estudo para a análise dos impactos à qualidade atmosférica. A escolha das áreas de estudo levou em consideração tanto a elevada frequência dos episódios de

poluição registrados em seu território quanto a existência de trabalhos anteriores que realizaram a amostragem e especiação dos COV presentes na sua atmosfera.

Ambos são bairros localizados na porção norte do município do Rio de Janeiro, região marcada pela influência das massas de ar provenientes dos polos industriais da região metropolitana (DANTAS *et al*., 2020). O Mapa 1 apresenta a delimitação dos municípios da RMRJ, destacando seus principais polos industriais e as áreas de estudo mencionadas.

Mapa 1 - Região Metropolitana do Rio de Janeiro



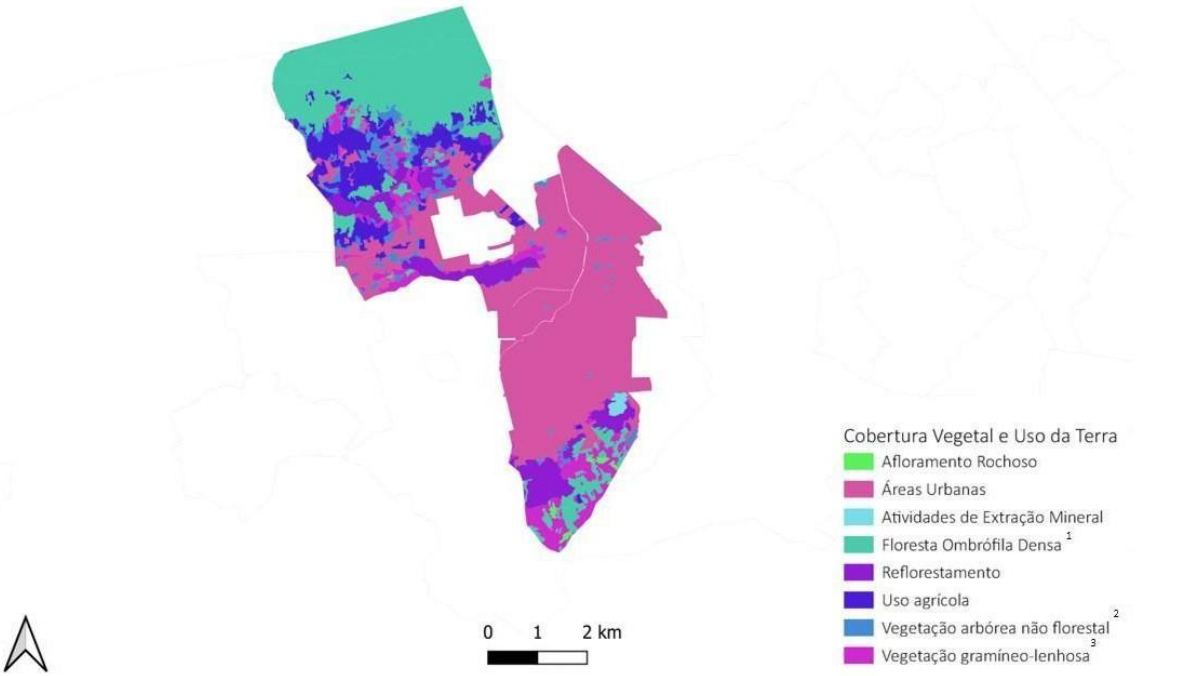
Fonte: Elaboração Própria

Bangu é um bairro de classe média da Zona Oeste do Rio de Janeiro, onde predominam atividades de comércio e prestação de serviços (DATARIO, 2020). A Avenida Brasil atravessa o seu território e o bairro é caracterizado por uma elevada ocupação populacional (aproximadamente 218 mil habitantes), grande extensão territorial (cerca de 36 km^2) e altas temperaturas médias, excedendo 40º C no verão (GERALDINO, 2017; DATARIO, 2020).

O bairro está localizado em um vale cercado pelos maciços de Gericinó, ao norte, e da Pedra Branca, ao sul, apresentando uma limitada circulação do ar

nesses dois sentidos (DATARIO, 2020). Por meio do Mapa 2 é possível destacar a relevância dos afloramentos rochosos nos limites do bairro, especialmente ao norte, bem como a concentração de atividades urbanas na sua porção central.

Mapa 2 - Cobertura Vegetal e Uso da Terra em Bangu



Notas: 1- Vegetação típica da Mata Atlântica; 2 - Formações que não alcançaram o nível de desenvolvimento florestal (ex: formações pioneiras); 3 - Vegetação tipicamente Campestre

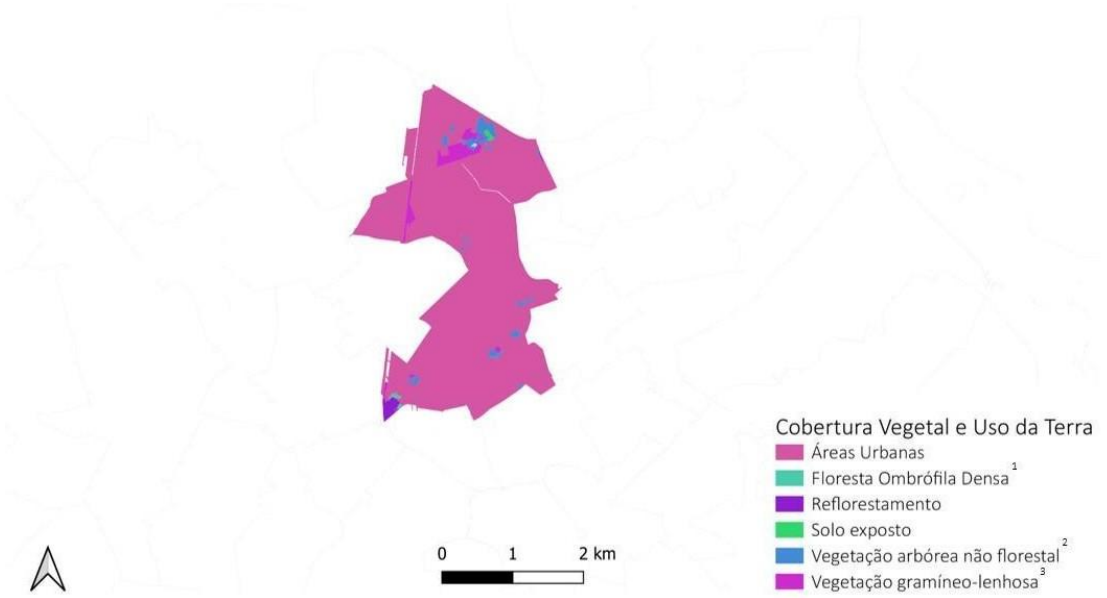
Fonte: Elaboração Própria

A incidência da radiação solar, as elevadas temperaturas e a baixa dispersão dos poluentes, proporcionadas pelas características topográficas e meteorológicas do bairro, são os principais fatores que influenciam os seus episódios de elevada concentração de ozônio (GERALDINO, 2017).

Estes episódios estão associados ainda às baixas razões COV/NOx na região, indicando que a formação de ozônio depende da concentração e especiação dos COV (GERALDINO, 2017). Com uma baixa contribuição das fontes locais, a formação de ozônio na região está relacionada em grande parte ao transporte de massas de ar provenientes do leste e oeste da RMRJ, proporcionado por ventos de baixa velocidade, com o aporte de poluentes das áreas industriais de Santa Cruz e Duque de Caxias principalmente (GERALDINO *et al*., 2017).

Irajá, por sua vez, é um bairro residencial, de aproximadamente 100 mil habitantes, localizado na Zona Norte do Rio de Janeiro (DATARIO, 2020). Com a presença de edifícios comerciais, cemitério, hospital e diversas atividades de lazer na parte central do bairro, Irajá possui um elevado fluxo de veículos, possibilitado pela presença de importantes vias de tráfego urbano em seu território, como a Avenida Brasil, a Avenida Pastor Martin Luther King Jr. e a Rodovia Presidente Dutra (DATARIO, 2020). Por meio do Mapa 3 é possível constatar o predomínio de áreas urbanas no território do bairro.

Mapa 3 - Cobertura Vegetal e Uso da Terra em Irajá



Notas: 1- Vegetação típica da Mata Atlântica; 2 - Formações que não alcançaram o nível de desenvolvimento florestal (ex: formações pioneiras); 3 - Vegetação tipicamente Campestre

Fonte: Elaboração Própria

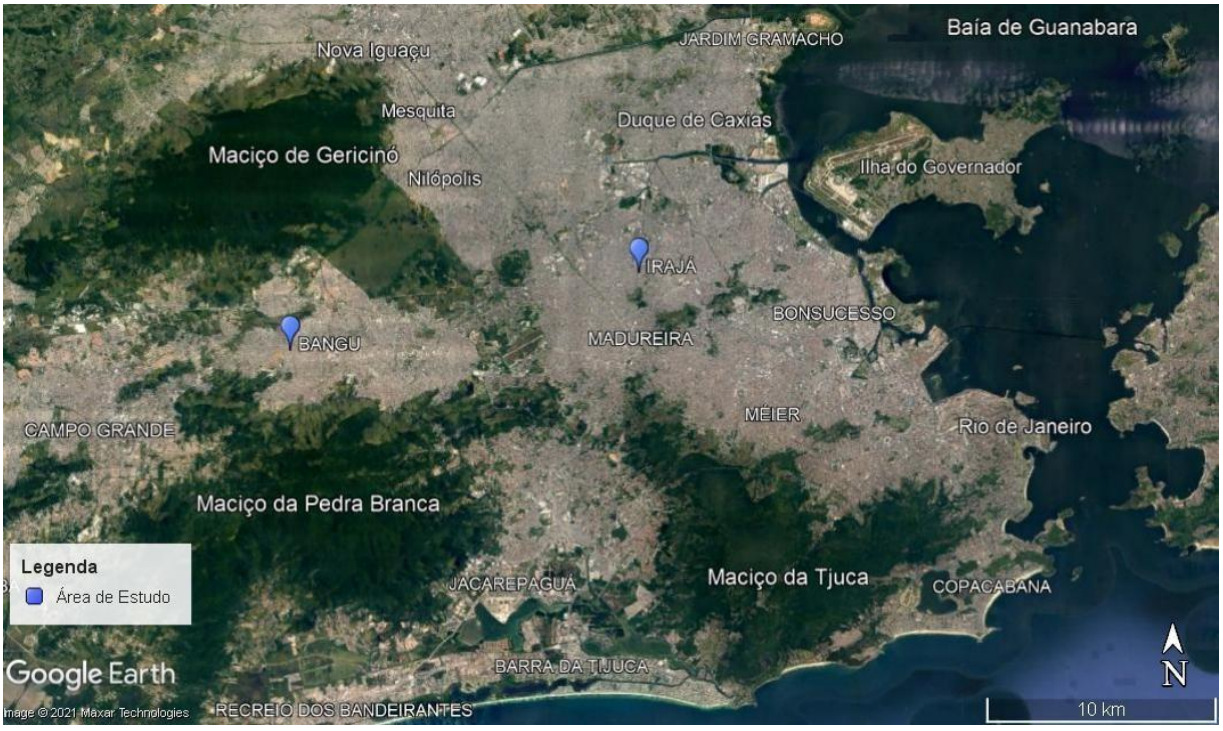
Além da influência das emissões veiculares, estudos indicam que episódios de elevada concentração de ozônio na região estão associados, assim como em Bangu, a baixas taxas de COV/NOx e ao transporte de massas de ar, provenientes do nordeste da RMRJ, com o aporte de poluentes originados nas áreas industriais (MENDES, 2018; DANTAS, 2020).

É possível constatar que Duque de Caxias, que fica a aproximadamente 15 km de distância de Irajá e a 30 km de distância de Bangu, se destaca em ambas as áreas de estudo como uma importante fonte potencial de poluentes em decorrência

de seu polo industrial petroquímico (GERALDINO *et al*., 2017; MENDES *et al*., 2020).

Por meio do Mapa 4 é possível observar a proximidade entre as áreas de estudo e os demais centros urbanos e industriais da RMRJ, principalmente Duque de Caxias, bem como a delimitação do território de Bangu entre os Maciços da Pedra Branca e de Gericinó.

Mapa 4 - Localização geográfica das áreas de estudo



Fonte: Elaboração Própria

3.2 Compilação dos Dados de Especiação dos COV

Para identificar as fontes que mais contribuem para a poluição atmosférica das áreas de estudos foram realizadas análises com o *software* de código aberto *Positive Matrix Factorization* 5.0 (PMF 5.0), disponibilizado pela U.S.EPA[5].

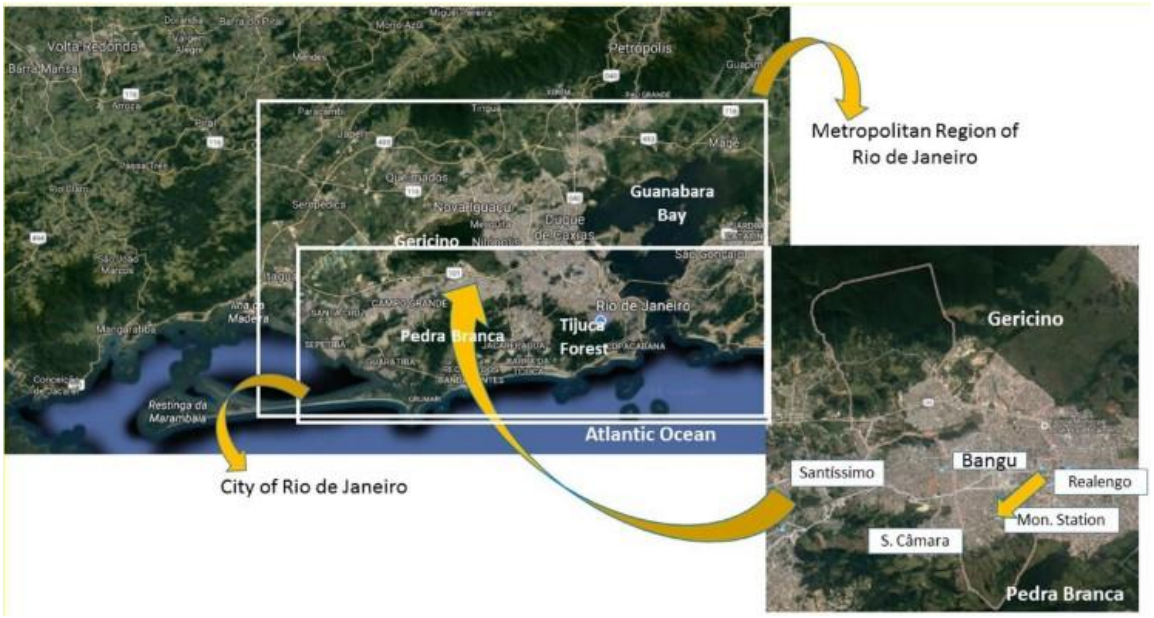
Para alimentar o modelo no presente estudo foram utilizados os dados de especiação dos COV obtidos por trabalhos prévios de investigação analítica

[5] Disponível em: https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses.

conduzidos por Geraldino (2017), no bairro de Bangu, e Mendes (2018), no bairro de Irajá.

Geraldino (2017) monitorou 50 espécies de COV, coletando amostras na praça principal do Parque Leopoldina (22°53'11.6"S 43°27'13.7"O), em Bangu, de julho a agosto de 2016 (Figura 8). Para a coleta e análise das amostras foi utilizado o Método TO-15 da U.S.EPA.

Figura 8 - Local de amostragem em Bangu



Fonte: Geraldino *et al*., 2017

Mendes (2018) coletou amostras na Praça Nossa Senhora da Apresentação (22°49′53.71″S, 43°19′36.71″O), em Irajá (Figura 9), de 5 de maio a 19 de junho de 2018, utilizando o Método TO-15 para a coleta e análise de hidrocarbonetos e o Método TO-11A, também da U.S.EPA, para a coleta e análise de compostos carbonílicos.

Figura 9 - Local de amostragem em Irajá

Fonte: Mendes *et al*., 2020

As principais características dos dois métodos estão descritas no Quadro 1, incluindo os seus respectivos Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ), conforme descrito por Geraldino (2017) e Mendes (2018).

Quadro 1 - Descrição dos Métodos TO 11A e TO 15 para determinação dos COV no ambiente

Método	Amostragem		Análise	LD	LQ	Precisão
TO-11A	Cartuchos de adsorção	Amostragem Passiva	Cromatografia líquida de alta eficiência	0,42-1,0 μg m^{-3}	1,26-3,0 μg m^{-3}	>90 %
TO-15	Canisters de aço inoxidável	Amostragem Ativa com Reação	Cromatografia gasosa/espectro-metria de massas	0,2-0,4 μg m^{-3}	0,6–1,2 μg m^{-3}	> 85 %

Fonte: Elaboração Própria

Para garantir a confiabilidade dos resultados no presente estudo, os valores de concentração não detectados nas amostras foram substituídos pela média geométrica das concentrações detectadas e a sua incerteza foi determinada como o quádruplo dessa mesma média (WU *et al*., 2016a; FU *et al*., 2020). Espécies cujas

concentrações não foram detectadas ou encontraram-se abaixo do LD em mais de 25 % das amostras foram excluídas da análise (GUO *et al*., 2011; FU *et al*., 2020).

Após a inserção dos dados no modelo, as espécies analisadas foram categorizadas com base em sua Relação Sinal-Ruído (RSR)[6], sendo classificadas como “ruins” (RSR < 0,5), “fracas” (0,5 < RSR < 1) ou “fortes” (RSR > 1) (NORRIS *et al*., 2014).

Para o cálculo da incerteza associada aos valores individuais de COV, o modelo empregou a equação 9 nos casos em que a concentração de COV se mostrou abaixo do LD, e a equação 10 nos demais casos (NORRIS *et al*., 2014; SIMAYI *et al*., 2020). Para o presente estudo foi estabelecido o valor de 10 % como fator de erro, conforme procedimento adotado por Fu *et al*. (2020).

$$Incerteza = \frac{5}{6} \times LD \quad (9)$$

$$Incerteza = \sqrt{(Fator\ de\ Erro \times Concentração)^2 + (0,5 \times LD)^2} \quad (10)$$

3.3 Identificação das Fontes Emissoras

A partir dos dados inseridos, o modelo equacionou o balanço de massa das espécies analisadas por meio da equação 11, onde *x* representa a matriz de dados de concentrações; *i*, o número de amostras; *j*, as espécies químicas; *p*, o número de fatores considerados, isto é, o número de fontes; g_{ik}, o total de massa com que cada fonte contribuiu para cada amostra; f_{kj}, o perfil de cada fonte; e e_{ij}, o residual para cada amostra e espécie, isto é, aquilo que não pôde ser equacionado (NORRIS *et al*., 2014; FU *et al*., 2020).

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^{p} g_{ik} \times f_{kj} + e_{ij} \quad (11)$$

[6] A RSR é uma medida de variabilidade definida resumidamente na estatística como a razão entre a média da amostra e o seu desvio padrão (NIST, 2019).

Para a realização dos cálculos do modelo adotou-se um número de fatores (*p*) variando de 3 a 7. Em cada resultado obtido foram realizadas 100 execuções de *bootstraps* para avaliar a acurácia do mapeamento de cada fator. O resultado mais adequado foi considerado aquele que apresentou o maior número de fatores com uma acurácia de mapeamento superior a 70 %.

A partir dos resultados obtidos foi realizada uma análise comparativa entre os perfis relatados na literatura relativa ao tema, possibilitando a identificação dos setores responsáveis pelas concentrações emitidas (LI *et al*., 2019; LIANG *et al*., 2020a; SIMAYI *et al*., 2020; U.S.EPA, 2020a). Complementarmente, foi realizada uma análise de correlação de *Pearson* na linguagem de programação R. Através desta análise foi possível avaliar a correspondência entre os perfis obtidos no presente trabalho e as emissões de atividades específicas caracterizadas em estudos prévios (MO, SHAO, LU, 2016; SHEN *et al*., 2018; U.S.EPA, 2020a).

Por fim, por meio do modelo *Principal Component Analysis* (PCA)[7], também utilizando a linguagem R, foi avaliada a relação entre os perfis das fontes emissoras e os parâmetros monitorados nas áreas de estudo pela Secretaria Municipal de Meio Ambiente do Rio de Janeiro (SMAC). Com isso foi possível obter um maior detalhamento das características das fontes emissoras, bem como entender as correlações entre o seu comportamento, as variáveis meteorológicas e as concentrações dos demais poluentes monitorados.

3.4 Contribuição das Fontes Emissoras

As fontes identificadas foram classificadas de acordo com sua contribuição para a poluição atmosférica nas áreas de estudo, levando em consideração a

[7] O PCA é uma técnica estatística amplamente empregada para reduzir a dimensionalidade de um conjuntos de dados, facilitando a sua interpretação. Para isso, a técnica encontra novas variáveis, os componentes principais, baseando-se na matriz de covariância ou na matriz de correlação dos dados avaliados (JOLLIFFE; CADIMA, 2016).

toxicidade e a reatividade dos compostos emitidos, bem como o perfil de emissão de cada fonte.

3.4.1 Índice de Toxicidade

Para a avaliação da toxicidade, inicialmente foi calculada a concentração de exposição, em μg m^{-3}, dos COV emitidos por cada fonte (CE_{jf}), por meio da equação 12 (U.S.EPA, 2009; CARVALHO *et al*., 2020; XUAN *et al*., 2020; LI *et al*., 2020c).

$$CE_{jf} = \frac{CA_{jf} \times TE \times FE \times DE}{TM} \quad (12)$$

Onde *j* e *f* representam, respectivamente, cada espécie química e fonte analisada; CA representa a concentração de contaminantes no ar (em μg m^{-3}); TE, o tempo de exposição (24 h dia^{-1}); FE, a frequência de exposição (350 dias ano^{-1}); DE, a duração da exposição (26 anos); e TM, o tempo médio (70 anos de vida útil x 365 dias ano^{-1} x 24 h dia^{-1}). Nesse cálculo foram adotados os valores de exposição padrão recomendados pela U.S.EPA (2014).

A partir dos valores de CE obtidos, foram calculados o Índice de Risco Não Carcinogênico (IRNC) e o Índice de Risco Carcinogênico (IRC) total de cada fonte, utilizando as equações 13 e 14 (U.S.EPA, 2009; MO *et al*., 2015; LIU *et al*., 2021).

$$IRNC_f = \sum \frac{CE_{jf}}{CRf_j \times 1000\ \mu g.m^{-3}} \quad (13)$$

$$IRC_f = \sum CE_{jf} \times URI_j \quad (14)$$

Onde CRf_j é a concentração de referência (em μg m^{-3}) e URI_j é a unidade de risco de inalação (em μg m^{-3}). Ambos são coeficientes de risco disponibilizados pela

plataforma IRIS[8], da U.S.EPA, e ambos são calculados a partir de relações dose-resposta obtidas para cada composto por estudos ocupacionais ou ensaios experimentais (U.S.EPA, 2009; LI *et al*., 2020c).

Os valores de $IRNC_f$ e IRC_f foram normalizados e, por fim, foi calculado um Índice de Toxicidade para cada fonte (IT_f), conforme descrito na equação 15.

$$IT_f = \frac{IRNC_f - IRNC_{Mín}}{IRNC_{Máx} - IRNC_{Mín}} + \frac{IRC_f - IRC_{Mín}}{IRC_{Máx} - IRC_{Mín}} \quad (15)$$

Onde $IRC_{Máx}$ e $IRC_{Mín}$, e $IRNC_{Máx}$ e $IRNC_{Mín}$ são, respectivamente, os valores máximos e mínimos dos índices de risco carcinogênico e não carcinogênico obtidos entre as fontes analisadas.

3.4.2 Índice de Reatividade

Para a avaliação da reatividade, foram calculados o Potencial de Formação de Ozônio (PFO), o Potencial de Formação de Aerossóis Orgânicos Secundários (PFAOS) e a reatividade cinética de cada composto. A partir destes valores foi calculado o somatório para cada fonte, conforme descrito nas equações 16, 17 e 18 (FU *et al*., 2020; LIU *et al*., 2021).

$$PFO_f = \sum MIR_j \times [COV_{jf}] \quad (16)$$

$$PFAOS_f = \sum PFAOS_j \times [COV_{jf}] \quad (17)$$

$$Reativ\,Cinét_f = \sum k_{OH\,j} \times [COV_{jf}] \quad (18)$$

Onde $[COV_{jf}]$ é a concentração de cada espécie emitida por determinada fonte; e MIR_j, $PFAOS_j$ e k_{OHj} são, respectivamente, os coeficientes de máxima reatividade incremental, de formação de aerossóis orgânicos secundários e de

[8] Disponível em: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/index.cfm.

reatividade cinética de cada composto. Para estes cálculos foram utilizados os coeficientes de reatividade propostos por Carter (2010, 2019) e por Derwent *et al*. (2010). Neste estudo foi empregada a escala de reatividade mecanística MIR em detrimento das demais por ser esta mais adequada à razão COV/NOx das regiões amostradas (GERALDINO *et al*., 2017; MENDES, 2018).

Os valores de $Reativ\,Cinét_f$, $PFAOS_f$ e PFO_f atribuídos a cada fonte foram normalizados e, a partir dos resultados obtidos, foi construído um Índice Reatividade para cada fonte (IR_f), conforme descrito na equação 19.

$$IR_{PFO_f} = \frac{PFO_f - PFO_{Mín}}{PFO_{Máx} - PFO_{Mín}} + \frac{PFAOS_f - PFAOS_{Mín}}{PFAOS_{Máx} - PFAOS_{Mín}} + \frac{Reativ\,Cinét_f - Reativ\,Cinét_{Mín}}{Reativ\,Cinét_{Máx} - Reativ\,Cinét_{Mín}} \quad (19)$$

Onde $PFO_{Máx}$ e $PFO_{Mín}$, $PFAOS_{Máx}$ e $PFAOS_{Mín}$, e $Reativ\,Cinét_{Máx}$ e $Reativ\,Cinét_{Mín}$, são os valores máximos e mínimos de cada variável obtida entre o somatório das fontes analisadas.

3.4.3 Índice de Controle Geral

Com base nos valores dos Índices de Toxicidade e de Reatividade, um Índice de Controle Geral (ICG) foi calculado, a partir da equação 20.

$$ICG_f = (k_1 \times IT_f) + (k_2 \times IR_f) \quad (20)$$

Onde k_1 e k_2 são os pesos atribuídos a cada parâmetro. Nesse caso, considerando as elevadas concentrações de ozônio registradas frequentemente nas áreas de estudo e a ausência de estudos avaliando o risco toxicológico dos COV na região, os valores de k_1 e k_2 foram estipulados como respectivamente iguais a 0,5 e 2.

Com a construção do ICG a partir de valores normalizados, foi estabelecida uma escala de 0 a 7 entre as diferentes fontes avaliadas, facilitando a comparação

das suas contribuições na formação de poluentes secundários e na caracterização do risco toxicológico das áreas de estudo.

Os mesmos cálculos foram efetuados para cada composto, permitindo a identificação daqueles mais relevantes em cada fonte e, portanto, aqueles prioritários para o monitoramento ou controle, seja em relação à sua toxicidade ou à sua reatividade.

3.5 Cálculo dos Inventários de Emissões

Para garantir uma maior confiabilidade e segurança nos resultados dos perfis das fontes obtidos no presente estudo foram calculados os inventários de emissões das fontes identificadas, conforme a equação descrita abaixo:

$$E_n = \sum_{k=1}^{m} Æ_{m,n} \times A_{n,m} \times \left(1 - \eta_{n,m}\right) \quad (21)$$

Onde E_n é o total emitido por cada fonte, $FE_{m,n}$ é o fator de emissão, $A_{n,m}$ é o nível de atividade e $\eta_{n,m}$ corresponde à eficiência do controle de COV adotado pela fonte.

A escolha dos fatores de emissão foi realizada com base na comparação entre os diferentes valores disponíveis no documento AP-42 da U.S.EPA (2021a) e na literatura publicada sobre o tema (WEI *et al*., 2008; EEA, 2013; INEA, 2016; LU, 2017).

As informações referentes à atividade de cada setor foram obtidas por meio dos dados compilados pelo seu respectivo órgão regulador ou por dados estatísticos fornecidos por agências oficiais (INEA, 2016; OFICINA BRASIL, 2019; ANP, 2020; 2021).

3.6 Pesquisa Documental sobre as Fontes Fixas Estudadas

Após a identificação das fontes emissoras mais relevantes para o fenômeno da poluição atmosférica nas áreas de estudo, foi conduzida uma pesquisa documental no banco de dados do Instituto Estadual do Ambiente (INEA)[9] considerando todos os setores da RMRJ relacionados às respectivas fontes.

Foram utilizados como base para a pesquisa os códigos da Classificação Nacional de Atividades Econômicas, versão 2.0 (CNAE 2.0), fornecidos pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2021).

Por meio da pesquisa documental foram levantados pareceres técnicos, licenças ambientais, relatórios de vistoria, notificações, autos de constatação e autos de infração emitidos pelo INEA no período de 2007 até abril de 2021, compreendendo um período de amostragem de aproximadamente 15 anos.

Todos os dados relacionados direta ou indiretamente à emissão e ao controle de poluentes atmosféricos, especialmente COV e hidrocarbonetos, foram tabulados e analisados por meio do *software* Planilhas *Google*, permitindo a caracterização das exigências do INEA, a quantificação das infrações ambientais atribuídas a cada setor e a identificação da sua tipologia infracional. Complementarmente, foram identificadas as principais atividades relacionadas às emissões de COV em cada fonte e as principais medidas empregadas por estas fontes para o controle das emissões.

Por meio da análise dos documentos e do nível de eficiência de cada medida adotada foi possível caracterizar o grau de maturidade tecnológica e institucional de cada fonte no controle das emissões de COV.

Foram classificadas como detentoras de um grau de controle adequado as instalações em que foram identificadas, para as principais atividades emissoras,

[9] Disponível em: http://200.20.53.7/SCUP/

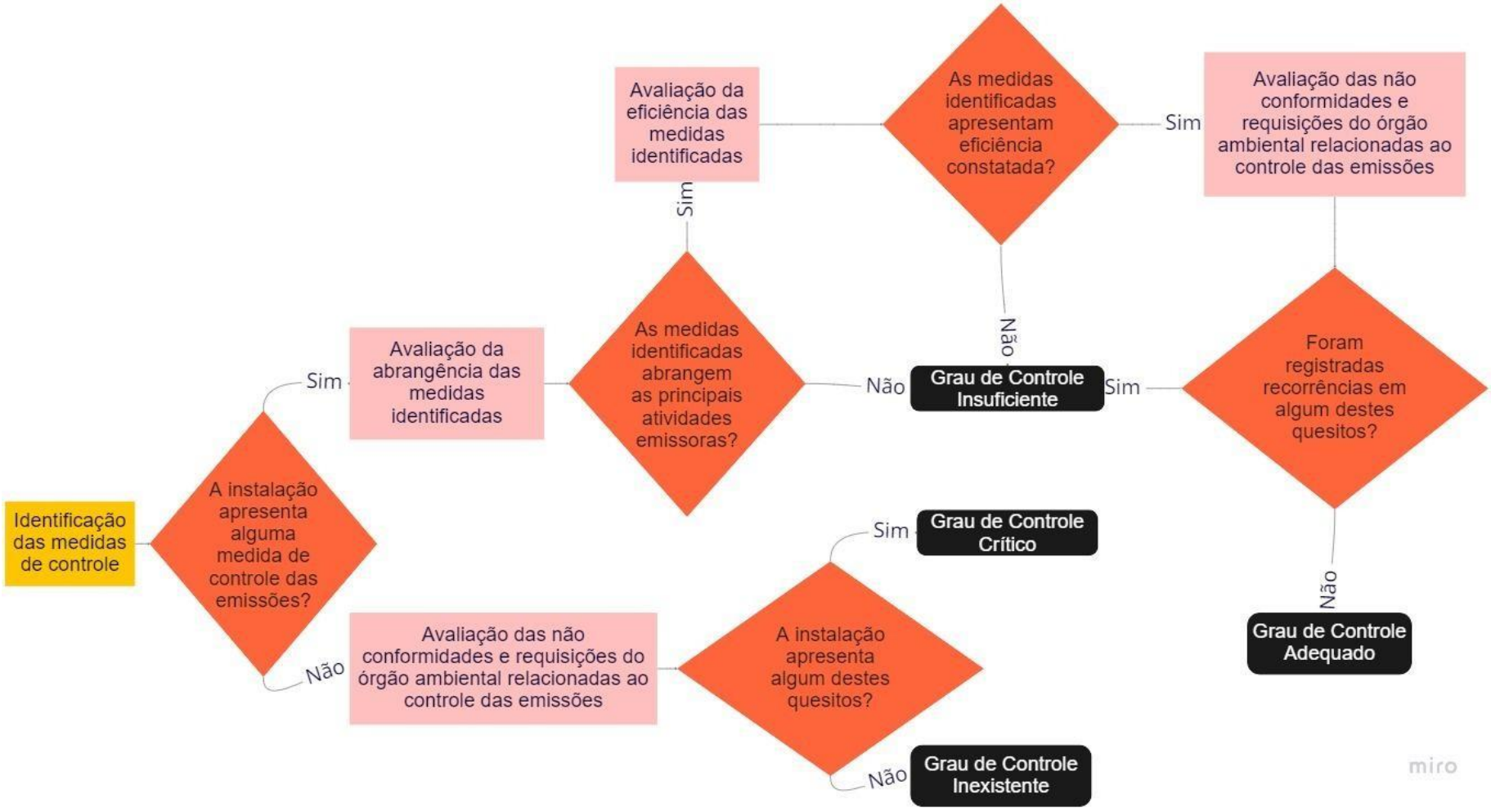
medidas de controle amplamente reconhecidas como efetivas, com a eficiência constatada por órgãos oficiais.

Foram classificadas como detentoras de um grau de controle insuficiente as fontes que apresentaram medidas de controle cuja eficiência não é abalizada por órgãos oficiais, ou que não cobrem as principais atividades emissoras. Também foram enquadradas nesta classificação aquelas em que, apesar da adoção de medidas de controle efetivas, foram registradas recorrências nas não conformidades e requisições do órgão ambiental referentes ao controle das emissões.

Nas fontes em que não foi identificada nenhuma medida, o grau de controle foi classificado como inexistente e, por fim, o grau de controle foi classificado como crítico naquelas fontes em que, além da ausência de medidas, também foram registradas não conformidades e/ou requisições do INEA relacionadas ao controle das emissões.

A Figura 10 apresenta resumidamente os critérios empregados para a classificação dos graus de controle em cada fonte.

Figura 10 - Fluxograma para a classificação dos graus de controle



Fonte: Elaboração Própria

3.7 Avaliação da Ecoeficiência das Tecnologias de Controle de COV

Para identificar as tecnologias de controle de COV prioritárias em um contexto de crescimento verde foi realizada uma análise comparativa das mesmas, com a quantificação dos seus aspectos técnico, econômico e ambiental por meio de um indicador de Eficiência do Custo Ambiental (ECA).

O ECA é um indicador exclusivamente empregado para a avaliação da ecoeficiência das tecnologias “fim de tubo”, já que é capaz de avaliar o impacto ambiental positivo gerado pelas tecnologias de controle e seu custo associado, integrando ambas as dimensões em um valor único (HELLWEG *et al*., 2005; ZHAO; ZHANG; BAI, 2020).

O ECA vem sendo empregado em diferentes áreas com o objetivo de conciliar o mínimo custo com a máxima redução na poluição ambiental, eliminando assim os *trade-offs* envolvidos na escolha das tecnologias mais adequadas (HELLWEG *et al*., 2005; YANG; ZHOU; XU, 2015; ZHAO; ZHANG; BAI, 2020).

Os dados utilizados para o cálculo da ECA no presente trabalho foram obtidos por meio de uma pesquisa bibliográfica. A pesquisa bibliográfica considerou artigos científicos, monografias e relatórios técnicos publicados entre os anos de 2005 e 2020, nos idiomas inglês e português, disponibilizados nas plataformas de pesquisa *Science Direct* e *Google* Acadêmico.

Foram adotados como termos de pesquisa as palavras-chave: “*Net Present Value*” "*Environmental Performance*", “*Life Cycle Assessment*”, “*Removal Efficiency*” e “VOC” seguidas do nome de cada tecnologia abordada no presente trabalho.

Por meio da análise das publicações levantadas foram quantificados e analisados os seguintes parâmetros: Eficiência de Remoção (%); Geração de resíduos (kg); Consumo de Insumos (kg); Emissão de CO_2 (kg); Consumo de água (m^3); Consumo de Combustíveis (m^3); Consumo de energia elétrica (kWh); e Valor Presente Líquido ($).

Por fim, foram excluídos da análise valores considerados destoantes, isto é, valores obtidos a partir de condições operacionais atípicas capazes de descaracterizar a média de um ou mais dos parâmetros avaliados em cada dimensão. Os parâmetros, critérios e palavras-chave adotados para estruturar a pesquisa bibliográfica estão apresentados resumidamente na Figura 11.

Para a análise dos parâmetros ambientais, os valores médios obtidos foram padronizados considerando o tratamento de 1 m^3 de emissões como unidade funcional. Complementarmente, esses valores foram tratados com a exclusão de *outliers* por meio do teste estatístico de Grubbs.

Todos os valores referentes ao Valor Presente Líquido das tecnologias foram convertidos para dólares americanos referentes ao ano de 2019, possibilitando a comparação entre os resultados na mesma base monetária e inflação.

Com os resultados obtidos, foram calculados os valores de ECA_x de cada tecnologia, por meio da equação 22, adaptada de Zhao, Zhang e Bai (2020).

$$ECA_x = \frac{DA_x}{CLD_x} \tag{22}$$

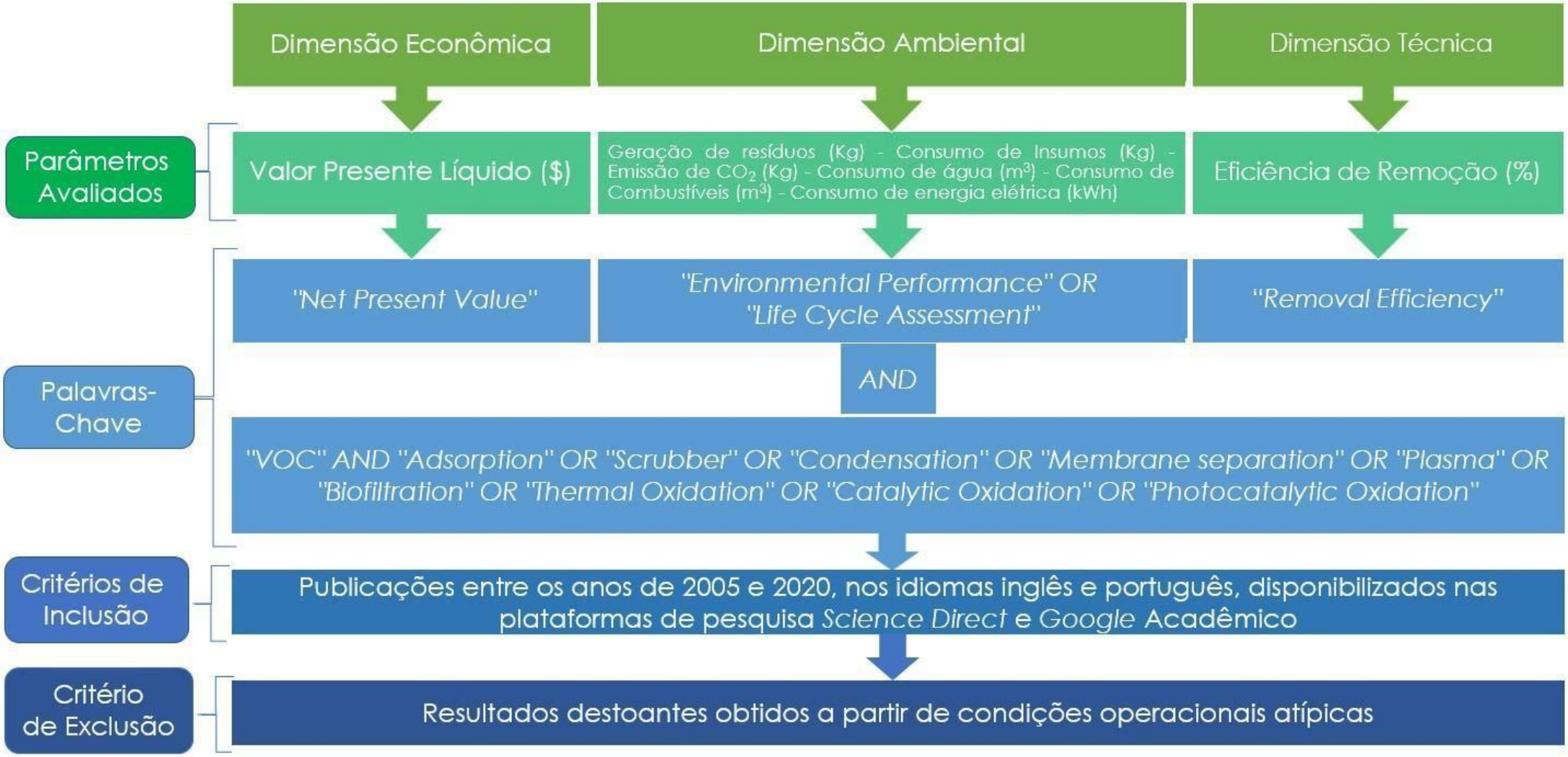
Onde DA representa o desempenho ambiental de uma tecnologia x e CLD representa o custo líquido descontado dessa mesma tecnologia. Os valores de DA_x e CLD_x, por sua vez, foram calculados a partir das equações 23 e 24 (ZHAO; ZHANG; BAI, 2020).

$$DA_x = \frac{1}{\sum_j P \times NOR_{j,x}} \tag{23}$$

$$CLD_x = \frac{VPL_x \times (1+r)^T \times r}{(1+r)^T - 1} \tag{24}$$

Onde P representa o fator de ponderação para um parâmetro j; $NOR_{j,x}$ representa o valor normalizado dos parâmetros ambientais avaliados; VPL_x representa o Valor Presente Líquido das tecnologias; T representa o tempo de vida analisado; e r representa uma taxa fixa de desconto.

Figura 11 - Parâmetros, critérios e palavras-chave adotados para a estruturação da pesquisa bibliográfica



Fonte: Elaboração Própria

A partir dos resultados obtidos as principais tecnologias analisadas foram comparadas, com a discussão de suas vantagens e desvantagens técnicas, econômicas e ambientais, e com a identificação das mais ecoeficientes.

3.8 Elaboração de Cenários de Controle Alternativos

Com base nos valores de ECA obtidos, foram analisadas as tecnologias de controle mais viáveis para cada uma das principais fontes emissoras abordadas no presente trabalho, com a construção de dois cenários de controle de emissões.

O primeiro cenário, intitulado cenário de controle convencional, considerou a adoção de tecnologias de controle já consolidadas e amplamente empregadas nos respectivos setores, isto é, as tecnologias de maior aceitação e, portanto, aquelas consideradas como alternativas mais viáveis para complementar o controle das emissões de cada fonte.

O segundo cenário, intitulado cenário de controle ecoeficiente, considerou a adoção das tecnologias de controle de maior ecoeficiência para cada fonte, com base nos valores de ECA calculados para as diferentes alternativas tecnológicas estudadas. Este cenário considerou, portanto, as opções capazes de conciliar o máximo controle das emissões com a melhoria no desempenho ambiental e econômico das indústrias estudadas.

A construção dos referidos cenários foi embasada em diretrizes e orientações de órgãos ambientais e grupos de trabalho oficiais, por meio da identificação das alternativas tecnológicas aplicáveis a cada fonte emissora e das suas respectivas eficiências no controle das emissões.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Compilação e Análise dos Dados Obtidos em Estudos Prévios nas Áreas de Estudo

4.1.1 Resultados da Especiação de COV em Bangu

Geraldino (2017) coletou e analisou 14 amostras de COV na área de estudo, entre os dias 12, 13, 14, 15 e 28 de julho e os dias 01 e 02 de agosto de 2016.

Foram analisadas as concentrações de 51 espécies de COV pertencentes ao grupo dos alcanos, alcenos e aromáticos, com valores variando entre 90 e 421 µg m^{-3} e com uma média de 170 µg m^{-3} (GERALDINO, 2017). Por meio do teste não paramétrico de variância de *Kruskal-Wallis* foi constatado que os valores das concentrações não diferiram significativamente entre si (GERALDINO, 2017).

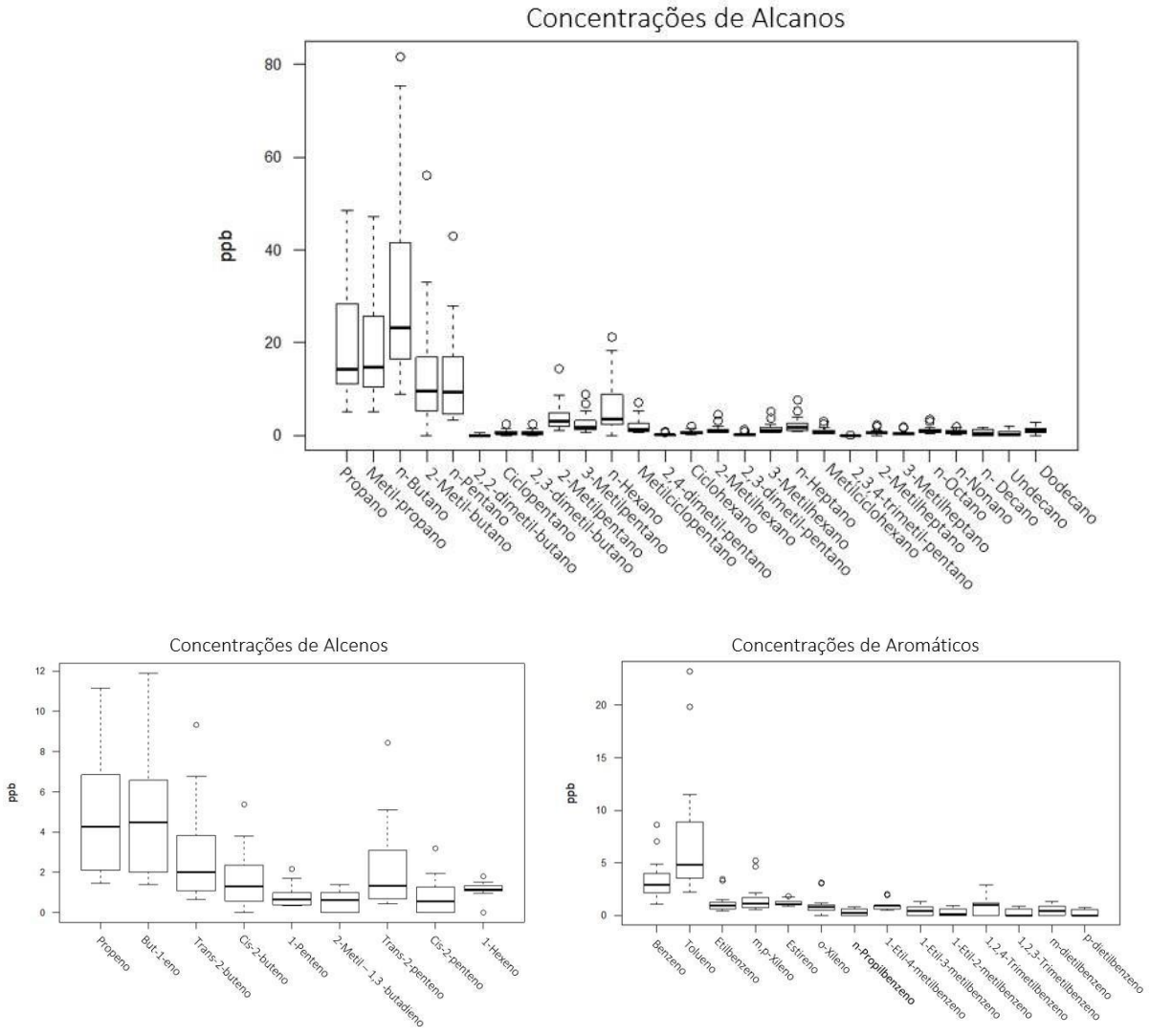
Os resultados indicaram uma maior abundância mássica dos alcanos nas amostras coletadas, seguidos pelos aromáticos e alcenos, com um destaque para as espécies n-butano, propano e metil-propano (Figura 12). Entre os alcenos se destacaram o propeno e o but-1-eno, e entre os aromáticos tiveram destaque o tolueno e o benzeno (GERALDINO, 2017).

As espécies isooctano, 2,3,4-trimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, 2,2-dimetilbutano obtiveram valores abaixo do LD, enquanto o p-dietilbenzeno, o 1,2,3-trimetilbenzeno, o 1,3,5-trimetilbenzeno e o cumeno foram encontrados em concentrações abaixo do LQ em 80 % das amostras (GERALDINO, 2017).

No período das amostragens foi registrada ainda uma correlação de moderada a forte entre as concentrações de O_3 e COV (0,63) e também entre as concentrações de COV e de diferentes parâmetros meteorológicos, como

temperatura (0,67), radiação solar (0,54), direção do vento (-0,66) e umidade (-0,50) (GERALDINO et al., 2017).

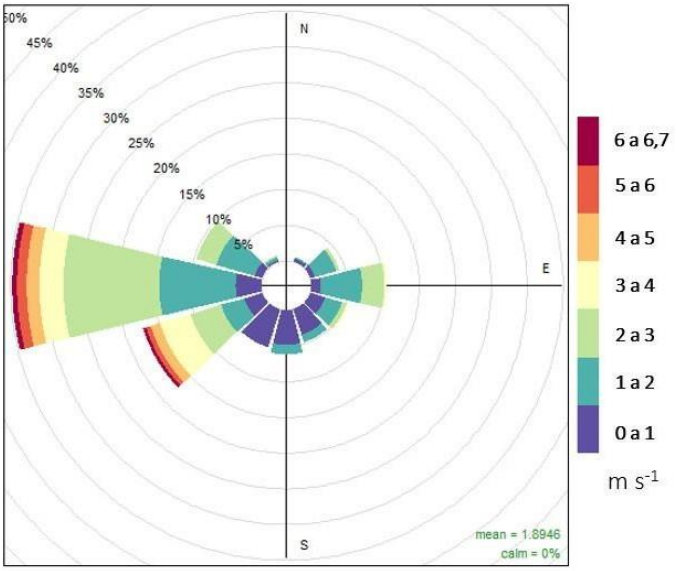
Figura 12 - *Boxplot* para as concentrações de hidrocarbonetos amostrados em Bangu



Fonte: Adaptado de Geraldino *et al*., 2020

A análise dos fatores meteorológicos ao longo do período de amostragem demonstrou uma predominância de ventos provenientes do oeste, com uma menor contribuição de massas de ar originadas nas demais direções (Figura 13).

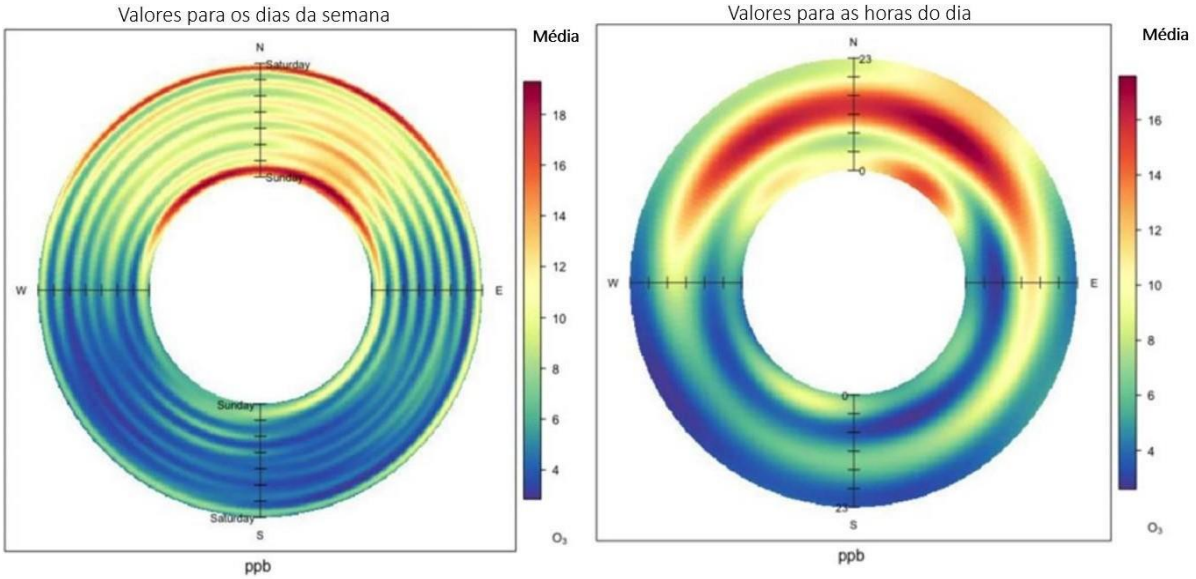
Figura 13 - Rosa dos ventos para o período das amostragens em Bangu



Fonte: Elaboração Própria

Geraldino *et al*. (2020), discutindo os dados do mês analisado, destacaram a maior relevância dos ventos provenientes do noroeste e nordeste para as concentrações de ozônio na região estudada (Figura 14).

Figura 14 - Gráfico anular de ozônio para valores médios horários de julho de 2016



Fonte: Adaptado de Geraldino *et al*., 2020

Geraldino *et al*. (2017), analisando os dados de monitoramento entre Julho de 2014 e Julho de 2016 em Bangu, destacaram que os ventos provenientes do quadrante oeste estão associados a concentrações menores de ozônio troposférico,

enquanto os ventos de baixa velocidade provenientes do leste apresentam uma forte relação com os episódios de elevada concentração de ozônio na região, apesar da menor intensidade destes ventos. Por meio destas constatações os autores concluíram que o aporte regular de poluentes originados nos polos industriais de Santa Cruz e Duque de Caxias é característico da região e influencia as concentrações de ozônio registradas na área de estudo (GERALDINO *et al*., 2017).

Os autores ressaltaram também que a constituição topográfica de Bangu favorece o acúmulo e a concentração desses poluentes em seu território, possibilitando a maior formação de ozônio nas condições meteorológicas apropriadas (GERALDINO *et al*., 2017).

Mais detalhes a respeito dos resultados obtidos foram explorados por Geraldino (2017) e Geraldino *et al*. (2017, 2020).

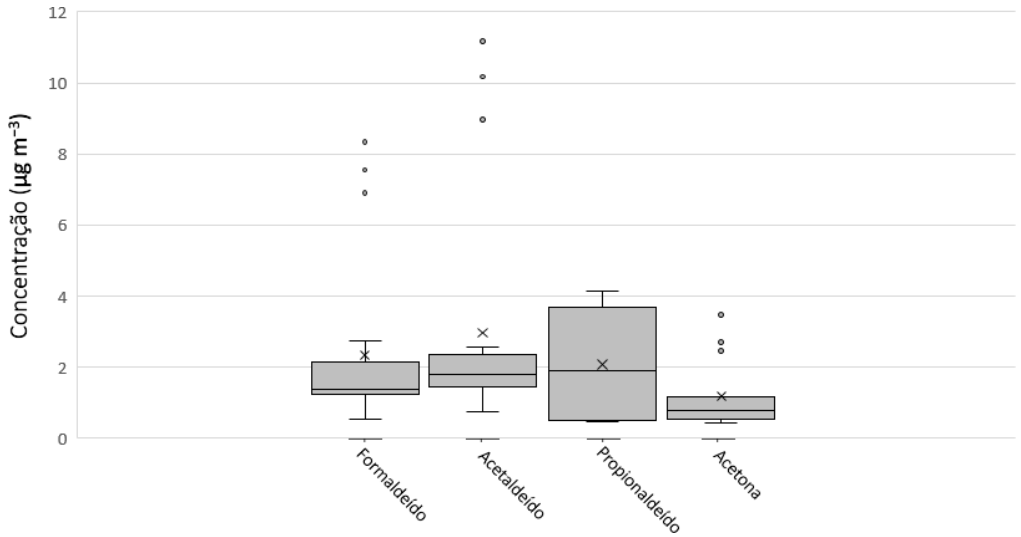
4.1.2 Resultados da Especiação de COV em Irajá

Mendes (2018) coletou e analisou 14 amostras de hidrocarbonetos e 20 amostras de compostos carbonílicos nos dias 15 de maio e nos dias 05, 12 e 19 de junho de 2018.

Entre os compostos carbonílicos, foram analisadas as concentrações de 13 espécies. Os compostos mais abundantes foram o formaldeído, acetaldeído, propionaldeído e acetona (Figura 15), enquanto as demais espécies analisadas apresentaram, em mais de 86 % das amostras, concentrações abaixo do LD ou do LQ (MENDES, 2018).

As concentrações variaram entre 3,1 e 18,7 μg m^{-3}, com o formaldeído e o acetaldeído contabilizando mais de 70 % da massa total obtida, sendo estes os únicos compostos determinados em todas as amostras (MENDES, 2018).

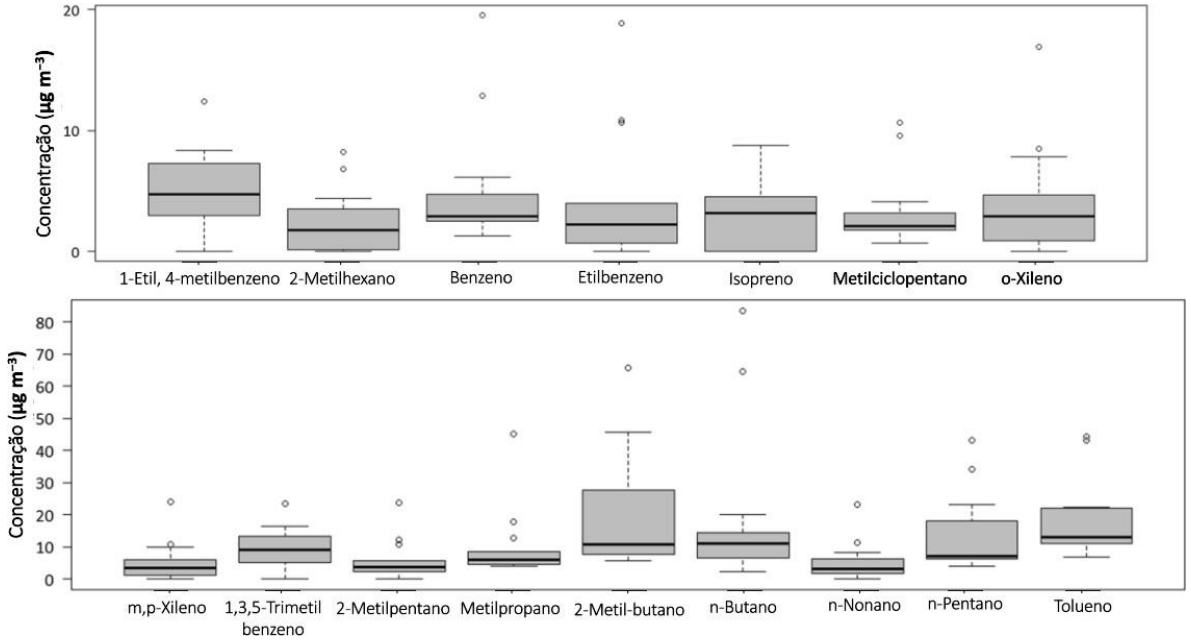
Figura 15 - *Boxplot* com as concentrações dos principais compostos carbonílicos amostrados



Fonte: Adaptado de Mendes (2018)

Entre os hidrocarbonetos foram analisadas as concentrações de 51 compostos. As concentrações variaram entre 77 e 286 µg m^{-3} e 15 compostos se destacaram, representando mais de 80 % da massa em todas as amostras (Figura 16). Dentre todos, os compostos aromáticos se destacaram como os mais abundantes, com uma contribuição em 57 % na média total (MENDES *et al*., 2020).

Figura 16 - *Boxplot* dos 15 principais compostos amostrados em Irajá

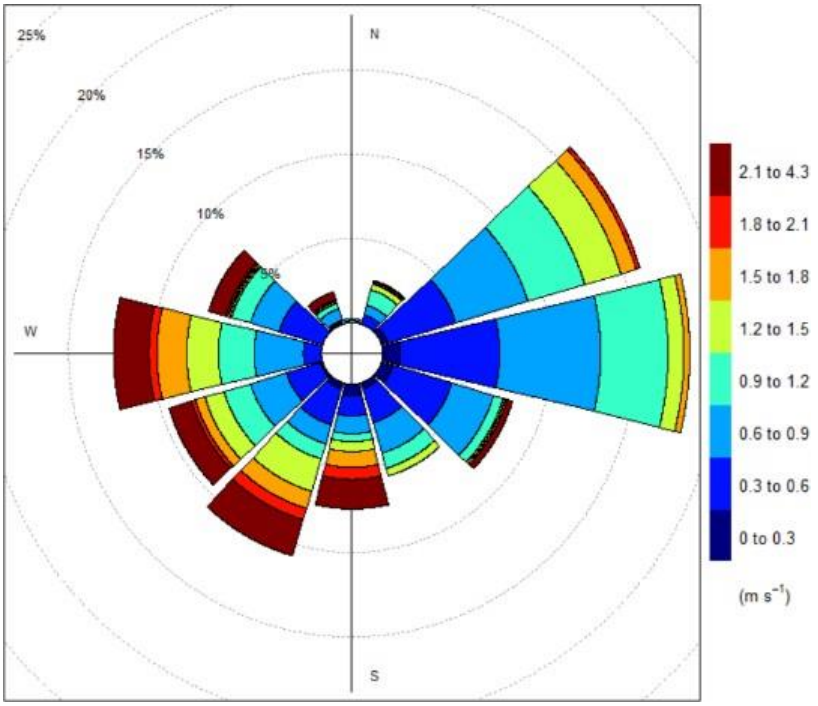


Fonte: Adaptado de Mendes *et al*., 2020

De acordo com Mendes *et al*. (2020), o período de amostragem foi marcado por um regime de ventos misto, em decorrência da complexidade da topografia da área de estudo e da incidência de brisas locais influenciadas pela proximidade da Baía de Guanabara.

Por meio da rosa dos ventos, apresentada na Figura 17, Mendes (2018) destaca a predominância de ventos provenientes do Leste e Nordeste na região, assim como a incidência de ventos de maior velocidade provenientes do Oeste e Sudoeste.

Figura 17 - Rosa dos ventos para o período das amostragens em Irajá

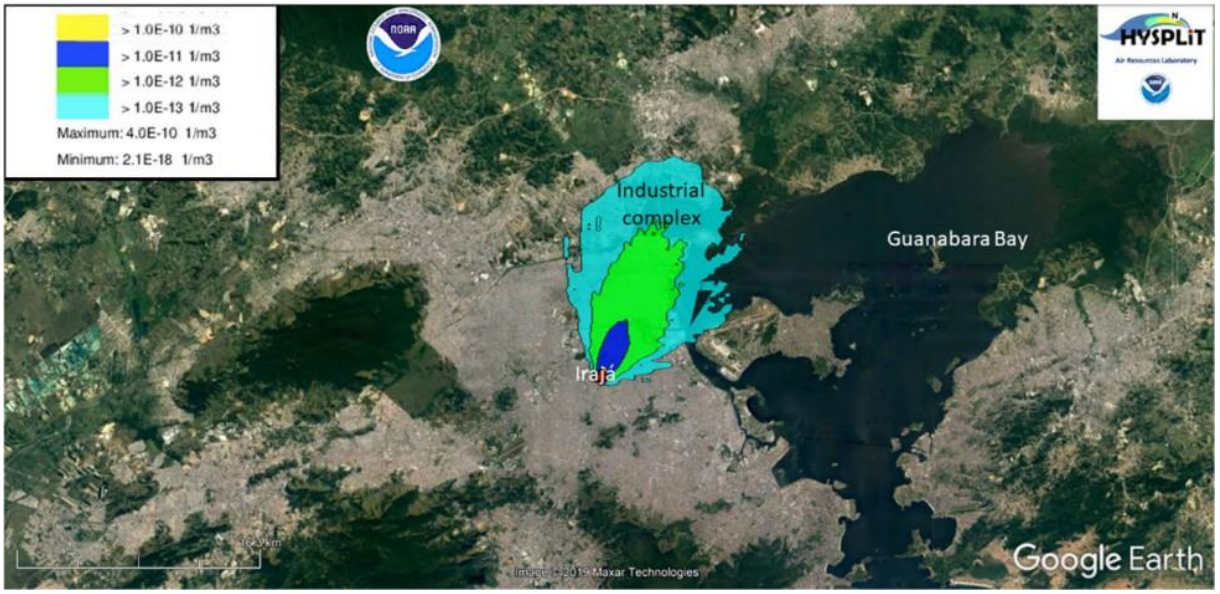


Fonte: Mendes, 2018.

Por meio de simulações de trajetórias com o modelo *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (HYSPLIT), Mendes *et al*. (2020) constatam uma relação entre os ventos dos quadrantes sul e oeste com as menores concentrações de O_3 registradas, atribuindo esta relação à influência das emissões veiculares, marcadas por menores razões COV/NOx. Os ventos provenientes do norte e nordeste, responsáveis pelo maior aporte de CO, COV e NOx na região, também foram associados às emissões veiculares, originadas nas principais vias que cortam

o bairro. Para os ventos provenientes do nordeste foi destacada ainda a influência das emissões do complexo petroquímico, com o aporte de massas de ar com maiores razões COV/NOx. A incidência destes ventos apresentou relação com os episódios de elevada concentração de ozônio registrados na área de estudo, como é possível avaliar na Figura 18.

Figura 18 - Modelo de dispersão regressiva para um dia com elevada concentração de ozônio em Irajá



Fonte: Mendes *et al*., 2020

Mais detalhes a respeito dos resultados obtidos foram explorados por Mendes (2018) e Mendes *et al*. (2020).

4.2 Caracterização dos Perfis das Fontes Emissoras nas Áreas de Estudo

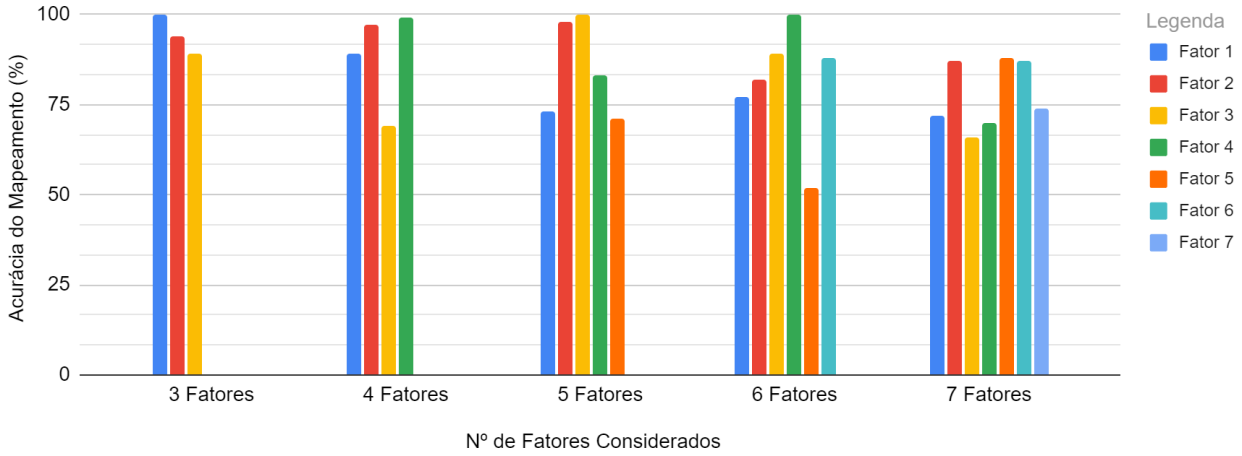
4.2.1 Identificação das Fontes Emissoras em Bangu

No total 34 espécies foram utilizadas para a construção dos perfis das fontes no modelo PMF 5.0. Todas as espécies foram classificadas como “fortes” pelo modelo, apresentando uma RSR > 1 e todas, com exceção do 1-hexeno,

apresentaram um coeficiente de determinação (R^2) entre o comportamento observado e o comportamento previsto superior a 0,80.

Com base no critério adotado no presente estudo, o resultado do modelo que considerou um número total de 5 fatores foi identificado como o mais adequado para equacionar o balanço de massa das espécies químicas analisadas (Gráfico 3).

Gráfico 3 - Acurácia do programa PMF 5.0 para cada cenário considerado em Bangu



Fonte: Elaboração Própria

A partir da comparação dos perfis obtidos com os inventários de emissões compilados por Li *et al*. (2019b), Liang *et al*. (2020a), Simayi *et al*. (2020), e pela plataforma SPECIATE, da U.S.EPA (2020b), foi possível identificar a fabricação de produtos petroquímicos em refinarias (fatores 1 e 5), o armazenamento de combustíveis (fatores 3 e 4) e a contribuição das massas de ar envelhecidas (fator 2) como os setores mais prováveis para explicar a tipologia das fontes emissoras estudadas (Gráfico 4).

Por meio do modelo PCA também foi analisada a correlação estatística entre os fatores, as variáveis meteorológicas da área de estudo e a concentração de outros poluentes medidos pela SMAC no período das amostragens, permitindo uma melhor compreensão dos resultados encontrados.

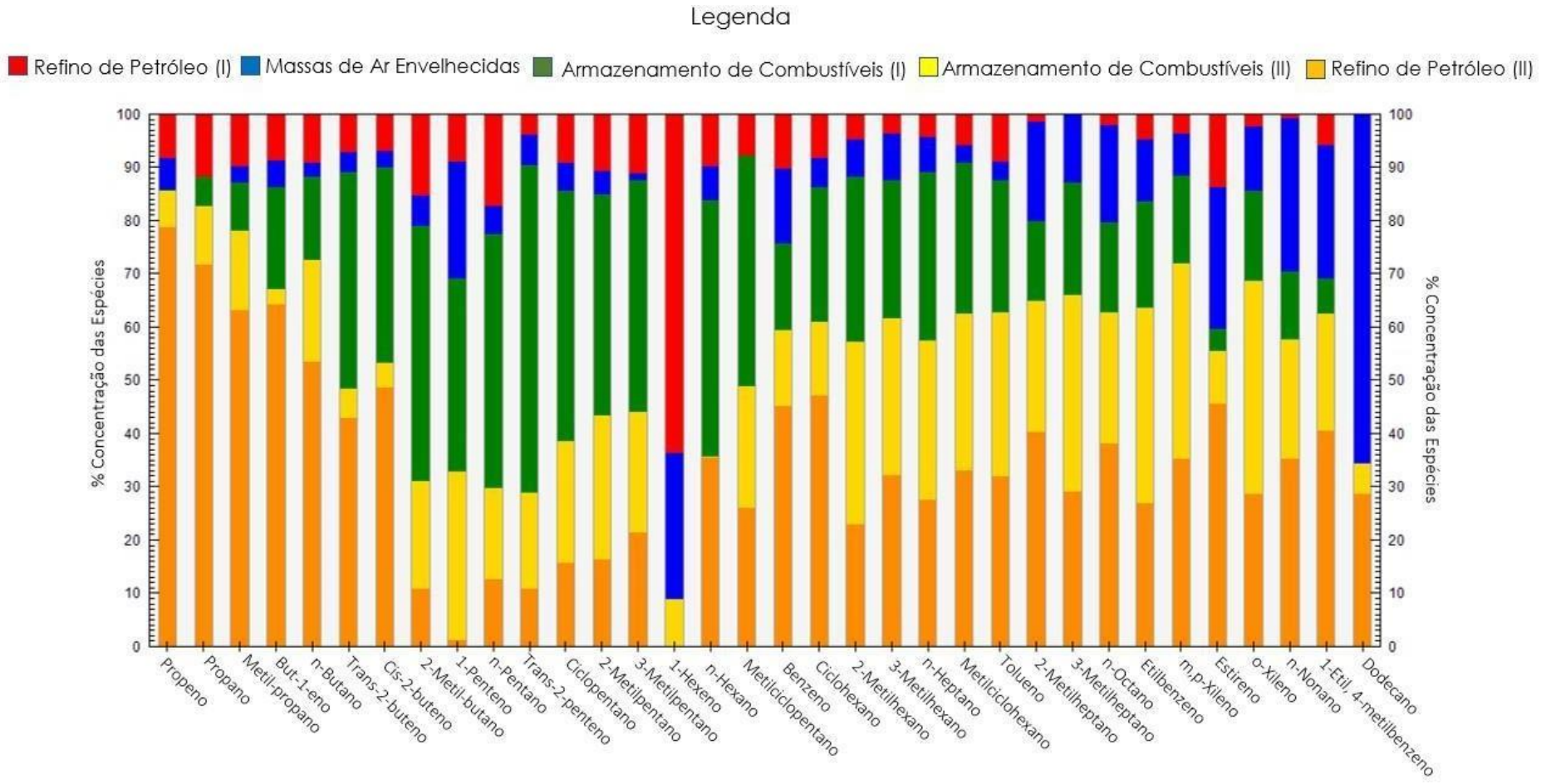
De uma forma geral, os fatores 1, 3, 4 e 5 apresentaram uma maior contribuição de alcanos de cadeia curta, seguidos por alcenos e aromáticos, com uma baixa contribuição de alcanos de cadeia longa. A predominância de compostos

com até 5 carbonos é compatível com os perfis de atividades petroquímicas obtidos em estudos prévios (MO *et al*., 2015; FU *et al*., 2020).

O fator 1 se destacou pela predominância de alcanos C4 e C5 em sua composição, com 26,69 % e 26,34 % de participação respectivamente, seguidos pelos alcenos, com 14,75 %. As espécies com maiores concentrações foram o n-butano (16,18 %), o 2-metil-butano (13,65 %), o propano (13,08 %) e o n-pentano (12,69 %).

O fator apresentou um perfil similar àquele associado a *clusters* industriais de petroquímicas fornecido pela base de dados SPECIATE (U.S.EPA, 2020a), e a maior participação dos alcanos C4 e C5, totalizando mais de 50 % do total, é um indicativo das atividades de processamento de GLP e de gasolina (MO *et al*., 2015).

Gráfico 4 - Perfis identificados a partir do modelo PMF 5.0 para as principais fontes emissoras de Bangu

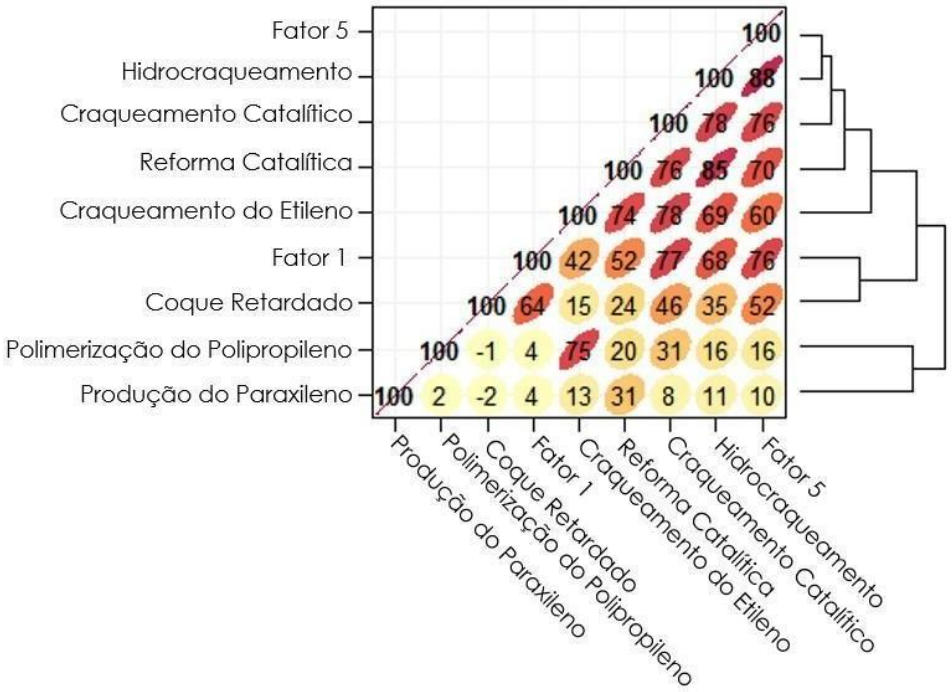


Fonte: Elaboração Própria

No fator 5 também foi constatada uma similaridade com os perfis de refinarias de petróleo cadastrados na plataforma SPECIATE (U.S.EPA, 2020a). Nesse fator foi registrada uma predominância de alcanos C4 (41,54 %), além de alcanos C3 (20,27 %), alcenos (13,21 %) e aromáticos (8,55 %), em menor proporção. As espécies com maior destaque nesse perfil são o n-butano (24,33 %), o propano (20,27 %) e o metil-propano (17,21 %).

A separação dos fatores 1 e 5 em duas fontes diferentes pelo modelo PMF indica que as emissões de ambos os fatores são provenientes de diferentes processos. Essa constatação é condizente com as diferenças naturais existentes entre as refinarias, já que cada instalação possui particularidades e características muito específicas. Comparando os perfis obtidos com aqueles compilados por Mo, Shao e Lu (2016), é possível destacar a maior influência do craqueamento catalítico e do hidrocraqueamento nas emissões dos fatores 1 e 5, respectivamente, embora a similaridade entre os perfis de diferentes processos dificulte a análise (Gráfico 5).

Gráfico 5 - Matriz de correlação entre os perfis de processos operacionais de refinarias

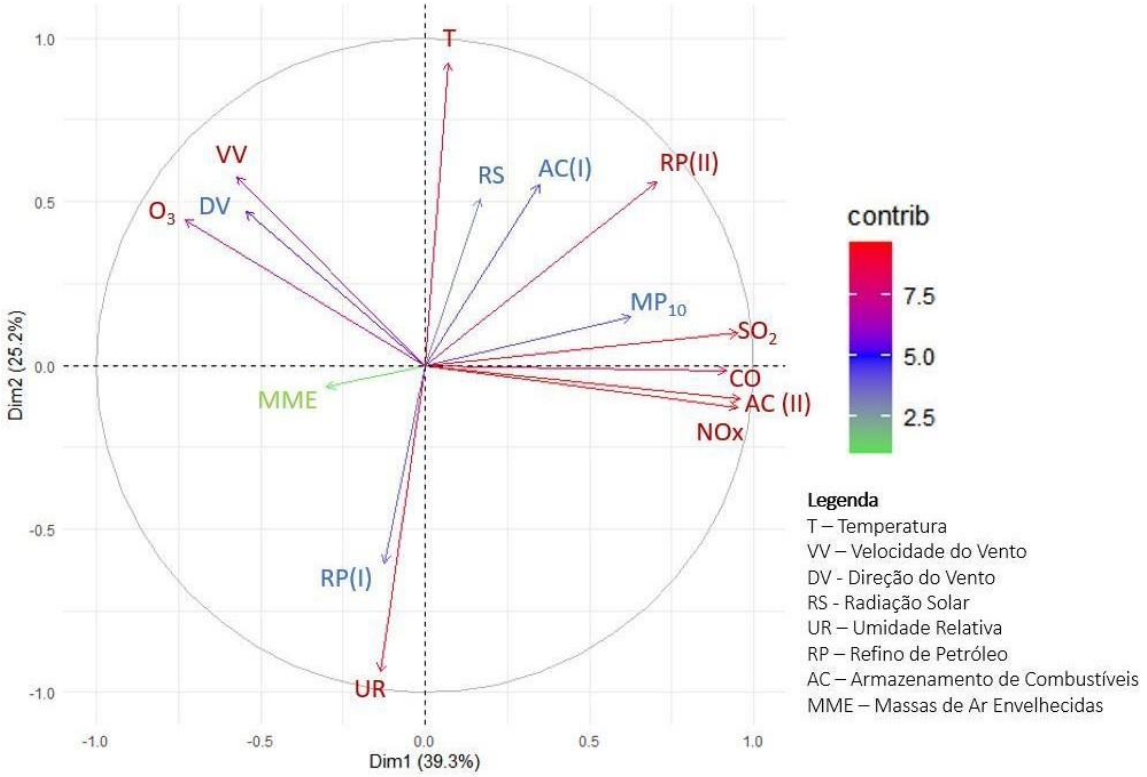


Fonte: Elaboração Própria

Os cálculos do PCA confirmam a constatação de que as concentrações de cada fator são provenientes de diferentes fontes de emissão, com pouca relação

entre si, pelo enquadramento dos fatores 1 e 5 em diferentes dimensões (Gráfico 6). A correlação encontrada entre o comportamento destes fatores ao longo dos dias de amostragem foi de aproximadamente -0,49, sendo classificada, dentro do intervalo entre -0,3 e -0,5, como uma correlação negativa fraca (MUKAKA, 2012). É possível constatar que nesses resultados as duas primeiras dimensões do PCA totalizaram 64,5 % dos dados analisados.

Gráfico 6 - Resultados do modelo PCA para Bangu



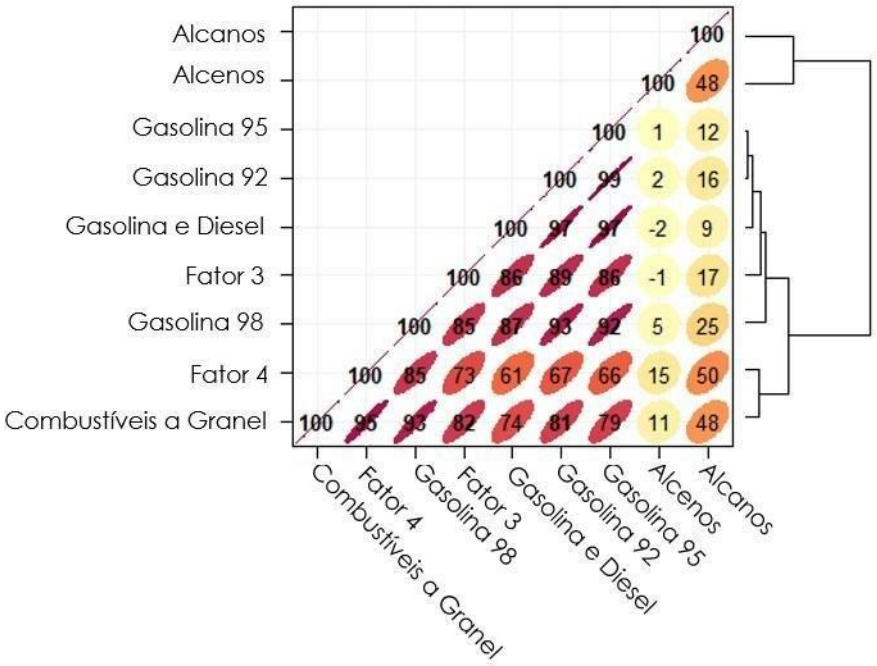
Fonte: Elaboração Própria

Em relação ao fator 3, foi registrada uma maior contribuição de alcanos C5 (35,18 %), seguido por alcanos C4 (17,14 %) e C6 (15,78 %), com destaque para o 2-metil-butano (19,39 %), n-pentano (15,79 %) e o n-butano (12,76 %). O perfil deste fator é compatível com as emissões das atividades de armazenamento de derivados de petróleo registradas por Simayi *et al*. (2020). Além disso, o 2-metil-butano e o n-pentano vêm sendo utilizados em estudos como marcadores da volatilização da gasolina, indicando emissões fugitivas de combustíveis (QIAN *et al.*, 2013; FU *et al*., 2020).

O perfil do fator 4 também se mostrou compatível com a atividade de armazenamento de derivados de petróleo, apresentando uma maior contribuição dos alcanos C4 (37,71 %) e C5 (19,32 %) e dos aromáticos (16,08 %). As espécies predominantes foram o n-butano (21,66 %), o 2-metil-butano (11,47 %) e o metil-propano (10,05 %).

Apesar da similaridade com o fator 3, a análise das correlações indica que o armazenamento de combustíveis em ambos os fatores difere em termos de tipo de armazenamento, produto armazenado ou mesmo do tanque utilizado para esse fim (Gráfico 7). Enquanto o fator 3 apresentou uma maior correlação com o armazenamento convencional de gasolina comum (92 octanas), o fator 4 se mostrou mais próximo do armazenamento de combustíveis a granel, tipicamente utilizado na distribuição de diesel para o abastecimento de caminhões-tanque e outros veículos pesados (CARBOROIL, 2021; CROWN OIL, 2021).

Gráfico 7 - Matriz de correlação entre os perfis de armazenamento de combustíveis



Fonte: Elaboração Própria

Por meio da análise do PCA (Gráfico 6), é possível constatar o agrupamento do fator 4 com os poluentes tipicamente emitidos por veículos pesados movidos a diesel, indicando que o uso de caminhões tanque para o transporte dos derivados de

petróleo, bem como seu abastecimento e desabastecimento, se destaca como uma atividade fortemente relacionada a esta fonte.

O fator 3 foi enquadrado na mesma dimensão que o fator 5 (Refino de Petróleo (II)), sugerindo uma certa ligação entre esta fonte e o ciclo produtivo da respectiva refinaria. A correlação entre o comportamento destes fatores ao longo dos dias de amostragem foi de aproximadamente 0,64, sendo classificada, dentro do intervalo de 0,5 a 0,7, como uma correlação positiva moderada (MUKAKA, 2012).

Por fim, o fator 2 apresentou uma contribuição próxima de aromáticos (18,91 %), alcanos C5 (17,87 %), alcenos (17,65 %) e alcanos C4 (16,40 %), se diferenciando dos demais perfis. As principais espécies identificadas foram o 2-metil-butano (10,18 %), o n-butano (9,63 %) e o dodecano (8,46 %).

Os alcanos de cadeia longa, como o dodecano, são típicos aditivos utilizados no diesel e, portanto, sua presença nas emissões é um importante marcador do uso desse combustível (LIU *et al*., 2008; XIONG *et al*., 2020). Apesar disso, esse fator apresentou, nos resultados do PCA (Gráfico 6), uma baixa correlação com os demais poluentes marcadores de emissões veiculares (NOx e CO). Esse fato, associado à presença de espécies de baixa reatividade cinética ou mecanística em sua composição, é um indicativo de que o fator 2 representa as massas de ar envelhecidas.

As massas de ar envelhecidas são aquelas que já participaram de reações fotoquímicas na atmosfera e que, portanto, concentram uma maior proporção de poluentes secundários, podendo indicar o transporte de emissões provenientes de outras regiões[10] (NELSON; QUIGLEY, 1983; TSENG *et al*., 2009; RAYSONI et al., 2017).

A identificação do fator 2 com as massas de ar envelhecidas é confirmada pela taxa obtida entre os m, p - xilenos e o etilbenzeno ((m + p)/E), que, com o valor de 0,96, se encontra muito abaixo do valor de referência de 3,28. Embora essas

[10] A “idade fotoquímica” das massas de ar está relacionada ao seu grau de processamento químico em relação aos radicais hidroxila (WAGSTROM; PANDIS, 2009). Essa idade varia de acordo com as diferentes taxas de degradação das espécies químicas proporcionadas pela incidência da radiação solar (RAYSONI *et al*., 2017).

taxas não sejam conclusivas, elas podem ser utilizadas como indicativos da distância ou do tempo em que as espécies foram emitidas, corroborando os resultados encontrados (NELSON; QUIGLEY, 1983; TUNSARINGKARN *et al*., 2014; RAYSONI *et al*., 2017).

Vale ressaltar que todos os resultados apresentados são parciais, uma vez que as amostras que embasam essas conclusões foram coletadas apenas no período da manhã, entre os meses de julho e agosto, e consideraram apenas algumas espécies de COV do grupo dos alcanos, alcenos e aromáticos. Pode-se constatar, por exemplo, que, apesar da predominância de ventos provenientes do Leste na área de estudo, não foram identificadas fontes associadas às indústrias localizadas nesta região. Este fato não significa que estas fontes não contribuam para as concentrações de COV em Bangu, apenas que, com os resultados fornecidos pelo modelo, não foram identificados marcadores que pudessem atestar sua influência.

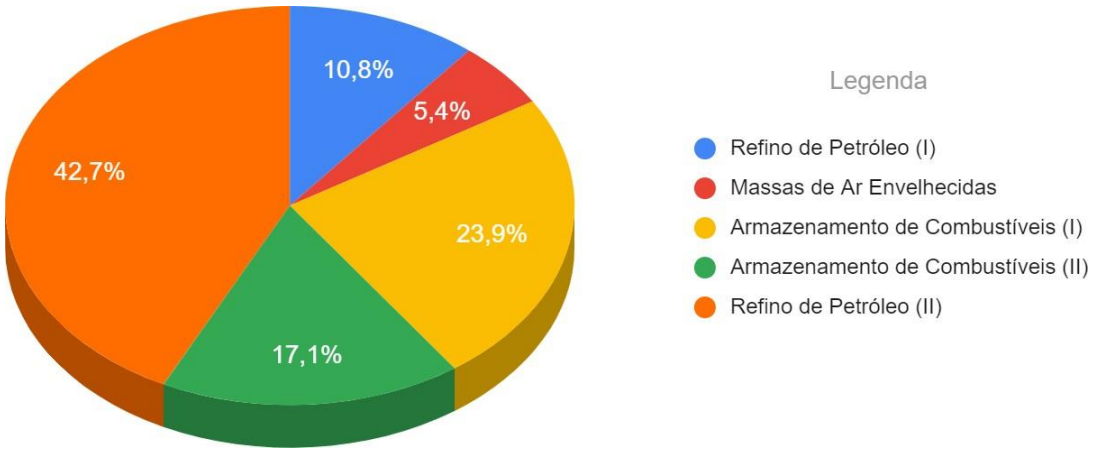
Ao mesmo tempo, os resultados obtidos são consistentes com as particularidades da área de estudo, marcada, como já comentado, pela ausência de fontes locais significativas, pela baixa circulação de massas de ar, e pela contribuição periódica dos ventos provenientes do polo petroquímico de Duque de Caxias (GERALDINO *et al*., 2017). Esses resultados confirmam estudos prévios que destacam a relevância da indústria petroquímica para a poluição do ar em escala regional e a alta participação das indústrias petroquímicas no total de COV amostrados ou estudados em diferentes locais (NELSON, 2013; ALYUZ; ALP, 2014; WEI *et al*., 2016; RAGOTHAMAN; ANDERSON, 2017).

4.2.2 Contribuições das Fontes Emissoras para o Fenômeno de Poluição Atmosférica em Bangu

As fontes identificadas apresentaram diferentes contribuições para as concentrações totais de COV, indicando uma relevância mais predominante do

Refino de Petróleo (II) e do Armazenamento de Combustíveis (I e II) no cômputo geral das amostras coletadas por Geraldino (2017), conforme apresentado pelo Gráfico 8.

Gráfico 8 - Contribuição das fontes na concentração total de COV em Bangu

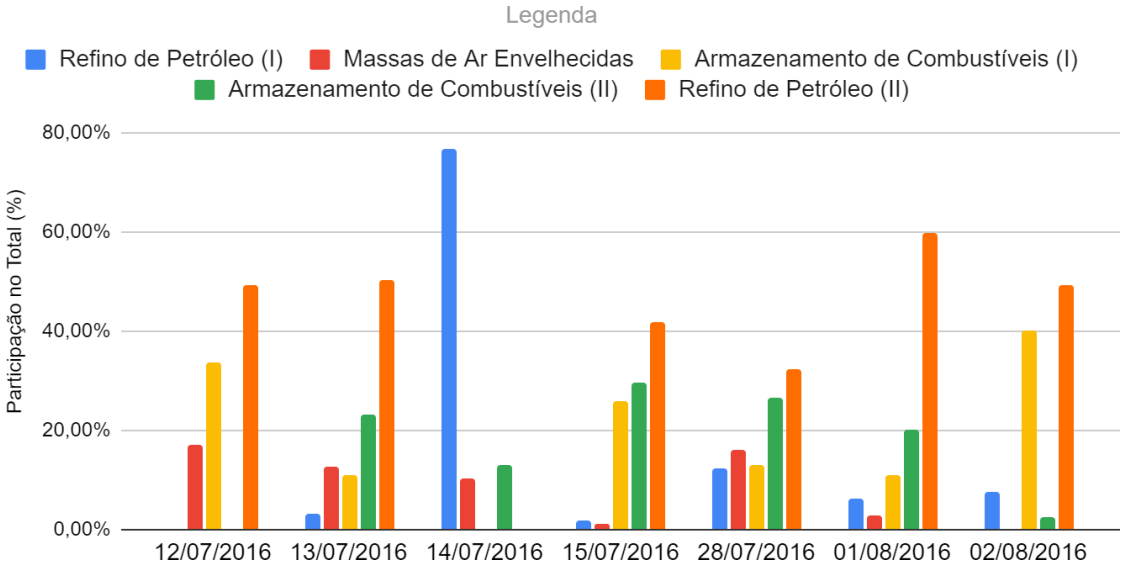


Fonte: Elaboração Própria

Por meio do Gráfico 9, é possível confirmar a maior relevância da fonte Refino de Petróleo (II) entre os dias de amostragem, com esta apresentando uma proporção elevada e aproximadamente constante ao longo do período analisado. Os demais fatores apresentam flutuações entre as datas, decorrentes provavelmente das influências de fatores meteorológicos e das próprias particularidades das fontes emissoras.

É importante ressaltar que o Refino de Petróleo (I), apesar da baixa contribuição média, se destaca com as maiores concentrações no dia 14/07, dia este marcado por um episódio de elevada concentração de O_3 em Bangu. Esse resultado é condizente com as conclusões de Geraldino (2017), que destacam a possível influência de uma fonte de emissão atípica durante o episódio de alta concentração de ozônio registrado nesta data.

Gráfico 9 - Contribuição das fontes na concentração de COV em Bangu ao longo do período analisado



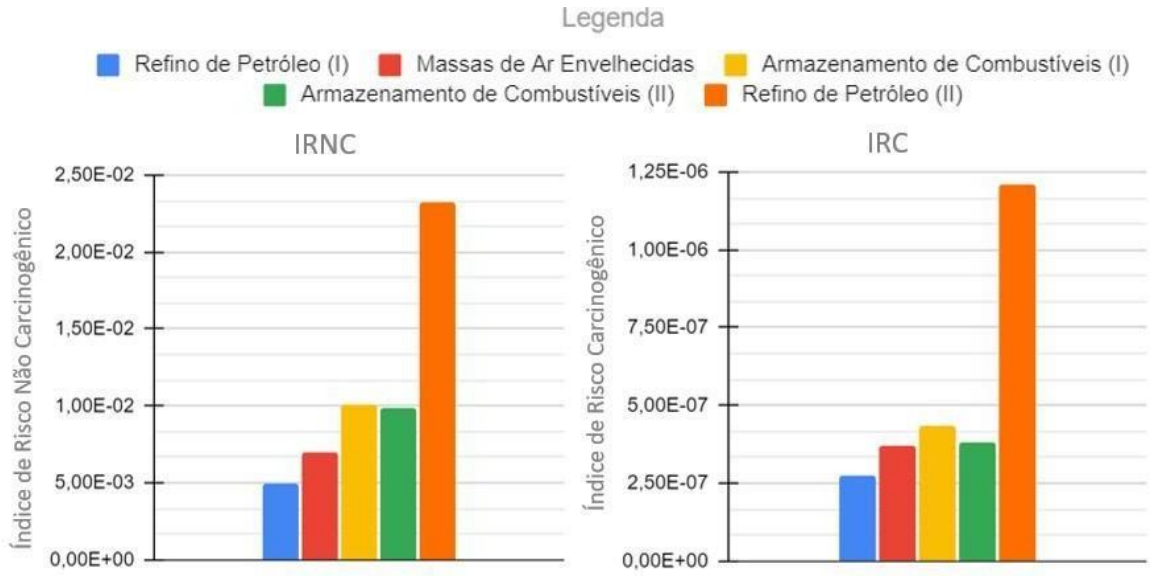
Fonte: Elaboração Própria

Em relação à avaliação do risco toxicológico em Bangu, foram empregadas as concentrações do n-hexano, benzeno, ciclohexano, tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno, estireno e o-xileno nos cálculos do IRNC e a concentração do benzeno nos cálculos do IRC, em virtude da disponibilidade dos respectivos coeficientes de risco de cada espécie na plataforma IRIS.

A avaliação do risco toxicológico revelou que, para o total de compostos analisados, o IRNC na área de estudo é pouco significativo, com o valor máximo de $2{,}33\times10^{-2}$, isto é, abaixo de 1. O IRC, por sua vez, foi registrado em um nível acima do aceitável pela U.S.EPA (2009), mas ainda dentro de uma faixa considerada tolerável, com o valor máximo de $1{,}21\times10^{-6}$.

A fonte com maior contribuição em ambos os casos, conforme apresentado no Gráfico 10, foi o Refino de Petróleo (II), seguido pelo Armazenamento de Combustíveis (I e II) e pelas Massas de Ar Envelhecidas. O Refino de Petróleo (I) apresentou os menores valores de IRC e IRNC, assumindo um valor no Índice de Toxicidade igual a zero.

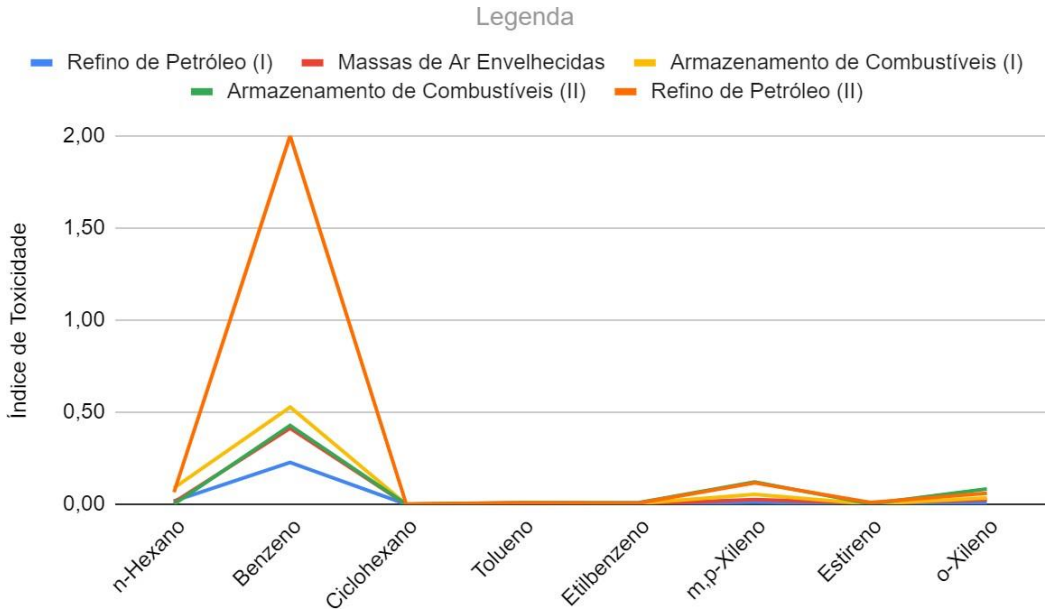
Gráfico 10 - IRC e IRNC das fontes analisadas em Bangu



Fonte: Elaboração Própria

Com a análise do resultado agregado do Índice de Toxicidade para cada espécie, no Gráfico 11, é possível destacar a relevância do benzeno entre as espécies analisadas, especialmente para o Refino de Petróleo (II). Apesar de não apresentar a maior concentração entre os demais compostos, o benzeno apresentou os maiores valores calculados para o IRNC, além de ser o único avaliado para o cálculo do IRC, o que justifica seu destaque como espécie prioritária para o controle em relação à toxicidade.

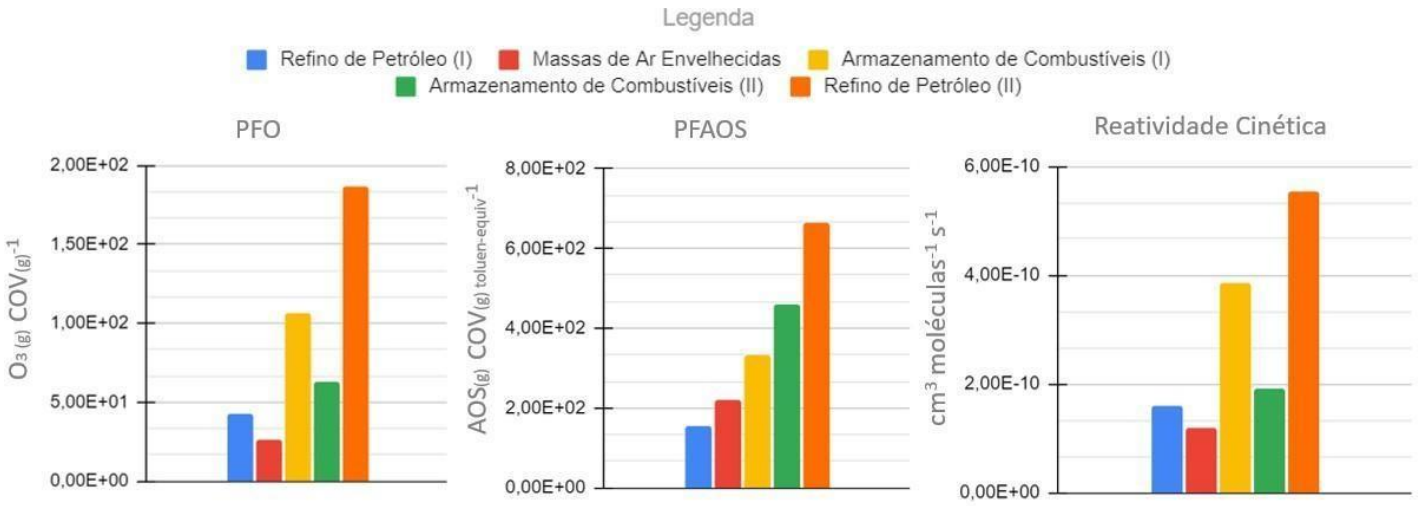
Gráfico 11 - Índice de Toxicidade para cada COV analisado em Bangu



Fonte: Elaboração Própria

Em relação à reatividade dos compostos emitidos, foi possível identificar o Refino de Petróleo (II) como a fonte mais relevante, com esta apresentando os maiores valores de PFO, PFAOS e de reatividade cinética. O Refino de Petróleo (I) e as Massas de Ar Envelhecidas apresentaram os valores mais baixos em todas as escalas de reatividade avaliadas, como demonstrado pelo Gráfico 12.

Gráfico 12 - PFO, PFAOS e reatividade cinética das fontes analisadas em Bangu

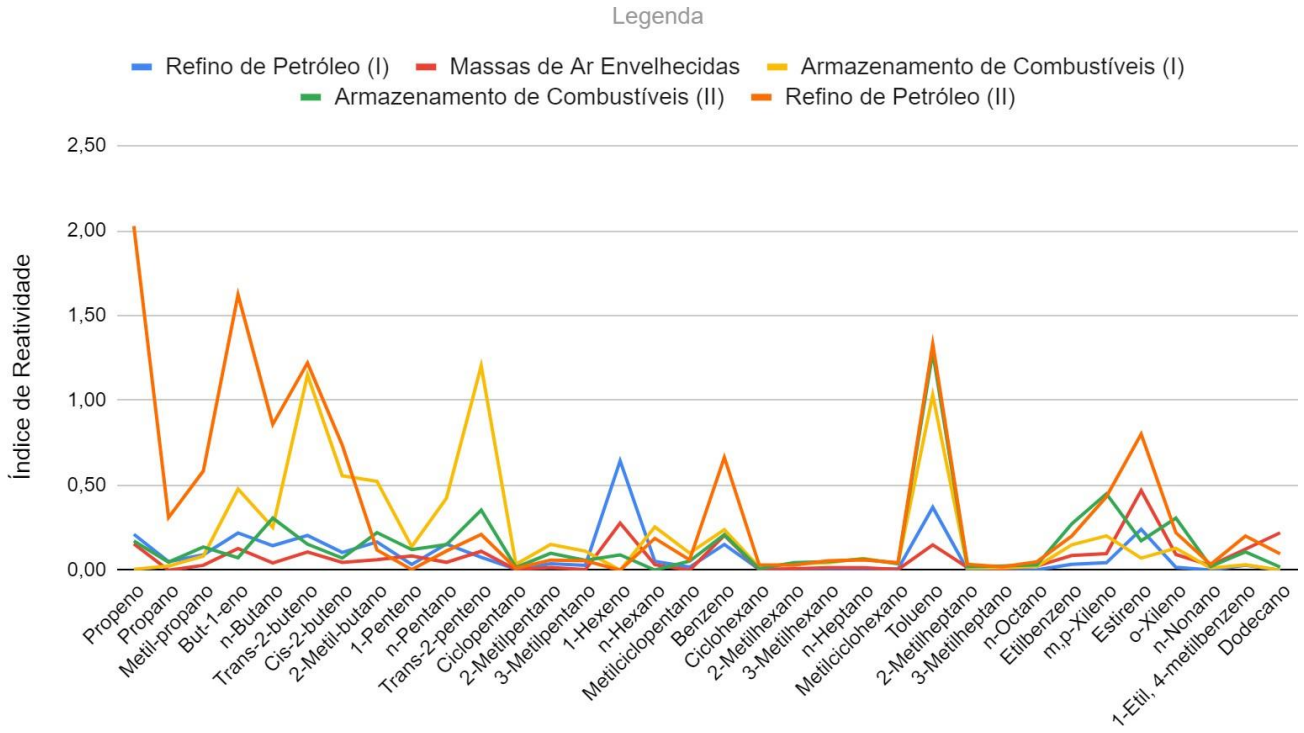


Fonte: Elaboração Própria

Com a análise do Índice de Reatividade de cada espécie (Gráfico 13), pode-se inferir a importância, entre quase todas as fontes, dos alcenos, decorrente de sua elevada reatividade cinética e mecanística, e do tolueno, devido aos seus elevados valores de PFAOS.

É importante notar, no entanto, que cada fonte apresenta diferentes prioridades de controle. Enquanto no Refino de Petróleo (II) o propeno é a espécie mais importante, juntamente com o but-1-eno, no Refino de Petróleo (I) destaca-se o 1-hexeno. Da mesma forma, no Armazenamento de Combustíveis (II), o tolueno e o m,p-xileno são mais relevantes, enquanto no Armazenamento de Combustíveis (I), o trans-2-buteno e o trans-2-penteno merecem maior atenção no controle e monitoramento.

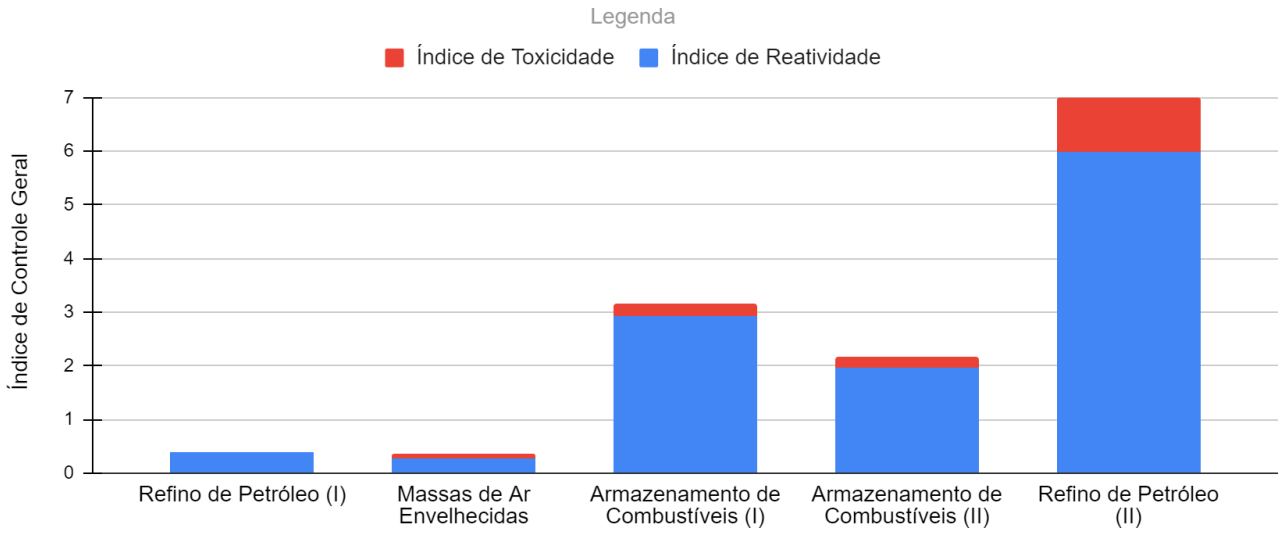
Gráfico 13 - Índice de Reatividade para cada COV analisado em Bangu



Fonte: Elaboração Própria

Em resumo, por meio da análise do ICG, é possível concluir que a proporção na contribuição das fontes se manteve a mesma, tanto em relação à reatividade quanto em relação à toxicidade, com uma maior relevância das emissões do Refino de Petróleo (II). Com isto, esta se destaca como a fonte cujas emissões devem ser priorizadas em um cenário de controle que considere a conjuntura padrão.

Gráfico 14 - ICG calculado para cada fonte em Bangu



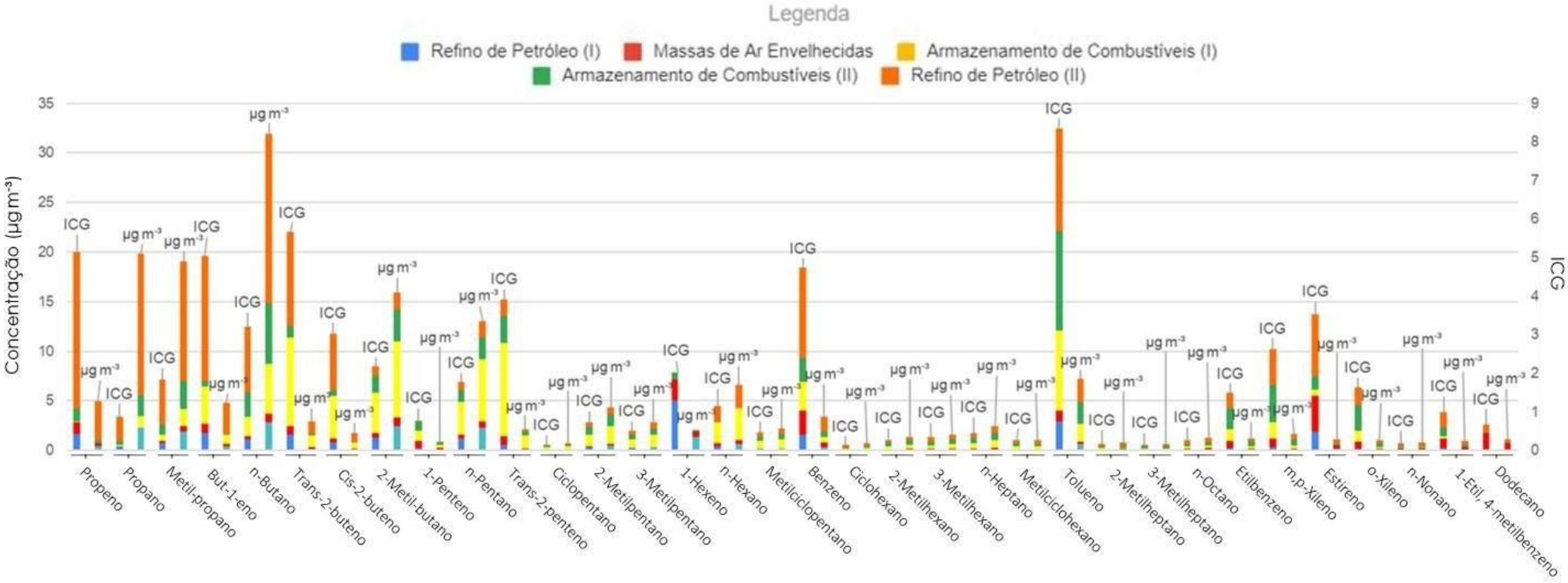
Fonte: Elaboração Própria

É importante destacar que, apesar dos seus elevados valores para o ICG, a fonte Refino de Petróleo (II) não apresenta contribuições para a concentração total de COV registrada durante o episódio de elevada concentração de ozônio na região, como demonstrado no Gráfico 9. Isso significa que o ICG, mesmo sendo útil para a compreensão da relevância das fontes de uma forma geral, não dispensa a análise específica de cada evento de poluição atmosférica em uma região.

Por fim, comparando as concentrações emitidas por cada fonte com o resultado obtido pelo cálculo do ICG (Gráfico 15), é possível constatar que as espécies com maiores concentrações não foram necessariamente as que apresentaram maior relevância quando se considera a reatividade e o risco toxicológico dos compostos analisados.

De forma geral, apesar das maiores concentrações de n-butano, propano e metil propano nas amostras coletadas, os valores de propeno, but-1-eno e trans-2-buteno se destacaram, por influência de seu elevado PFO e Reatividade Cinética, enquanto o tolueno e o benzeno apresentaram uma contribuição significativa, em decorrência dos valores de PFAOS e do seu Índice de Toxicidade.

Gráfico 15 - Comparação entre a concentração e o ICG de cada composto analisado em Bangu



Fonte: Elaboração Própria

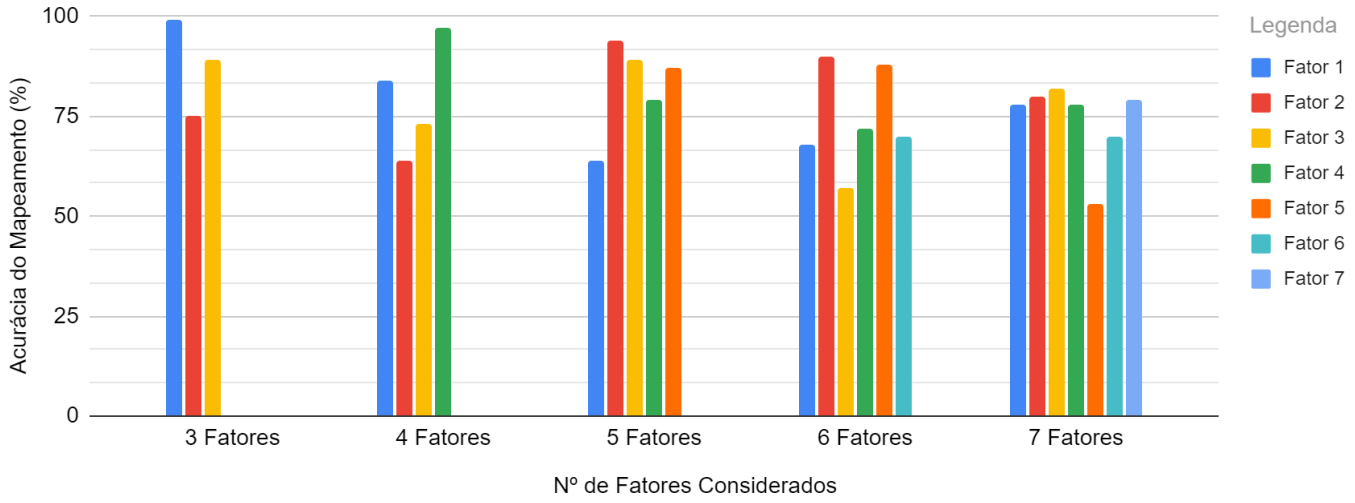
4.2.3 Identificação das Fontes Emissoras em Irajá

No total, as concentrações de 14 espécies de hidrocarbonetos foram consideradas para a construção dos perfis das fontes emissoras em Irajá. Os compostos carbonílicos amostrados por Mendes (2018) não foram analisados no presente trabalho em decorrência da baixa quantidade de espécies com concentrações detectadas em valores acima do LQ.

Todas as espécies de hidrocarbonetos analisadas foram classificadas como “fortes” pelo modelo, apresentando uma RSR > 1 e todas, com exceção do 1,3,5-trimetilbenzeno e do 2-metilpentano, apresentaram um coeficiente de determinação (R^2) entre o comportamento observado e o comportamento previsto superior a 0,80.

O resultado do modelo que considerou um número total de 3 fatores foi identificado como o mais adequado para equacionar o balanço de massa das espécies químicas analisadas. O mapeamento de cada fator para esse resultado apresentou uma acurácia ótima em comparação com os demais resultados, conforme demonstrado pela execução dos *bootstraps* no modelo (Gráfico 16).

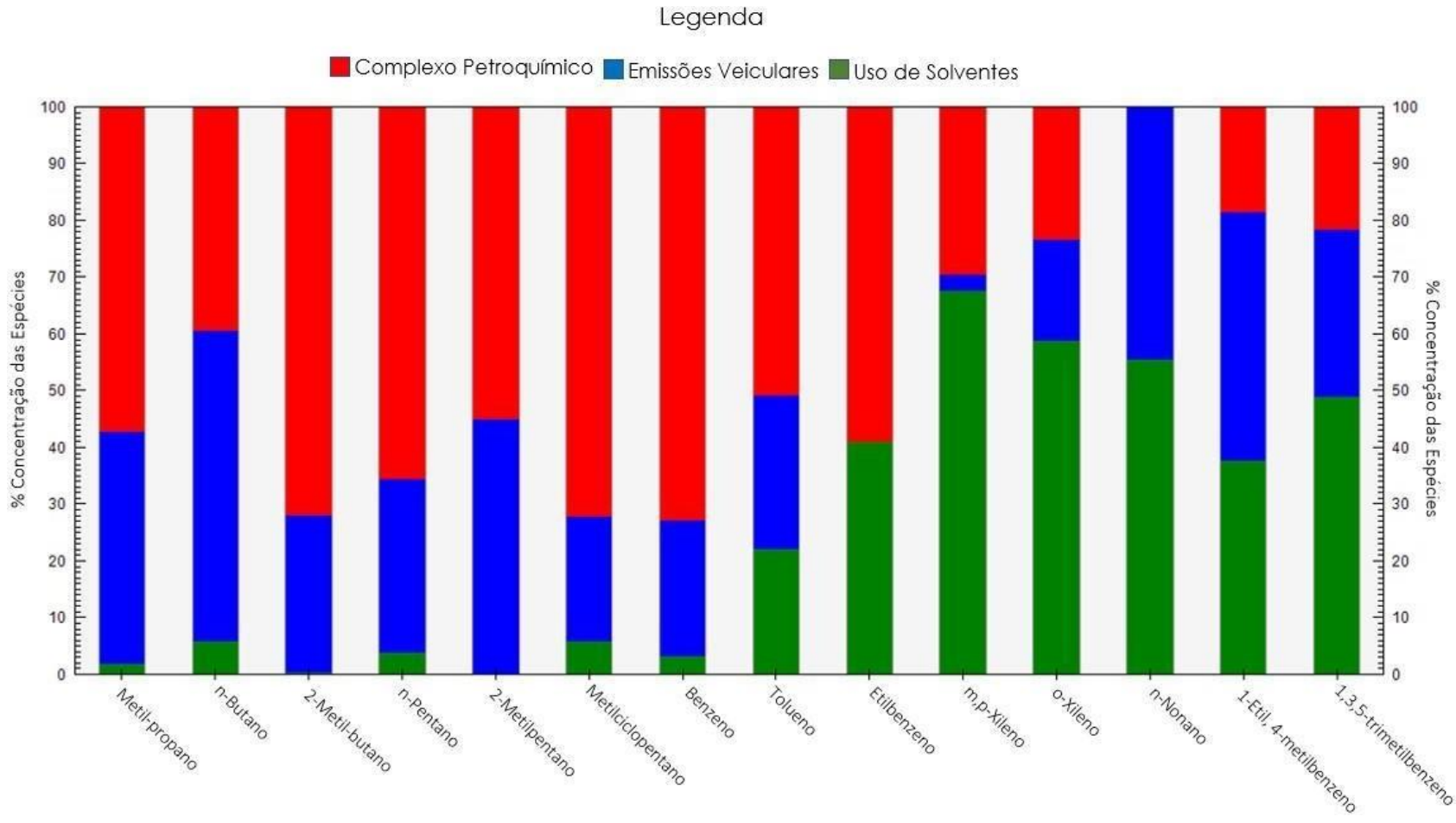
Gráfico 16 - Acurácia do programa PMF 5.0 para cada cenário considerado em Irajá



Fonte: Elaboração Própria

A partir da comparação dos perfis obtidos com os inventários de emissões compilados por Li *et al*. (2019b), Liang *et al*. (2020a), Simayi *et al*. (2020), e pela plataforma SPECIATE, da U.S.EPA (2020b), foi possível identificar as emissões derivadas do complexo petroquímico (fator 1), as emissões veiculares (fator 2) e o uso de solventes (fator 3) como os setores mais prováveis para explicar a tipologia das fontes emissoras estudadas (Gráfico 17).

Gráfico 17 - Perfis identificados a partir do Modelo PMF 5.0 para as principais fontes emissoras de Irajá



Fonte: Elaboração Própria

O fator 1 apresentou as maiores contribuições para as concentrações dos hidrocarbonetos C5 e C6, se destacando principalmente pela elevada participação do 2-metil-butano (21,78 %) em seu perfil. O tolueno e o n-pentano também participaram com elevadas concentrações, contribuindo com 14,92 e 14,70 % do total, respectivamente.

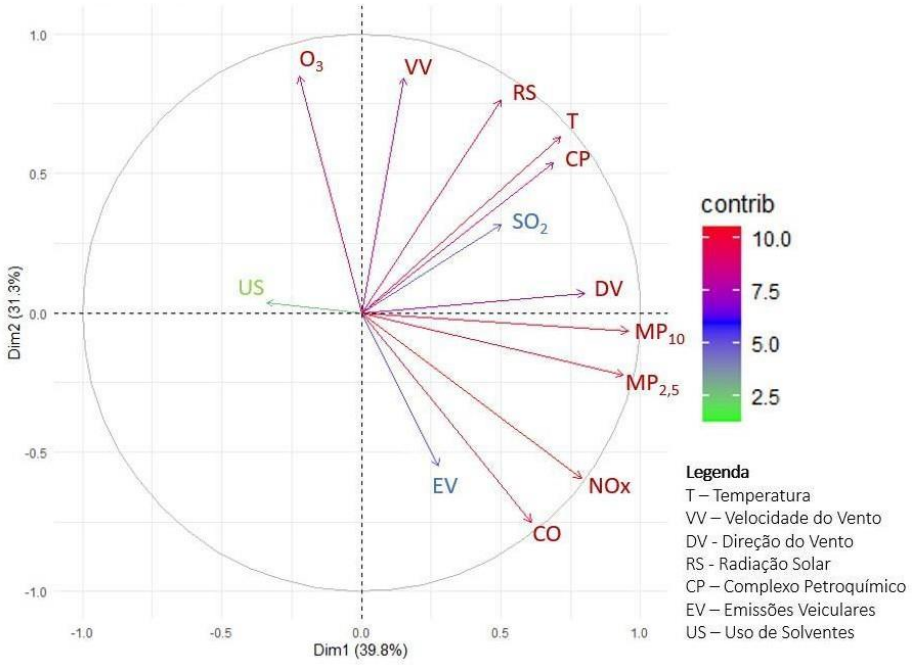
Os perfis de refinarias de petróleo compiladas pela plataforma SPECIATE (U.S.EPA, 2020a) apresentaram uma forte correlação com o fator 1, indicando o fracionamento de petróleo e principalmente as emissões decorrentes do armazenamento de combustíveis como as tipologias de fontes mais coerentes para explicar o perfil obtido. Esse resultado também corrobora as conclusões de Mendes (2018) e Mendes *et al*. (2020), que destacam a influência de massas de ar provenientes de Duque de Caxias nas concentrações de COV verificadas em Irajá, e, portanto, a influência das indústrias petroquímicas nos episódios de elevada concentração de ozônio na região.

O fator 2, por sua vez, se destacou pela elevada concentração de n-butano (17,67 % do total), seguido pelo 2-metil-butano (12,71 %) e pelo tolueno (12,11 %). Os resultados do PCA enquadram esse perfil na mesma dimensão que os poluentes NOx e CO, apontando para as emissões veiculares como a fonte mais provável das emissões. Esse resultado também é coerente com as conclusões de Mendes (2018) e Mendes *et al*. (2020), que indicam a influência de emissões veiculares nas concentrações de COV amostradas em Irajá.

Os resultados do PCA estão apresentados no Gráfico 18. É possível constatar que as duas primeiras dimensões agruparam 71,1 % dos dados analisados.

O fator 3, por fim, se destaca pela elevada participação de compostos aromáticos em seu perfil, totalizando 79,21 % de sua composição, com baixa participação de alcanos C4 (3,69 %) e C5 (2,39 %). As espécies com o maior destaque neste perfil foram o 1,3,5-trimetilbenzeno, com 19,74 % do total, seguido pelo tolueno (15,74 %) e pelo m, p-xileno (15,24 %).

Gráfico 18 - Resultados do modelo PCA para Irajá



Fonte: Elaboração Própria

O perfil obtido é condizente com as emissões de COV decorrentes da aplicação de solventes, com o 1,3,5-trimetilbenzeno se caracterizando como um marcador de solventes industriais e de tintas à base de óleo. Além disso, o fator 3 apresentou similaridades com os perfis compilados por Liang *et al*., (2020) relacionados ao uso de solventes, principalmente no subsetor de fabricação e reparo de automóveis, indicando que as concentrações amostradas podem ser oriundas de oficinas mecânicas localizadas na área de estudo.

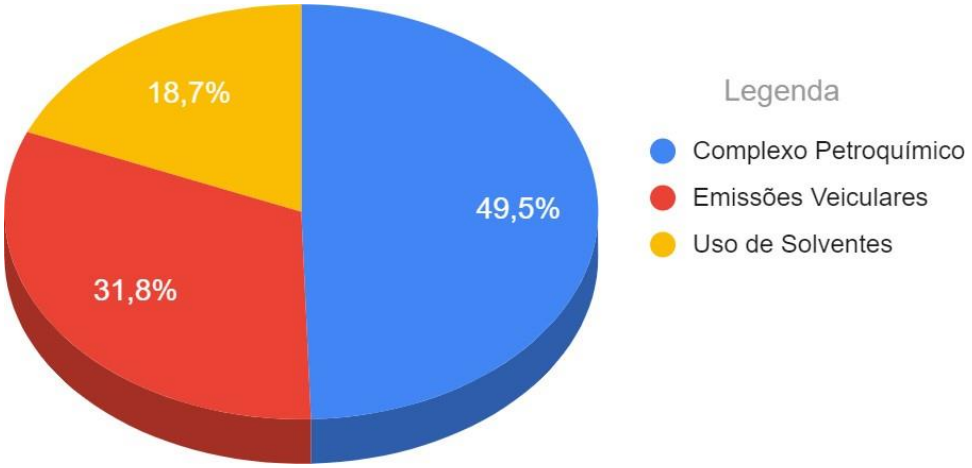
Mais uma vez, é importante destacar o caráter parcial dos resultados encontrados, caráter este decorrente das restrições no período de amostragem e no número de espécies químicas analisadas. Esses resultados, entretanto, confirmam os apontamentos de estudos prévios e correspondem ao esperado dentro do perfil de atividades desempenhadas na área de estudo (MENDES, 2018; MENDES *et al*., 2020).

A presença da fonte Complexo Petroquímico em Irajá, por sua vez, confirma, assim como em Bangu, a influência regional das emissões desse setor, corroborando mais uma vez o que já vem sendo discutido na literatura (NELSON, 2013; ALYUZ; ALP, 2014; WEI *et al*., 2016; RAGOTHAMAN; ANDERSON, 2017).

4.2.4 Contribuições das Fontes Emissoras para o Fenômeno de Poluição Atmosférica em Irajá

Os resultados obtidos em Irajá indicaram uma contribuição maior das emissões do Complexo Petroquímico para o total de COV analisados, seguido pelas Emissões Veiculares e pelo Uso de Solventes, conforme apresentado no Gráfico 19.

Gráfico 19 - Contribuição das fontes na concentração total de COV analisados em Irajá

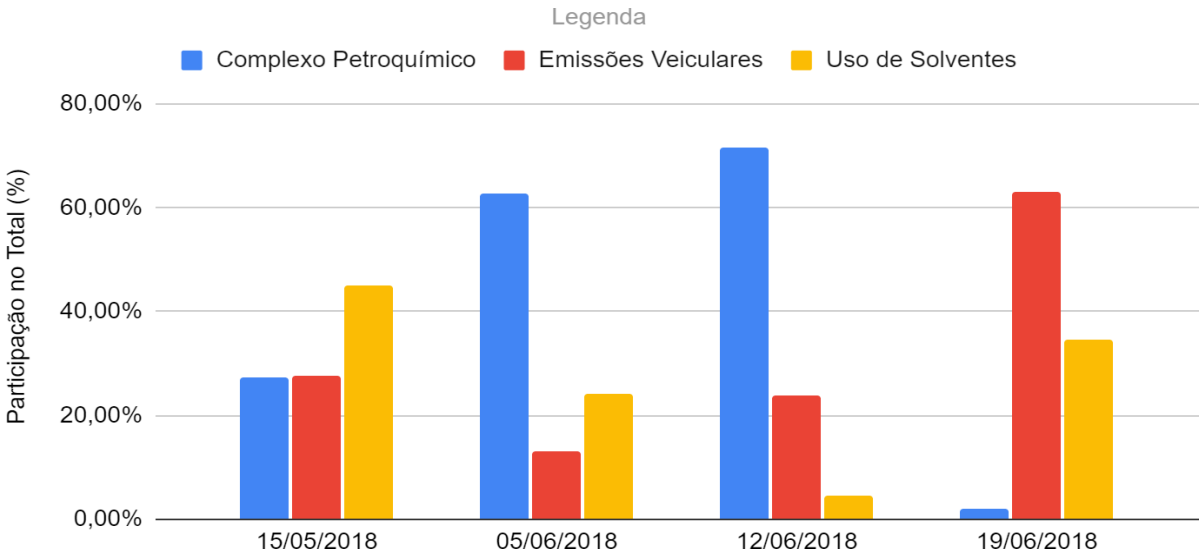


Fonte: Elaboração Própria

A contribuição das fontes entre os dias de amostragem (Gráfico 20) assinala uma maior relevância do Complexo Petroquímico nos dias 05 e 12 de junho, um predomínio das Emissões Veiculares no dia 19/06 e uma maior participação do Uso de Solventes no dia 15/05. É importante destacar que no dia 15/05 foi registrado um episódio de elevada concentração de ozônio em Irajá, o que sugere uma possível correlação entre as emissões decorrentes do Uso de Solventes e os fenômenos de poluição mais críticos verificados na região.

Em relação ao risco toxicológico avaliado em Irajá, foram consideradas as concentrações do benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno e o-xileno, nos cálculos do IRNC, e a concentração apenas do benzeno nos cálculos do IRC, conforme a disponibilidade dos coeficientes de risco fornecidos pela plataforma IRIS para as espécies analisadas.

Gráfico 20 - Contribuição das fontes na concentração de COV em Irajá ao longo do período analisado

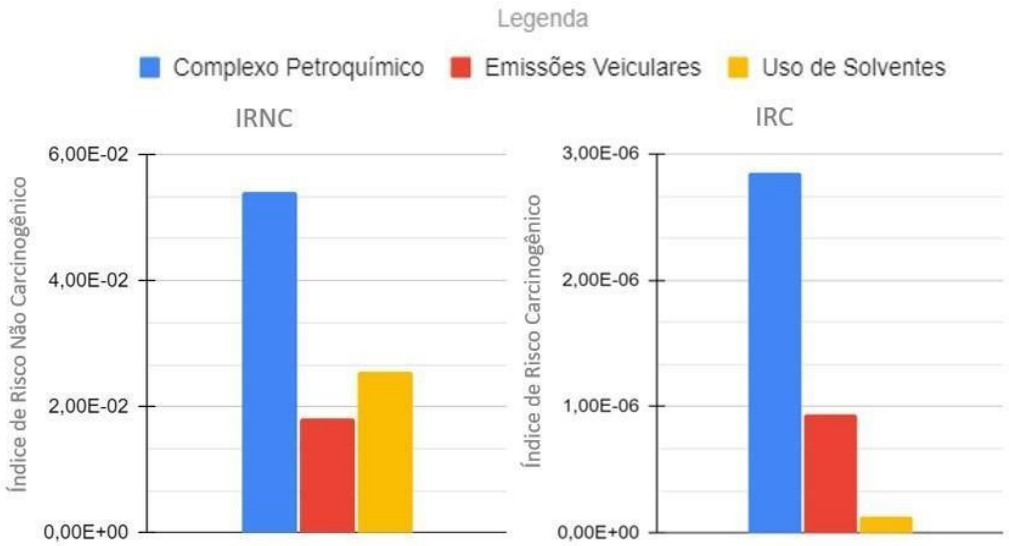


Fonte: Elaboração Própria

Para o total de compostos analisados, o risco não carcinogênico na área de estudo foi considerado pouco significativo, assim como em Bangu, com o IRNC alcançando o valor máximo de $5{,}41\times10^{-2}$. O IRC, por sua vez, alcançou o valor máximo de $2{,}85\times10^{-6}$, isto é, em um nível acima do aceitável pela U.S.EPA (2009), mas ainda dentro de uma faixa considerada tolerável.

As emissões do Complexo Petroquímico apresentaram a maior contribuição em ambos os casos, seguidas pelas Emissões Veiculares, em relação ao risco carcinogênico, e pelo Uso de Solventes, em relação ao risco não carcinogênico (Gráfico 21). Os resultados obtidos são coerentes, já que as Emissões Veiculares apresentaram, logo após as emissões do Complexo Petroquímico, uma maior concentração de benzeno, alcançando, portanto, maiores valores de IRC, enquanto o setor Uso de Solventes se destacou com as maiores concentrações dos xilenos, cujos valores resultaram em um IRNC comparativamente maior.

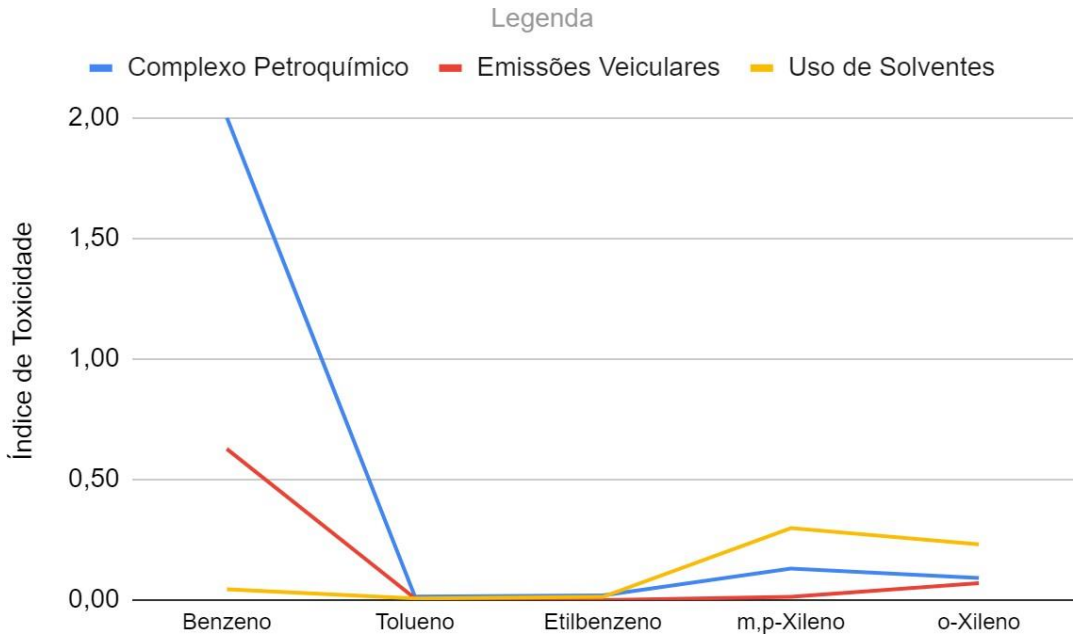
Gráfico 21 - IRNC e IRC das fontes analisadas em Irajá



Fonte: Elaboração Própria

A análise do Índice de Toxicidade de cada espécie (Gráfico 22), demonstra que, tanto para as Emissões Veiculares quanto para o Complexo Petroquímico, o benzeno se destaca como o COV mais relevante, enquanto os xilenos apresentam maior destaque no setor Uso de Solventes.

Gráfico 22 - Índice de Toxicidade para cada COV analisado em Irajá

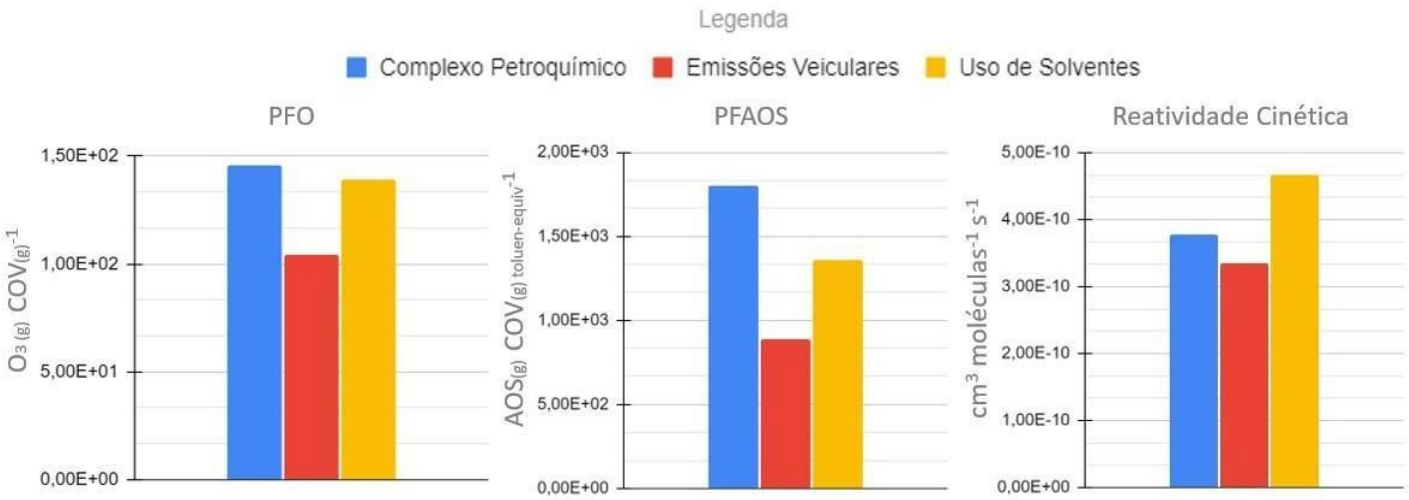


Fonte: Elaboração Própria

Em relação à reatividade de cada fonte, os resultados indicaram uma maior contribuição do Complexo Petroquímico em relação ao PFO e ao PFAOS. Os valores

calculados para a Reatividade Cinética apontaram para a maior relevância do Uso de Solventes, em decorrência das suas elevadas concentrações de 1,3,5-trimetilbenzeno, espécie marcada pelo maior valor de k_{OH} entre os COV analisados. O setor Emissões Veiculares apresentou os menores valores em todas as escalas de reatividade avaliadas (Gráfico 23).

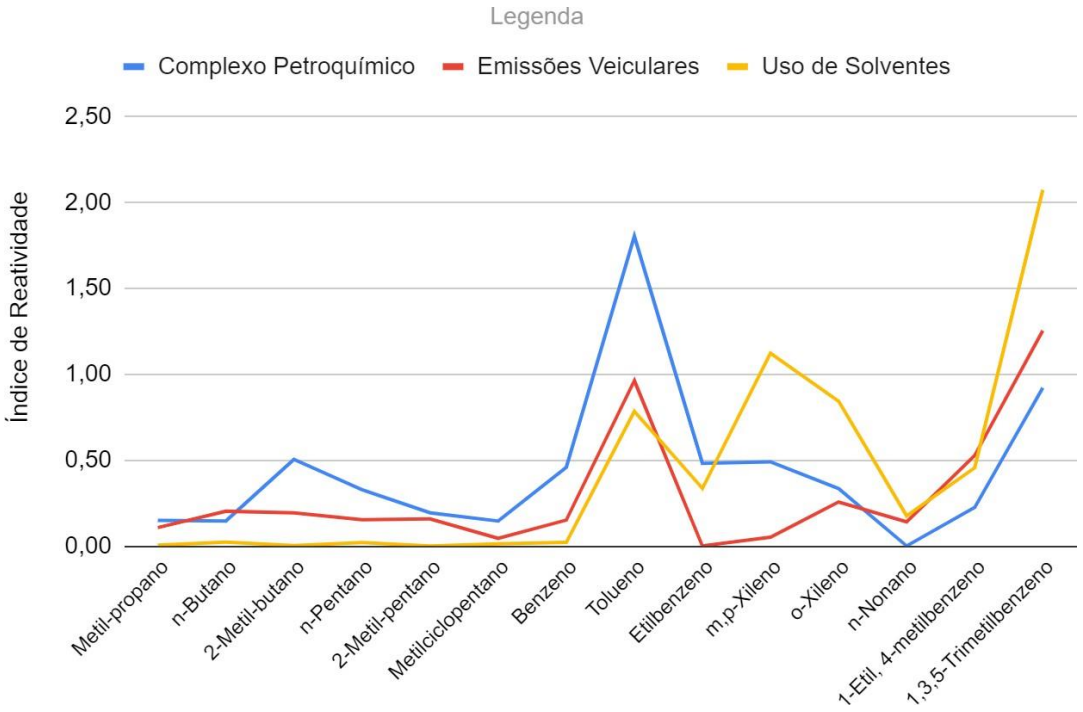
Gráfico 23 - PFO, PFAOS e Reatividade Cinética das fontes analisadas em Irajá



Fonte: Elaboração Própria

Em relação à reatividade de cada espécie, é possível destacar o tolueno como a espécie mais relevante no setor Complexo Petroquímico, seguido pelo 1,3,5-trimetilbenzeno. Ambas as espécies também foram as mais relevantes para o setor Emissões Veiculares. O 1,3,5-trimetilbenzeno e os xilenos, por sua vez, apresentaram os maiores valores no Índice de Reatividade para o setor Uso de Solventes (Gráfico 24).

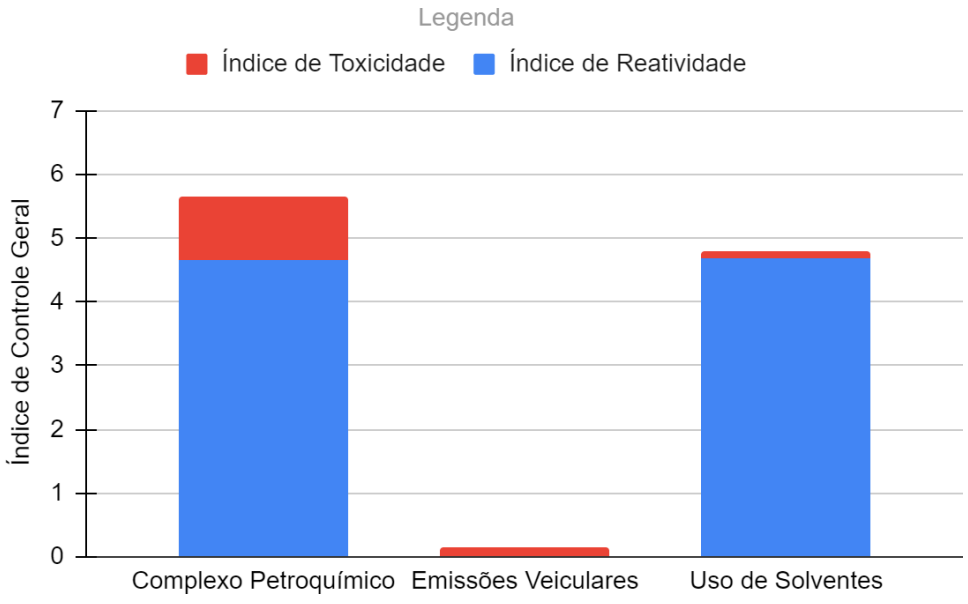
Gráfico 24 - Índice de Reatividade para cada COV analisado em Irajá



Fonte: Elaboração Própria

Em síntese, por meio da análise do ICG (Gráfico 25) é possível concluir que as fontes Complexo Petroquímico e Uso de Solventes se destacam como as mais relevantes, com a primeira alcançando os maiores valores, tanto em relação à toxicidade quanto em relação à reatividade, apesar dos valores próximos.

Gráfico 25 - ICG calculado para cada fonte em Irajá

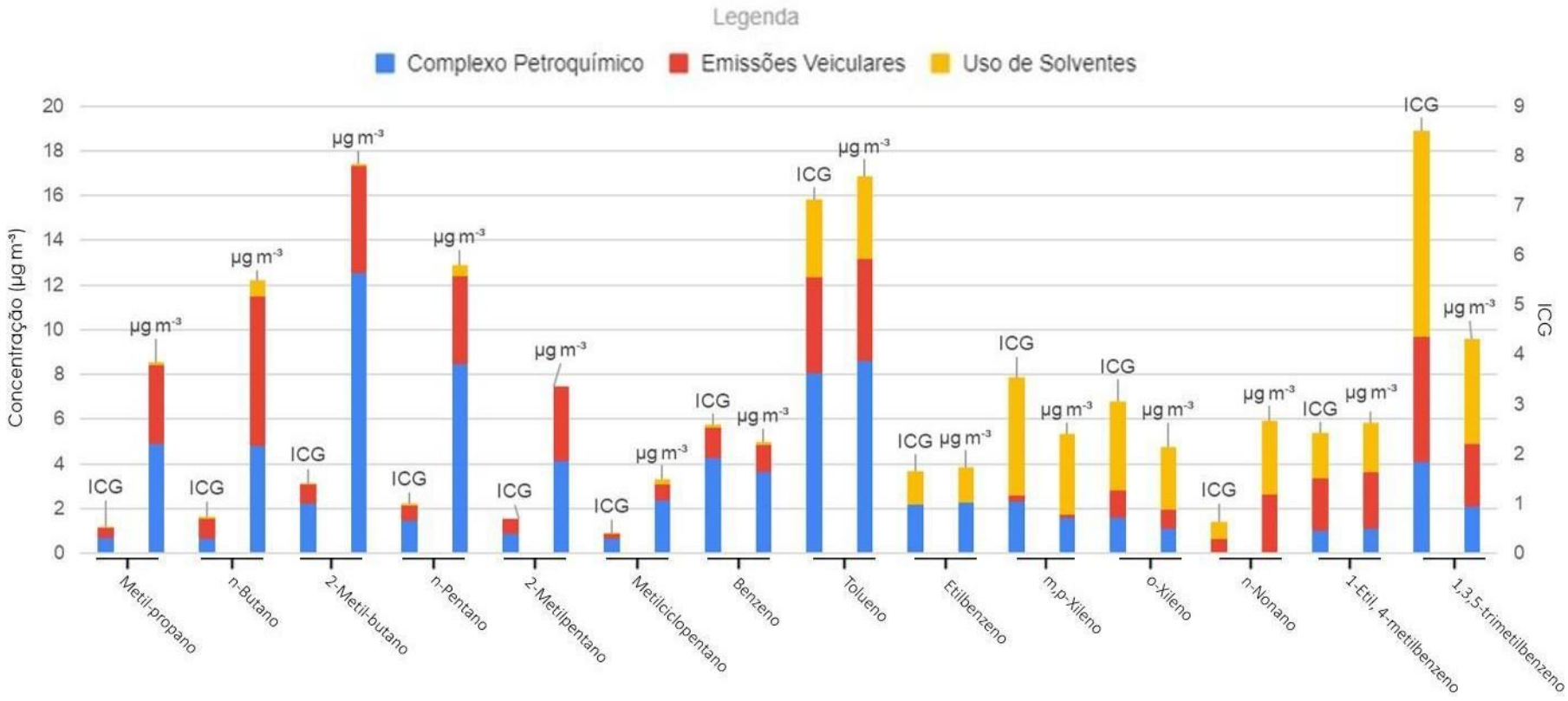


Fonte: Elaboração Própria

O ICG, ao apontar o Complexo Petroquímico e o Uso de Solventes como fontes relevantes, fornece um indicativo significativo para a compreensão geral das dinâmicas de emissões na área de estudo. Mais uma vez, entretanto, é importante ressaltar a necessidade de uma análise individual de cada episódio de elevada concentração de ozônio na região, de forma a melhor compreender a interação entre os fatores que ocasionam os fenômenos de poluição extrema.

Por fim, analisando o ICG de cada composto (Gráfico 26) é possível destacar a importância do tolueno, do m,p-xileno e do 1,3,5-trimetilbenzeno entre as espécies analisadas. O tolueno se destaca especialmente pelas elevadas concentrações associadas ao setor Complexo Petroquímico enquanto o m,p-xileno e o 1,3,5-trimetilbenzeno apresentaram, apesar das baixas concentrações médias registradas, elevados valores de reatividade cinética e mecanística, principalmente no setor Uso de Solventes.

Gráfico 26 - Comparação entre a concentração e o valor do ICG de cada composto analisado em Irajá



Fonte: Elaboração Própria

4.3 Inventários de Emissões

4.3.1 Fontes Identificadas em Bangu

O cálculo dos inventários de emissões de Bangu considerou os dados de produção e distribuição de derivados de petróleo referentes ao mês de julho de 2016 fornecidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2020; 2021).

Por meio da análise do nível de atividade de cada setor foi possível constatar que existem apenas duas refinarias de petróleo localizadas na RMRJ, identificadas como Refinaria (I) e Refinaria (II). A Refinaria (I) possui um ciclo produtivo restrito predominantemente à produção de gasolina, enquanto a Refinaria (II) apresenta uma produção que engloba a fabricação de diferentes derivados do petróleo, como diesel, nafta, querosene de aviação, gasolina, GLP, entre outros.

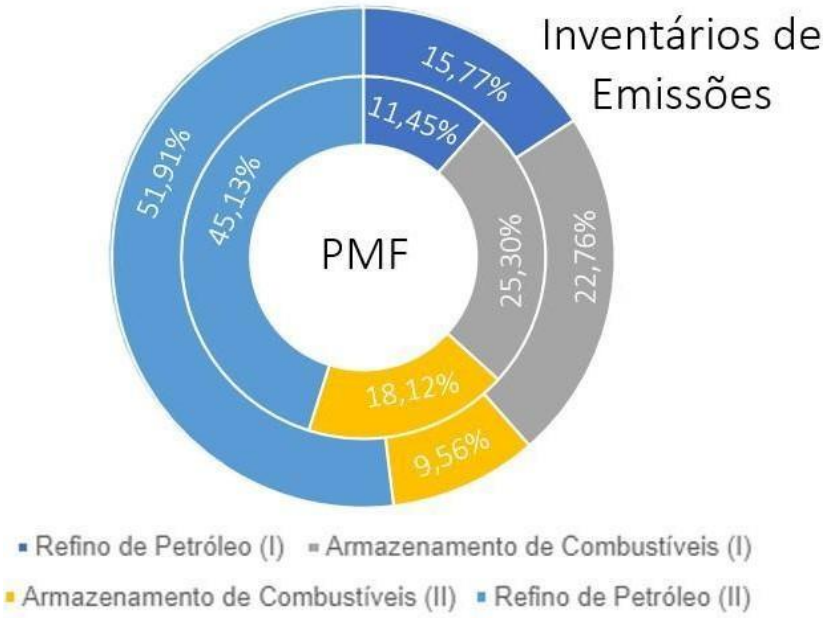
Essa constatação é condizente com os resultados obtidos na seção 4.2.1, que destacam a proximidade entre o perfil da fonte Refino de Petróleo (I) com o processo de craqueamento catalítico e do Refino de Petróleo (II) com o hidrocraqueamento, já que o primeiro processo é empregado principalmente para o alto rendimento de gasolina, enquanto o segundo processo apresenta extrema versatilidade, produzindo também combustível de jato, diesel, nafta e GLP (NETO, GURGEL, 2007; MATAI, 2020).

Também foi possível constatar que no distrito de Duque de Caxias se localiza o maior centro de distribuição de derivados de petróleo da região, distribuição essa concentrada predominantemente no diesel e na gasolina, com uma participação inexistente ou insignificante dos demais produtos. Assim, é possível estimar que haja predominantemente um armazenamento e transporte destes dois produtos, o que também é condizente com os perfis obtidos pelo modelo PMF 5.0. Por essa razão, o Armazenamento de Combustíveis (I) considerou os fatores de emissão relacionados

ao armazenamento de gasolina, enquanto o Armazenamento de Combustíveis (II) considerou aqueles relacionados ao armazenamento de diesel.

Os resultados obtidos (Gráfico 27) indicam que a proporção obtida entre as diferentes fontes é próxima daquela obtida por meio do modelo PMF 5.0. É possível constatar, entretanto, que a fonte Armazenamento de Combustíveis (II) apresentou a maior diferença entre os dois resultados, o que é possivelmente decorrente da baixa representatividade do fator de emissão empregado para o armazenamento de diesel. Os valores estimados das emissões estão registrados no Apêndice B.

Gráfico 27 - Proporções das fontes em Bangu para cada método empregado



Fonte: Elaboração Própria

De forma geral, a Refinaria (II) apresentou uma produção mensal superior à Refinaria (I), em virtude do seu maior porte, o que influenciou sua maior participação no total emitido. Por sua vez, o diesel apresentou um volume de distribuição superior ao da gasolina, o que não se refletiu em uma maior participação no total emitido em virtude dos elevados fatores de emissão associados ao armazenamento da gasolina, decorrentes de sua maior volatilidade.

Os resultados obtidos apresentaram uma proximidade com as emissões anuais compiladas por Liang *et al*. (2020) para as cidades chinesas de Hainan e

Yunnan, em relação à Refinaria (II), e para Qinghai, tanto em relação à Refinaria (I) quanto em relação à distribuição de combustíveis.

Apesar da validade em empregar o cálculo dos inventários de emissões, é importante destacar que os resultados obtidos são apenas parciais e fornecem apenas um indicativo geral que corrobora as constatações obtidas pelo modelo PMF 5.0.

Em relação à distribuição de derivados de petróleo, a ausência de dados estatísticos detalhados e específicos a respeito de cada fonte emissora resultou em uma elevada incerteza associada aos resultados obtidos. Por sua vez, a variedade de fatores de emissão relatados na literatura demanda que o monitoramento contínuo e futuros estudos de caso confirmem a representatividade desses mesmos fatores, garantindo resultados mais confiáveis para o cenário brasileiro.

4.3.2 Fontes Identificadas em Irajá

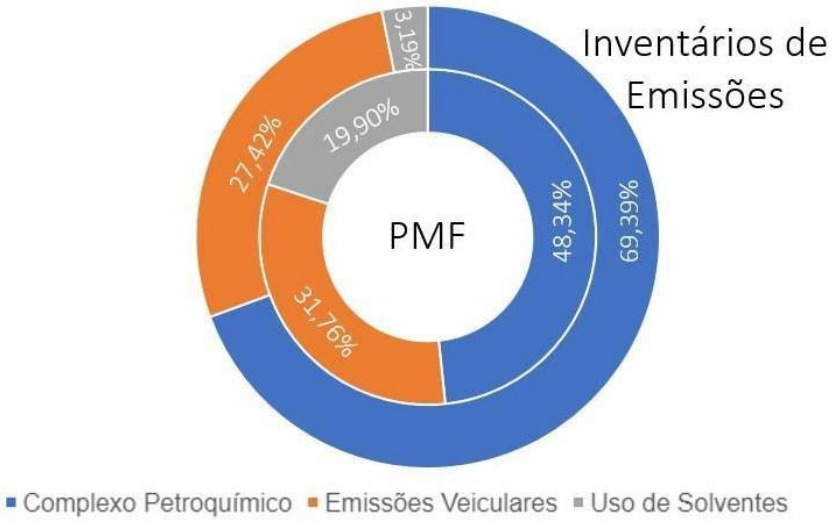
Para o cálculo dos inventários de emissões de Irajá foram utilizados os dados de distribuição de derivados de petróleo referentes ao mês de junho de 2018 fornecidos pela ANP (2021); as estimativas de emissões de COVNM para a Zona Norte do Rio de Janeiro, disponíveis no Inventário de Emissões de Fontes Móveis do INEA (2016); os dados relativos à atividade média das oficinas mecânicas no Brasil (OFICINA BRASIL, 2019); e o número de oficinas operando regularmente nas proximidades de Irajá (GUIA MAIS, 2021).

Os resultados obtidos (Gráfico 28), assim como em Bangu, indicam uma correspondência entre as proporções dos Inventários de Emissões e do modelo PMF 5.0. Os valores estimados das emissões estão registrados no Apêndice C.

A análise dos resultados demonstra que a fonte Uso de Solventes apresentou uma maior disparidade entre as porcentagens obtidas nos dois métodos, provavelmente em decorrência da baixa especificidade dos dados estatísticos

empregados para o cálculo das suas emissões. Em relação a estes dados, foi assumida como atividade média de cada oficina mecânica o valor de 80 carros reparados por mês, conforme indicado em estudo realizado pela Central de Inteligência Automotiva (CINAU) para uma oficina padrão brasileira (OFICINA BRASIL, 2019). Foi estipulado, por sua vez, um total de 184 oficinas operando regularmente em Irajá e proximidades, conforme os registros na central de serviços Guia Mais (2021). É necessário considerar, entretanto, a possível existência de oficinas clandestinas e sem registro na região, o que teoricamente explicaria porque as emissões desta fonte foram subestimadas pelo cálculo dos Inventários de Emissões. Além disso, o valor assumido como atividade média, por ser referente a todo o Brasil, talvez não represente as especificidades locais.

Gráfico 28 - Proporções das fontes em Irajá para cada método empregado



Fonte: Elaboração Própria

As fontes Complexo Petroquímico e Emissões Veiculares apresentaram resultados cuja proporção no total foi mais próxima aos resultados do modelo PMF 5.0. Apesar disso, é importante destacar o caráter especulativo dos valores adotados para as Emissões Veiculares. A adoção das emissões estimadas de COVNM para a Zona Norte do Rio de Janeiro resulta em resultados superestimados para Irajá, empregados apenas como uma base de referência.

Em relação ao Complexo Petroquímico, a maior proporção obtida para suas emissões mais uma vez atesta a sua relevância na região. Os resultados obtidos para essa fonte são comparáveis às emissões anuais compiladas por Liang *et al*. (2020) para a cidade de Qinghai, na China, em relação à atividade de armazenamento e transporte de gasolina.

Por fim, é possível concluir que, também em Irajá, o método dos Inventários de Emissões apresentou incertezas e ambiguidades. Apesar de fornecer informações relevantes a respeito das fontes estudadas, indicando sua validade enquanto ferramenta metodológica complementar para futuros estudos, o método dos inventários de emissões ainda demanda esforços para a garantia de consistência e confiabilidade aos seus resultados.

4.4 Pesquisa Documental

4.4.1 Análise das Não Conformidades e Requisições do Órgão Ambiental

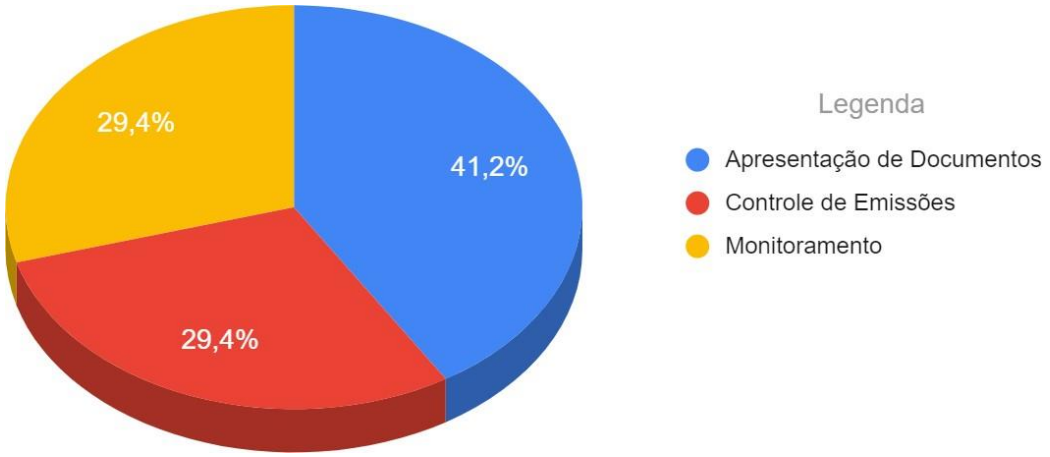
A pesquisa documental compreendeu a análise de um total de 155 processos cadastrados na plataforma do INEA[11] referentes a empreendimentos localizados na RMRJ associados à atividade petroquímica. Destes processos foram extraídos 131 documentos relevantes para o estudo em questão, abrangendo 3 autos de constatação, 24 pareceres técnicos, 49 relatórios de vistoria e 55 notificações.

A partir do estudo dos documentos foram identificadas 68 não conformidades e 102 requisições do órgão ambiental relacionadas direta ou indiretamente à emissão e ao controle dos COV pelas empresas estudadas.

[11] Disponível em: http://200.20.53.7/SCUP/

As não conformidades foram classificadas de acordo com seu conteúdo entre os temas: Apresentação de Documentos, Controle de Emissões e Monitoramento, conforme apresentado no Gráfico 29.

Gráfico 29 - Não conformidades identificadas na pesquisa documental



Fonte: Elaboração Própria

As não conformidades referentes à Apresentação de Documentos estão principalmente relacionadas à falta de clareza nas informações prestadas ao órgão ambiental, sugerindo uma deficiência na comunicação entre o INEA e os empreendimentos estudados.

A omissão de detalhes operacionais dos empreendimentos, a apresentação de dados incorretos ou as inconsistências metodológicas na obtenção dos dados foram identificadas como a principais causas dessa falta de clareza, indicando uma baixa confiabilidade das informações prestadas nos relatórios de amostragem de fontes pontuais, nos estudos de dispersão do ar e nos inventários de emissões, entre outros documentos. Desta forma, é constatada uma falta de transparência entre o INEA e as empresas, que dificulta a comprovação do atendimento às condicionantes e o acompanhamento do desempenho ambiental das empresas no abate de emissões.

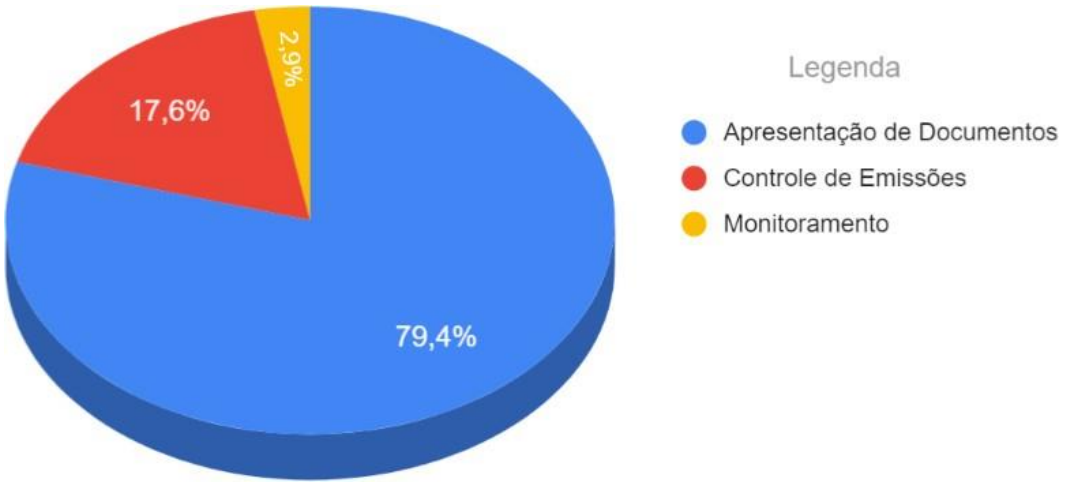
Em menor proporção, foram registradas irregularidades recorrentes no monitoramento da qualidade do ar, decorrentes de defeitos em equipamentos e

falhas operacionais em sua maioria. Essas não conformidades resultaram no descumprimento de condicionantes referentes à amostragem e monitoramento das fontes emissoras e na baixa representatividade obtida pelas estações de monitoramento operadas pelas empresas em questão.

Por fim, as não conformidades referentes ao controle de emissões estão relacionadas ao descumprimento de exigências do órgão ambiental, defeitos em equipamentos e falhas operacionais potencialmente relacionados à emissão de hidrocarbonetos e COV. Entre essas não conformidades, se destacam a ausência de medidas preventivas, corretivas ou mitigatórias para a redução de emissões de COV, a operação inadequada ou desativação de equipamentos de controle de emissões e o desempenho das operações em desacordo com os protocolos adequados.

Em relação às requisições do órgão ambiental, também pôde-se observar, por meio da pesquisa documental na plataforma do INEA, a predominância do tema Apresentação de Documentos entre os temas mais recorrentes, conforme apresentado no Gráfico 30, indicando que o maior foco do INEA se encontra na solicitação de informações e evidências de cumprimento de condicionantes.

Gráfico 30 - Requisições do órgão ambiental constatadas na pesquisa documental



Fonte: Elaboração Própria

Comparativamente, destaca-se uma baixa proporção de requisições voltadas para o monitoramento e para o controle de emissões. Com relação a este último

tópico, a principal requisição do órgão ambiental está associada à realização de ações preventivas, corretivas e mitigatórias, englobando treinamento de funcionários e a realização de inspeção e manutenções preventivas como forma de responder a vazamentos, defeitos em equipamentos e a falhas operacionais. Essas medidas, entretanto, não possuem como foco, em sua maioria, a redução específica de COV, e não permitem um acompanhamento direto para a avaliação da sua eficácia.

Por meio da análise das condicionantes das licenças ambientais foi possível constatar que nenhum dos empreendimentos relacionados apenas ao armazenamento de derivados do petróleo foram contemplados com exigências diretamente voltadas para o controle das emissões de COV, embora estas constituam a maioria das empresas enquadradas no setor das atividades petroquímicas.

Na avaliação do órgão ambiental, estes empreendimentos não representam fontes significativas de emissões de COV, dado o seu pequeno porte e a baixa concentração de compostos emitidos em decorrência das suas emissões fugitivas. Assim, apenas as refinarias foram distinguidas com condicionantes exigindo a adoção do programa LDAR, da U.S.EPA, com o objetivo específico de garantir o controle e a redução de suas emissões fugitivas.

As refinarias também foram contempladas com condicionantes específicas que exigem a instalação e operação de *flares* para a garantia de segurança e mitigação da poluição em situações atípicas. Para a maioria das empresas estudadas, entretanto, pode-se constatar que o ambiente regulatório apresenta lacunas consideráveis em relação ao controle das emissões de COV, contando apenas com exigências pontuais nesse sentido.

De uma forma geral, por meio da análise das não conformidades e das exigências do INEA, é possível constatar que o cenário institucional avaliado apresenta uma série de deficiências que se manifestam como padrões entre as empresas estudadas. Essas deficiências exigem esforços e discussões coletivas, de forma a promover uma priorização no controle das emissões de COV na região, dado o seu destacado impacto ambiental.

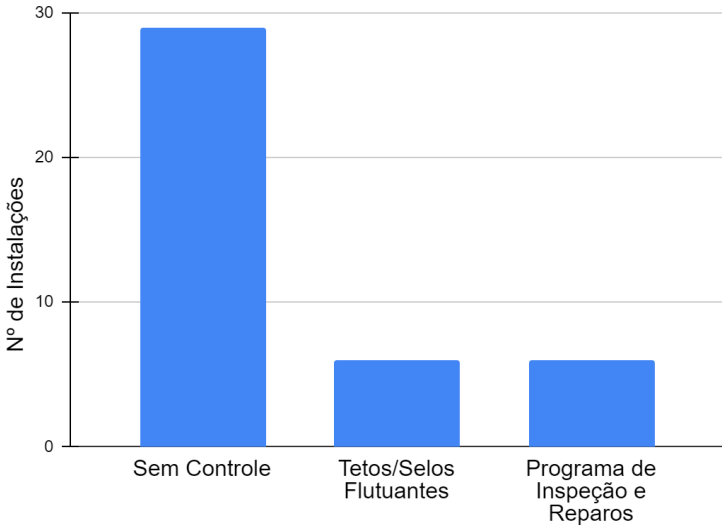
4.4.2 Identificação das Medidas de Controle Adotadas

Com base na análise dos pareceres técnicos registrados na plataforma do INEA, foi possível constatar a existência de 4 subfontes potencialmente relacionadas à emissão de COV e hidrocarbonetos pelos empreendimentos estudados: os tanques de armazenamento, o carregamento e descarregamento de caminhões tanque, a movimentação das frotas de caminhões e as emissões “fim de tubo” provenientes da fabricação de derivados de petróleo nas refinarias.

Entre todos os empreendimentos, prevaleceu a ausência de qualquer controle em relação às emissões provenientes dos tanques de armazenamento, com apenas algumas empresas adotando programas de inspeção e reparos e a instalação de tetos e selos flutuantes para a mitigação das emissões fugitivas, conforme apresentado no Gráfico 31.

Essa ausência de medidas de controle pode ser explicada pelas já comentadas lacunas no ambiente regulatório, com a inexistência de qualquer exigência direta do órgão ambiental no sentido de garantir um controle robusto das emissões de COV. Apesar disso, é importante destacar que as medidas de controle, quando adotadas, podem se reverter em um impacto econômico positivo, evitando perdas dos produtos.

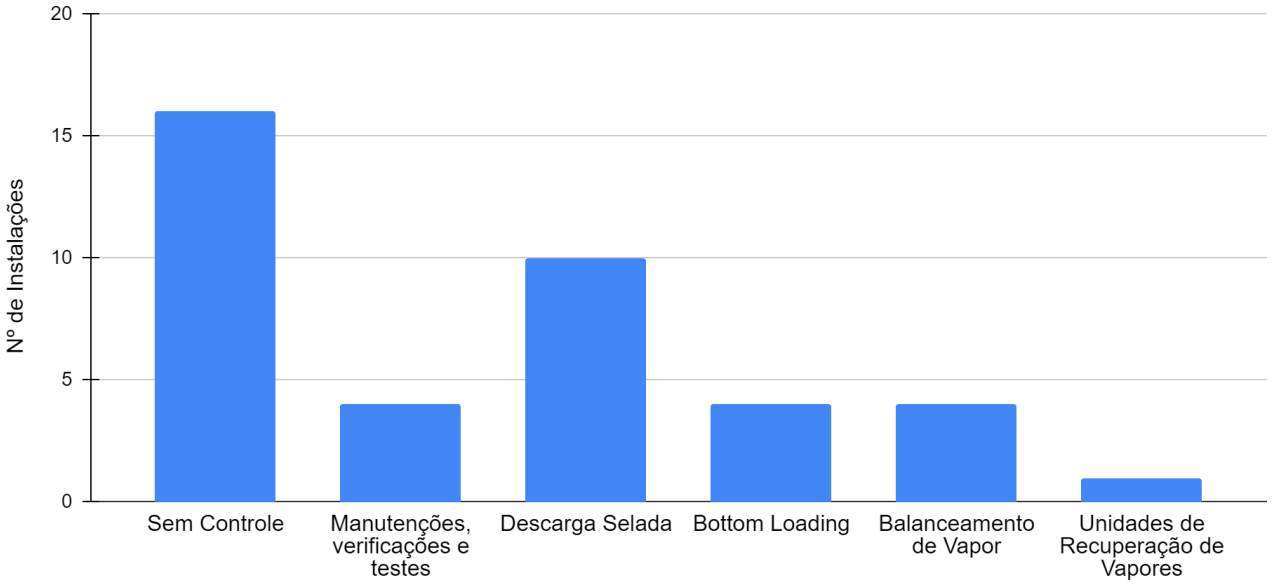
Gráfico 31 - Medidas de controle adotadas para os tanques de armazenamento



Fonte: Elaboração Própria

Em relação ao carregamento e descarregamento de caminhões tanque, também foi constatada na pesquisa documental uma predominante ausência de controle das emissões nas instalações. Apesar disso, foram registradas medidas mitigatórias em determinados empreendimentos (Gráfico 32).

Gráfico 32 - Medidas de controle adotadas para o carregamento e descarregamento de caminhões tanque



Fonte: Elaboração Própria

Enquanto algumas dessas medidas possuem uma eficácia comprovada no controle das emissões, outras apresentam um caráter apenas paliativo, como a realização de manutenções, verificações e testes de equipamentos e a realização de descarga selada.

É importante destacar, entretanto, que apenas um empreendimento registrou a presença de uma Unidade de Recuperação de Vapores nas suas instalações, indicando a baixa difusão dessa tecnologia de controle entre os empreendimentos estudados, apesar de sua destacada vantagem econômica.

Dessa forma, é possível observar que, mesmo com uma relativa disseminação de medidas de controle entre as fontes, a escolha dessas medidas não reflete necessariamente as alternativas consideradas mais eficientes ou mesmo as mais vantajosas para as empresas que as adotam, seja em decorrência do

desconhecimento a respeito dessas alternativas ou da baixa viabilidade de sua adoção no curto prazo.

As emissões veiculares decorrentes da movimentação dos caminhões tanque, por sua vez, são regulamentadas pelos programas Fumaça Preta e PROCONVE. O atendimento às diretrizes dos respectivos programas não foi objeto do presente estudo.

As emissões “fim de tubo” provenientes da fabricação de derivados do petróleo, por fim, estão restritas às atividades das refinarias. Em ambas as refinarias de petróleo localizadas na RMRJ foi constatado o tratamento das correntes gasosas por oxidação térmica, através de *flares,* conforme exigido pelas condicionantes da licença ambiental, como forma de controlar a emissão de gases para a atmosfera em casos de irregularidades nas operações da refinaria.

Apesar de teoricamente apresentar uma eficiência de controle elevada, a operação dos *flares* está sujeita a grandes incertezas, não possibilitando um controle regular das emissões. Muitos estudos já vêm destacando os f*lares* como medidas inadequadas para o controle da poluição, em virtude de seu próprio papel como fonte emissora e de sua restrita eficiência prática no controle das emissões (ALIZADEH-ATTAR; GHOOHESTANI; ISFAHANI, 2005; BARTHE *et al*., 2015; CUSHING *et al*., 2021).

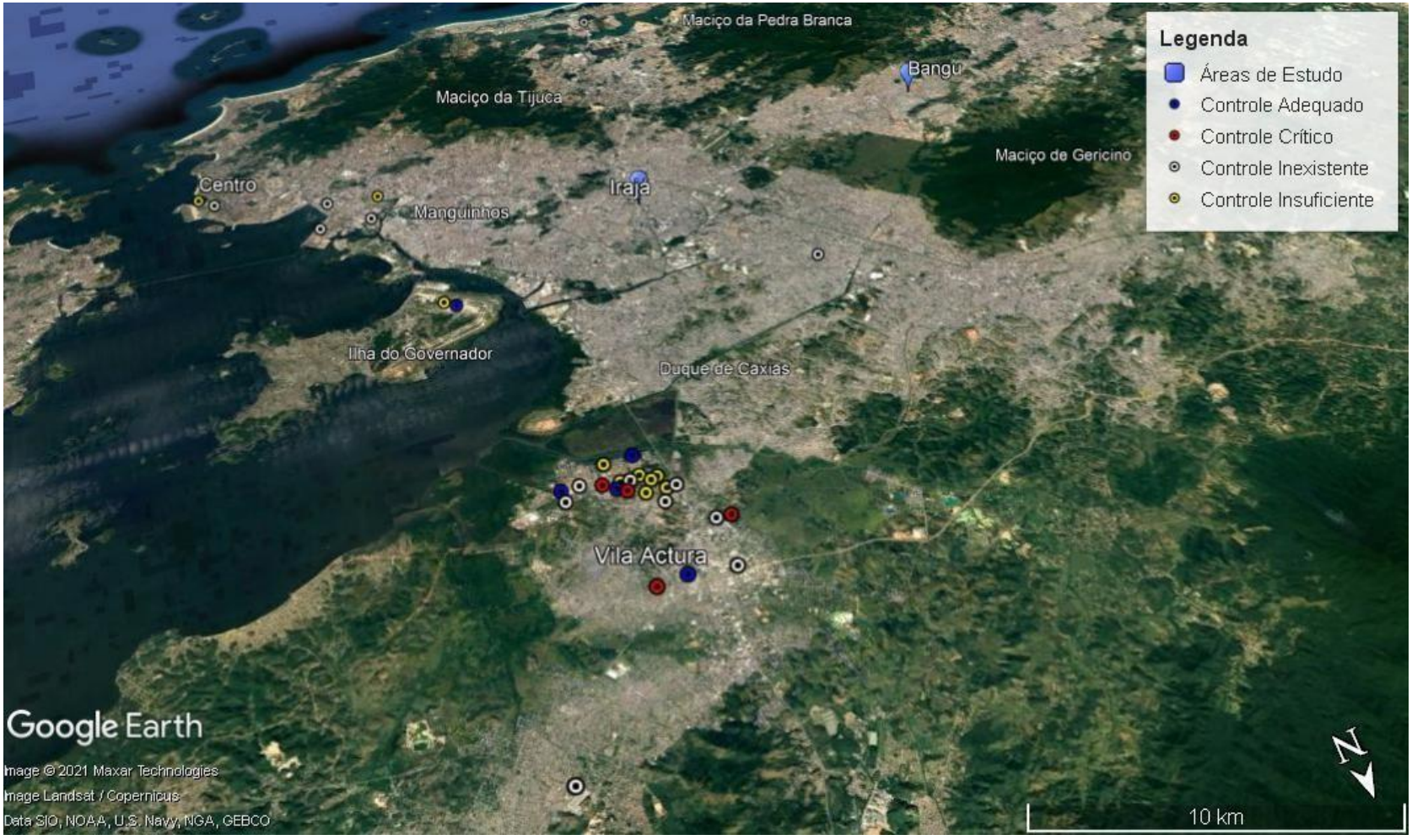
Por fim, avaliando o número de não conformidades e requisições do INEA relacionadas ao controle das emissões, e analisando as medidas tecnológicas adotadas, foram classificados os graus de controle de emissões em cada fonte.

No Mapa 5 é possível constatar a predominância de instalações com grau de controle insuficiente ou inexistente, seja pela adoção de tecnologias e medidas de baixa eficiência, pela negligência no controle de uma ou mais atividades emissoras, ou pela recorrência de notificações ou exigências oficiais relacionadas às suas emissões.

Dessa forma, pode-se constatar que, nesse cenário institucional descrito, o controle das emissões de COV ainda é incipiente e fortuito em sua maioria, exigindo

uma maior mobilização institucional que permita, de forma viável, a formulação de estratégias robustas para o controle desses poluentes.

Mapa 5 - Grau de controle das instalações petroquímicas nas proximidades das áreas de estudo



Fonte: Elaboração Própria

4.5 Avaliação Técnica, Econômica e Ambiental das Tecnologias de Controle

Para a avaliação técnica, econômica e ambiental das tecnologias de controle foram compiladas 67 publicações referentes ao tema, das quais foram selecionadas 9 para a análise dos dados, com base nos parâmetros, palavras-chave e critérios adotados para a pesquisa bibliográfica.

Foram extraídos dados referentes às tecnologias: oxidação térmica, oxidação catalítica, biofiltração, absorção, adsorção e *biotrickling*, não tendo sido obtidos dados suficientes para a análise dos parâmetros das demais tecnologias.

Os resultados obtidos indicam que a oxidação térmica apresenta, entre as demais tecnologias analisadas, a melhor eficiência média na remoção de COV, apresentando, portanto, o menor valor na escala normalizada para o parâmetro “Emissões Residuais de COV”. Por sua vez, as tecnologias de *biotrickling*, absorção e biofiltração apresentaram os maiores valores nesse quesito devido às comparativamente baixas eficiências médias de remoção.

Em relação ao consumo de energia elétrica, a oxidação térmica, a oxidação catalítica e a adsorção se destacaram, enquanto as demais tecnologias apresentaram valores pouco significativos.

A absorção, adsorção e biofiltração se destacaram em relação ao consumo de insumos, principalmente em decorrência da demanda por reagentes químicos, materiais adsorventes e substratos e nutrientes, respectivamente. A biofiltração apresentou também os maiores valores para a geração de resíduos, devido à formação de lodo biológico e à saturação dos meios filtrantes.

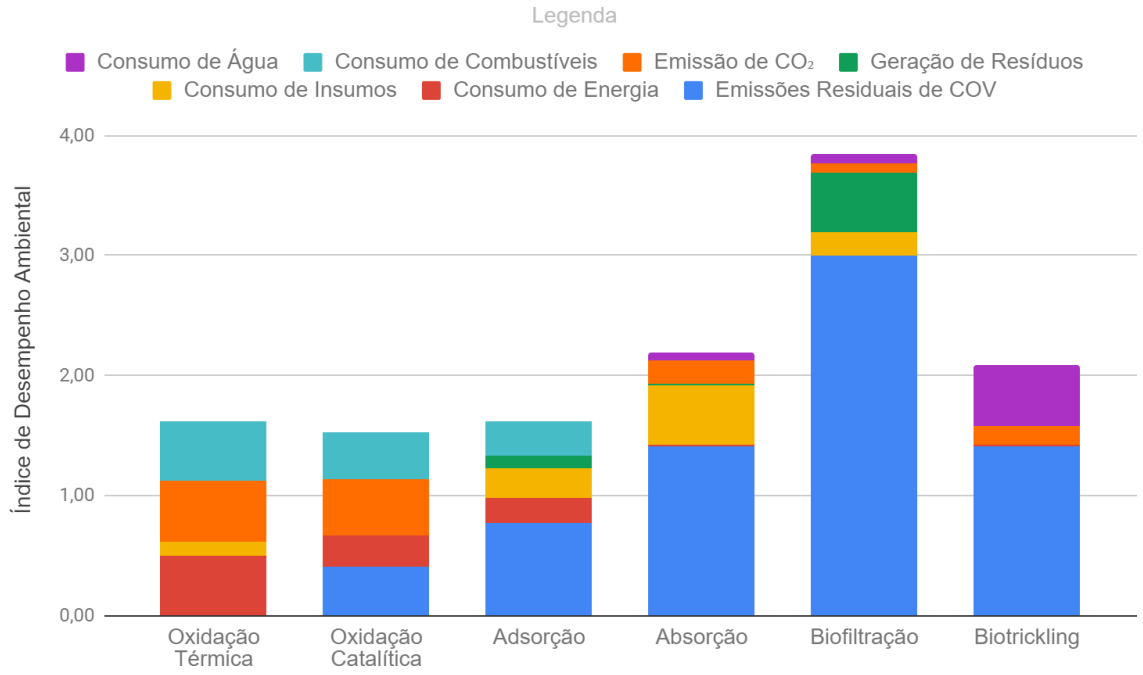
Em relação ao consumo de água, o *biotrickling* se mostrou a tecnologia mais relevante, seguido pela biofiltração e pela absorção. Para as demais tecnologias o consumo de água foi considerado insignificante.

Em relação ao consumo de combustíveis, também assumiu-se um valor desprezível para a maioria das tecnologias, com exceção da adsorção, oxidação térmica e oxidação catalítica. Nesse sentido, a oxidação térmica apresentou os

maiores valores, indicando o consumo de combustíveis como uma das maiores desvantagens operacionais e ambientais dessa tecnologia, conforme já discutido na literatura (TOMATIS *et al*., 2019).

A oxidação térmica também apresentou os maiores valores para a emissão de CO_2, seguida pela oxidação catalítica e, em menor escala, pela absorção. É possível comparar o desempenho ambiental das tecnologias analisadas no Gráfico 33.

Gráfico 33 - Índice de Desempenho Ambiental das tecnologias analisadas

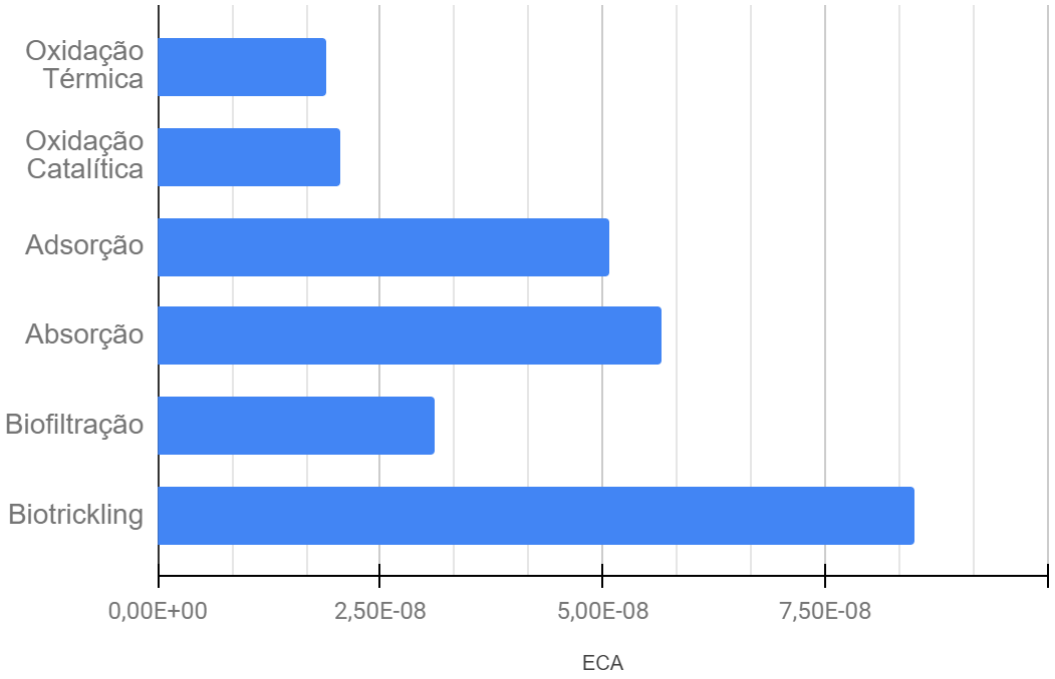


Fonte: Elaboração Própria

No cálculo do desempenho ambiental de cada tecnologia, foi adotado o peso 3 para o parâmetro Emissões Residuais de COV e 0,5 para os demais parâmetros, já que a eficiência de remoção de COV foi considerado o aspecto mais relevante das tecnologias analisadas.

Por meio da razão entre o desempenho ambiental de cada tecnologia e seu valor líquido, foi possível comparar a ecoeficiência das opções e calcular seu ECA, conforme apresentado no Gráfico 34.

Gráfico 34 - ECA das tecnologias analisadas



Fonte: Elaboração Própria

Entre as tecnologias analisadas, o *biotrickling* se destacou como a mais ecoeficiente para a remoção de COV, com o maior valor de ECA e, portanto, com a melhor relação entre custo e desempenho ambiental. A oxidação térmica e a oxidação catalítica, por sua vez, apresentaram as menores ecoeficiências, com um custo relativamente maior para o desempenho ambiental obtido.

Em síntese, pode-se concluir que o cálculo dos valores de ECA fornece um embasamento para orientar a tomada de decisões na escolha de tecnologias de controle de COV, permitindo a comparação de diferentes aspectos ambientais a partir de resultados quantitativos facilmente mensuráveis.

4.6 Construção de Cenários de Controle Alternativos

Com base na natureza das fontes abordadas no presente trabalho e nos resultados de ECA obtidos na seção anterior, foi possível construir diferentes

cenários de controle das emissões considerando a ecoeficiência das tecnologias estudadas.

Para a construção dos cenários foram utilizados como base o documento AP-42 da U.S.EPA (2021a), e o documento guia da Comissão Europeia para a escolha das BAT no setor de petróleo (BARTHE *et al*., 2015).

Em relação à atividade de refino de petróleo, em que foi constatada a adoção de *flares* pelas indústrias estudadas, a oxidação térmica, a oxidação catalítica e as biotecnologias foram identificadas como as opções tecnológicas mais viáveis para complementar o tratamento das emissões, em decorrência das características físico-químicas específicas dos gases de exaustão desses processos, que inviabilizam a recuperação dos compostos (BARTHE *et al*., 2015).

Dentre estas opções, a oxidação térmica foi selecionada como a alternativa mais condizente com o cenário de controle convencional, enquanto a biofiltração foi selecionada para compor o cenário de controle ecoeficiente, em virtude de seu maior valor de ECA, conforme discutido na seção anterior.

A biofiltração se destaca como alternativa vantajosa por demandar uma manutenção mínima, garantindo a degradação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, H_2S e odores, além de estar associada a uma pegada de carbono reduzida, baixa geração de poluentes secundários, menor demanda de energia e menor custo (BARTHE *et al*., 2015; KHORAMFAR *et al*., 2017).

É importante destacar, entretanto, que as alternativas baseadas no princípio biológico (biofiltração e *biotrickling*) apresentam restrições ao tratamento das emissões “fim de tubo” das refinarias, já que o volume e as concentrações do efluente reduzem o desempenho operacional dessas tecnologias, podendo limitar sua eficiência de destruição dos COV (BARTHE *et al*., 2015). Futuros estudos são necessários para avaliar as condições operacionais ideais para o melhor desempenho dessas tecnologias no setor das indústrias petroquímicas (KHORAMFAR *et al*., 2017).

A oxidação térmica, por sua vez, apesar de menos ambientalmente amigável e comparativamente mais cara, garante um maior controle operacional ao abate das emissões, se mostrando, nesse sentido, mais vantajosa do que a utilização dos *flares*, além de possibilitar a recuperação ou o reaproveitamento energético, quando viável. É importante ainda destacar a necessidade de remoção do H_2S presente nas correntes gasosas antes de seu tratamento, dado o potencial que apresentam de formar outros poluentes ou de deteriorar os equipamentos (SKRTIC, 2006; YANG; FENG, 2019).

Em relação à atividade de armazenamento de combustíveis, é proposta, para o cenário de controle convencional, a adoção generalizada de tetos e selos flutuantes pelos empreendimentos, como medida mais prática e efetiva para o controle das emissões fugitivas, dado o seu caráter preventivo. Essa medida é apontada por Javanovic *et al*. (2010) como uma ação de P+L aplicável ao setor de armazenamento de combustíveis, obtendo resultados consideráveis na redução das emissões.

No cenário de controle ecoeficiente, como complemento à adoção dos tetos e selos flutuantes, é proposta a implementação de Unidades de Recuperação de Vapores, dado o valor econômico dos compostos emitidos e o potencial existente para o seu reaproveitamento. Nesse sentido, é proposta a adoção da absorção nas referidas unidades, como medida de maior ecoeficiência, apresentando menores custos, menor consumo de energia e menor geração de resíduos.

Os cenários considerados, as alternativas tecnológicas propostas e suas respectivas eficiências mínimas de controle de emissões estão apresentadas sinteticamente no Quadro 2.

Com a adoção das medidas apresentadas são esperadas quedas consideráveis nos níveis de emissões das fontes analisadas, além de um aprimoramento no desempenho ambiental das empresas e no seu retorno financeiro a longo prazo. Estudos de caso são necessários para avaliar a aplicabilidade de cada medida no contexto específico das empresas do setor.

Quadro 2 - Alternativas tecnológicas propostas para cada cenário considerado e respectivas eficiências de controle

Fonte Emissora	Cenários Considerados	Tecnologia Proposta	Eficiência de Controle Mínima	Referência
Refino de Petróleo	Controle Convencional	Oxidação Térmica	99 %	BARTHE *et al*., 2015
	Controle Ecoeficiente	Biotecnologias	95 %	
Armazenamento de Combustíveis	Controle Convencional	Tetos e Selos flutuantes Internos	60 %	U.S.EPA, 2021a
	Controle Ecoeficiente	Tetos e Selos flutuantes Internos	60 %	
		URV (Absorção)	70 % (coleta dos vapores)	
			90 % (tratamento dos vapores)	BARTHE *et al*., 2015

Fonte: Elaboração Própria

Além disso, são recomendadas medidas preventivas baseadas em modificações de processos, de produtos e de insumos, bem como práticas de *housekeeping* específicas, embora estas dependam de uma avaliação detalhada das operações de cada empresa.

CONCLUSÃO

O presente trabalho analisou, por meio de um modelo receptor, amostras de COV coletadas nos bairros de Bangu e Irajá em estudos prévios, identificando as principais fontes características das áreas de estudo e destacando sua relevância em relação à toxicidade e à reatividade dos compostos emitidos.

Os resultados foram complementados com o cálculo dos inventários de emissões e com a avaliação de documentos e pareceres oficiais relacionados direta ou indiretamente à emissão de COV pelas principais fontes estudadas, de forma a caracterizar o cenário institucional e tecnológico que condiciona o controle dessas emissões.

Por fim, foi realizada uma avaliação teórica das principais tecnologias de controle apresentadas na literatura e do seu nível de ecoeficiência, com a construção de cenários alternativos para o controle das emissões nas fontes estudadas.

Os resultados obtidos destacam a predominância de emissões do complexo petroquímico nas concentrações de COV amostradas em ambos os bairros estudados. Estes resultados corroboram estudos anteriores que mostram a correlação entre o movimento de massas de ar de centros industriais próximos e as concentrações de ozônio troposférico registradas nas áreas de estudo.

Os inventários de emissões apresentaram resultados, em geral, consistentes com os obtidos pelo modelo receptor, e o levantamento de dados estatísticos corroborou algumas das conclusões do estudo, embora tenham sido identificadas inconsistências decorrentes da baixa representatividade dos fatores de emissão internacionais e da baixa disponibilidade de dados e informações sobre as fontes emissoras.

Por meio da análise das notificações, autos e pareceres técnicos foram constatadas deficiências na comunicação entre as indústrias do setor petroquímico e

o INEA. Foram constatadas também não conformidades relacionadas ao monitoramento e ao controle das emissões, com uma defasagem considerável na adoção de medidas de controle efetivas.

Com o cálculo teórico do indicador ECA, as biotecnologias foram identificadas como as alternativas de maior ecoeficiência para o controle das emissões de COV, seguidas pela absorção, adsorção, oxidação catalítica e oxidação térmica.

Por fim, dois cenários foram propostos para complementar o controle das emissões nas fontes estudadas, um baseado nas alternativas mais convencionais e de mais fácil implementação e outra baseada nas alternativas de maior ecoeficiência. As potenciais vantagens operacionais decorrentes da adoção dessas tecnologias para as indústrias estudadas foram discutidas, destacando-se a redução no consumo de recursos e energia e o incremento na taxa de recuperação dos COV para reaproveitamento interno, quando aplicável.

Em síntese, este trabalho apresenta um conjunto de informações relevantes capazes de nortear a formulação de políticas públicas para a melhoria da qualidade atmosférica das áreas de estudo.

É possível concluir, a partir destes resultados, que um dos setores mais relevantes para a economia da RMRJ está associado a eventos de poluição atmosférica extrema nos bairros estudados, não apresentando, no entanto, esforços robustos para garantir o controle das suas emissões de COV, dada a baixa relevância atribuída a esses poluentes no ambiente regulatório nacional e regional.

Pode-se destacar ainda que, apesar da existência de tecnologias limpas e medidas preventivas cada vez mais eficientes, econômicas e, consequentemente, vantajosas para a competitividade das empresas que as adotam, predominam entre as empresas estudadas posturas negligentes ou meramente reativas no controle das suas emissões de COV, com a adoção de alternativas tecnológicas que não refletem necessariamente as melhores opções disponíveis, seja em termos de suas vantagens econômicas ou de seu desempenho ambiental.

Com a adoção dos cenários de controle propostos, espera-se que a percepção da questão ambiental como um custo às empresas e como um problema a ser sanado seja substituída gradualmente pela percepção de possibilidades de lucro e de crescimento através da redução de custos e de desperdícios, do aumento da produtividade e do desenvolvimento de modelos de negócios mais sustentáveis.

Não obstante, esforços institucionais são necessários para promover a difusão de conhecimentos e informações sobre as perspectivas de crescimento verde associadas ao controle das emissões de COV nas indústrias petroquímicas. Da mesma forma, uma maior integração entre as empresas do setor e o órgão ambiental se mostra necessária para garantir um diálogo transparente entre esses atores, possibilitando a elaboração de estratégias conjuntas para o controle das emissões.

Além disso, mais trabalhos são necessários para avaliar em maior detalhe a relação entre as emissões das fontes estudadas e os episódios de elevada concentração de O_3 em Bangu e Irajá.

Para estudos futuros, recomenda-se a análise de uma gama mais ampla de amostras, coletadas em diferentes horários do dia e em diferentes épocas do ano, com a avaliação de variações diárias ou sazonais na predominância das fontes emissoras ou na sua contribuição para o fenômeno da poluição do ar. Recomenda-se também que outras espécies de COV sejam amostradas, para confirmar e expandir os perfis apresentados neste trabalho. O acompanhamento das emissões diretamente nas fontes e estudos com modelos de dispersão atmosférica são igualmente necessários para a melhor compreensão das dinâmicas de emissão e transporte dos poluentes, e para a avaliação da eficácia das diferentes tecnologias de controle alternativas na garantia da qualidade do ar das áreas de estudo.

REFERÊNCIAS

ABDEL-SHAFY, H.I.; MANSOUR, M.SM. *A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation.* ***Egyptian journal of petroleum***, v. 25, n. 1, p. 107-123, 2016.

ACS. *What Is Green Chemistry?* Disponível em: https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry.html. Acesso em: 27 fev. 2022.

ADELODUN, A.A. *Influence of operation conditions on the performance of non-thermal plasma technology for VOC pollution control.* ***Journal of Industrial and Engineering Chemistry***, 2020.

ALIZADEH-ATTAR, A.; GHOOHESTANI, H.R.; ISFAHANI, I.N. *Reducing flare emissions from chemical plants and refineries through the application of fuzzy control system.* ***Wseas Transactions on Systems and Control****,* v. 2, n. 3, p. 305, 2005.

ALVIM, D.S.; GATTI, L. V.; CORRÊA, S.M.; CHIQUETTO, J.B.; SANTOS, G.M.; DE SOUZA ROSSATTI, C. *et al*. *Determining VOCs reactivity for ozone forming potential in the megacity of São Paulo.* ***Aerosol and Air Quality Research***, v. 18, n. 9, p. 2460-2474, 2018.

ALYUZ, U.; ALP, K. *Emission inventory of primary air pollutants in 2010 from industrial processes in Turkey.* ***Science of the total environment****,* v. 488, p. 369-381, 2014.

AMANN, M.; BERTOK, I.; BORKEN-KLEEFELD, J.; COFALA, J.; HEYES, C.; HÖGLUND-ISAKSSON, L. *et al*. *Cost-effective control of air quality and greenhouse gases in Europe: Modeling and policy applications*. ***Environmental Modelling & Software***, v. 26, n. 12, p. 1489-1501, 2011.

AMARAL, I.C.C.; DE CARVALHO, L.V.B.; DA SILVA PIMENTEL, J.N.; PEREIRA, A. C.; VIEIRA, J.A.; DE CASTRO, V.S. *et al*. Avaliação ambiental de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) e biomarcadores de genotoxicidade em trabalhadores de postos de combustíveis. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 42, n. 1, p. 1-14, 2017.

ANASTAS, P.T.; WARNER, J.C. ***Green Chemistry: Theory and Practice****. New York, NY, USA: Oxford University Press,* 1998.

ANP (2020). Produção Nacional de Derivados de Petróleo (metros cúbicos). Disponível em: http://www.anp.gov.br/arquivos/dados-estatisticos/producao-derivados/producao-derivados-m3.xls. Acesso em: 20 ago. 2021.

ANP (2021). Painel Dinâmico do Mercado Brasileiro de Derivados e Biocombustíveis: Entregas de Combustíveis Líquidos. Disponível em: https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiMDVmMjkwMmMtZjE5OC00M2QwLThiZDEtYTA2Y2E1ZmM1ZmQzIiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzkxMyJ9. Acesso em: 20 ago. 2021.

ATKINSON, R. *Atmospheric chemistry of VOCs and NOx*. ***Atmospheric environment***, v. 34, n. 12-14, p. 2063-2101, 2000.

BABAR, Z.B.; SHAREEFDEEN, Z. *Management and control of air emissions from electronic industries*. ***Clean Technologies and Environmental Policy***, v. 16, n. 1, p. 69-77, 2014.

BARBIERI, J.C. **Gestão Ambiental Empresarial: Conceitos, Modelos e Instrumentos**. 4ª Edição. Editora Saraiva, 2016, 303 p.

BARBUSINSKI, K.; KALEMBA, K.; KASPERCZYK, D.; URBANIEC, K.; KOZIK, V. *Biological methods for odor treatment–A review*. ***Journal of cleaner production***, v. 152, p. 223-241, 2017.

BARI, M.A. KINDZIERSKI, W. B., WHEELER, A. J., HÉROUX, M. È., & WALLACE, L. A. *Source apportionment of indoor and outdoor volatile organic compounds at homes in Edmonton, Canada.* ***Building and Environment***, v. 90, p. 114-124, 2015.

BARI, M.A.; KINDZIERSKI, W.B. *Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta: sources and screening health risk assessment.* ***Science of the Total Environment***, v. 631, p. 627-640, 2018a.

BARI, M.A.; KINDZIERSKI, W.B. *Ambient volatile organic compounds (VOCs) in communities of the Athabasca oil sands region: Sources and screening health risk assessment.* ***Environmental Pollution***, v. 235, p. 602-614, 2018b.

BARTHE, P.; CHAUGNY, M.; ROUDIER, S.; SANCHO, L. D. ***Best available techniques (BAT) reference document for the refining of mineral oil and gas****. European Commission*, v. 754, 2015.

BEHNAMI, A.; BENIS, K.Z.; SHAKERKHATIBI, M.; DERAFSHI, S.; CHAVOSHBASHI, M.M. *A systematic approach for selecting an optimal strategy for controlling VOCs emissions in a petrochemical wastewater treatment plant.* ***Stochastic Environmental Research and Risk Assessment***, v. 33, n. 1, p. 13-29, 2019.

BENROMDHANE, S.A. *Probabilistic risk-based pollution prevention model for a foundry: a case study of casting.* ***Environmental Science and Pollution Research***, v. 25, n. 19, p. 18332-18344, 2018.

BIARD, P.F.; COUDON, A., COUVERT, A., GIRAUDET, S. *A simple and timesaving method for the mass-transfer assessment of solvents used in physical absorption.* ***Chemical Engineering Journal***, v. 290, p. 302-311, 2016.

BOLDEN, A.L.; KWIATKOWSKI, C.F.; COLBORN, T. *New look at BTEX: are ambient levels a problem*? ***Environmental science & technology***, v. 49, n. 9, p. 5261-5276, 2015.

BOLTIC, Z.; RUZIC, N.; JOVANOVIC, M.; SAVIC, M.; JOVANOVIC, J.; PETROVIC, S. *Cleaner production aspects of tablet coating process in pharmaceutical industry: problem of VOCs emission.* ***Journal of Cleaner Production***, v. 44, p. 123-132, 2013.

BORBON, A.; GILMAN, J.B.; KUSTER, W.C.; GRAND, N.; CHEVAILLIER, S.; COLOMB, A. *et al*. *Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid‐latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris.* ***Journal of Geophysical Research: Atmospheres***, v. 118, n. 4, p. 2041-2057, 2013.

BOYJOO, Y.; SUN, H.; LIU, J.; PAREEK, V.K.; WANG, S. *A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design.* ***Chemical engineering journal***, v. 310, p. 537-559, 2017.

CARB (2021). *Current Regulations*. Disponível em: https://ww2.arb.ca.gov/our-work/programs/consumer-products-program/current-regulations. Acesso em: 04 jul. 2021.

CAO, X.; YAO, Z.; SHEN, X.; YE, Y.; JIANG, X. *On-road emission characteristics of VOCs from light-duty gasoline vehicles in Beijing, China*. ***Atmospheric Environment***, v. 124, p. 146-155, 2016.

CARRIERO, G.; NERI, L.; FAMULARI, D.; DI LONARDO, S.; PISCITELLI, D.; MANCO, A. *et al*. *Composition and emission of VOC from biogas produced by illegally managed waste landfills in Giugliano (Campania, Italy) and potential impact on the local population.* ***Science of the Total Environment***, v. 640, p. 377-386, 2018.

CARBOROIL. Abastecimento a granel: como funciona? Disponível em: https://carboroil.com.br/abastecimento-a-granel-como-funciona/. Acesso em: 02 nov. 2021.

CARTER, W.P.L. *Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds.* ***Air & waste***, v. 44, n. 7, p. 881-899, 1994.

CARTER, W.P.L. *Development of the SAPRC-07 chemical mechanism.* ***Atmospheric Environment***, v. 44, n. 40, p. 5324-5335, 2010.

CARTER, W.P.L (2019). *SAPRC Atmospheric Chemical Mechanisms and VOC Reactivity Scales*. Acesso em: https://intra.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/. Acesso em: 02 fev. 2021.

CARVALHO, A.; FRANÇA, S. Controle de Emissões Fugitivas de Compostos Orgânicos Voláteis em Componentes de Linhas de Processo. *In:* **XI Congresso Nacional de Excelência em Gestão.** UFF, 2015.

CARVALHO, J.B.B.; FORTES, J.D.N.; CORRÊA, S.M.; MARTINS, E.M. BTEX Impactos dos BTEX em áreas urbanas da cidade do Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 43, n. 7, p. 870-877, 2020.

CEIP (2021). *1999 Gothenburg Protocol under the LRTAP Convention*. Disponível em: https://www.ceip.at/gothenburg-protocol. Acesso em: 01 jul. 2021.

CETESB. **Manual para implementação de um programa de prevenção à Poluição**. 4ª Ed. São Paulo: CETESB, 2002, 16 p.

CHENG, Y.; HE, H., YANG, C., ZENG, G., LI, X., CHEN, H *et al*. *Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds*. ***Biotechnology Advances***, v. 34, n. 6, p. 1091-1102, 2016.

CHIN, J.-Y.; BATTERMAN, S. A. *VOC composition of current motor vehicle fuels and vapors, and collinearity analyses for receptor modeling.* ***Chemosphere***, v. 86, n. 9, p. 951-958, 2012.

CICOLELLA, A. *Volatile Organic Compounds (VOC): definition, classification and properties*. ***Revue des maladies respiratoires***, v. 25, n. 2, p. 155-163, 2008.

CLARK, J.H.; LUQUE, R.; MATHARU, A.S. *Green chemistry, biofuels, and biorefinery.* ***Annual review of chemical and biomolecular engineering***, v. 3, p. 183-207, 2012.

CNTL. **Manual metodologia de implantação do programa de produção mais limpa**. Curso de Consultores em Produção mais Limpa. Fortaleza: SENAI-RS/UNIDO/UNEP, 2002.

COMISSÃO LANCET. *The Lancet Commission on pollution and health*. ***The Lancet Commissions***, v. 391, p. 462-512, 2018.

CORRÊA, S.M.; MARTINS, E. M.; ARBILLA, G. *Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil.* ***Atmospheric Environment***, v. 37, n. 1, p. 23-29, 2003.

CROWN OIL. Bulk Fuel Delivery – Fuel Deliveries To Your Business. Disponível em: https://www.crownoil.co.uk/bulk-fuel-suppliers/. Acesso em: 02 nov. 2021.

CUNNINGHAM, M.F.; CAMPBELL, J.D.; FU, Z.; BOHLING, J.; LEROUX, J.G.; MABEE, W. *et al. Future green chemistry and sustainability needs in polymeric coatings.* ***Green Chemistry***, v. 21, n. 18, p. 4919-4926, 2019.

CUSHING, L.J.; CHAU, K., FRANKLIN, M., & JOHNSTON, J. E. *Up in smoke: characterizing the population exposed to flaring from unconventional oil and gas development in the contiguous US.* ***Environmental Research Letters***, v. 16, n. 3, p. 034032, 2021.

DANTAS, G.; SICILIANO, B.; FREITAS, L.; DE SEIXAS, E.G.; DA SILVA, C.M.; ARBILLA, G. *Why did ozone levels remain high in Rio de Janeiro during the Brazilian truck driver strike?* ***Atmospheric Pollution Research***, v. 10, n. 6, p. 2018-2029, 2019.

DANTAS, G.; SICILIANO, B.; DA SILVA; C.M.; ARBILLA, G. *A reactivity analysis of volatile organic compounds in a Rio de Janeiro urban area impacted by vehicular and industrial emissions.* ***Atmospheric Pollution Research***, v. 11, p. 1018-1027, 2020.

DAI, T.; WANG, W.; REN, L.; CHEN, J.; LIU, H. *Emissions of non-methane hydrocarbons from cars in China.* ***Science China Chemistry***, v. 53, n. 1, p. 263-272, 2010.

DATARIO. Bairros Cariocas. Disponível em: https://www.data.rio/app/bairros-cariocas. Acesso em 03 jan. 2021.

DE ALMEIDA, P.; CORREIA, E.; QUINTAS, S. *Detection and Quantification of Gas Leakage by Infrared Technology in TEPA Block 17 FPSOs. In:* ***SPE International Conference and Exhibition on Health, Safety, Environment, and Sustainability****. OnePetro*, 2020.

DEBEVEC, C.; SAUVAGE, S., GROS, V., SALAMEH, T., SCIARE, J., DULAC, F. *et al*. *Seasonal variation and origins of volatile organic compounds observed during 2 years at a western Mediterranean remote background site (Ersa, Cape Corsica)*. ***Atmospheric Chemistry and Physics***, v. 21, n. 3, p. 1449-1484, 2021.

DEFRA (2019). *Clean Air Strategy*. Disponível em: https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/770715/clean-air-strategy-2019.pdf. Acesso em: 24 fev. 2022.

DENG, X.; CHEN, J.; HANSSON, L. A.; ZHAO, X.; XIE, P. *Eco-chemical mechanisms govern phytoplankton emissions of dimethylsulfide in global surface waters.* ***Natl Sci Rev***, v. 8, n. 2, 2020.

DERWENT, R.G.; JENKIN, M.E.; UTEMBE, S.R.; SHALLCROSS, D.E.; MURRELLS, T.P.; PASSANT, N.R. *Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds.* ***Science of the total environment***, v. 408, n. 16, p. 3374-3381, 2010.

DESHUSSES, M. A.; GABRIEL, D. *Biotrickling filter technology. In:* ***Biotechnology for odor and air pollution control****. Springer, Berlin, Heidelberg*, 2005. p. 147-168.

DOMINUTTI, P.; NOGUEIRA, T.; FORNARO, A.; BORBON, A. *One decade of VOCs measurements in São Paulo megacity: Composition, variability, and emission*

evaluation in a biofuel usage context. ***Science of The Total Environment***, v. 738, p. 139790, 2020.

DUDLEY, N.; STOLTON, S. ***Air pollution and biodiversity: a review***. Switzerland: WWF International, 1996, 44 p.

ECE. ***Guidance document on control techniques for emissions of sulphur, nitrogen oxides, volatile organic compounds and particulate matter (including PM10, PM2.5 and black carbon) from stationary sources****. Economic and Social Council*, 2015, 265 p.

EEA. ***Air Pollutant Emission Inventory Guidebook***. Compenhague, Dinamarca: *European Environment Agency*, 2013.

EEA. *Indicator Assessment: Non-methane volatile organic compounds (NMVOC) emissions.* Disponível em: https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-non-methane-volatile-1/assessment-4. Acesso em: 08 mai. 2021.

EMAS (2004). *EMAS Toolkit for small organisations*. Disponível em: https://ec.europa.eu/environment/archives/emas/toolkit/toolkit_6_2_1.htm. Acesso em: 24 fev. 2022.

EMIS (2020). LUSS. Disponível em: https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/luss. Acesso em: 16 set. 2021.

ESTRADA, J.M.; KRAAKMAN, N.B.; MUÑOZ, R.; LEBRERO, R. *A comparative analysis of odour treatment technologies in wastewater treatment plants*. ***Environmental science & technology***, v. 45, n. 3, p. 1100-1106, 2011.

FAGUNDES, A.B.; SILVA, M. C.; MELLO, R. A gestão dos resíduos industriais em consonância com a Política Nacional de Resíduos Sólidos: Uma contribuição para as Micro e Pequenas Empresas. **Revista Espacios**, v. 36, n. 1, 2015.

FGV (2022). Programa Brasileiro *GHG Protocol.* Disponível em: https://eaesp.fgv.br/centros/centro-estudos-sustentabilidade/projetos/programa-brasileiro-ghg-protocol. Acesso em: 24 fev. 2022.

FRANCO, J.F.; PACHECO, J.; BEHRENTZ, E.; BELALCÁZAR, L.C. *Characterization and source identification of VOC species in Bogotá, Colombia.* ***Atmósfera***, v. 28, n. 1, p. 1-11, 2015.

FRONDEL, M.; HORBACH, J.; RENNINGS, K. *End-of-pipe or cleaner production? An empirical comparison of environmental innovation decisions across OECD countries.* ***Business strategy and the environment***, v. 16, n. 8, p. 571-584, 2007.

FU, S.; GUO, M.; LUO, J.; HAN, D.; CHEN, X.; JIA, H. *et al*. *Improving VOCs control strategies based on source characteristics and chemical reactivity in a typical coastal city of South China through measurement and emission inventory*. ***Science of The Total Environment***, v. 744, n. 140825, p.1-12 , 2020.

GAŁĘZOWSKA, G.; CHRANIUK, M.; WOLSKA, L. *In vitro assays as a tool for determination of VOCs toxic effect on respiratory system: a critical review*. ***TrAC Trends in Analytical Chemistry***, v. 77, p. 14-22, 2016.

GALLO, A. (2014). *A Refresher on Net Present Value*. Disponível em: https://hbr.org/2014/11/a-refresher-on-net-present-value#:~:text=%E2%80%9CNet%20present%20value%20is%20the,for%20a%20project%20or%20expenditure. Acesso em: 24 jan. 2022.

GAO, S.; YANG, W.; ZHANG, H.; SUN, Y.; MAO, J.; MA, Z. *et al*. *Estimating representative background PM 2.5 concentration in heavily polluted areas using baseline separation technique and chemical mass balance model.* ***Atmospheric Environment***, v. 174, p. 180-187, 2018.

GAO, G.; WANG, S.; XUE, R.; LIU, D.; REN, H.; ZHANG, R. *Uncovering the characteristics of air pollutants emission in industrial parks and analyzing emission reduction potential: case studies in Henan, China.* ***Scientific reports***, v. 11, n. 1, p. 1-14, 2021.

GE, J.C.; KIM, H.Y.; YOON, S.K.; CHOI, N.J. *Reducing volatile organic compound emissions from diesel engines using canola oil biodiesel fuel and blends*. ***Fuel***, v. 218, p. 266-274, 2018.

GERALDINO, C.G.P. **Avaliação dos episódios de altas concentrações de ozônio no bairro de Bangu, Rio de Janeiro**. 2017. 147f. Seminário Avançado (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2017.

GERALDINO, C.G.P.; MARTINS, E.M.; DA SILVA, C.M.; ARBILLA, G. *An analytical investigation of ozone episodes in Bangu, Rio de Janeiro.* ***Bulletin of environmental contamination and toxicology***, v. 98, n. 5, p. 632-637, 2017.

GERALDINO, C.G.P.; ARBILLA, G.; DA SILVA, C.M.; CORRÊA, S.M.; MARTINS, E.M. *Understanding high tropospheric ozone episodes in Bangu, Rio de Janeiro, Brazil.* ***Environmental monitoring and assessment***, v. 192, n. 3, p. 1-10, 2020.

GÓMEZ-LOSADA, Á.; SANTOS, F.M.; GIBERT, K.; PIRES, J. C. *A data science approach for spatiotemporal modelling of low and resident air pollution in Madrid (Spain): implications for epidemiological studies.* ***Computers, Environment and Urban Systems***, v. 75, p. 1-11, 2019.

GONZALEZ-MIQUEL, M.; PALOMAR, J.; RODRIGUEZ, F. *Selection of ionic liquids for enhancing the gas solubility of volatile organic compounds.* ***The Journal of Physical Chemistry B***, v. 117, n. 1, p. 296-306, 2013.

GROSS, S.A.; PAUSTENBACH, D.J. *Shanghai Health Study* (2001–2009): *What was learned about benzene health effects*? ***Critical reviews in toxicology***, v. 48, n. 3, p. 217-251, 2018.

GT Agenda 2030 (2022). ODS. Disponível em: https://gtagenda2030.org.br/ods/. Acesso em: 05 jan. 2022.

GUENTHER, A.; HEWITT, C. N., ERICKSON, D., FALL, R., GERON, C., GRAEDEL, T. *et al*. *A global model of natural volatile organic compound emissions.* ***Journal of Geophysical Research: Atmospheres***, v. 100, n. D5, p. 8873-8892, 1995.

GUIA MAIS (2022). Oficinas Mecânicas em Irajá, Rio de Janeiro, RJ. Disponível em: https://www.guiamais.com.br/rio-de-janeiro-rj/iraja/servicos-e-manutencao-veicular/oficinas-mecanicas. Acesso em: 03 jan. 2022.

GUO, H.; CHENG, H.R.; LING, Z.H.; LOUIE, P.K.K.; AYOKO, G.A. *Which emission sources are responsible for the volatile organic compounds in the atmosphere of Pearl River Delta*? ***Journal of hazardous materials***, v. 188, n. 1-3, p. 116-124, 2011.

GUO, H.; LING, Z.H.; CHENG, H.R.; SIMPSON, I.J.; LYU, X. P.; WANG, X. M. *et al*. *Tropospheric volatile organic compounds in China.* ***Science of the Total Environment****,* v. 574, p. 1021-1043, 2017.

GUO, Y.; WEN, M.; LI, G.; AN, T. *Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review.* ***Applied Catalysis B: Environmental***, n. 119447, 2020.

GUO, X.; SHEN, Y.; LIU, W.; CHEN, D.; LIU, J. *Estimation and Prediction of Industrial VOC Emissions in Hebei Province, China.* ***Atmosphere***, v. 12, n. 5, p. 530, 2021.

HASSIM, M.H.; HURME, M.; AMYOTTE, P.R.; KHAN, F.I. *Fugitive emissions in chemical processes: The assessment and prevention based on inherent and add-on approaches.* ***Journal of Loss Prevention in the Process Industries***, v. 25, n. 5, p. 820-829, 2012.

HELLWEG, S.; DOKA, G.; FINNVEDEN, G.; HUNGERBÜHLER, K. *Assessing the Eco-efficiency of End-of-Pipe Technologies with the Environmental Cost Efficiency Indicator.* ***Journal of Industrial Ecology***, v. 9, n. 4, p. 189-203, 2005.

HELLWEG, S.; CANALS, L.M. *Emerging approaches, challenges and opportunities in life cycle assessment.* ***Science***, v. 344, n. 6188, p. 1109-1113, 2014.

HÖFER, R.; BIGORRA, J. *Green chemistry—a sustainable solution for industrial specialties applications.* ***Green Chemistry***, v. 9, n. 3, p. 203-212, 2007.

HONG-LI, W.; SHENG-AO, J.; SHENG-RONG, L.; QING-YAO, H.; LI, L.; SHI-KANG, T. *et al*. *Volatile organic compounds (VOCs) source profiles of on-road vehicle emissions in China.* ***Science of the Total Environment***, v. 607, p. 253-261, 2017.

HORNE, C.; MEDALLA, R.; BACANI, J. *The experience in using LDAR for monitoring fugitive emissions of Volatile Organic Compounds with special reference to RasGas' experience. In:* ***Proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium***. *Elsevier*, 2010. p. 51-58

HUANG, G.; BROOK, R.; CRIPPA, M.; JANSSENS-MAENHOUT, G.; SCHIEBERLE, C.; DORE, C. *et al*. *Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds: a global gridded data set for 1970–2012.* ***Atmospheric Chemistry and Physics***, v. 17, n. 12, p. 7683, 2017.

HUY, L.N.; OANH, N.T.K. *Emission control for volatile organic compounds from gasoline stations and implication on ozone-forming potential.* ***Atmospheric Pollution Research***, v. 11, n. 6, p. 87-98, 2020.

IBGE (2021). Comissão Nacional de Classificação. Disponível em: https://cnae.ibge.gov.br/?option=com_cnae&view=atividades&Itemid=6160&tipo=cnae&chave=Oficina&versao_classe=7.0.0&versao_subclasse=. Acesso em: 27 nov. 2021.

IBGE (2020). Cidades Brasileiras. Disponível em: https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/rio-de-janeiro/panorama. Acesso em 16 ago. 2020.

INEA (2012). Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana do Estado do Rio de Janeiro. Disponível em: http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/@inter_dimfis_gear/documents/document/zwff/mde2/~edisp/inea_016831.pdf. Acesso em 16 ago. 2020.

INEA. **Relatório da Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro - Ano Base 2014**. Rio de Janeiro, Departamento de Planejamento Ambiental, Divisão de Qualidade do Ar, 2015, 198 p.

INEA. **Inventário de emissões de fontes veiculares: região metropolitana do Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, Gerência da Qualidade do Ar, 2016, 350 p.

INEA (2018). Programa de Monitoramento de Emissões de Fontes Fixas para a Atmosfera – Promon Ar. Disponível em: http://www.inea.rj.gov.br/wp-content/uploads/2019/01/NOP-INEA-01.R-1.pdf. Acesso em: 24 fev. 2022.

INVERNIZZI, M.; ROVEDA, L.; POLVARA, E.; SIRONI, S. *Lights and shadows of the VOC emission quantification. In*: **NOSE 2020**. *Italian Association of Chemical Engineering-AIDIC*, 2021. p. 109-114.

IULIANELLI, A.; DRIOLI, E. *Membrane engineering: Latest advancements in gas separation and pre-treatment processes, petrochemical industry and refinery, and future perspectives in emerging applications.* ***Fuel Processing Technology***, v. 206, n. 106464, 2020.

JOHNSEN, D.L.; EMAMIPOUR, H.; GUEST, J. S.; ROOD, M. J. *Environmental and economic assessment of electrothermal swing adsorption of air emissions from*

sheet-foam production compared to conventional abatement techniques. ***Environmental science & technology***, v. 50, n. 3, p. 1465-1472, 2016.

JOLLIFFE, I.T.; CADIMA, J. *Principal component analysis: a review and recent developments.* ***Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences***, v. 374, n. 2065, p. 20150202, 2016.

JOVANOVIC, J.; JOVANOVIC, M.; JOVANOVIC, A.; MARINOVIC, V. *Introduction of cleaner production in the tank farm of the Pancevo Oil Refinery, Serbia.* ***Journal of Cleaner Production***, v. 18, n. 8, p. 791-798, 2010.

KAMAL, M.S.; RAZZAK, S.A.; HOSSAIN, M.M. *Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)–A review.* ***Atmospheric Environment***, v. 140, p. 117-134, 2016.

KHAN, F.I.; GHOSHAL, A.K. *Removal of volatile organic compounds from polluted air.* ***Journal of loss prevention in the process industries***, v. 13, n. 6, p. 527-545, 2000.

KHORAMFAR, S.; JONES, K.D.; BOSWELL, J.; KING, G.E. *Design and Implementation of a Field Test for Biological Based VOC Emission Control for an Oil and Gas Production Facility in East Texas. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition.* ***OnePetro***, 2017.

KUMAR, A.; SINGH, D.; KUMAR, K.; SINGH, B.B.; JAIN, V.K. *Distribution of VOCs in urban and rural atmospheres of subtropical India: temporal variation, source attribution, ratios, OFP and risk assessment.* ***Science of the Total Environment***, v. 613, p. 492-501, 2018.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J. *Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions.* ***Progress in energy and combustion science***, v. 34, n. 2, p. 198-223, 2008.

LEE, S.; CHOI, I.; CHANG, D. *Multi-objective optimization of VOC recovery and reuse in crude oil loading.* ***Applied energy***, v. 108, p. 439-447, 2013.

LELIEVELD, J.; EVANS, J.S.; FNAIS, M.; GIANNADAKI, D.; POZZER, A. *The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale*. ***Nature***, v. 525, n. 7569, p. 367-371, 2015.

LI, M.; ZHANG, Q.; ZHENG, B.; TONG, D.; LEI, Y.; LIU, F. *et al*. *Persistent growth of anthropogenic non-methane volatile organic compound (NMVOC) emissions in China during 1990–2017: drivers, speciation and ozone formation potential.* ***Atmospheric Chemistry and Physics***, v. 19, n. 13, p. 8897-8913, 2019a.

LI, J.; HAO, Y.; SIMAYI, M.; SHI, Y.; XI, Z.; XIE, S. *Verification of anthropogenic VOC emission inventory through ambient measurements and satellite retrievals.* ***Atmospheric Chemistry and Physics***, v. 19, n. 9, p. 5905-5921, 2019b.

LI, L.; LI, Q.; HUANG, L.; WANG, Q.; ZHU, A.; XU, J. *et al*. *Air quality changes during the COVID-19 lockdown over the Yangtze River Delta Region: An insight into the impact of human activity pattern changes on air pollution variation.* ***Science of The Total Environment****,* v. 732, n. 139282, p. 1-11, 2020a.

LI, X.; MA, J.; LING, X. *Design and dynamic behaviour investigation of a novel VOC recovery system based on a deep condensation process*. ***Cryogenics***, n. 103060, 2020.

LI, Q.; SU, G.; LI, C.; LIU, P.; ZHAO, X.; ZHANG, C. *et al*. *An investigation into the role of VOCs in SOA and ozone production in Beijing, China.* ***Science of the Total Environment***, v. 720, p. 137536, 2020b.

LI, Y.; YIN, S.; YU, S.; YUAN, M.; DONG, Z.; ZHANG, D. *et al*. *Characteristics, source apportionment and health risks of ambient VOCs during high ozone period at an urban site in central plain, China.* ***Chemosphere***, v. 250, n. 126283, 2020c.

LI, X.; ZHANG, L.; YANG, Z.; WANG, P.; YAN, Y.; RAN, J. *Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review.* ***Separation and Purification Technology***, v. 235, n. 116213, 2020d.

LI, J.; ZENG, J.; YE, Z.; HUANG, X. *Are clean technologies more effective than end-of-pipe technologies? Evidence from chinese manufacturing.* ***International Journal of Environmental Research and Public Health***, v. 18, n. 8, p. 4012, 2021.

LIANG, X.; SUN, X.; XU, J.; YE, D. *Improved emissions inventory and VOCs speciation for industrial OFP estimation in China.* ***Science of The Total Environment***, v. 745, n. 140838, 2020a.

LIANG, Z.; WANG, J.; ZHANG, Y.; HAN, C.; MA, S.; CHEN, J. *et al*. *Removal of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a textile dyeing wastewater treatment plant and the attenuation of respiratory health risks using a pilot-scale biofilter.* ***Journal of Cleaner Production***, v. 253, n. 120019, 2020b.

LIU, Y.; SHAO, M.; FU, L.; LU, S.; ZENG, L.; TANG, D. *Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I.* ***Atmospheric Environment***, v. 42, n. 25, p. 6247-6260, 2008.

LIU, Y.; KONG, L., LIU, X., ZHANG, Y., LI, C., ZHANG, Y. *et al*. *Characteristics, secondary transformation, and health risk assessment of ambient volatile organic compounds (VOCs) in urban Beijing, China*. ***Atmospheric Pollution Research***, 2021.

LORETO, F.; SCHNITZLER, J-P. *Abiotic stresses and induced BVOCs.* ***Trends in plant science***, v. 15, n. 3, p. 154-166, 2010.

LOVETT, G.M.; TEAR, T.H.; EVERS, D.C.; FINDLAY, S.E.; COSBY, B. J.; DUNSCOMB, J.K. *et al*. *Effects of air pollution on ecosystems and biological diversity in the eastern United States.* ***Annals of the New York Academy of Sciences***, v. 1162, n. 1, p. 99-135, 2009.

LU, J. *A study on VOCs emission inventory of typical petrochemical plant and its local emission factor*. ***Environ. Pollut. Control***, v. 39, n. 06, p. 604-609, 2017.

LUENGAS, A.; BARONA, A.; HORT, C.; GALLASTEGUI, G.; PLATEL, V.; ELIAS, A. *A review of indoor air treatment technologies.* ***Reviews in Environmental Science and Bio/Technology***, v. 14, n. 3, p. 499-522, 2015.

LUN, X.; LIN, Y.; CHAI, F.; FAN, C.; LI, H.; LIU, J. *Reviews of emission of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in Asia.* ***Journal of Environmental Sciences***, v. 95, p. 266-277, 2020.

LYU, X.P.; ZENG, L.W.; GUO, H.; SIMPSON, I.J.; LING, Z.H.; WANG, Y. *et al*. *Evaluation of the effectiveness of air pollution control measures in Hong Kong.* ***Environmental pollution***, v. 220, p. 87-94, 2017.

MALAKAR, S.; SAHA, P.D.; BASKARAN, D.; RAJAMANICKAM, R. *Comparative study of biofiltration process for treatment of VOCs emission from petroleum refinery*

wastewater—A review. ***Environmental Technology & Innovation***, v. 8, p. 441-461, 2017.

MANISALIDIS, I.; STAVROPOULOU, E.; STAVROPOULOS, A.; BEZIRTZOGLOU, E. *Environmental and health impacts of air pollution: A review.* ***Frontiers in public health***, v. 8, 2020.

MATAI, P. (2020). Processos de Conversão Térmicos e Catalíticos. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5673068/mod_resource/content/1/Refino%20proc%20termicos%20cataliticos%202020.pdf. Acesso em: 15 ago. 2021.

MATSUMOTO, N.; ELDER, M.; OGIHARA, A. *Japan's policy to reduce emissions of volatile organic compounds: factors that facilitate industry participation in voluntary actions.* ***Journal of Cleaner Production***, v. 108, p. 931-943, 2015.

MARTÍNEZ-BRAVO, M. del M.; MARTÍNEZ-DEL-RÍO, J.; ANTOLÍN-LÓPEZ, R. *Trade-offs among urban sustainability, pollution and livability in European cities*. ***Journal of Cleaner Production***, v. 224, p. 651-660, 2019.

MARTINS, E.M.; FORTES, J.D.N.; RIBEIRO, G.P.; PEREIRA, M.F.M. Utilização de Sistema de Informação Geográfica como ferramenta para gestão do monitoramento da qualidade do ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. **Rev. Eng. Sanit. Ambient**., v. 19, p. 43-50, 2014.

MARTINS, E.M.; NUNES, A.C.L.; CORRÊA, S. *Understanding ozone concentrations during weekdays and weekends in the urban area of the city of Rio de Janeiro.* ***Journal of the Brazilian Chemical Society***, v. 26, p. 1967-1975, 2015.

MCCARTHY, M.C.; AKLILU, Y.A.; BROWN, S.G.; LYDER, D.A. *Source apportionment of volatile organic compounds measured in Edmonton, Alberta*. ***Atmospheric Environment***, v. 81, p. 504-516, 2013.

MEEGODA, J.N.; WATTS, D.; HSIEH, H.N.; BEZERRA DE SOUZA, B. *Community Based Pollution Prevention for Two Urban Cities—A Case Study.* ***Clean Technologies***, v. 3, n. 1, p. 59-78, 2021.

MELLOUKI, A.; WALLINGTON, T. J.; CHEN, J. *Atmospheric chemistry of oxygenated volatile organic compounds: impacts on air quality and climate.* ***Chemical reviews***, v. 115, n. 10, p. 3984-4014, 2015.

MENDES, D. **Estudo da qualidade do ar no bairro de Irajá, Rio de Janeiro**. 2018. 126 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental – Universidade Veiga de Almeida, 2018.

MENDES, D.; DANTAS, G.; DA SILVA, M.A.; DE SEIXAS, E.G.; DA SILVA, C.M.; ARBILLA, G. *Impact of the petrochemical complex on the air quality of an urban area in the city of Rio de Janeiro*, *Brazil*. ***Bulletin of environmental contamination and toxicology***, p. 1-6, 2020.

MO, Z.; SHAO, M.; LU, S.; QU, H.; ZHOU, M.; SUN, J. *et al*. *Process-specific emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from petrochemical facilities in the Yangtze River Delta, China.* ***Science of the Total Environment****,* v. 533, p. 422-431, 2015.

MO, Z.; SHAO, M.; LU, S. *Compilation of a source profile database for hydrocarbon and OVOC emissions in China.* ***Atmospheric Environment***, v. 143, p. 209-217, 2016.

MOUSAVI, A.; SOWLAT, M.H.; SIOUTAS, C. *Diurnal and seasonal trends and source apportionment of redox-active metals in Los Angeles using a novel online metal monitor and Positive Matrix Factorization (PMF).* ***Atmospheric Environment***, v. 174, p. 15-24, 2018.

MOZAFFAR, A.; ZHANG, Y.L.; FAN, M.; CAO, F.; LIN, Y.C. *Characteristics of summertime ambient VOCs and their contributions to O_3 and SOA formation in a suburban area of Nanjing, China.* ***Atmospheric Research***, v. 240, n. 104923, 2020.

MUKAKA, M.M. *A guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research.* ***Malawi medical journal***, v. 24, n. 3, p. 69-71, 2012.

NELSON, P. F.; QUIGLEY, S. M. *The m, p-xylenes: ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres.* ***Atmospheric Environment***, v. 17, n. 3, p. 659-662, 1983.

NELSON, T.P. *An examination of historical air pollutant emissions from US petroleum refineries.* ***Environmental Progress & Sustainable Energy***, v. 32, n. 2, p. 425-432, 2013.

NETO, A.A.D; GURGEL, A. (2007). Refino de petróleo e petroquímica. Disponível em: http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso_refino_ufrn-final_1.pdf. Acesso em: 15 ago. 2021.

NIST (2019). *Signal to Noise Ratio*. Disponível em: https://www.itl.nist.gov/div898/software/dataplot/refman2/auxillar/snr.htm. Acesso em: 08 jan. 2022.

NORRIS, G.; DUVALL, R.; BROWN, S.; BAI, S. ***EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide***. Washington: *US. Environmental Protection Agency Office of Research and Development*, 2014, 124 p.

OCDE. ***OECD Environmental Outlook to 2050: The Consequences of Inaction***. Paris, *OECD Publishing*, 2012, 350 p.

OCDE. ***The Economic Consequences of Outdoor Air Pollution***. Paris, *OECD Publishing*, 2016, 120 p.

OCDE. ***Best Available Techniques (BAT) for Preventing and Controlling Industrial Pollution, Activity 1: Policies on BAT or Similar Concepts Across the World***. *OECD Environment Directorate*, 2018, 156 p.

OCDE. ***Best Available Techniques (BAT) for Preventing and Controlling Industrial Pollution, Activity 3: Measuring the Effectiveness of BAT Policies***. *OECD Environment Directorate*, 2019, 193 p.

OFICINA BRASIL (2022). A maior pesquisa realizada junto a quem decide por marcas e produtos no *aftermarket* brasileiro. Disponível em: https://www.oficinabrasil.com.br/noticia/mercado-cinau/a-maior-pesquisa-realizada-junto-a-quem-decide-por-marcas-e-produtos-no-aftermarket-brasileiro. Acesso em: 03 jan. 2022.

OJALA, S.; KOIVIKKO, N.; LAITINEN, T.; MOUAMMINE, A.; SEELAM, P.K.; LAASSIRI, S. *et al*. *Utilization of volatile organic compounds as an alternative for destructive abatement.* ***Catalysts***, v. 5, n. 3, p. 1092-1151, 2015.

OLIVA, A.G.; ZARRAA, T.; NADDEOA, V.; MUNOZB, R.; LEBREROB, R.; ÁNGELESB, R. *et al*. *Comparative analysis of AOPs and biological processes for the control of VOCs industrial emissions.* ***Chemical Engineering***, v. 68, 2018.

OLIVEIRA, R.L.; CUSTÓDIO, D.J.; DE RAINHO, C.R.; MORAIS, E.; FELZENSZWALB, I.; CORRÊA, S.M. *et al*. *Polycyclic aromatic hydrocarbon patterns in the city of Rio de Janeiro.* ***Air Quality, Atmosphere & Health***, v. 11, n. 5, p. 581-590, 2018.

OMS. ***Glossary on air pollution***. *World Health Organization. Regional Office for Europe*, 1980.

OMS. ***WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants***. *Copenhagen, Denmark: WHO Regional Office for Europe*, 2010, 484 p.

OMS. *Air pollution*. Disponível em: https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1. Acesso em 18 jul. 2020.

ONU. ***World Urbanization Prospects: The 2018 Revision***. *New York: United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division*, 2019, 126 p.

OU, J., ZHENG, J., YUAN, Z., GUAN, D., HUANG, Z., YU, F. *et al*. *Reconciling discrepancies in the source characterization of VOCs between emission inventories and receptor modeling*. ***Science of The Total Environment***, v. 628, p. 697-706, 2018.

PARMAR, G.R.; RAO, N. N. *Emerging control technologies for volatile organic compounds.* ***Critical Reviews in Environmental Science and Technology***, v. 39, n. 1, p. 41-78, 2008.

PETRUSOVÁ, Z.; MACHANOVÁ, K.; STANOVSKÝ, P.; IZÁK, P. *Separation of organic compounds from gaseous mixtures by vapor permeation.* ***Separation and Purification Technology***, v. 217, p. 95-107, 2019.

PINTO, J.P.; MARTINS, L.D.; DA SILVA JUNIOR, C.R.; SABINO, F.C.; AMADOR, I.R.; SOLCI, M.C. *Carbonyl concentrations from sites affected by emission from different fuels and vehicles.* ***Atmospheric Pollution Research***, v. 5, n. 3, p. 404-410, 2014.

POLISSAR, A.V.; HOPKE, P.K.; PAATERO, P.; MALM, W.C.; SISLER, J. F. *Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources.* ***Journal of Geophysical Research: Atmospheres***, v. 103, n. D15, p. 19045-19057, 1998.

RAFAJ, P.; KIESEWETTER, G., GÜL, T., SCHÖPP, W., COFALA, J., KLIMONT, Z. *et al*. *Outlook for clean air in the context of sustainable development goals.* ***Global Environmental Change***, v. 53, p. 1-11, 2018.

RAGOTHAMAN, A.; ANDERSON, W. A. *Air quality impacts of petroleum refining and petrochemical industries.* ***Environments***, v. 4, n. 3, p. 66, 2017.

RAJPARA, R.K.; DUDHAGARA, D.R.; BHATT, J.K.; GOSAI, H.B.; DAVE, B.P. *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at the Gulf of Kutch, Gujarat, India: Occurrence, source apportionment, and toxicity of PAHs as an emerging issue.* ***Marine Pollution Bulletin***, v. 119, n. 2, p. 231-238, 2017.

RAYSONI, A.U.; STOCK, T.H.; SARNAT, J.A.; CHAVEZ, M.C.; SARNAT, S.E.; MONTOYA, T. *et al*. *Evaluation of VOC concentrations in indoor and outdoor microenvironments at near-road schools.* ***Environmental Pollution***, v. 231, p. 681-693, 2017.

ROLLINS, A.W.; BROWNE, E.C.; MIN, K.E.; PUSEDE, S.E.; WOOLDRIDGE, P.J.; GENTNER, D. R. *et al*. *Evidence for NOx control over nighttime SOA formation.* ***Science***, v. 337, n. 6099, p. 1210-1212, 2012.

ROY, R.; BRAATHEN, N. *The Rising Cost of Ambient Air Pollution thus far in the 21st Century: Results from the BRIICS and the OECD Countries*. ***OECD Environment Working Papers***, n. 124, 2017.

DE SIMONI, W.; SANT'ANNA, A.; ALENCAR; A.; PINHEIRO, B.; ARAÚJO, C.; VORMITTAG, E. *et al*. **O Estado da Qualidade do Ar no Brasil**. São Paulo, Brasil: WRI Brasil, *Working Paper*, 2021, 32 p.

SCHALTEGGER, S.; STURM, A. *Öologische rationalität (German/in English: environmental rationality).* ***Die Unternehmung***, v. 4, p. 117-131, 1990.

SEGUEL, R.J.; MORALES, R.G.E.; LEIVA, M.A. *Ozone weekend effect in Santiago, Chile.* ***Environmental Pollution***, v. 162, p. 72-79, 2012.

SHEN, L.; XIANG, P.; LIANG, S.; CHEN, W.; WANG, M.; LU, S.; WANG, Z.L. *Sources profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in a typical industrial process in Wuhan*, *Central China.* ***Atmosphere***, v. 9, n. 8, p. 297, 2018.

SHUAI, J.; KIM, S.; RYU, H.; PARK, J.; LEE, C.K.; KIM, G.B. *et al*. *Health risk assessment of volatile organic compounds exposure near Daegu dyeing industrial complex in South Korea.* ***BMC public health***, v. 18, n. 1, p. 528, 2018.

SICILIANO, B.; DANTAS, G.; DA SILVA, C. M.; ARBILLA, G. *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. 1-8, 2020.

SIMAYI, M.; SHI, Y.; XI, Z.; LI, J.; YU, X.; LIU, H. *et al*. *Understanding the sources and spatiotemporal characteristics of VOCs in the Chengdu Plain, China, through measurement and emission inventory.* ***Science of The Total Environment***, v. 714, n. 136692, 2020.

SIMAYI, M.; HAO, Y.; LI, J.; SHI, Y.; REN, J.; XI, Z. *et al*. *Historical volatile organic compounds emission performance and reduction potentials in China's petroleum refining industry.* ***Journal of Cleaner Production***, v. 292, p. 125810, 2021.

SIMON, H.; REFF, A.; WELLS, B.; XING, J.; FRANK, N. *Ozone trends across the United States over a period of decreasing NOx and VOC emissions.* ***Environmental science & technology***, v. 49, n. 1, p. 186-195, 2015.

SIMPSON, I.; VOLOSCIUK, C. *Changing volatile organic compound emissions in urban environments: many paths to cleaner air*. ***WMO Bulletin***, v. 68, n. 2, 2019.

SKRTIC, L. ***Hydrogen sulfide, oil and gas, and people's health***. 2006. 77 f. Dissertation (Master's of Science) - *Energy and Resources Group*, *University of California, Berkeley*, 2006.

SOPIAN, N.A.; JALALUDIN, J.; TAMRIN, S.B.M. *Risk of respiratory health impairment among susceptible population living near petrochemical industry-A review article*. ***Iran. J. Public Health***, v. 45, n. 8, 2016.

SPITZECK, H. H.; QAZI, D.C.; BACHETTI, J. G.; BORGES, L. **Estágios da Sustentabilidade Corporativa**. Fundação Dom Cabral, 2016, 20 p.

STASIULAITIENE, I.; MARTUZEVICIUS, D.; ABROMAITIS, V.; TICHONOVAS, M.; BALTRUSAITIS, J.; BRANDENBURG, R. *et al*. *Comparative life cycle assessment of plasma-based and traditional exhaust gas treatment technologies.* ***Journal of Cleaner Production***, v. 112, p. 1804-1812, 2016.

STATISTA RESEARCH DEPARTMENT (2017). *Estimated growth rates for the global electronics industry from 2016 to 2018, by region*. Disponível em: https://www.statista.com/statistics/268396/estimated-growth-rates-for-the-electronics-industry-by-region/. Acesso em 30 jul. 2020.

STOECKENIUS, T.; RUSSELL, J. *Survey of HRVOC Regulations.* ***In: Report Houston Advanced Research Center Project No. H-12-2004-EE-UT-TI (582-4-6587)****.* Novato, CA, *Environ International Corp*, 2005. p. 29.

SUHAIMI, N.F.; JALALUDIN, J. *Biomarker as a research tool in linking exposure to air particles and respiratory health*. ***BioMed research international***, v. 2015, 2015.

SUN, J.; SHEN, Z.; ZHANG, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, T.; LEI, Y. *et al*. *Volatile organic compounds emissions from traditional and clean domestic heating appliances in Guanzhong Plain, China: Emission factors, source profiles, and effects on regional air quality.* ***Environment international***, v. 133, p. 105252, 2019.

SZWARC, A.; FARAH, E. L.; BRANCO, G. M.; BRANCO, F.C. Redução da emissão evaporativa do veículo em movimento e no reabastecimento de combustível. *In*: **Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva**. *Blucher Engineering Proceedings*, v. 22, n. 2, 2014.

TAMADDONI, M.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R.; NARIO, S.; HAJIHOSSEINZADEH, M.; MOSTOUFI, N. *Experimental study of the VOC emitted from crude oil tankers.* ***Process Safety and Environmental Protection***, v. 92, n. 6, p. 929-937, 2014.

TOMATIS, M.; MOREIRA, M.T.; XU, H.; DENG, W.; HE, J.; PARVEZ, A.M. *Removal of VOCs from waste gases using various thermal oxidizers: A comparative study based on life cycle assessment and cost analysis in China.* ***Journal of cleaner production***, v. 233, p. 808-818, 2019.

TORONTO (2022). *Pollution Prevention Program*. Disponível em: https://www.toronto.ca/services-payments/water-environment/water-sewer-related-permits-and-bylaws/sewers-by-law/pollution-prevention-p2-program/. Acesso em: 25 fev. 2022.

TRUJILLO-CAYADO, L.A.; SANTOS, J.; ALFARO, M.C.; CALERO, N.; MUNOZ, J. *A further step in the development of oil-in-water emulsions formulated with a mixture of*

green solvents. ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, v. 55, n. 27, p. 7259-7266, 2016.

TSAI, W.-T. *Toxic volatile organic compounds (VOCs) in the atmospheric environment: regulatory aspects and monitoring in Japan and Korea*. ***Environments***, v. 3, n. 3, p. 23, 2016.

TSENG, K.-H.; WANG, J. L.; CHENG, M. T.; TSUANG, B. J. *Assessing the relationship between air mass age and summer ozone episodes based on photochemical indices.* ***Aerosol and Air Quality Research***, v. 9, n. 2, p. 149-171, 2009.

TUET, W. Y.; CHEN, Y.; XU, L.; FOK, S.; GAO, D.; WEBER, R. *et al*. *Chemical oxidative potential of secondary organic aerosol (SOA) generated from the photooxidation of biogenic and anthropogenic volatile organic compounds*. ***Atmospheric Chemistry and Physics***, v. 17, n. 2, p. 839-853, 2017.

TUNSARINGKARN, T.; PRUEKSASIT, T. ; MORKNOY, D. ; SEMATHONG, S.; RUNGSIYOTHIN, A.; ZAPAUN, K. *Ambient air's volatile organic compounds and potential ozone formation in the urban area, Bangkok, Thailand.* ***Journal of Environmental and Occupational Health***, v. 3, n. 3, p. 130-135, 2014.

UNECE (2021). *Gothenburg Protocol*. Disponível em: https://unece.org/gothenburg-protocol. Acesso em: 01 jul. 2021.

U.S.EPA. *Human health evaluation manual: part F, supplemental guidance for inhalation risk assessment*. *In*:____, ***Risk assessment guidance for superfund***. *Office of Superfund Remediation and Technology Innovation*, v. 1, 2009, p. 68.

U.S.EPA (2014). *Human Health Evaluation Manual, Supplemental Guidance: Update of Standard Default Exposure Factors*. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-11/documents/oswer_directive_9200.1-120_exposurefactors_corrected2.pdf. Acesso em: 15 fev. 2021.

U.S.EPA (2016). *Leak Detection and Repair: A Best Practices Guide*. Disponível em: https://www.epa.gov/compliance/leak-detection-and-repair-best-practices-guide. Acesso em: 15 ago. 2020.

U.S.EPA (2017a). *Technical Overview of Volatile Organic Compounds*. Disponível em: https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-

organic-compounds. Acesso em: 27 jul. 2020.

U.S.EPA (2017b). *Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality*. Disponível em: https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality. Acesso em: 18 nov. 2020.

U.S.EPA (2019a). *Volatile Organic Compound (VOC) Control Regulations.* Disponível em: https://www3.epa.gov/region1/airquality/voc.html. Acesso em: 13 mai. 2021.

U.S.EPA (2019b). *Basic Information of Air Emissions Factors and Quantification*. Disponível em: https://www.epa.gov/air-emissions-factors-and-quantification/basic-information-air-emissions-factors-and-quantification. Acesso em: 24 jun. 2021

U.S.EPA (2020a). *Air Pollutant Emissions Trends Data.* Disponível em: https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/air-pollutant-emissions-trends-data. Acesso em: 12 ago. 2021.

U.S.EPA (2020b). SPECIATE. Disponível em: https://www.epa.gov/air-emissions-modeling/speciate. Acesso em: 28 jan. 2020.

U.S.EPA (2021a). *AP-42: Compilation of Air Emissions Factors*. Disponível em: https://www.epa.gov/air-emissions-factors-and-quantification/ap-42-compilation-air-emissions-factors. Acesso em: 20 ago. 2021.

U.S.EPA (2021b). *Pollution Prevention Timeline.* Disponível em: https://www.epa.gov/p2/pollution-prevention-timeline. Acesso em: 25 fev. 2022.

VARONA-TORRES, E.; CARLTON JR, D.D.; PAYNE, B.; HILDENBRAND, Z. L.; SCHUG, K.A. *The Characterization of BTEX in Variable Soil Compositions Near Unconventional Oil and Gas Development*. *In:* ***Advances in Chemical Pollution, Environmental Management and Protection***. Elsevier, v. 1, 2017. Cap. 3.5, p. 321-351.

WAGSTROM, K. M.; PANDIS, S. N. *Determination of the age distribution of primary and secondary aerosol species using a chemical transport model.* ***Journal of Geophysical Research: Atmospheres***, v. 114, n. D14, 2009.

WANG, M.; SHAO, M., CHEN, W., YUAN, B., LU, S., ZHANG, Q. *et al*. *A temporally and spatially resolved validation of emission inventories by measurements of ambient*

volatile organic compounds in Beijing, China. ***Atmospheric Chemistry and Physics***, v. 14, n. 12, p. 5871-5891, 2014.

WANG, G.; CHENG, S.; WEI, W.; ZHOU, Y.; YAO, S.; ZHANG, H. *Characteristics and source apportionment of VOCs in the suburban area of Beijing, China.* ***Atmospheric Pollution Research***, v. 7, n. 4, p. 711-724, 2016.

WANG, R.; WANG, X.; CHENG, S.; WANG, K.; CHENG, L.; ZHU, J. *et al. Emission characteristics and reactivity of volatile organic compounds from typical high-energy-consuming industries in North China.* ***Science of The Total Environment***, v. 809, p. 151134, 2022.

WEI, W.; WANG, S.; CHATANI, S.; KLIMONT, Z.; COFALA, J.; HAO, J. *Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China.* ***Atmospheric Environment***, v. 42, n. 20, p. 4976-4988, 2008.

WEI, W.; LV, Z.; YANG, G.; CHENG, S.; LI, Y.; WANG, L. *VOCs emission rate estimate for complicated industrial area source using an inverse-dispersion calculation method: A case study on a petroleum refinery in Northern China.* ***Environmental Pollution***, v. 218, p. 681-688, 2016.

WU, F.; YU, Y.; SUN, J.; ZHANG, J.; WANG, J.; TANG, G. *et al*. *Characteristics, source apportionment and reactivity of ambient volatile organic compounds at Dinghu Mountain in Guangdong Province*, China. ***Science of the Total Environment***, v. 548, p. 347-359, 2016a.

WU, R.; BO, Y.; LI, J.; LI, L.; LI, Y.; XIE, S. *Method to establish the emission inventory of anthropogenic volatile organic compounds in China and its application in the period 2008–2012.* ***Atmospheric environment***, v. 127, p. 244-254, 2016b.

WU, R.; XIE, S. *Spatial distribution of ozone formation in China derived from emissions of speciated volatile organic compounds.* ***Environmental science & technology***, v. 51, n. 5, p. 2574-2583, 2017.

YANG, M.; FENG, X. *Simulation-based optimization and design of refinery hydrogen networks with hydrogen sulfide removal.* ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 44, n. 43, p. 23833-23845, 2019.

YANG, C., MIAO, G., PI, Y., XIA, Q., WU, J., LI, Z., *et al*. *Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review.* ***Chemical Engineering Journal***, v. 370, p. 1128-1153, 2019.

YANG, Z.; ZHOU, X.; XU, L. *Eco-efficiency optimization for municipal solid waste management.* ***Journal of Cleaner Production***, v. 104, p. 242-249, 2015.

YAO, Z.; SHEN, X.; YE, Y.; CAO, X.; JIANG, X.; ZHANG, Y. *et al*. *On-road emission characteristics of VOCs from diesel trucks in Beijing, China.* ***Atmospheric Environment***, v. 103, p. 87-93, 2015a.

YAO, Z.; WU, B., SHEN, X., CAO, X., JIANG, X., YE, Y. *et al*. *On-road emission characteristics of VOCs from rural vehicles and their ozone formation potential in Beijing, China.* ***Atmospheric Environment***, v. 105, p. 91-96, 2015b.

YOU, Z.; ZHU, Y.; JANG, C.; WANG, S.; GAO, J.; LIN, C.J. *et al*. *Response surface modeling-based source contribution analysis and VOC emission control policy assessment in a typical ozone-polluted urban Shunde, China.* ***Journal of Environmental Sciences***, v. 51, p. 294-304, 2017.

YOUNG, C.E.F (2010). Competitividade e Tecnologias Limpas. Disponível em: <https://ambientes.ambientebrasil.com.br/gestao/sistema_de_gestao_ambiental/competitividade_e_tecnologias_limpas.html>. Acesso em: 30 de jul. 2020.

YUAN, B.; SHAO, M.; LU, S.; WANG, B. *Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China.* ***Atmospheric Environment***, v. 44, n. 15, p. 1919-1926, 2010.

XING, J.; ZHANG, F., ZHOU, Y., WANG, S., DING, D., JANG, C. *et al*. *Least-cost control strategy optimization for air quality attainment of Beijing–Tianjin–Hebei region in China.* ***Journal of environmental management***, v. 245, p. 95-104, 2019.

XIONG, Y.; BARI, M. A.; XING, Z.; DU, K. *Ambient volatile organic compounds (VOCs) in two coastal cities in western Canada: Spatiotemporal variation, source apportionment, and health risk assessment.* ***Science of The Total Environment***, v. 706, n. 135970, 2020.

XU, R.; DAI, C.; MU, M.; CHENG, J.; LEI, Z.; WU, B. *et al*. *Highly efficient capture of odorous sulfur-based VOCs by ionic liquids.* ***Journal of Hazardous Materials***, n. 123507, 2021.

XUAN, L.; MA, Y.; XING, Y.; MENG, Q.; SONG, J.; CHEN, T. *et al*. *Source, temporal variation and health risk of volatile organic compounds (VOCs) from urban traffic in Harbin, China*. ***Environmental Pollution***, p. 116074, 2020.

ZAFAR, F.; GHOSAL, A.; SHARMIN, E.; CHATURVEDI, R.; NISHAT, N. *A review on cleaner production of polymeric and nanocomposite coatings based on waterborne polyurethane dispersions from seed oils.* ***Progress in Organic Coatings***, v. 131, p. 259-275, 2019.

ZHANG, Z.; JIANG, Z.; SHANGGUAN, W. *Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review.* ***Catalysis Today***, v. 264, p. 270-278, 2016.

ZHANG, M.; MARANDINO, C. A.; YAN, J.; LIN, Q.; PARK, K.; XU, G. *DMS sea-to-air fluxes and their influence on sulfate aerosols over the Southern Ocean, south-east Indian Ocean and north-west Pacific Ocean.* ***Environmental Chemistry***, v. 18, n. 6, p. 193-201, 2021.

ZHAO, Q.; LI, Y.; CHAI, X.; XU, L.; ZHANG, L.; NING, P. *et al*. *Interaction of inhalable volatile organic compounds and pulmonary surfactant: Potential hazards of VOCs exposure to lung.* ***Journal of hazardous materials***, v. 369, p. 512-520, 2019.

ZHAO, X.; ZHANG, C.; BAI, S. *Eco-Efficiency of End-of-Pipe Systems: An Extended Environmental Cost Efficiency Framework for Wastewater Treatment.* ***Water***, v. 12, n. 2, p. 454, 2020.

ZHENG, J.; YU, Y.; MO, Z.; ZHANG, Z.; WANG, X.; YIN, S. *et al*. *Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China*. ***Science of the total environment***, v. 456, p. 127-136, 2013.

ZHENG, J.; CHANG, M.; XIE, H.; GUO, P. *Exploring the spatiotemporal characteristics and control strategies for volatile organic compound emissions in Jiangsu, China.* ***Journal of Cleaner Production***, v. 127, p. 249-261, 2016.

ZHU, M.; HU, P.; TONG, Z.; ZHAO, Z.; ZHAO, Z. *Enhanced hydrophobic MIL (Cr) metal-organic framework with high capacity and selectivity for benzene VOCs capture from high humid air.* ***Chemical Engineering Journal***, v. 313, p. 1122-1131, 2017.

ZHU, L.; SHEN, D.; LUO, K.H. *A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods.* ***Journal of Hazardous Materials***, v. 389, p. 102-122, 2020.

APÊNDICE A - Revisão Bibliográfica das Principais Tecnologias “Fim de Tubo” para o Controle de Emissões de COV

Absorção

Os processos de absorção consistem na transferência dos compostos da fase gasosa para a fase líquida com base na solubilidade desses compostos e nas diferenças de concentração entre as duas fases (GONZALEZ-MIQUEL; PALOMAR; RODRIGUEZ, 2013; BIARD *et al*., 2016). Nessa técnica, a seleção de um absorvente eficiente e reutilizável constitui um dos principais desafios para a sua eficiência, dada a importância da pressão do vapor de cada material absorvente enquanto fator a ser considerado para a viabilidade do processo (XU *et al*., 2021).

Adsorção

A técnica de adsorção consiste na retenção de compostos presentes na corrente gasosa em um material sólido com grande área superficial por meio das forças intermoleculares. A adsorção apresenta-se como um tratamento eficiente para elevadas concentrações de COV, em uma faixa variando de 700 a 10.000 ppm (IULIANELLI; DRIOLI, 2020).

De uma forma geral, essa técnica depende da atração eletrostática entre os COV e o material adsorvente, com a interação entre COV polares e sítios hidrofílicos e a interação entre COV não polares e sítios hidrofóbicos determinando a eficiência do processo (LI *et al*., 2020d). As tecnologias de adsorção são consideradas particularmente promissoras no tratamento de COV em virtude de seu custo-benefício, de sua flexibilidade operacional e de seu baixo consumo energético (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

Enquanto carvão ativado, zeólita e polímero orgânico se destacam como os materiais adsorventes mais empregados no tratamento de COV (ZHU *et al*., 2017), diversos outros materiais porosos vêm sendo estudados para aprimorar a sua taxa de adsorção, como polímeros orgânicos, compósitos, materiais contendo oxigênio, materiais à base de carbono, entre outros (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

Nesse sentido, não só a capacidade de adsorção como também os aspectos de propriedade hidrofóbica, estabilidade térmica e regenerabilidade são relevantes para a viabilidade e aplicação dos adsorventes (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

Separação por Membranas

O tratamento de separação por membranas consiste na difusão de um fluxo de gás por membranas semipermeáveis em determinadas condições de pressão e temperatura, permitindo a segregação e recuperação dos COV e consequentemente a purificação desse fluxo de gás (LUENGAS *et al*., 2015).

Para Petrusová *et al*. (2019), o uso de membranas para o tratamento de COV vêm se destacando entre as demais tecnologias em virtude de suas vantagens técnicas, como a operação em taxas de fluxo baixas ou variáveis, a baixa demanda de energia e o uso de unidades flexíveis, simples e de fácil manuseio.

Além disso, as tecnologias de membranas apresentam alta seletividade COV/N_2 (que pode variar de 10 a 1000), alcançando, portanto, elevadas eficiências (cerca de 80 %) na retenção de COV da corrente de alimentação (PETRUSOVÁ *et al*., 2019).

Em virtude dessa eficiência e do interesse econômico na recuperação de determinadas espécies de COV, vem crescendo a aplicação de membranas como pré-tratamento de emissões em indústrias químicas (para a recuperação de

monômeros) e petroquímicas (para a separação de alcanos, alcenos e hidrocarbonetos cíclicos) (PETRUSOVÁ *et al*., 2019).

Iulianelli e Drioli (2020) também destacam a importância da separação por membranas no tratamento de COV clorados, dados os riscos que estes compostos apresentam de formar gases tóxicos, as restrições para o seu tratamento por métodos oxidativos e a elevada estabilidade química proporcionada pelo tratamento com membranas.

Condensação

A condensação consiste na liquefação dos compostos presentes na corrente gasosa, seja por meio da redução de temperaturas ou da elevação da pressão (KHAN; GHOSHAL, 2000; KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016).

Li, Ma e Ling (2020) destacam que atualmente os processos de condensação não atendem a maioria das exigências legais de controle de COV em virtude da restrição que as temperaturas de resfriamento exigidas para sua operação impõem ao processo. Apesar disso, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas no intuito de aumentar sua aplicação e eficiência, possibilitando uma recuperação viável dos COV com a redução dos impactos ambientais associados à sua emissão (LI; MA; LING, 2020).

Catálise de Plasma

Na catálise de plasma, a corrente gasosa é submetida a um forte campo elétrico capaz de induzir a ionização das moléculas, formando um corpo altamente denso de energia gasosa (ADELODUN, 2020; EMIS, 2020). As moléculas do gás presentes na forma de radicais, elétrons livres, íons e compostos altamente reativos,

garantem, por sua vez, a quebra e oxidação dos poluentes e a destruição dos compostos orgânicos indesejados (ADELODUN, 2020; EMIS, 2020).

A catálise de plasma vem sendo amplamente estudada por suas vantagens operacionais, como a praticidade operacional e a baixa seletividade (ADELODUN, 2020; EMIS, 2020). Entretanto, a aplicação dessa tecnologia para o tratamento de COV ainda é limitada, restringindo-se na escala industrial predominantemente ao controle de odores e de solventes em baixas concentrações (EMIS, 2020).

Oxidação Térmica

A oxidação térmica se baseia no aquecimento da corrente de gás a temperaturas superiores àquelas da autoignição dos compostos presentes na corrente gasosa (BABAR; SHAREEFDEEN, 2014).

Constituindo uma das medidas de tratamento mais empregadas em indústrias petroquímicas, a oxidação térmica é geralmente aplicada com eficiência em correntes gasosas com concentrações superiores a 20 ppm (IULIANELLI; DRIOLI, 2020). As temperaturas médias de operação variam de 760 a 870 °C, e o elevado gasto com combustíveis é relatado como uma das maiores desvantagens dessa tecnologia (IULIANELLI; DRIOLI, 2020).

Apesar disso, novas tecnologias de oxidação térmica podem realizar o aproveitamento energético dos COV, reduzindo o consumo de combustíveis auxiliares (BABAR; SHAREEFDEEN, 2014; TOMATIS *et al*., 2019). Nesse sentido, a oxidação térmica apresenta o potencial de se caracterizar como recuperativa, em que o aproveitamento energético se dá através de trocadores de calor, ou regenerativa, em que a energia térmica gerada é armazenada em camas cerâmicas para posterior uso (TOMATIS *et al*., 2019; EMIS, 2020).

Oxidação Catalítica

A oxidação catalítica é descrita como uma alternativa eficiente para a destruição dos COV, já que apresenta alta viabilidade econômica, baixa geração de poluentes secundários e relativo controle de seletividade dos subprodutos gerados (GUO *et al*., 2020).

Essa tecnologia se difere da oxidação térmica por exigir temperaturas mais baixas para operar (entre 300 e 500º C), demandando menor gasto de combustíveis auxiliares e apresentando por isso menores custos operacionais (ZHANG; JIANG; SHANGGUAN, 2016). Além disso, a oxidação catalítica pode alcançar velocidades de reação superiores à dos processos térmicos, já que os catalisadores atuam reduzindo a energia exigida para as reações de oxidação (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016).

Apesar disso, a seleção de catalisadores eficientes constitui um desafio na prática, em virtude da variedade de espécies e complexidade das misturas de COV presentes nas emissões industriais (GUO *et al*., 2020).

Oxidação Fotocatalítica

A oxidação fotocatalítica, por sua vez, emprega a irradiação de luz Ultravioleta (UV) para decompor os COV presentes na corrente gasosa, promovendo uma fotólise direta dos compostos ou a sua oxidação pela formação de radicais reativos de oxigênio (EMIS, 2020).

Os comprimentos de onda empregados nesse processo variam de 100 a 280 nm e o processo se caracteriza, de forma geral, pelo baixo consumo de energia e pela praticidade operacional, utilizando módulos simples e compactos (EMIS, 2020).

Apesar da elevada eficiência relatada no tratamento de COV, a aplicação da oxidação fotocatalítica é geralmente restrita a processos descontínuos e marcados pela geração de baixas concentrações de poluentes (BOYJOO *et al*., 2017; EMIS, 2020).

Biofiltração

O tratamento de COV por biofiltração é baseado na degradação da matéria orgânica por microrganismos aderidos a um leito compactado e poroso pelo qual o fluxo gasoso é comprimido, resultando na conversão dos poluentes em produtos inócuos como H_2O, CO_2, sulfato e nitrato (BABAR; SHAREEFDEEN, 2014; BARBUSINSKI *et al*., 2017).

Apesar de serem empregados convencionalmente para o tratamento de odores em ETEs, os biofiltros também vêm sendo empregados para o controle dos fluxos de exaustão industrial, reduzindo efetivamente a concentração tanto de compostos específicos, como estireno, tolueno e xileno, como também de misturas complexas de COV em um nível de produção industrial (BABAR; SHAREEFDEEN, 2014; MALAKAR *et al*., 2017).

Entre as principais vantagens dessa tecnologia destacam-se: o baixo custo de investimento e de operação, a elevada eficiência, e a ausência de fluxos de resíduos secundários, resultando em uma operação ecologicamente mais limpa (BABAR; SHAREEFDEEN, 2014; BARBUSINSKI *et al*., 2017).

Os biofiltros, entretanto, estão sujeitos a entupimento e deterioração do meio, além de apresentarem baixa eficiência em altas concentrações de poluentes ou na degradação de COV hidrofóbicos, como os alcanos, em virtude de limitações na transferência de massas (BABAR; SHAREEFDEEN, 2014; CHENG *et al*., 2016).

Paralela à biofiltração convencional, e obtendo maiores vantagens operacionais, vem sendo desenvolvida e aplicada também a técnica dos filtros de

biotrickling, que combinam o princípio da filtração biológica com a absorção. Por meio do líquido da absorção usado no processo, essa tecnologia garante um maior controle do pH, da concentração de sais, metabólitos e nutrientes no meio, obtendo consideráveis eficiências de remoção, especialmente para compostos ácidos (DESHUSSES; GABRIEL, 2005; EMIS, 2020).

Essa técnica, entretanto, também é sensível a flutuações na concentração e volume de gases tratados, além de apresentar menores rendimentos para compostos pouco solúveis ou tóxicos (EMIS, 2020).

APÊNDICE B - Inventários de Emissões, em t, para as fontes analisadas em Bangu ao longo do ano de 2016

Período Analisado	Refino de Petróleo (I)	Armazenamento de Combustíveis (I)	Armazenamento de Combustíveis (II)	Refino de Petróleo (II)
01/2016	154,76	306,77	116,75	835,91
02/2016	239,30	271,25	118,92	809,13
03/2016	277,91	377,94	138,41	880,91
04/2016	283,15	407,15	149,25	961,16
05/2016	249,71	387,29	149,28	897,42
06/2016	264,95	369,33	143,79	888,40
07/2016	267,12	385,66	162,00	879,53
08/2016	277,04	371,90	152,99	849,45
09/2016	211,63	349,37	134,35	557,55
10/2016	241,01	359,56	140,28	852,25
11/2016	210,68	364,92	130,67	903,19
12/2016	227,24	408,75	120,90	763,23

APÊNDICE C - Inventário de Emissões, em t, para as fontes analisadas em Irajá ao longo do ano de 2018

Período Analisado	Complexo Petroquímico	Emissões Veiculares*	Uso de Solventes*
01/2018	296,13	106,34	12,36
02/2018	271,01	106,34	12,36
03/2018	273,46	106,34	12,36
04/2018	292,70	106,34	12,36
05/2018	259,63	106,34	12,36
06/2018	269,06	106,34	12,36
07/2018	246,19	106,34	12,36
08/2018	238,15	106,34	12,36
09/2018	217,12	106,34	12,36
10/2018	217,78	106,34	12,36
11/2018	235,94	106,34	12,36
12/2018	241,09	106,34	12,36

* Não foi possível registrar variação temporal nas Emissões Veiculares e no Uso de Solventes por meio dos dados empregados para os cálculos.