

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO0
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

ELSON SILVA GALVÃO

**INFLUÊNCIA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NO
POTENCIAL DE FORMAÇÃO DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO NA
GRANDE VITÓRIA-ES**

Vitória
2014

ELSON SILVA GALVÃO

**INFLUÊNCIA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NO
POTENCIAL DE FORMAÇÃO DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO NA
GRANDE VITÓRIA-ES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental, na área de concentração em Poluição do Ar.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jane Meri Santos

Vitória
2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

G182i Galvão, Elson Silva, 1976-
Influência dos compostos orgânicos voláteis no potencial de
formação do ozônio troposférico na Grande Vitória-ES / Elson
Silva Galvão. – 2014.
122 f. : il.

Orientador: Jane Meri Santos.
Coorientador: Neyval Costa Reis Junior.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) –
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Ozônio atmosférico. 2. Óxidos de nitrogênio. 3.
Compostos orgânicos voláteis. 4. Reatividade (Química). 5.
Troposfera. 6. Razão COV/NOx. I. Santos, Jane Meri. II. Reis
Junior, Neyval Costa. III. Universidade Federal do Espírito
Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 628

ELSON SILVA GALVÃO

**INFLUÊNCIA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NO
POTENCIAL DE FORMAÇÃO DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO NA
GRANDE VITÓRIA-ES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental, na área de concentração em Poluição do Ar

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Jane Meri Santos
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof^ª. Dr^ª. Taciana Toledo de Almeida Albuquerque
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador Interno

Prof^ª. Dr^ª. Adalgiza Fornaro
Universidade de São Paulo
Examinador Externo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe Rosalina pelo apoio e ensinamentos, na qual sem esses, certamente essa dissertação não teria a mesma qualidade.

Aos meus irmãos por toda a torcida pelo meu sucesso.

Aos professores Jane Meri Santos e Neyval Costa Reis Junior pela contribuição ao meu trabalho e pelos conhecimentos compartilhados.

À professora Taciana pela oportunidade, apoio e amizade cultivada nesse período.

Aos bons professores agradeço pelos ensinamentos repassados.

Aos amigos que estiveram comigo nessa jornada, apoiando naqueles momentos mais difíceis e rindo comigo nos períodos mais esquisitos.

Em especial, aos meus amigos Rita, Alexandre e Lucia, em que juntos conseguimos transformar alguns breves momentos em uma história para toda a vida.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Não sei, só sei que foi assim!

O Auto da Compadecida – Ariano Suassuna

RESUMO

Neste estudo, foi avaliado o potencial de formação do ozônio troposférico (PFO) a partir da influência dos compostos orgânicos voláteis (COV) presentes na atmosfera da Região Metropolitana da Grande Vitória (RMGV) entre os períodos de 05/02/2013 a 05/04/2013 e entre 16/05/2013 a 21/06/2013. Cada espécie de COV reativo possui um determinado potencial na formação do ozônio, por isso, a importância no conhecimento dessas espécies presentes na atmosfera local é de suma importância na proposição de medidas de controle da poluição do ar. Por meio de amostradores passivos um total de 96 amostras foram coletadas em três estações da rede de monitoramento da qualidade do ar (RAMQAr) da RMGV, localizadas nos bairros Laranjeiras, Enseada do Suá e Ibes. A caracterização qualitativa e quantitativa dos COV possibilitou quantificar o PFO da região através do método de escala de reatividade máxima por incremento (MIR) proposta por Carter (1994). Os resultados indicaram que o grupo de COV predominante na RMGV é dos ácidos orgânicos, seguido pelos álcoois e aromáticos substituídos. Entre os COV com maior potencial de formação do ozônio, os compostos undecano, tolueno, etilbenzeno e *o,m,p*-xileno são os de maior abundância na RMGV, apresentando médias, respectivamente, de $0,855 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,365 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,259 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,289 \mu\text{g m}^{-3}$ no período entre 16/05/2013 a 21/06/2013. Os resultados ainda indicaram que os BTEX, grupo constituído por benzeno, tolueno, etilbenzeno e *o,m,p*-xilenos, encontraram-se abaixo dos valores considerados prejudiciais a saúde da população na RMGV. O PFO na RMGV calculado a partir de todos os compostos do grupo COV precursores foi de $22,55 \mu\text{g m}^{-3}$ para o período de 05/02/2013 a 05/04/2013 e de $32,11 \mu\text{g m}^{-3}$ para o período de 16/05/2013 a 21/06/2013, sendo que, os compostos, tolueno e *o*-xileno foram responsáveis por aproximadamente 37% de todo o PFO produzido a partir do grupo COV precursores. Uma avaliação revelou que o valor geral da razão COV/NO_x para a RMGV foi de aproximadamente 1,71, indicando que a região apresenta uma condição COV-limitante na produção do ozônio. Portanto, a adoção de medidas apenas para remoção de NO_x da atmosfera da RMGV poderá favorecer as reações entre o OH e os COV, formando radicais que possibilitam regenerar o NO₂ e favorecendo o aumento da taxa líquida de produção do ozônio na região.

Palavras-Chave: Potencial de formação do ozônio (PFO), ozônio troposférico, óxidos de nitrogênio (NO_x), compostos orgânicos voláteis (COV), escala de reatividade máxima (MIR), COV precursores, razão COV/NO_x.

ABSTRACT

In the present study, the ozone forming potential (OFP) from volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Metropolitan Region of Grande Vitória (RMGV) has been studied on the periods between 02/05/2013 to 04/05/2013 and 05/16/2013 to 06/21/2013. Each species of VOC has a particular reactivity on ozone forming potential, so the knowledge of these species in the local atmosphere is of great importance in proposing measures to control of air pollution. Passive samplers were installed at three of air quality monitoring stations (RAMQAr) of RMGV, and a total of 96 samplings were collected between the two sampling periods. By the characterization and quantification of VOC was possible to quantify the OFP applying the scale of maximum incremental reactivity (MIR) proposed by Carter (1994). The results indicated that the predominant group of VOCs in the RMGV is the organic acids, followed by alcohols and substituted aromatics. Among the VOCs with the greatest OFP, the undecane, toluene, ethylbenzene and *m, p*-xylene compounds are the most abundant in RMGV, presenting the means of $0,855 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,365 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,259 \mu\text{g m}^{-3}$ and $0,289 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, on the period 05/16/2013 to 06/21/2013. The results also indicated that the BTEX group consisting of benzene, toluene, ethylbenzene and *m, p*-xylenes are below of the limits considered harmful to the health of the population in RMGV. The ozone forming potential in RMGV calculated from all the precursors VOC group was $22.55 \mu\text{g m}^{-3}$ in summer period and $32.11 \mu\text{g m}^{-3}$ in the winter period. The toluene and *o*-xylene compounds are responsible for approximately 37 % of all OFP produced from precursors VOC group. The assessment of the VOC/NO_x ratio revealed that the overall value of that ratio in RMGV is approximately 1.71, indicating that the region has a VOC-limiting condition for the production of ozone. Therefore, the adoption of measures only to remove NO_x from the atmosphere of RMGV could favor reactions between OH and VOC, forming radicals that enable regenerate NO₂ increasing the net rate of ozone production in the region.

Key-Words: Ozone forming potential (OFP), tropospheric ozone, nitrogen oxides (NO_x), volatile organic compounds (VOCs), maximum incremental reactivity scale (MIR), precursors VOC, VOC/NO_x ratio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Distribuição dos COV por tipo de fonte em: (a) Estados Unidos; (b) Europa; e (c) RMGV. Fonte. USEPA (2013), EEA (2013) e IEMA (2011).	19
Figura 1.2. Distribuição dos NO _x por tipo de fonte em: (a) Estados Unidos; (b) Europa; e (c) RMGV. Fonte. USEPA (2013), EEA (2013) e IEMA (2011).	19
Figura 3.1. Distribuição das taxas de emissão (%) de COV na RMGV por atividade.	27
Figura 3.2. Reação de degradação/trans formação de COV na troposfera.	32
Figura 3.3. Distribuição das taxas de emissão (%) de NO _x na RMGV por atividade.....	33
Figura 3.4. Representação da difusão molecular através da membrana de polietileno dos amostradores radiais passivos.....	40
Figura 3.5. Representação da superfície difusiva e adsorvente com os respectivos raios r_d e r_a	42
Figura 3.6. Imagem em microscópio eletrônico da membrana difusiva de polietileno.	42
Figura 4.1. Localização das fontes de poluentes na RMGV: (a) fontes industriais; (b) vias primárias de tráfego consideradas para estimativa das emissões veiculares.....	48
Figura 4.2. Região de estudo e principais fontes de COV industriais (representadas por números) e veiculares (representadas por letras).....	49
Figura 4.3. Normais climatológicas para a RMGV no período de 1961 a 1990 para precipitação acumulada, temperaturas média, mínima e máxima. (INMET, 2014).....	51
Figura 4.4. Média horária de radiação solar para o período entre 2009 e 2012.	53
Figura 4.5. Evolução da média mensal de radiação solar na RMGV no ano de 2013.....	53
Figura 4.6. Rosa dos ventos média entre para o período 2009-2012 para os meses: (a) fevereiro; (b) março; (c) maio; e (d) junho medido na estação SBVT– Aeroporto de Vitória.54	
Figura 4.7. Conjunto amostrador passivo: (a) Suporte, (b) membrana difusiva, (c) cartucho adsorvente e (d) esquema de montagem do cartucho adsorvente na membrana.	56

Figura 4.8. (a) Espectrômetro de massas, (b) Cromatógrafo e (c) Dessorvedor térmico.	56
Figura 4.9. Dessorvedor térmico (TD) do NQUALIAr (PPGEA-UFES).....	57
Figura 4.10. Diagrama representativo do processo de dessorção térmica.	58
Figura 4.11. Perfil da rampa de aquecimento do CG.....	60
Figura 5.1. Distribuição espacial de COV nas Estações Laranjeiras, Enseada e Ibes nos períodos: (a) Verão e (b) Inverno.	74
Figura 5.2. COV precursores de O ₃ por período nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.....	76
Figura 5.3. COV precursores de O ₃ por classes de vento nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.	77
Figura 5.4. Aromáticos substituídos por período nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.....	79
Figura 5.5. Aromáticos substituídos por classe de vento nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.	80
Figura 5.6. Ácidos orgânicos por período nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.	82
Figura 5.7. Ácidos orgânicos por classe de vento nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.....	83
Figura 5.8. Álcoois nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.....	84
Figura 5.9. Aminas e amidas nas Estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.	86
Figura 5.10. Cetonas nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.	87
Figura 5.11. Aldeídos nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.....	89
Figura 5.12. PFO para os COV precursores do ozônio nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.	90

Figura 5.13. PFO para aromáticos substituídos nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.....	92
Figura 5.14. PFO para ácidos orgânicos nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.	93
Figura 5.15. PFO para os álcoois nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.....	95
Figura 5.16. PFO para aminas e amidas nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.	96
Figura 5.17. PFO para cetonas nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.	97
Figura 5.18. PFO para os aldeídos nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.....	98
Figura 5.19. Evolução da concentração média horária para os poluentes NO, NO ₂ , CO e O ₃ na estação Laranjeiras no ano de 2012.	100
Figura 5.20. Evolução da concentração média horária para os poluentes NO, NO ₂ , CO e O ₃ na estação Enseada no ano de 2012.....	101
Figura 5.21. Evolução da concentração média horária para os poluentes NO, NO ₂ , HCNM e O ₃ na estação Laranjeiras no ano de 2012.....	102
Figura 5.22. Razão horária NO/NO _x para as estações: (a) Laranjeiras; e (b) Enseada.....	102
Figura 5.23. Evolução da concentração média horária para os poluentes NO, NO ₂ e O ₃ na estação Laranjeiras nos períodos: (a) Verão; e (b) Inverno.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1. Poluentes Atmosféricos Perigosos (PAP) e efeitos à saúde.	27
Tabela 3-2. COV precursores de O ₃ classificados em ordem de maior concentração (ppb) a partir de dados de 45 estações de monitoramento nos EUA (USEPA, 1996).....	29
Tabela 4-1. Principais atividades industriais localizadas na RMGV.....	47
Tabela 4-2. Taxas média de emissão de poluentes por atividade.....	50
Tabela 4-3. Parâmetros de dessorção térmica recomendados pelo fabricante Radiello.	58
Tabela 4-4. Parâmetros da rampa de aquecimento do forno do cromatógrafo.....	59
Tabela 4-5. Lista de compostos na mistura padrão de calibração em [1000 µg mL ⁻¹].....	62
Tabela 4-6. Valores de máxima reatividade por incremento (MIR) para COV precursores. ..	64
Tabela 5-1. Grupos de COV identificados e quantificáveis na RMGV.....	71
Tabela 5-2. Concentração média acumulada [µg m ⁻³] por grupo de COV nas estações Laranjeiras, Enseada e Ibes.	73
Tabela 5-3. Concentrações média de NO, NO ₂ e NO _x medidos nas estações Laranjeiras e Enseada durante os períodos de estudo.....	103
Tabela 5-4. Concentrações de óxidos de nitrogênio [ppm], COV [ppmC] e razões COV/NO _x na RMGV.	105

LISTA DE SIGLAS

ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CARB	<i>California Air Resource Board</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo
CIVIT	Centro Industrial de Vitória Serra
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DETRAN	Departamento Estadual de Trânsito
DPR	Desvio Padrão Relativo
E	Leste
EEA	<i>European Environmental Agency</i>
E-NE	Leste-nordeste
E-SE	Leste-sudeste
FR	Fator de Resposta
CG	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatógrafo gasoso)
HCT	Hidrocarbonetos Totais
IBGE	Instituto Brasileiro de geografia e Estatística
IEMA	Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos
MIR	<i>Maximum Incremental Reactivity</i> (Reatividade Máxima por Incremento)
MS	<i>Mass Spectrometry</i> (Espectrômetro de Massas)
N	Norte
NE	Nordeste
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NO	Noroeste
N-NE	Norte-nordeste
N-NO	Norte-noroeste
O	Oeste
O-NO	Oeste-noroeste
O-SO	Oeste-sudoeste
PAP	Poluentes Atmosféricos Perigosos
PFO	Potencial de Formação do Ozônio
PM10	Material Particulado (< 10 micras)

PTS	Particulado Total em Suspensão
RAMQAr	Rede de Monitoramento da Qualidade do Ar
RGV	Região da Grande Vitória
S	Sul
SE	Sudeste
SO	Sudoeste
S-SE	Sul-sudeste
S-SO	Sul-sudoeste
TD	<i>Thermal Desorver</i> (Dessorvedor Térmico)
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVO GERAL	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1	OZÔNIO TROPOSFÉRICO E OS MECANISMOS FOTOQUÍMICOS DE FORMAÇÃO E DESTRUIÇÃO	23
3.2	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV)	25
3.2.1	Fontes e efeitos à saúde	26
3.2.2	Compostos orgânicos voláteis precursores do ozônio	29
3.2.3	Mecanismo de oxidação dos compostos orgânicos voláteis	30
3.3	ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO _x)	33
3.3.1	Fontes e efeitos à saúde	33
3.3.2	Mecanismo fotoquímico de formação e remoção dos óxidos de nitrogênio	34
3.4	PERÓXIDOS	35
3.5	RELAÇÃO COV/NO _x NA FORMAÇÃO DO OZÔNIO	36
3.6	ESCALAS DE REATIVIDADE	38
3.7	TÉCNICAS DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE COV	39
3.7.1	Princípios da adsorção	39
3.7.2	Amostradores passivos/difusivos	40
3.7.3	Vantagens da utilização dos amostradores passivos/difusivos	42
3.7.4	Cromatografia gasosa e espectrometria de massas	43
4	METODOLOGIA	45
4.1	DESCRIÇÃO DA REGIÃO DE ESTUDO	46
4.1.1	Aspectos gerais	46

4.1.2	Fontes de poluentes na RMGV	47
4.1.3	Climatologia da RMGV	51
4.1.4	Qualidade do ar na RMGV	52
4.2	PLANEJAMENTO DE AMOSTRAGEM	52
4.2.1	Determinação dos pontos e períodos de amostragem.....	52
4.2.2	Amostradores passivos	55
4.3	CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DOS COV	56
4.3.1	Dessorção térmica dos compostos orgânicos voláteis.....	57
4.3.2	Cromatografia gasosa (CG)	59
4.3.3	Espectrômetro de massas (MS) - Detector de massas	60
4.3.4	Qualificação dos compostos orgânicos voláteis.....	61
4.3.5	Quantificação dos compostos orgânicos voláteis – Curva de calibração	61
4.3.6	Controle dos dados analíticos.....	63
4.4	REATIVIDADE DOS COMPOSTOS OV NA FORMAÇÃO DO OZÔNIO	64
4.5	DADOS DE MONITORAMENTO DA REDE RAMQAr.....	65
4.5.1	Condições meteorológicas na RMGV no período de estudo	65
5	RESULTADOS.....	69
5.1	CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	69
5.2	CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	72
5.2.1	Distribuição dos compostos orgânicos voláteis na RMGV	72
5.2.2	Compostos orgânicos voláteis precursores do ozônio	75
5.2.3	Aromáticos substituídos.....	78
5.2.4	Ácidos orgânicos	81
5.2.5	Álcoois	84
5.2.6	Aminas e amidas.....	85

5.2.7	Cetonas.....	87
5.2.8	Aldeídos	88
5.3	POTENCIAL DE FORMAÇÃO DO OZÔNIO	89
5.3.1	Compostos orgânicos voláteis precursores do ozônio.....	90
5.3.2	Aromáticos substituídos.....	92
5.3.3	Ácidos orgânicos	93
5.3.4	Álcoois	94
5.3.5	Aminas e amidas.....	95
5.3.6	Cetonas.....	96
5.3.7	Aldeídos	97
5.4	ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DIÁRIO DE POLUENTES NA RMGV	98
5.4.1	Variabilidade entre os principais precursores do ozônio na RMGV para o ano de 2012.....	99
5.4.2	Variabilidade do NO-NO ₂ -O ₃ na RMGV para os períodos de estudo	102
5.5	RELAÇÃO COV/NOX NA PRODUÇÃO DO OZÔNIO NA RMGV	104
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	106
6.1	CONCLUSÕES	106
6.2	RECOMENDAÇÕES.....	107
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
	ANEXO 1. Vazão de amostragem (Q_A) para as espécies de COV calculadas a partir os coeficientes de difusão apresentados por Lugg (1968).	115
	ANEXO 2. Rosa dos ventos para os períodos de amostragem.	116
	ANEXO 3. Quantificação dos COV e seus respectivos desvio-padrão e PFO.	117
	ANEXO 4. COV e principais fontes de emissão (SPECIATE v4.3, USEPA 2013).....	123

1 INTRODUÇÃO

A Resolução CONAMA 03 de 28 de junho de 1990 atribui aos Estados da Federação a competência do monitoramento da qualidade do ar e estabelece padrões de qualidade relativos aos seguintes poluentes: partículas totais em suspensão (PTS); partículas inaláveis menores que dez micras (PM_{10}); fumaça; dióxido de enxofre (SO_2); dióxido de nitrogênio (NO_2); monóxido de carbono (CO) e ozônio (O_3).

O ozônio presente na troposfera pode promover efeitos deletérios à função respiratória, principalmente em idosos e crianças, aumentando crises de asma e outras doenças respiratórias, danos às funções fotossintéticas das plantas, afetando a agricultura e corrosão de estruturas, entre outros. O ozônio troposférico é um poluente secundário, formado por reações na atmosfera a partir de óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV) na presença de radiação solar. Tais poluentes são considerados os principais precursores na formação do ozônio.

Segundo dados da Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (USEPA, 2013), nos Estados Unidos, 61,9% das emissões de NO_x correspondem a fontes veiculares, 37,2% a fontes industriais e 0,9% a outras fontes, enquanto que 45,2% das emissões de COV são provenientes de fontes veiculares e as fontes industriais correspondem a 18,3% das emissões, sendo 36,5% das emissões relacionadas a outras fontes de emissão, principalmente o uso de solventes. Dados da Agência Ambiental Européia (EEA, 2013), apontam as fontes veiculares como responsável pela emissão de 40,5% de NO_x e 15,6% de COV, enquanto que as fontes industriais são responsáveis pela emissão de 37,5% de NO_x e 18,3% de COV. As emissões de COV atribuídas a outras fontes, principalmente o uso de solventes, contabilizam 66,1% das emissões, enquanto que 22% das emissões de NO_x são atribuídas a esse mesmo tipo de fonte.

De acordo com a Agência Ambiental Européia (EEA, 2013), índices mais baixos de emissão dos precursores do ozônio foram alcançados na Europa com a implantação de conversores catalíticos para NO_x e COV na frota veicular; substituição de combustíveis; assim como, a implementação da Diretriz de Qualidade de Combustíveis Européia (*EU Fuel Quality Directive*).

Dados publicados em 2011 no Inventário de Emissões Atmosféricas da Região da Grande Vitória pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Espírito Santo (IEMA), apontam que 14,4% das emissões de COV na Região Metropolitana da

Grande Vitória (RMGV) são provenientes das indústrias, ao passo que, 53,6% das emissões são de origem veicular. As emissões de NO_x a partir de fontes veiculares representam 33,4%, enquanto as fontes industriais representam a emissão de 47,6% do total de NO_x na região. A Figura 1.1 apresenta a distribuição dos COV por tipo de fonte nos Estados Unidos, Europa e Região Metropolitana da Grande Vitória.

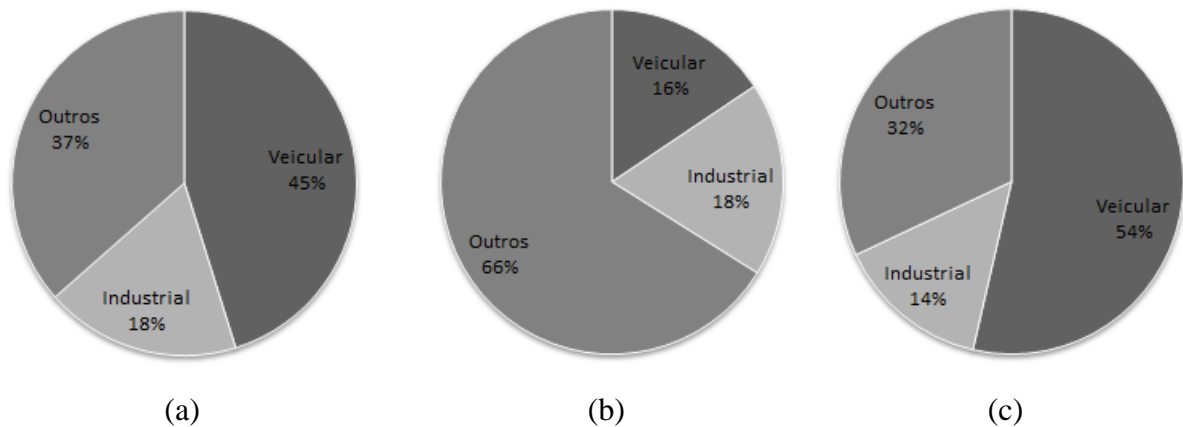


Figura 1.1. Distribuição dos COV por tipo de fonte em: (a) Estados Unidos; (b) Europa; e (c) RMGV. Fonte. USEPA (2013), EEA (2013) e IEMA (2011).

A Figura 1.2 apresenta a distribuição dos NO_x por tipo de fonte nos Estados Unidos, Europa e Região Metropolitana da Grande Vitória.

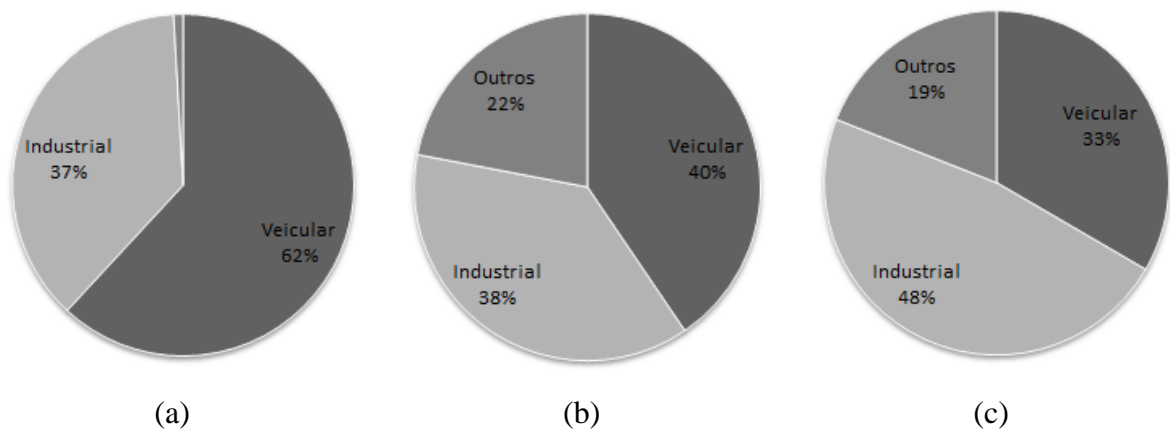


Figura 1.2. Distribuição dos NO_x por tipo de fonte em: (a) Estados Unidos; (b) Europa; e (c) RMGV. Fonte. USEPA (2013), EEA (2013) e IEMA (2011).

Segundo o Departamento Estadual de Transito do Espírito Santo (DETRAN, 2010), houve um significativo aumento da frota de veículos na região, principal fonte de emissão de COV, que se caracterizou em aproximadamente 130% nos últimos dez anos, aumentando cerca de 270

mil veículos no ano 2000 para 610 mil veículos em 2010. A RMGV possui 88 empreendimentos que representam aproximadamente 91% das emissões de poluentes atmosféricos de origem industrial, principalmente NO_x (IEMA, 2011).

A razão entre a concentração dos precursores do ozônio, ou seja, a razão COV/NO_x , determina o equilíbrio de reação de formação do O_3 . Segundo Seinfeld e Pandis (2006), em atmosferas com razão COV/NO_x menor que 5,5 os NO_x reagem preferencialmente com os radicais hidroxila (OH), diminuindo a fração destes na reação de formação do ozônio, conseqüentemente, reduzindo a formação do O_3 . Neste caso, a redução na concentração de NO_x pode favorecer a formação do O_3 , uma vez que, os radicais OH reagirão com os COV, formando radicais peróxidos orgânicos (RO_2) aumentando a formação do O_3 .

Apesar de a legislação ambiental exigir o monitoramento do O_3 e NO_2 , esta não contempla o monitoramento de todos os precursores do ozônio, a exemplo dos compostos orgânicos voláteis. Não obstante, alguns Estados, entre tais o Espírito Santo, realizam o monitoramento de hidrocarbonetos totais (somatório da concentração de metano e dos compostos orgânicos menos o metano), por meio de suas redes de monitoramento da qualidade do ar, porém, este monitoramento aponta o aporte total de hidrocarbonetos e metano, não havendo uma especificação de sua composição. Diferentes espécies de COV possuem taxa de reação e mecanismo de reação específico, portanto, cada um difere no potencial de formação do ozônio troposférico (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Carter (2010) publicou uma revisão de seu estudo original (Carter, 1994) onde apresentou o modelo SAPRC-07, uma atualização do modelo SAPRC-99, para quantificação do ozônio produzido a partir de COV, baseado em uma escala de reatividade máxima por incremento denominada escala MIR. A escala MIR foi criada a partir de simulações no modelo SAPRC-07 para 39 diferentes cenários, representando áreas urbanas sensíveis à formação do ozônio pela presença de COV e para 760 diferentes reações químicas, uma para cada espécie de COV. A escala MIR é baseada na razão COV/NO_x e constitui um sistema de classificação numérica, na qual, para cada espécie de COV foi determinado um valor que fornece uma medida do quanto as emissões de COV podem afetar a formação do O_3 . Em suma, significa a variação na massa de ozônio causada pela adição de uma unidade de massa de COV na atmosfera. A escala MIR tem sido amplamente utilizada na avaliação do potencial de formação do ozônio na atmosfera, como relatados por Tsai *et al.* (2007), Barletta *et al.* (2008), Duan *et al.* (2008), Alvim *et al.* (2011), Chen e Luo (2012) e Suthawaree *et al.* (2012).

Nos últimos anos diversos estudos têm dado atenção quanto à caracterização dos COV na atmosfera e seu potencial na formação do ozônio, principalmente em regiões de grande crescimento econômico e industrial, na qual episódios de poluição do ar por ozônio são mais frequentes, conforme reportado por Ras-Mallorquí *et al.* (2007) e Ras *et al.* (2009) em estudo de caracterização do COV na região de Tarragona na Espanha e Olson *et al.* (2009) na Carolina do Norte (EUA) e quanto à sua especiação na formação do ozônio, conforme apresentados por Barletta *et al.* (2008) nas cidades de Guangzhou and Dongguan (China), Duan *et al.* (2008) em Beijing, e Suthawaree *et al.* (2012) em Bangkok (Tailândia). Outros estudos têm abordado a necessidade de caracterização dos COV e suas fontes emissoras como relatados por Guo *et al.* (2007) em estudo realizado em Hong Kong, Kume *et al.* (2008) no Japão, Wang *et al.* (2008) e Ling (2011) na China e Pekey e Yılmaz (2011) na Turquia. No Brasil, dentre os estudos realizados pode-se citar Grosjean *et al.* (1998) em Porto Alegre, Corrêa (2003) na cidade do Rio de Janeiro, Vasconcellos *et al.* (2005), Orlando *et al.* (2010) e Alvim *et al.* (2011) na cidade de São Paulo. Tais estudos demonstraram que no Brasil, a composição dos COV e a concentração de NO_x são bastante diferenciadas, variando a razão COV/NO_x de acordo com a atmosfera local, o que os autores atribuem ao uso do combustível etanol em grande escala. Na RMGV, o uso do etanol está presente em 44,6% da frota veicular, distribuídos entre veículos com motor exclusivo para etanol (7,2%) e 37,4% dos veículos equipados com tecnologia *flex* (DETRAN-ES, 2010).

Diante deste cenário, observa-se a necessidade de estudos relacionados à composição química da atmosfera local, representando a especiação dos COV e sua distribuição espacial com amostragem em múltiplos pontos, objetivando um mapa da distribuição de COV na RMGV, possibilitando a avaliação das áreas de maior influência de emissões e suscetibilidade. A caracterização química em concentração e composição da atmosfera local e suas fontes é um pré-requisito para o entendimento dos processos de formação do ozônio troposférico. Este estudo propiciará um maior conjunto de dados e informações sobre o potencial fotoquímico da RMGV, possibilitando uma previsão ao que tange a possíveis episódios de aumento da poluição do ar por ozônio, fornecendo subsídios ao órgão ambiental na proposição de medidas de controle e mitigação da poluição atmosférica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Diante do contexto apresentado, esta dissertação de mestrado tem por objetivo avaliar o potencial fotoquímico de formação do ozônio da RMGV por meio da caracterização química dos COV presentes na atmosfera local.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar qualitativamente as principais espécies de COV presentes na atmosfera da RMGV;
- Quantificar as principais espécies de COV presentes na atmosfera da RMGV;
- Quantificar o potencial de formação de ozônio a partir dos COV por meio da metodologia de escala MIR (Máximo Incremento de Reatividade) proposto por Carter;
- Analisar os dados de monitoramento da rede RAMQAr para os parâmetros ozônio, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, hidrocarbonetos não metano e direção do vento, a fim de identificar as possíveis fontes de emissão.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 OZÔNIO TROPOSFÉRICO E OS MECANISMOS FOTOQUÍMICOS DE FORMAÇÃO E DESTRUIÇÃO

O ozônio é um gás incolor, reativo, com 1,6 vezes o peso do oxigênio, alótropo do oxigênio formado por três átomos. O ozônio troposférico (O₃) é um poluente secundário, formado principalmente a partir de reações fotoquímicas entre hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio presentes na atmosfera, conforme relatado por Ras *et al.* (2009), Ling (2011) e Chen e Luo (2012). Sua forte propriedade oxidante na atmosfera atribui a essa espécie a característica de ser um dos poluentes deterioradores da qualidade do ar, afetando a saúde humana, a flora e fauna e a produtividade agrícola, além de causar efeitos corrosivos sobre os materiais como relatado em Orlando *et al.* (2010) e Suthawaree *et al.* (2012). O ozônio provoca efeitos deletérios à saúde humana, causando danos à estrutura pulmonar, reduzindo sua capacidade e diminuindo a resistência às infecções, conforme reportado por Holgate *et al.* (1999) e ATSDR (2013).

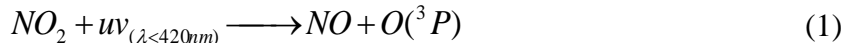
Em 2006, a Organização Mundial de Saúde (OMS) publicou uma atualização das diretrizes para qualidade do ar relativa às partículas em suspensão, dióxido de enxofre e dióxido de nitrogênio e para o ozônio baseadas na compilação de estudos científicos realizados no mundo. O padrão para curta exposição definido pela OMS é de 100 µg m⁻³ calculado com tempo de média igual a 8 horas.

No Brasil, a Resolução CONAMA 03 de 28 de junho de 1990 estabelece o padrão primário e secundário com concentração média de uma hora de 160 µg m⁻³, não devendo ser excedida mais de uma vez por ano.

O Estado do Espírito Santo, por meio do Decreto nº. 3463-R, de 16 de dezembro de 2013, estabeleceu os padrões estaduais de qualidade do ar. O Decreto visa a aplicação de Metas Intermediárias (MI), estabelecidas como valores temporários a serem cumpridos em etapas até atingir Padrões Finais (PF). Esta medida tem por objetivo a melhoria gradativa da qualidade do ar da RMGV. Foram criadas 3 MI que levam ao gradual atendimento do PF, estabelecido com base nas diretrizes da OMS. O padrão final para o poluente ozônio estabelecido pelo Decreto nº 3463-R é de 100 µg m⁻³, em atendimento a recomendação da OMS.

De acordo com Seinfeld e Pandis (2006), em atmosferas remotas, a formação do ozônio troposférico é sustentada pela oxidação do monóxido de carbono (CO) e do metano (CH₄) por reações com radicais hidroxila (OH). Contudo, ambos CO e CH₄ são espécies de vida longa, com tempo de reação com o OH na ordem de 2 meses e 9 anos, respectivamente. Portanto, em atmosferas urbanas e regionais, a formação do ozônio troposférico é dirigida, predominantemente, por compostos de vida curta como os compostos orgânicos voláteis. Seinfeld e Pandis (2006) ainda descrevem que o ozônio troposférico é gerado por duas classes majoritárias de precursores: os compostos orgânicos voláteis (COV) e os óxidos de nitrogênio (NO_x).

Segundo Finlayson-Pitts e Pitts (2000) e Hewitt e Jackson (2003) o principal mecanismo de reação na produção do ozônio troposférico se inicia pela fotodissociação do dióxido de nitrogênio (NO₂) com liberação do oxigênio atômico $O(^3P)$ e sua reação com o oxigênio molecular (O₂), conforme demonstrado pelas Equações 1 e 2. Para Seinfeld e Pandis (2006) não há outra fonte significativa na formação do ozônio na troposfera além da descrita na Equação 2,

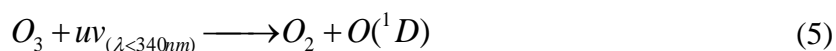


onde M é um terceiro elemento ou composto, como N₂, que remove a energia da reação e estabiliza o O₃.

Segundo Baird e Cann (2011), a fração predominante (>90%) de óxidos de nitrogênio emitidos diretamente de processos de combustão está na forma de óxido nítrico (NO), sendo esse, posteriormente oxidado na atmosfera a NO₂. Para Holgate *et al.* (1999), em atmosferas urbanas poluídas, o processo de conversão do NO a NO₂ é um elemento essencial na geração fotoquímica do ozônio. Seinfeld e Pandis (2006) descrevem esse processo por duas vias, a oxidação do NO por radicais hidroperóxilas (HO_x) e por peróxidos orgânicos (RO₂), conforme apresentadas nas Equações 3 e 4.



O processo de destruição do ozônio ocorre por reação com o NO oxidando a NO₂ ou por fotólise em presença de luz ultravioleta ($\lambda < 340\text{nm}$) que em presença de vapor d'água (conforme descrito na seção 3.4) se torna um dos principais mecanismos de produção de radicais hidroxilas (OH), conforme Hewitt e Jackson (2003) e Seinfeld e Pandis (2006), e apresentado nas Equações 5 e 6.



Segundo Carter (1994), a reação dos COV na atmosfera forma radicais RO₂ favorecendo o consumo do NO, ou a conversão do NO a NO₂, que dependendo da relação COV/NO_x pode causar o aumento ou diminuição da concentração de ozônio. Uma abordagem mais profunda sobre esse mecanismo é apresentada na seção 3.5.

O aumento da concentração de ozônio é dependente da interação entre as frações de COV, dos níveis de radicais OH e da disponibilidade de NO_x na atmosfera, conforme demonstrado por Orlando *et al.* (2010). Em um estudo na região metropolitana de São Paulo, utilizando o modelo de trajetória OZIPR (originalmente proposto por Gery e Crouse em 1990) como ferramenta de previsão de cenários de poluição urbana, acoplado ao modelo químico SAPRC, desenvolvido por Carter (1990), os autores avaliaram a influência das variações horárias das emissões de COV e NO_x na formação do ozônio. Foram simuladas proporções COV/NO_x, na qual, para reduções na ordem de 30% das emissões de COV o modelo apresentou reduções na formação do ozônio entre 30 e 42%.

3.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV)

Compostos orgânicos voláteis (COV) são definidos por um grupo de espécies químicas que incluem qualquer composto formado por carbono, com exceção do monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), ácido carbônico (H₂CO₃), carbonetos metálicos (C⁻) e carbonatos (CO₃⁻²) que também participam na atmosfera de reações fotoquímicas (USEPA, 2013).

Segundo a Resolução CONAMA 382 de 26 de dezembro de 2006, COV são compostos orgânicos que possuem ponto de ebulição de até 130°C na pressão atmosférica e que participam na atmosfera de reações fotoquímicas. Esta definição não é consenso na comunidade acadêmica, sendo encontradas outras definições na literatura, onde os COV são classificados como compostos orgânicos que se volatilizam entre temperaturas de 50°C e 260°C (BAIRD e CANN, 2011).

Os COV são geralmente classificados por cadeias menores que 20 átomos de carbono ($< C_{20}$) e compostos por grupos incluindo os hidrocarbonetos não metano, também denominados hidrocarbonetos leves, cadeia de C_2 a C_{12} , os hidrocarbonetos pesados, cadeia de C_{12} a C_{20} e grupo carbonila, cadeia de C_1 a C_7 , entre os mais comuns o acetaldeído e formaldeído (WATSON *et al.*, 2001).

3.2.1 Fontes e efeitos à saúde

As principais atividades que contribuem para a emissão de COV em regiões urbanas são os processos de combustão e evaporação de combustíveis fósseis, emitidos principalmente por: veículos, processos industriais (principalmente refinarias de óleo e plantas petroquímicas), tanques de estocagem e aterros sanitários.

Em regiões metropolitanas, a discriminação de fontes de emissão de COV é muito complexa, portanto, frequentemente é proposta a classificação entre fontes veiculares e fontes não veiculares, como forma de ter uma primeira estimativa, uma vez que, a maior fonte de emissão de COV nessas regiões é proveniente de processos de exaustão veicular e evaporação, conforme descritos por Ras-Mallorquí *et al.* (2007), Chang *et al.* (2009) e Pekey e Yilmaz (2011).

A exposição crônica ou aguda a certas espécies e a concentração destas no ambiente pode provocar efeitos deletérios à saúde como: irritações na garganta e olhos; agravamento de doenças respiratórias; alterações no sistema nervoso central; e alterações no sistema imunológico e reprodutivo (mutagênese e teratogênese). Compostos aromáticos como o benzeno e organoclorados, a exemplo o tetracloroetano, são relatados na literatura como poderosos agentes carcinogênicos, podendo ocasionar a morte de indivíduos (ATSDR, 2013; HOLGATE *et al.* 1999).

Segundo dados do Inventário de Emissões Atmosféricas da RMGV as fontes veiculares são responsáveis pela emissão de 53,6% dos COV, conforme apresentado na Figura 3.1.

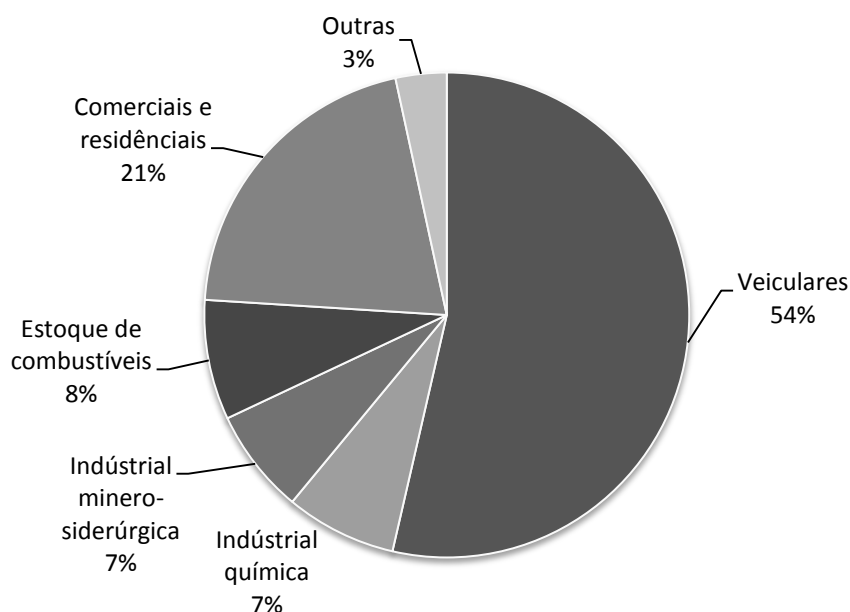


Figura 3.1. Distribuição das taxas de emissão de COV (%) na RMGV por atividade.

Fonte. Adaptado do Inventário de Emissões Atmosféricas da RMGV (IEMA, 2011).

A Tabela 3-1 apresenta os principais poluentes orgânicos atmosféricos perigosos (PAP) de maior preocupação a saúde, classificados pela USEPA.

Tabela 3-1. Poluentes Atmosféricos Perigosos (PAP) e efeitos à saúde.

(continua)

COV	Sistema	Sintomas	Conc. [ppm]	Tempo de exposição (Dia hora)		Fonte
n-hexano	Neurológico	Neuropatia periférica	> 500			ATSDR
	Geral	Morte	20000	5 - 10 min.		HOLGATE (1999)
Benzeno	Respiratório	Irritação mucosa e dispneia	60	1 - 21	2,5 - 8	ATSDR
	Hematológico	Leucemia (cancer), leucopenia, anemia, trombocitopenia	60	1 - 21	2,5 - 8	
	Neurológico	Sonolência, tonturas, dores de cabeça, fadiga, náusea	60	1 - 21	2,5 - 8	HOLGATE (1999)
	Celular	Mutagenia (aberrações cromossômicas)	20 - 100		anos	

Tabela 3-1. Poluente Atmosféricos Perigosos (PAP) e efeitos à saúde.

(conclusão)

COV	Sistema	Sintomas	Conc. [ppm]	Tempo de exposição (Dia hora)		Fonte
2,2,4-Trimetilpentano	Respiratório	Irritação dos pulmões, edema e hemorragia	*	*	*	USEPA
	Dermatológico	Necrose	*	*	*	
Tolueno	Respiratório	Irritação do nasal	100		6	ATSDR
	Ocular	Irritação dos olhos	100		7	
	Cardiovascular	Bradicardia sinusal	1862		3	
	Neurológico	Sonolência, tonturas, dores de cabeça, depressão do SNC	100		6	HOLGATE (1999)
Etilbenzeno	Respiratório	Irritação de garganta,	*	*	*	USEPA
	Ocular	Irritação dos olhos	*	*	*	
	Neurológico	Tonturas	*	*	*	
m,p, o-xileno	Respiratório	Aumento da severidade	50		2	ATSDR
	Ocular	Irritação dos olhos	50		2	
	Neurológico	tonturas, dor de cabeça	50		2h	
Estireno	Ocular	Irritação leve dos olhos	99		7	ATSDR
	Respiratório	Irritação nasal	376		1 - 2	
	Neurológico	Inibição do sistema vestibular-oculomotor	87		1	
Formaldeído	Respiratório	Irritação nasal	1,88		3	ATSDR
	Ocular	Irritação dos olhos	1,88		3	
	Neurológico	Diminuição da memória curta	0,12		5,5	
Acetaldeído	Respiratório	edema pulmonar	*	*	*	USEPA
	Ocular	Irritação dos olhos	*	*	*	
	Neurológico	Diminuição da memória curta	*	*	*	
	Dermatológico	Necrose	*	*	*	

Fontes. Adaptado de ATSDR (2012), Holgate (1999) e USEPA (2013).

3.2.2 Compostos orgânicos voláteis precursores do ozônio

Outro importante papel dos COV devido sua oxidação na atmosfera é sua característica como precursor na formação do ozônio troposférico (O_3) e de outros oxidantes fotoquímicos na presença de óxidos de nitrogênio e radiação solar na faixa de comprimento de onda menor que 420 nm (SEINFELD e PANDIS, 2006).

A Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (USEPA, 1996) classificou 56 COV como precursores fotoquímicos de O_3 que devem ser monitorados continuamente em estações de monitoramento e avaliação fotoquímica no ano de 1996, nos Estados Unidos.

Tabela 3-2. COV precursores de O_3 classificados em ordem de maior concentração (ppb) a partir de dados de 45 estações de monitoramento nos EUA (USEPA, 1996).

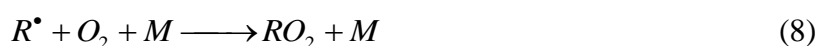
COV Precursores					
1	Propano	20	1,2,4-Trimetilbenzeno	39	2,4-Dimetilpentano
2	Isopentano	21	o-Xileno	40	1-Penteno
3	Etano	22	3-Metilhexano	41	Estireno
4	Tolueno	23	Etilbenzeno	42	2,2-Dimetilbutano
5	n-Butano	24	Metilciclopentano	43	1,3,5-Trimetilbenzeno
6	n-Pentano	25	1,2,3-Trimetilbenzeno	44	Ciclohexano
7	Etileno	26	2,3-Dimetilbutano	45	n-Nonano
8	Formaldeído	27	2-Metilhexano	46	o-Etiltolueno
9	m,p-Xilenos	28	n-Heptano	47	t-2-Penteno
10	Benzeno	29	2,3-Dimetilpentano	48	3-Metilheptano
11	2-Metilpentano	30	n-Undecano	49	n-Propolbenzeno
12	Acetileno	31	n-Decano	50	2-Metilheptano
13	Isobutano	32	m-Etiltolueno	51	2-Metil-1-Penteno
14	2,2,4-Trimetilpentano	33	2,3,4-Trimetilpentano	52	p-Dietilbenzeno
15	Isopreno	34	Metilciclohexano	53	t-2-Buteno
16	n-Hexano	35	1-Buteno	54	m-Dietilbenzeno
17	Propileno	36	p-Etiltolueno	55	c-2-Buteno
18	3-Metilpentano	37	Ciclopentano	56	c-2-Penteno
19	Acetaldeído	38	n-Octano		

Segundo a USEPA (1996), os 10 (dez) compostos com maior escala de reatividade na formação do ozônio troposférico, quando aplicados os fatores de escala de reatividade (MIR) proposta por Carter (1994), passam a serem, respectivamente, os compostos: formaldeído; etileno; m,p-xilenos; propileno; tolueno; isopentano; acetaldeído; 1,2,4-trimetilbenzeno; o-xileno; e isopreno.

3.2.3 Mecanismo de oxidação dos compostos orgânicos voláteis

Para Baird e Cann (2011), exceto pelas substâncias que absorvem energia solar e se decompõem, a maioria das transformações químicas na atmosfera ocorrem pela reação das espécies com o radical hidroxila (OH), sendo essa a espécie reativa mais importante presente na atmosfera.

Para cada espécie de COV presente na atmosfera há uma reação específica para sua oxidação e, portanto, para a formação de radicais que irão participar diretamente da produção do ozônio troposférico. De forma geral, pode-se apresentar uma descrição das reações de oxidação dos COV na atmosfera, onde, peróxidos de alquila (RO₂) são formados pela reação entre um hidrocarboneto (RH) e o radical OH, conforme relatado por Seinfeld e Pandis (2006) nas Equações 7 e 8,



onde R^{\bullet} representa um radical alquila.

Os COV podem reagir com a hidroxila de duas formas, por adição de hidrogênio ou por subtração. Se a cadeia orgânica é uma cadeia saturada, ou seja, se possui ligações simples de carbono (C-C), a exemplo dos alcanos, cicloalcanos e carbonilas, o processo é dominado pela subtração de um átomo de hidrogênio da cadeia pelo radical OH, conforme a Equação 7. Para compostos de cadeia carbônica insaturada, ou seja, cadeias com ligações duplas (C=C) ou triplas de carbono, a exemplo dos alcenos, alcinos e dos compostos aromáticos, o processo é dominado pela incorporação do radical OH a uma molécula ou a um dos carbono de dupla ou tripla ligação. O radical alcoxi (RO) reage com o oxigênio atmosférico (O₂) formando os radicais peróxidos de alquila (RO₂) (ATKINSON, 2000).

Os radicais RO_2 reagem com o óxido nítrico (NO) na atmosfera, oxidando a dióxido de nitrogênio (NO_2), esse por sua vez, na presença de radiação solar com comprimento de onda menor que 420 nm se decompõem em NO, liberando um átomo de oxigênio (O^3P), que combina com o oxigênio atmosférico O_2 formando ozônio conforme as Equações 4, 1 e 2 (HEWITT e JACKSON, 2003; SEINFELD e PANDIS, 2006).

Holgate *et al.* (1999) descrevem que o ozônio troposférico pode ser produzido a partir do radical RO_2 em reação com o NO, oxidando a NO_2 , e posterior formação do O_3 , conforme Equações 4, 1 e 2, ou por reação direta com o O_2 , conforme demonstrado pela Equação 9.



O radical RO_2 é reduzido em radical alcoxi (RO) oxidando o NO, conforme Equação 4. Este radical é altamente reativo com o oxigênio molecular formando radical hidropoxila (HO_2) e um composto orgânico do grupo carbonila, principalmente aldeídos e cetonas (HOLGATE *et al.*, 1999; SEINFELD e PANDIS, 2006), conforme apresentado pela Equação 10,



onde R' representa uma cadeia orgânica à esquerda da ligação $C-O$ e R representa uma cadeia orgânica à direita desta ligação.

A importância do radical hidropoxila (HO_2) se insere em seu retorno ao processo de reação com o NO, participando da oxidação à NO_2 e produzindo um radical OH, retornando ao ciclo de reações de oxidação dos COV, conforme representado na Equação 3.

Segundo Baird e Cann (2011), o tempo de vida dos radicais hidroxilas é muito curto, cerca de um segundo, uma vez que esse reage rapidamente com outros compostos. Dado a necessidade de luz solar para a formação desses radicais, sua concentração é diretamente proporcional à concentração de ozônio e a taxa de fotólise.

Segundo Atkinson (1994) as reações de degradação e transformação dos COV na troposfera geram importantes produtos intermediários como radicais alquila (R^\bullet) ou alquila substituídas, peróxidos de alquila (RO) ou peróxidos de alquila substituídos e radicais alcoxi (RO) ou alcoxi substituídos a partir de alcanos, alcenos e outros COV, conforme apresentado na Figura 3.2.

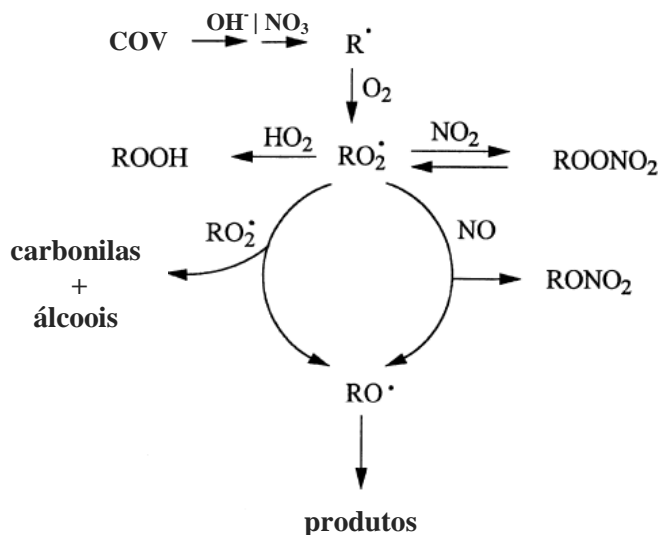


Figura 3.2. Reação de degradação/transformação de COV na troposfera.

Fonte. Adaptado de Atkinson, (2000).

Diversos autores têm estudado nos últimos anos a influência dos COV na formação do ozônio troposférico. Duan *et al.* (2008) caracterizaram os COV na cidade de Beijing (China) e utilizou os dados para estimar o potencial de formação do ozônio (PFO) da região. Os autores identificaram o formaldeído, *o,m,p*-xileno, trimetilbenzeno, acetaldeído e propeno, como responsáveis por 56% do PFO total. Ras *et al.* (2009) caracterizaram os COV precursores do ozônio na região industrial de Tarragona na Espanha e encontraram os compostos tolueno, benzeno, etilbenzeno, *m,p*-xileno, *i*-pentano e isopreno como os mais abundantes. Suthawaree *et al.* (2012) identificaram os COV na cidade de Bangkok, Tailândia, e encontraram os maiores valores de PFO para as espécies tolueno, etilbenzeno, *m,p*-xileno e propileno.

No Brasil, Alvim *et al.* (2011) caracterizaram os COV na região metropolitana de São Paulo, identificando os 10 COV com maior PFO para os compostos 1-buteno (6,8%), eteno (6,5%), formaldeído (6,1%), acetaldeído (5,5%), tolueno (4,8%), 1-etil-4-metilbenzeno (3,7%), trans-2-penteno (3,7%), propeno (3,7%), trans-2-buteno (3,5%) e 1-metilciclopenteno (3,5%).

Para Carter (1994), a reatividade dos COV na formação do ozônio não depende somente da velocidade de reação e dos mecanismos de reação, ou mesmo da presença de outros poluentes como os óxidos de nitrogênio, mas também da composição química de cada local. Em São Paulo, Orlando *et al.* (2010) encontraram altas concentrações de etanol na composição do ar, representando cerca de 70% do total de COV na região. Contudo, o etanol não possui grande importância na formação do ozônio.

3.3 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x)

3.3.1 Fontes e efeitos à saúde

Os óxidos de nitrogênio são emitidos na troposfera por uma grande variedade de fontes biogênicas e antropogênicas, como combustão de combustíveis fósseis, queima de biomassa, atividades microbiológicas no solo e descargas elétricas provenientes de relâmpagos (HEWITT e JACKSON, 2003; FLAGAN E SEINFELD, 1988).

Evidências do risco do dióxido de nitrogênio (NO₂) à saúde humana é reportada por Holgate *et al.* (1999), atribuindo casos de leve irritação pulmonar em indivíduos expostos à concentrações de 10 a 20 ppm, podendo ocasionar a morte de indivíduos por edema pulmonar sob a exposição à concentrações superiores a 150 ppm.

Conforme demonstrado nas equações anteriores, duas das espécies de óxidos de nitrogênio de maior reatividade e de maior abundância em processos fotoquímicos na formação do ozônio troposférico são o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO₂). A soma dessas duas espécies na atmosfera é comumente denominada NO_x (SEINFELD e PANDIS, 2006; BAIRD e CANN, 2011).

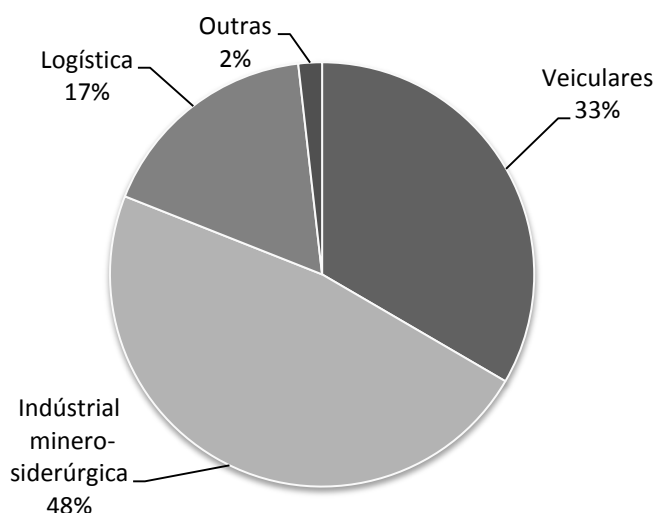


Figura 3.3. Distribuição das taxas de emissão de NO_x (%) na RMGV por atividade.

Fonte. Adaptado do Inventário de Emissões Atmosféricas da RMGV (IEMA, 2011).

A distribuição por fontes de emissão de NO_x na RMGV são atribuídas, em ordem de importância, às emissões advindas da indústria minero-siderúrgica (47,6%), emissões

veiculares (33,4%), atividade logística (17,2%) e outras (1,8%), conforme apresentado na Figura 3.3 (IEMA, 2011).

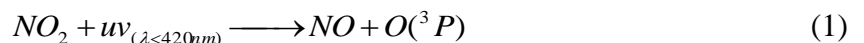
Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são produzidos principalmente por processos de combustão a alta temperatura, resultantes da interação do nitrogênio presente no ar atmosférico com o oxigênio em um processo denominado *NO térmico*, ou do nitrogênio presente nos combustíveis com o oxigênio em um processo denominado *NO combustível*, conforme a Equação 11.



Segundo Baird e Cann (2011), quanto maior a temperatura da chama do processo mais NO é produzido, sendo uma reação endotérmica e, portanto, possuindo uma constante de equilíbrio muito pequena a temperaturas baixas. O NO produzido a altas temperaturas não retorna ao estado molecular de N_2 e O_2 em baixas temperaturas, pois a energia de ativação para essa reação é bastante alta, não podendo assim ser convertida em temperaturas mais baixas. Desta forma, as concentrações de NO produzido a altas temperaturas são mantidas nos gases de exaustão e na atmosfera mesmo quando resfriados. Tipicamente, a maior fração de NO_x emitido na atmosfera está na forma de NO, enquanto que a fração de NO_2 pode variar em torno de 1% a 30%, dependendo da energia de ativação envolvida no processo.

3.3.2 Mecanismo fotoquímico de formação e remoção dos óxidos de nitrogênio

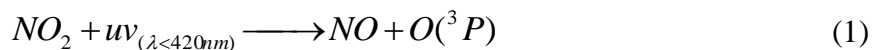
Segundo Finlayson-Pitts e Pitts (2000), a fotólise do dióxido de nitrogênio (NO_2) ocorre sob a ação de radiação com comprimento de onda (λ) menor que 420 nm, tendo como produto o óxido nítrico (NO) e um átomo de oxigênio em estado excitado $\text{O}(^3\text{P})$, conforme a Equação 1.



De acordo com Finlayson-Pitts e Pitts (2000), o rendimento da produção do átomo de oxigênio na equação (1) tem sido amplamente estudado devido seu papel como significativo precursor antropogênico na formação de O_3 na troposfera, conforme indicado pela Equação 2.



A cinética de reação de fotólise do NO_2 a NO e sua oxidação a NO_2 via reação do NO com o O_3 é suficientemente rápida em ambientes moderadamente poluídos, mantendo essas espécies em equilíbrio dinâmico (HEWITT e JACKSON, 2003), conforme verificamos nas Equações 1 e 6.



Portanto, em concentrações adequadas, NO , NO_2 e O_3 podem estar em estado estacionário ou foto-estacionário.

Hewitt e Jackson (2003) descrevem outro papel fundamental para o NO_x na troposfera, relatando sua importância na partição do hidrogênio entre os radicais hidroxila (OH) e hidroperoxila (HO_2), na qual, a concentração de óxidos de nitrogênio na atmosfera controla a partição de HO_x entre OH e HO_2 , sendo fundamental à produção de O_3 .

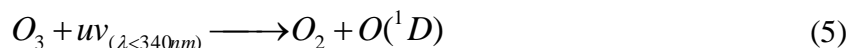
3.4 PERÓXIDOS

Os compostos oxidantes na troposfera em maior disponibilidade são o radical hidroxila (OH) e o ozônio (O_3). O radical hidroperoxila (HO_2), também reage com os aldeídos, mas não exerce um impacto significativo na química troposférica devido sua rápida reação de conversão, entretanto, a reação entre o NO e HO_2 é importante para o entendimento das fontes de OH na troposfera (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

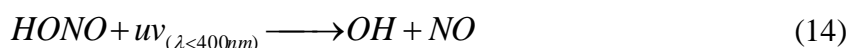
Segundo Seinfeld e Pandis (2006), a chave para a compreensão da química troposférica parte do entendimento dos mecanismos de reação do radical OH . Devido à inatividade do OH em relação ao O_2 , uma vez produzido, esse se mantém reativo com os compostos traços na atmosfera. Os oxidantes atmosféricos de maior abundância são o O_2 e O_3 , contudo, as fortes ligações dessas espécies os tornam em geral não reativos ou pouco reativos. Assim, o radical OH se mantém como a espécie oxidante primária presente na troposfera.

De acordo com Finlayson-Pitts e Pitts (2000), a maior fonte de OH em áreas não industrializadas são os processos de fotólise do O_3 produzindo oxigênio $\text{O}({}^1\text{D})$, seguido pelas reações com o vapor d'água. Contudo, apenas uma porção de $\text{O}({}^1\text{D})$ formado participa da

reação de produção de OH, na qual a outra parte é desativada ao seu estado fundamental $O(^3P)$, conforme as Equações 5, 12 e 13. A importância relativa à reação descrita em (12) se torna menor com a altitude (z), devido ao gradiente vertical da concentração de vapor de água diminuir com o aumento de z .



Em áreas poluídas, fontes adicionais de espécies precursoras de radicais OH incluem as emissões de ácido nitroso (HNO_2) e de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), conforme as Equações 14 e 15.



Finlayson-Pitts e Pitts (2000) ainda descrevem que em presença de NO com concentrações maiores que 10 ppt (partes por trilhão), fontes de HO_2 se tornam fontes de OH, sendo esse OH reativo com o NO_2 produzindo ácido nítrico, conforme Equações 3 e 16.



Considerando que as fontes de OH são, em sua natureza, predominantemente fotolíticas, o radical OH é o oxidante de maior contribuição durante o período diurno. Dessa forma, a partir dos processos fotoquímicos na troposfera e da química dos NO_x pode se concluir que os radicais OH tem um efeito direto na produção ou destruição do ozônio troposférico (HEWITT e JACKSON, 2003).

3.5 RELAÇÃO COV/ NO_x NA FORMAÇÃO DO OZÔNIO

Segundo Seinfeld e Pandis (2006), os COV e NO_x competem pelos radicais OH. Para altas razões COV/ NO_x , o radical OH, preferencialmente, irá reagir com os COV e a baixas razões

reagirá com os NO_x , predominantemente. A hidroxila reage com COV e NO_x a mesma velocidade quando a razão COV/NO_x possui um determinado valor. Este valor dependerá de uma determinada espécie ou mistura de COV (esta por sua vez, depende das condições socioeconômicas de cada região), já que as constantes de reação diferem para cada espécie de COV presente na atmosfera.

É sabido que diferentes localidades possuem diferentes composições de COV em sua atmosfera, contudo, de acordo com Seinfeld e Pandis (2006), considerando misturas típicas para ambientes urbanos, a média para as constantes de segunda ordem, em termos de concentração por carbono atômico, são de $1,7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para as reações $\text{NO}_x\text{-OH}$ e de $3,1 \times 10^3 \text{ ppmC}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para reações COV-OH . Usando estes valores médios, para a relação entre as cinéticas de reação $\text{OH-NO}_x/\text{OH-COV}$ a taxa é aproximadamente 5,5. Isso quer dizer que, os NO_x reagem 5,5 vezes mais rápido com OH do que os COV. Portanto, quando a razão em concentração COV/NO_x é menor que 5,5 a reação do OH com o NO_x é predominante sobre as reações OH-COV . A reação OH-NO_x remove radicais OH do ciclo de oxidação dos COV (Equações 7 e 8) desfavorecendo a produção do ozônio. Não obstante, caso a razão seja maior que 5,5 os radicais OH reagem preferencialmente com os COV e, dependente da sua concentração, os produtos gerados da reação OH-COV geram novos radicais, favorecendo a produção do ozônio (Equações 9, 10 e 3).

Assim, para uma dada concentração de uma mistura específica de COV existe uma concentração de NO_x na qual uma quantidade máxima de ozônio é produzido, ou seja, uma razão COV/NO_x ideal. Para razões menores a esta proporção, um aumento de NO_x pode conduzir diminuições do ozônio, por outro lado, para razões maiores, o aumento da concentração de NO_x pode conduzir ao aumento da concentração do ozônio troposférico.

Orlando *et al.* (2010) realizaram um estudo na região metropolitana de São Paulo, na qual observaram a razão COV/NO_x com valor aproximadamente igual a 11, portanto, uma atmosfera favorável ao aumento dos níveis de ozônio. Corrêa (2003), verificou a razão COV/NO_x com valor em torno de 8 para a cidade do Rio de Janeiro, sugerindo uma atmosfera na qual a formação do ozônio é controlada por COV. Na cidade de Beijing, Duan *et al.* (2008) concluíram em seu estudo que a razão COV/NO_x para a região possui valor de 11,8, tendo portanto, os picos de concentração de ozônio controlados pelos COV.

As razões COV/NO_x são avaliadas com base na concentração total dos COV em ppmC, contudo, para cada espécie de COV há uma cinética de reação e um mecanismo de reação específico, o que confere a cada espécie uma determinada reatividade na formação do ozônio.

3.6 ESCALAS DE REATIVIDADE

Segundo Carter (1994), o efeito na variação da emissão de um determinado COV na formação do ozônio é geralmente dependente da magnitude dessa variação e se o COV está sendo adicionado ou removido da atmosfera local. Como forma de reduzir essa dependência, Carter sugeriu o uso da “reatividade por incremento” como meio de quantificar os impactos dos COV na formação do ozônio. A reatividade por incremento é definida como a variação causada no ozônio pela adição arbitrária de pequenas porções de um determinado COV, em um determinado cenário, dividido pela parcela total de COV. A escala MIR também pode ser definida como a derivada parcial da concentração de ozônio em relação às concentrações de COV.

Para 39 diferentes cenários, Carter (1994) ajustou os valores de NO_x para que gerassem os maiores valores de reatividade por incremento. O ajuste de NO_x foi feito variando a concentração de NO_x. Os cenários MIR representam as condições de concentração de NO_x na qual as concentrações de COV reativos possuem o maior efeito sobre a formação do ozônio, e na qual as concentrações de NO_x tem o maior efeito inibidor sobre o ozônio.

A reatividade por incremento na formação do ozônio para um dado cenário foi calculada por simulações no modelo SAPRC-07, um atualização do modelo SAPRC-99, originalmente desenvolvido por Carter (1990), repetindo os testes com pequenas quantidades de COV adicionados. A quantidade de COV adicionado foi estimada dependendo da velocidade de reação no cenário específico, sendo a quantidade adicionada suficientemente grande para que erros numéricos da simulação não afetassem significativamente os resultados, e ainda fosse suficientemente pequena que o efeito da adição de COV estivesse dentro de uma variação linear, na qual a mudança de ozônio fosse proporcional à quantidade de COV adicionado.

Em 2010, Carter publicou a revisão de seu trabalho original (CARTER, 1994) com atualizações das escalas de reatividade máxima por incremento (MIR), determinadas com o uso do modelo químico SAPRC-07. Carter (2010) adicionou outras espécies de COV ao

modelo selecionado a partir de solicitações da Comissão de Recursos Atmosféricos da Califórnia (*California Air Resources Board - CARB*), grupos de indústrias locais, além de resultados de análises químicas que permitiram a especificação das emissões. A escala contempla 760 mecanismos explicitamente derivados para cada espécie de COV reativo e para 55 cenários de mistura (concentrações de NO_x, COV e OH).

A reatividade por incremento é baseada na quantificação do COV em base mássica. Para Carter (2010) a reatividade por incremento é extremamente relevante para aplicações de estratégias de controle do ozônio troposférico, devido o monitoramento de COV ser baseado em sua quantificação em base mássica.

O potencial de formação do ozônio (PFO) pode ser calculado pelo produto entre a concentração de uma espécie de COV e seu respectivo valor da escala MIR. Recentemente, a quantificação do PFO a partir de COV utilizando a escala MIR tem sido amplamente investigada por (TSAI *et al.*, 2007; DUAN *et al.*, 2008; CHANG *et al.*, 2009; ALVIM *et al.*, 2011 ; e SUTHAWAREE *et al.*, 2012).

3.7 TÉCNICAS DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE COV

3.7.1 Princípios da adsorção

O mecanismo de adsorção entre gás e sólido é bastante empregado em amostragens atmosféricas, e consiste, usualmente, na passagem do gás através de um cartucho preenchido com um material adsorvente como carvão ativado, alumina, polímeros ou sílica gel. O gás é retido no adsorvente por força molecular e, caso a condensação não ocorra, o gás permanece física e quimicamente com as mesmas propriedades (OEPA 2013).

O adsorvente mais conhecido e utilizado em análises de COV é o carvão ativado, produzido a partir da decomposição pirolítica (carbonização) da madeira, noz de coco, carvão, entre outros. A partir desse processo obtém-se um adsorvente com grande área específica, compreendida entre 500 e 3000 mm² g⁻¹, o que oferece uma importante capacidade de adsorção para uma grande diversidade de compostos. Sua ativação física pode ser feita pelo tratamento com vapor de água ou dióxido de carbono, a temperaturas entre 500 a 700 °C, que são favoráveis à abertura dos poros e obtenção de uma grande superfície específica (DETTMER E ENGEWALD, 2002).

3.7.2 Amostradores passivos/difusivos

Amostradores difusivos compreendem dispositivos que dependem da difusão de compostos alvos em fase gasosa presentes no ar através de uma barreira difusiva para o interior de uma superfície adsorvente.

Os dispositivos são geralmente cilíndricos com dois lados opostos, sendo que a face externa não oferece resistência à difusão das moléculas de gás, que a atravessam e são adsorvidas na face interna. A face exterior é denominada superfície difusiva e a interna, superfície adsorvente, representadas por S e A , respectivamente, na Figura 3.4. O gradiente de concentração dC/dL governa o transporte das moléculas através de S por difusão até A ao longo do comprimento L , perpendicular ao eixo do cilindro (FUNDAÇÃO SALVATORE MAUGERI, 2006).

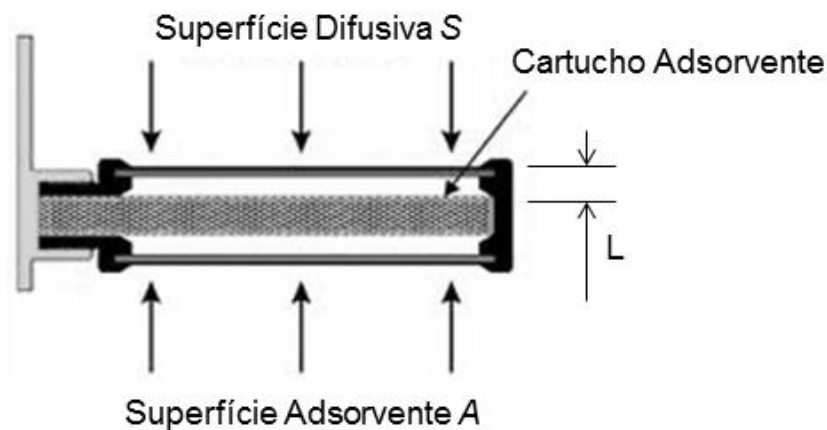


Figura 3.4. Representação da difusão molecular através da membrana de polietileno dos amostradores radiais passivos.

De acordo com a Fundação Salvatore Maugeri (2006), fabricante dos amostradores passivos, as moléculas do gás são retidas na superfície adsorvente, conforme a Equação (17),

$$\frac{dm}{dt} = D_{AB} S \frac{dC}{dL} \quad (17)$$

onde dm/dt é o fluxo mássico [kg s^{-1}], D_{AB} é o coeficiente de difusão mássico [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], S é a área difusiva [m^2] e dC/dL é o gradiente de concentração [$\text{kg m}^{-3} \text{m}^{-1}$].

Sendo a concentração na superfície adsorvente negligenciável e integrando a Equação (17), tem-se,

$$\frac{m}{tC} = D_{AB} \frac{S}{L} \quad (18)$$

A vazão de amostragem (Q_A) é análoga à Equação (18), logo,

$$Q_A = \frac{m}{tC} = D_{AB} \frac{S}{L} \quad (19)$$

Onde Q_A é expresso em $[m^3 s^{-1}]$.

Conforme apresentado na Figura 3.4, para amostradores na forma cilíndrica é necessária correção do caminho difusivo L na Equação (17), pois L varia em função do raio r . Como a área $S=2\pi rh$ (onde h é a altura do cilindro) e o caminho difusivo está ao longo do raio r , (17) pode ser reescrita em termos de,

$$\frac{dm}{dt} = D_{AB} 2\pi hr \frac{dC}{dr} \quad (20)$$

Integrando a Equação (20) entre os limites do raio da superfície difusiva r_d e o raio da superfície adsorvente r_a , apresentados na Figura 3.5, temos,

$$Q_A = \frac{2\pi h D_{AB}}{\ln(r_d/r_a)} \quad (21)$$

Logo, sendo a vazão de amostragem calculada pela Equação (21), o tempo de amostragem conhecido e a massa do analito medida, o cálculo da concentração C do analito pode ser escrita a partir da Equação (18),

$$C = \frac{m}{tQ_A} \quad (22)$$

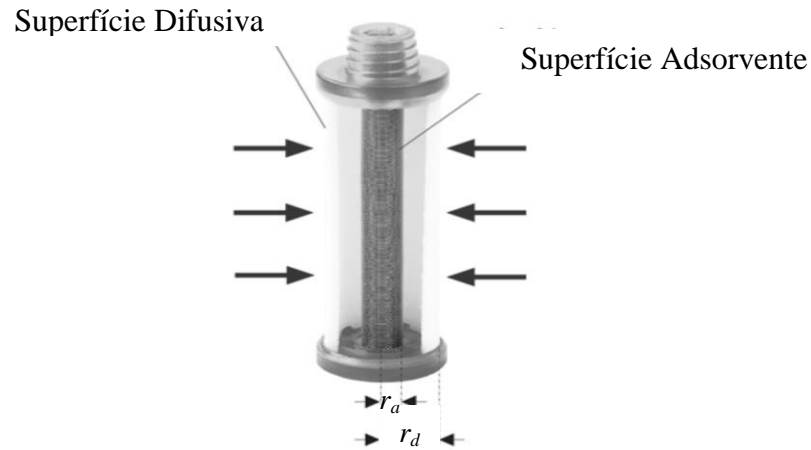


Figura 3.5. Representação da superfície difusiva e adsorvente com os respectivos raios r_d e r_a .

Fonte: Fundação Salvatore Maugeri, 2006.

Apesar de r_a ser facilmente mensurado, r_d só pode ser mensurado de forma empírica, devido ao percurso tortuoso que o gás deve percorrer entre os poros da membrana. Segundo dados do fabricante dos amostradores passivos, o caminho difusivo da membrana para amostragem de COV é de 18 mm. A Figura 3.6 apresenta a imagem de uma superfície difusiva microporosa.



Figura 3.6. Imagem em microscópio eletrônico da membrana difusiva de polietileno.

Fonte. Fundação Salvatore Maugeri, 2006.

3.7.3 Vantagens da utilização dos amostradores passivos/difusivos

Kume *et al.* (2008) realizaram o monitoramento de COV na cidade de Fuji (Japão) com auxílio de amostradores passivos, apontando sua vantagem em monitorar simultaneamente

diversos pontos e o baixo custo. Também utilizando amostradores passivos, Pekey e Yılmaz (2011) avaliaram a distribuição espacial dos COV na região industrial da Turquia, na qual relatam que, devido a vantagem destes amostradores permitirem o monitoramento contínuo e simultâneo em diversos pontos, é possível a geração de mapas de distribuição das concentrações de COV em uma região. Pekey e Yılmaz (2011) afirmam ser a técnica de amostragem passiva tão acurada quanto às técnicas de amostragem ativa. Martin *et al.* (2010) avaliaram o desempenho entre amostradores passivos e ativos em condições controladas e concluíram que dentro das limitações do ensaio houve boa concordância nas concentrações entre as duas técnicas.

3.7.4 Cromatografia gasosa e espectrometria de massas

A cromatografia é uma técnica de separação, identificação e determinação de componentes muito semelhantes em misturas complexas. Na cromatografia a amostra é transportada por uma *fase móvel*, gasosa ou líquida, e forçada a passar através de uma *fase estacionária* imiscível e fixa, presente no interior de uma coluna. Os componentes retidos mais fortemente na fase estacionária movem-se mais lentamente no fluxo da fase móvel, enquanto que, os componentes que interagem mais fracamente com a fase estacionária movem-se mais rapidamente. Como consequência dessa diferença de velocidades de migração, os compostos são separados em bandas que podem ser analisadas qualitativamente e quantitativamente (HOLLER *et al.*, 2009).

A cromatografia gasosa é uma técnica com alto poder de resolução, sendo possível a análise de dezenas de componentes em uma mesma amostra. Sua ampla utilização se deve também aos baixos limites de detecção alcançados, que depende da substância analisada e do detector, podendo determinar concentrações na ordem de grandeza de 10^{-12} g. Tal característica exige a necessidade de pequenas quantidades de amostra, sendo possível a obtenção de resultados quantitativos em concentrações que variam de picogramas a miligramas, portanto, ideal para análises de gases traço em atmosferas urbanas (COLLINS *et al.*, 2010).

A espectrometria de massas envolve as etapas de (i) atomização; (ii) conversão de uma fração substancial dos átomos formados em uma corrente de íons (geralmente íons com carga unitária positiva); (iii) separação dos íons formados de acordo com o número de massa do íon em unidades de massa atômica e o número de carga fundamental e (iv) a contagem do número

de íons de cada tipo ou medida de corrente iônica produzida quando os íons formados a partir da amostra colidem sobre um transdutor apropriado.

O espectrômetro de massas é um instrumento que produz íons e os separa de acordo com a relação massa/carga. A maioria dos íons possui uma única carga, assim, a razão é somente dependente do número de massa do íon. A ionização dos compostos da amostra é obtida aplicando energia térmica ou elétrica sobre esses compostos e a saída da fonte de íons é um fluxo de íons gasosos, positivos ou negativos, que são acelerados para dentro do analisador de massas. O espectrômetro de massas, por meio de um transdutor, converte o feixe de íons em sinal elétrico proporcional à concentração do composto (HOLLER *et al.*, 2009).

Atualmente, a coleta de COV em adsorventes sólidos, seguido de dessorção térmica e pré-concentração criogênica e análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas tem sido amplamente utilizada em estudos de caracterização dos COV no ar atmosférico, devido ao alto poder de resolução desta técnica, conforme apresentados por Ras-Mallorqui *et al.* (2007), Duan *et al.* (2008), Wang *et al.* (2008), Ras *et al.* (2009), Alvim *et al.* (2011) e Suthawaree *et al.* (2012).

4 METODOLOGIA

A região de estudo consiste na Região Metropolitana da Grande Vitória (RMGV), que representa uma região urbana altamente industrializada e densamente povoada. A região apresenta considerável intensidade de radiação solar e fontes emissoras de precursores do ozônio (COV e NO_x).

Este trabalho foi realizado em 4 etapas: (i) amostragem dos COV na atmosfera da RMGV; (ii) caracterização qualitativa e quantitativa dos COV; (iii) determinação do potencial de formação do ozônio; e (iv) comparação dos dados obtidos com os medidos nas estações da rede de monitoramento da qualidade do ar da RMGV (RAMQAr).

A amostragem foi realizada em dois períodos distintos: (i) os meses de fevereiro e março; e (ii) maio e junho. Os períodos foram definidos baseados na intensidade de radiação solar e de direção predominante dos ventos, com o objetivo de abranger os períodos de maior e menor potencial fotoquímico e a influência da sazonalidade local em consideração a direção do vento. Dessa forma, o período de coleta abordaria a influência de todas as fontes emissoras de COV na região de estudo. O equipamento de amostragem consistiu em amostradores passivos/difusivos da marca Radiello[®], que foram instalados em três estações da Rede de Monitoramento da Qualidade do Ar (RAMQAr) da RMGV, localizadas nos bairros de Laranjeiras, Enseada do Suá e Ibes.

A escolha destas localidades está relacionada à abrangência de fontes de maior impacto e cobertura espacial da região de estudo. A estação de Laranjeiras abrange as influências diretas das indústrias da Ponta de Tubarão e demais indústrias do pólo industrial CIVIT, dependendo da direção do vento. Essa estação monitora continuamente NO_x e O₃. A estação Enseada do Suá é apresentada como a principal estação na rede de medição, pois se localiza em um ponto estratégico da RMGV, sendo diretamente influenciada pelas emissões de origem industrial do Porto de Tubarão e pelas emissões veiculares. A estação Ibes apresenta alta cobertura na parte sul da região de estudo e cobre áreas diretamente influenciadas pelas emissões de veículos, indústrias da Ponta de Tubarão, Vitória, Vila velha e Cariacica (IEMA, 2007). Ambas as estações Enseada e Ibes monitoram continuamente os precursores NO_x e HCNM, assim como o O₃. Apesar de a estação Cariacica medir o poluente ozônio e NO_x, essa não foi incluída na estratégia de amostragem devido não contemplar medições de hidrocarbonetos.

O método analítico para a caracterização (identificação e quantificação) dos COV foi por via instrumental de cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo gasoso (CG) equipado com coluna capilar apolar acoplada a um espectrômetro de massas (MS), conforme metodologia TO-01 e TO-02 (USEPA, 1999). O processo analítico foi precedido por uma fase de preparação das amostras, que consistiu, por meio de uma unidade de dessorção térmica (TD), da volatilização e pré-concentração criogênica dos COV adsorvidos nos amostradores. Após a identificação dos COV foram relacionadas às principais espécies precursoras do ozônio troposférico por meio da aplicação da escala de reatividade MIR, proposta por Carter (2010).

Os resultados obtidos nesse estudo foram comparados com os dados das estações RAMQAr. Dados de concentração de NO_x medidos pelas estações foram utilizados na determinação da razão COV/ NO_x , enquanto que os dados de monitoramento do ozônio serviram como base para a identificação da parcela de ozônio formado correspondente aos COV. As variáveis meteorológicas foram utilizadas para inferência sobre a influência das condições meteorológicas no transporte e concentração de COV, assim como nas possíveis fontes de emissão dos COV.

4.1 DESCRIÇÃO DA REGIÃO DE ESTUDO

4.1.1 Aspectos gerais

A Região Metropolitana da Grande Vitória (RMGV) é formada pelos municípios de Vitória, Vila Velha, Serra, Cariacica, Viana, Guarapari e Fundão. Segundo o censo demográfico de 2010, publicado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a RMGV possui uma população de aproximadamente 1.664.328 habitantes que representa 48% da população total do estado do Espírito Santo, sendo que 98% dessa população vivem em região urbana. A região abrange uma área de 1.461 km^2 , com densidade demográfica de 1139 habitantes por km^2 .

A RMGV é um dos principais pólos de desenvolvimento urbano e industrial do Estado, com frota veicular de aproximadamente 560 mil veículos (DETRAN, 2010) e 88 empreendimentos com potencial significativo de poluição atmosférica (IEMA, 2011).

4.1.2 Fontes de poluentes na RMGV

Segundo o inventário de emissões atmosféricas da RMGV (IEMA, 2011), dentre as atividades industriais com maior potencial de emissão de poluentes atmosféricos, 88 empresas representam as emissões mais significativas, estando incluídas empresas de pequeno, médio e grande porte. Essas empresas representam aproximadamente 91% das emissões de poluentes atmosféricos de origem industrial na RMGV. A Tabela 4-1 apresenta as principais atividades industriais localizadas na RMGV e as empresas associadas.

Tabela 4-1. Principais atividades industriais localizadas na RMGV.

Atividade	Fontes
Portuárias	Praia Mole; Terminal de Produtos Diversos (Vale); Terminal Público de Capuaba; CODESA; Companhia Portuária de Vila Velha – CPVV; PEIU
Cimenteiras	Mizu, Cimento Paraíso, Geral de Concreto (SERRA), Concrevit (Serra, Cariacica e Vila velha), Topmix (SERRA), Polimix (SERRA), Concretex.
Frigoríficos	GV Paloma, Frigodan, Dumilho, Kinkas Regis.
Fundição	Eluma, Isoalloys Indústria e Comércio de Metais.
Alimentícia	Buaiz, Catuaba Indústria De Bebidas, Chocolates Garoto, Villoni, Real Café, Refrigerantes Polo Sul (IATE).
Indústria cerâmica	Biancogres, Eliane (ORNATO), Roca Brasil (LOGASA).
Indústria química	Benetec, Carboderivados, Elkem.
Indústria têxtil	Poltex, Tevix.
Pedreiras	Ibrata Mineração, Pedreira Alvorada, Pedreira Brasitália, Pedreira Rio Doce, Pitanga Mineração, Rydiem Mineração, Sobrita.
Pelotização	Vale, Hispanobras, Itabrasco, Kobrasco, Nibrasco.
Siderurgia	ArcelorMittal Tubarão e Cariacica, CBF, Cia Siderurgica Santa Barbara
Usina de asfalto	Aterpa, Montalvani Engenharia, Terra Brasil.

De acordo com o inventário, os principais poluentes emitidos por atividades industriais são: material particulado (MP); material particulado menor que 10 micras (MP₁₀); material particulado menor que 2,5 micras (MP_{2,5}); dióxido de enxofre (SO₂); monóxido de carbono (CO); óxidos de nitrogênio (NO_x); e compostos orgânicos voláteis (COV).

A Figura 4.1 (a) e (b) apresenta a localização dos 88 empreendimentos na RMGV que representam as principais fontes pontuais de emissão de COV e NO_x na RMGV, assim como as principais vias de tráfego veicular.

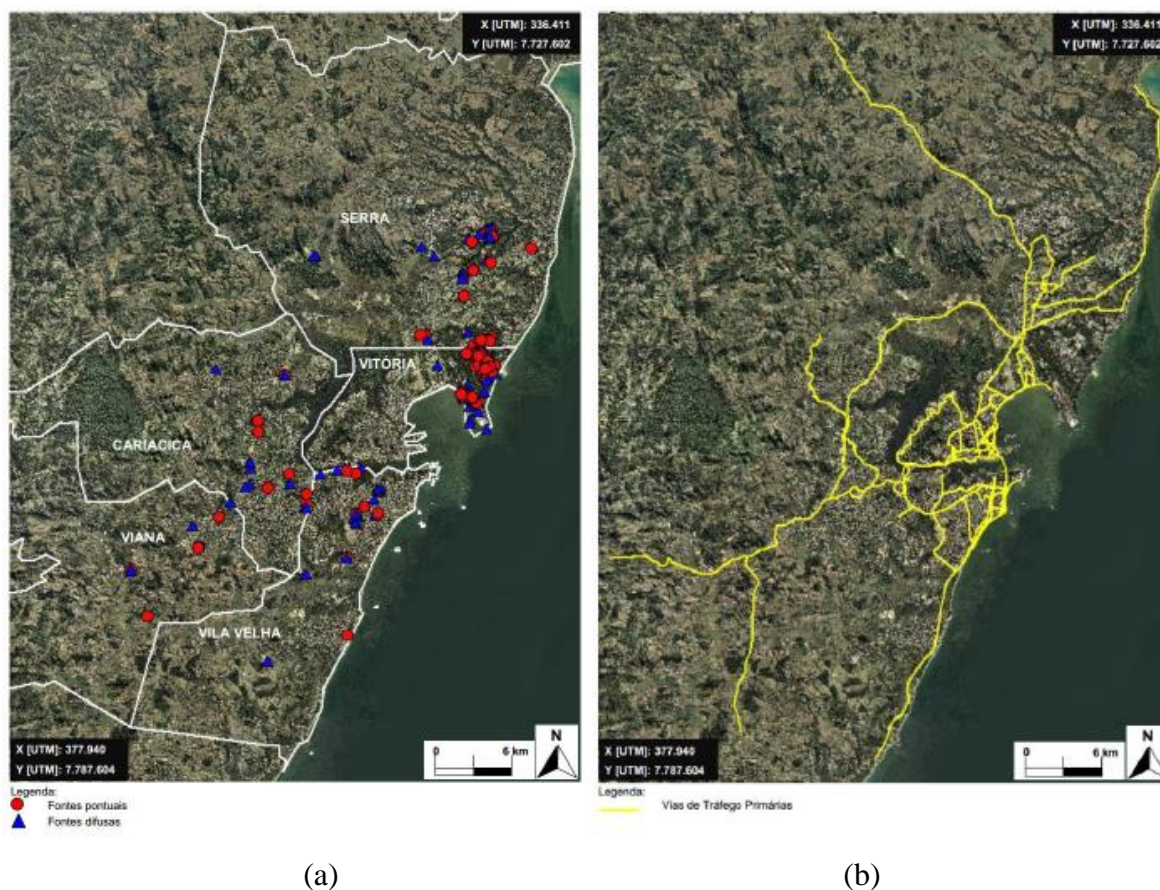
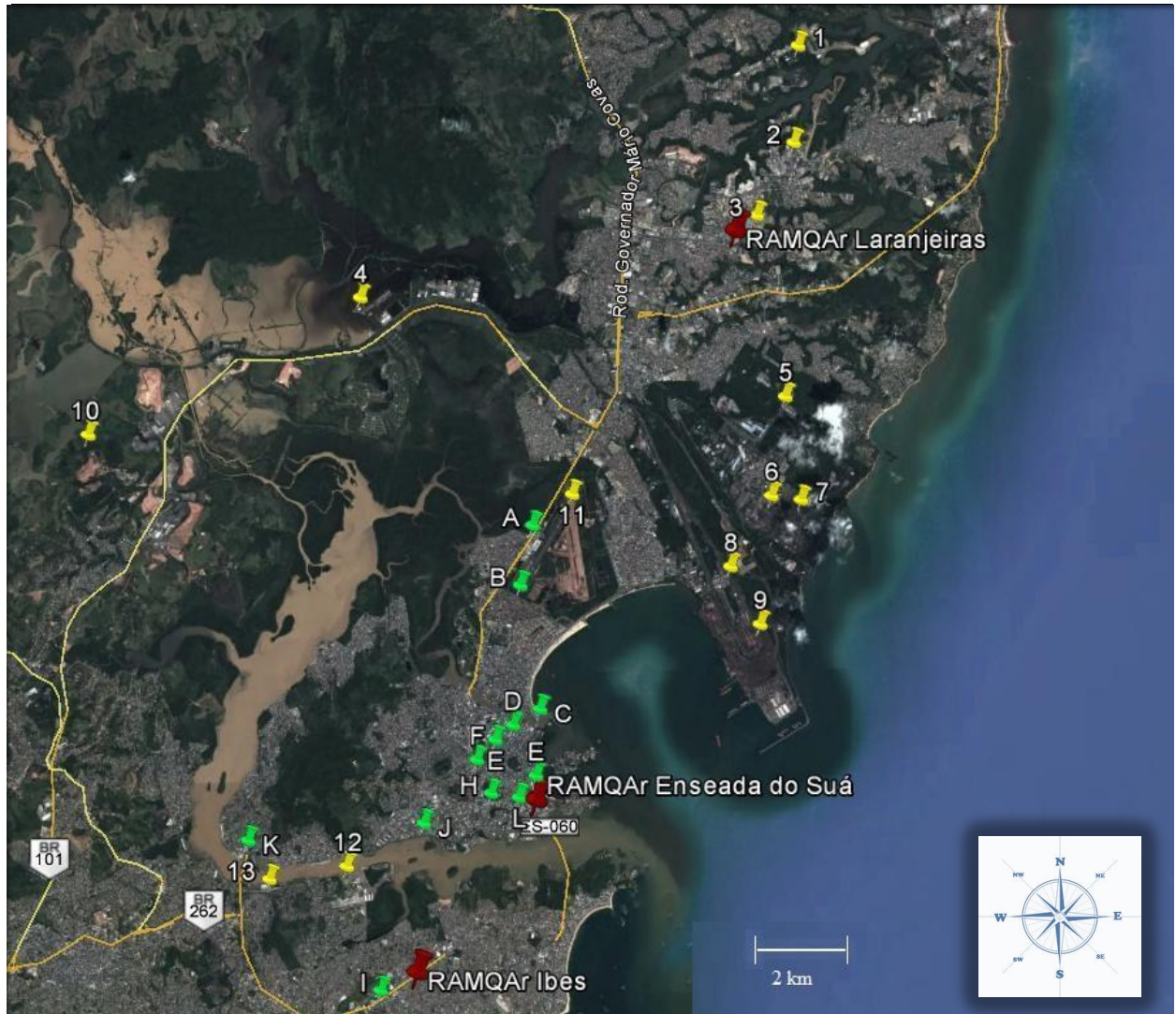


Figura 4.1. Localização das fontes de poluentes na RMGV: (a) fontes industriais; (b) vias primárias de tráfego consideradas para estimativa das emissões veiculares. Fonte: IEMA (2011).

Dentre os precursores do ozônio, os óxidos de nitrogênio são emitidos em maior quantidade na RMGV, com taxa de 4.976,9 kg hora⁻¹, sendo que o setor minero-siderúrgico é responsável pela emissão de 2536 kg hora⁻¹, correspondendo a 50,1% da emissão total de NO_x na RMGV. As emissões veiculares (escapamento e evaporativa) são responsáveis pela emissão de 1960,7 kg hora⁻¹ de COV na RMGV, seguido pelas emissões das atividades industriais químicas e minero-siderúrgica que juntas emitem uma taxa de 525,7 kg hora⁻¹ de COV.

A Figura 4.2 apresenta a região de estudo contemplando as três estações da rede RAMQAr utilizadas no estudo, estação Laranjeiras, estação Enseada do Suá e estação Ibes, representadas pelos marcadores em vermelho. Entre as principais fontes emissoras de COV na RMGV, as fontes industriais estão representadas pelos marcadores em amarelo e as fontes de

emissão veicular, são apresentadas pelos marcadores em verde. As fontes descritas foram consideradas com base no Inventário de Emissões da RMGV (IEMA, 2011).



Legenda:

1- ELKEM	2- FORTLEV	3- SHV Gás	4- TSA	5- Sol Coqueria
6- Alto Forno (AMT)	7 - Coqueria (AMT)	8- Tevit	9 - Vale	10 – Marca Amb.
11 - Aeroporto	12– CPVV	13 - Oil Tanking		
A – BR 101 (Aeroporto)	B – Simão Nader	C – Ponte da Passagem	D – Av. Rio Branco	E – Av. N. S. da Penha
F – Av. Leitão da Silva	G – Av. N. S. dos Navegantes	H – Av. César Hilal	I – Rod. Carlos Lindenberg	J – Av. Beira Mar
K – 2ª Ponte	L – 3ª Ponte			

Figura 4.2. Região de estudo e principais fontes de COV industriais (representadas por números) e veiculares (representadas por letras).

Tabela 4-2. Taxa média de emissão de poluentes por atividade.

Atividade	Taxa de Emissão [kg h ⁻¹]						
	MP	MP ₁₀	MP _{2,5}	SO ₂	NO _x	CO	COV
Industrial - Alimentícia	4,8	3,7	3,1	3,1	19,0	9,0	0,7
Industrial - Produtos Minerais	78,5	43,5	15,5	9,4	22,8	40,7	2,7
Industrial - Química	9,9	9,3	3,7	20,2	6,8	66,1	269,6
Industrial - Mineró-Siderúrgica	954,4	538,2	271,5	2.536,0	2.369,8	15.841,3	256,1
Total de Emissões Industriais	1.047,5	594,7	293,8	2.568,7	2.418,4	15.957,0	529,0
Veiculares - Escapamento e Evaporativa	107,0	107,0	107,0	46,2	1.663,0	15.965,8	1.960,7
Veiculares - Desgaste de Pneus	41,9	41,9	41,9	-	-	-	-
Veiculares - Ressuspensão	2.742,7	1.904,2	944,2	-	-	-	-
Total de Emissões Veiculares	2.891,6	2.053,1	1.093,1	46,2	1.663,0	15.965,8	1.960,7
Logística (Portos e Aeroportos)	98,6	97,3	96,8	740,3	853,9	146,5	75,8
Estoque e Distribuição de Combustíveis	-	-	-	-	-	-	293,2
Emissões Residenciais e Comerciais	2,0	1,1	1,1	2,0	32,0	20,9	752,5
Aterros Sanitários	0,5	0,5	0,5	-	0,7	46,1	43,2
Outras Emissões	3,0	2,6	2,1	1,2	9,0	11,2	0,8
Total de Emissões - RGV	4.043,1	2.749,3	1.487,5	3.358,4	4.976,9	32.147,6	3.655,2

Fonte. Adaptado do Inventário de Emissões Atmosféricas da RMGV (IEMA, 2011).

Uma análise realizada no inventário de emissões atmosféricas da RMGV revela que as atividades com maior taxa de emissão dos precursores do ozônio, como óxidos de nitrogênio e COV são a portuária, de pelotização e siderurgia.

Os setores com maior impacto nas emissões pontuais de NO_x são o de pelotização, sendo responsável pela emissão de aproximadamente 1752 kg hora⁻¹, seguido pelas atividades de logística (portos e aeroportos) e siderurgia, com taxas de emissão de aproximadamente 854 kg hora⁻¹ e 618 kg hora⁻¹, respectivamente. Por fonte específica, a maiores taxas de emissão de NO_x na RMGV provém das chaminés principais das Usina 3 e 5 da empresa de mineração Vale, emitindo, respectivamente, 282,1 kg hora⁻¹ e 279,7 kg hora⁻¹. Individualmente, o precipitador eletrostático principal da empresa ArcelorMittal Tubarão representa a terceira maior taxa de emissão, lançando aproximadamente 254 kg de NO_x por hora na RMGV. Essas três fontes são responsáveis pela emissão de 815,8 kg hora⁻¹ de NO_x, correspondendo a 24,6% do total das emissões desse poluente na RMGV.

Os setores mais impactantes nas emissões pontuais de COV são o de estoque e comercialização de combustíveis, com taxa de emissão de $293,2 \text{ kg hora}^{-1}$, seguido pelos setores industrial químico, emitindo $269,6 \text{ kg hora}^{-1}$ e industrial minero-siderúrgico emitindo $256,1 \text{ kg de COV por hora}$. Esse três setores são responsáveis pela contribuição de 22,4% do total de COV emitido na RMGV. De fato, os maiores contribuintes nas emissões de COV na RMGV são as emissões veiculares (escapamento e evaporativa), residenciais e comerciais, contudo, tais emissões são difusas em toda a área da RMGV. Por fonte pontual, individualmente, o processo de pintura de caixas d'água da empresa Fortlev é responsável pela emissão de $261,2 \text{ kg hora}^{-1}$ de COV, seguido pela chaminé 1 da coqueria, empresa ArcelorMittal Tubarão, com taxa de emissão de aproximadamente $48,4 \text{ kg hora}^{-1}$.

4.1.3 Climatologia da RMGV

A temperatura média anual na RMGV para o período entre 1961 e 1990 é de $24,2 \text{ }^\circ\text{C}$, com valores mínimo e máximo observados, respectivamente, nos meses de julho com valor de $18,8 \text{ }^\circ\text{C}$ e fevereiro com valor de $31,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Em relação à precipitação, o inverno é o período mais seco, com menor precipitação em agosto ($40,3 \text{ mm}$). O total anual de precipitação é de $1252,3 \text{ mm}$ na RMGV. A partir do mês de outubro, inicia-se o período chuvoso na região que se estende ao mês de dezembro que possui maior ocorrência de chuva, com média de precipitação acumulada mensal de $175,8 \text{ mm}$, conforme observado na Figura 4.3.

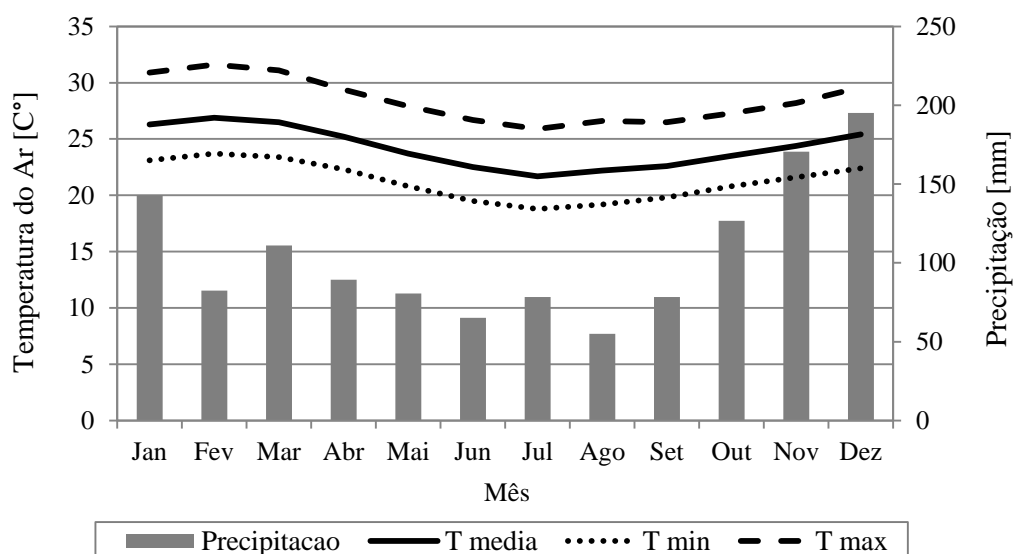


Figura 4.3. Normais climatológicas para a RMGV no período de 1961 a 1990 para precipitação acumulada, temperaturas média, mínima e máxima. (INMET, 2014).

4.1.4 Qualidade do ar na RMGV

O monitoramento da qualidade do ar e da meteorologia na RMGV é realizado pela rede automática de monitoramento da qualidade do ar (RAMQAr) e pela rede de monitoramento de partículas sedimentadas. A RAMQAr é composta por 09 estações de monitoramento localizadas nos bairros de Laranjeiras, Jardim Camburi, Carapina, Enseada do Suá, Centro de Vitória, Cariacica, Ibes e Centro de Vila Velha e, mais recentemente, Cidade Continental. Conforme apresentado no início desse capítulo, as estações localizadas nos bairros de Laranjeiras, Enseada do Suá e Ibes foram definidas nesse estudo para amostragem dos COV e são representadas pelos marcadores em vermelho na Figura 4.2.

Segundo o relatório de qualidade do ar da RMGV de 2013 (IEMA, 2014), a região não apresenta condições críticas à qualidade do ar a respeito dos principais poluentes precursores do ozônio. Para o ano de 2013, em geral a classificação do índice de qualidade do ar (IQA) para os poluentes NO_2 e O_3 é boa em todas as estações da rede de monitoramento da qualidade do ar da RMGV.

Ainda de acordo com o relatório de qualidade do ar de 2013, não ocorreram ultrapassagens do Padrão OMS, do Padrão Nacional de Qualidade do Ar (CONAMA 03), ou mesmo das metas intermediárias previstas na legislação estadual para os poluentes NO_2 e O_3 , tanto para curta e longa exposição. Apesar de não existirem diretrizes ou padrões conhecidos para hidrocarbonetos não metano (HCNM) como valores referência para proteção à saúde, os HCNM exibem uma tendência de redução das concentrações médias anuais da RMGV nos últimos seis anos.

4.2 PLANEJAMENTO DE AMOSTRAGEM

4.2.1 Determinação dos pontos e períodos de amostragem

A escolha dos pontos de amostragem foi baseada seguindo critérios de abrangência de dados das estações, atividades socioeconômicas e meteorologia local. As estações escolhidas monitoram hidrocarbonetos não metano (HCNM), óxidos de nitrogênio (NO_x) e ozônio (O_3). A radiação solar foi utilizada para a definição dos períodos de amostragem em observação a sazonalidade da intensidade de radiação, conforme Figuras 4.3 e 4.4.

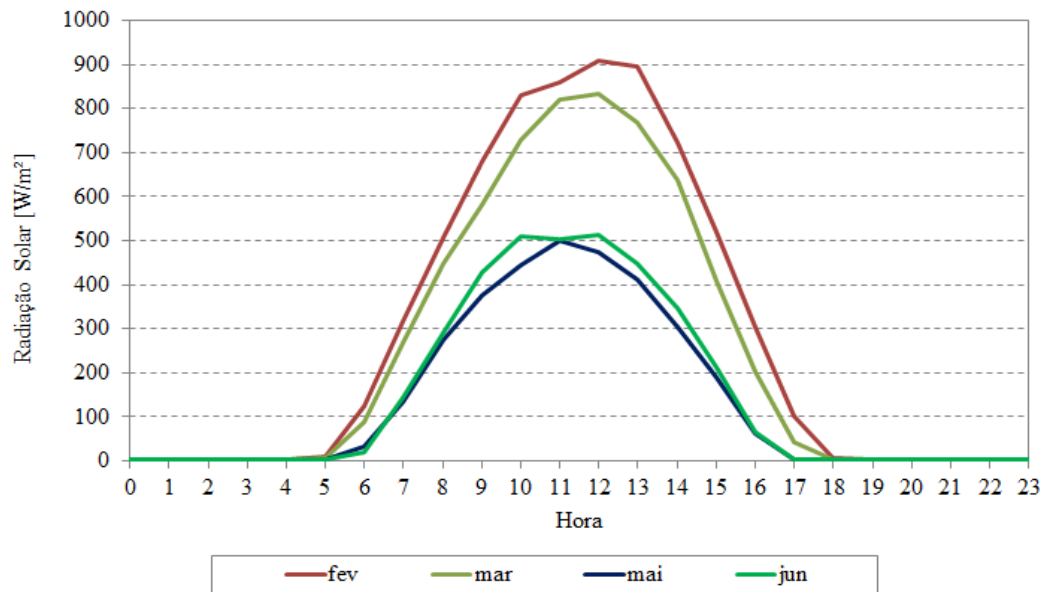


Figura 4.4. Média horária de radiação solar para o período entre 2009 e 2012.

Fonte. Adaptado dos dados da estação SBVT 83649 – Aeroporto de Vitória.

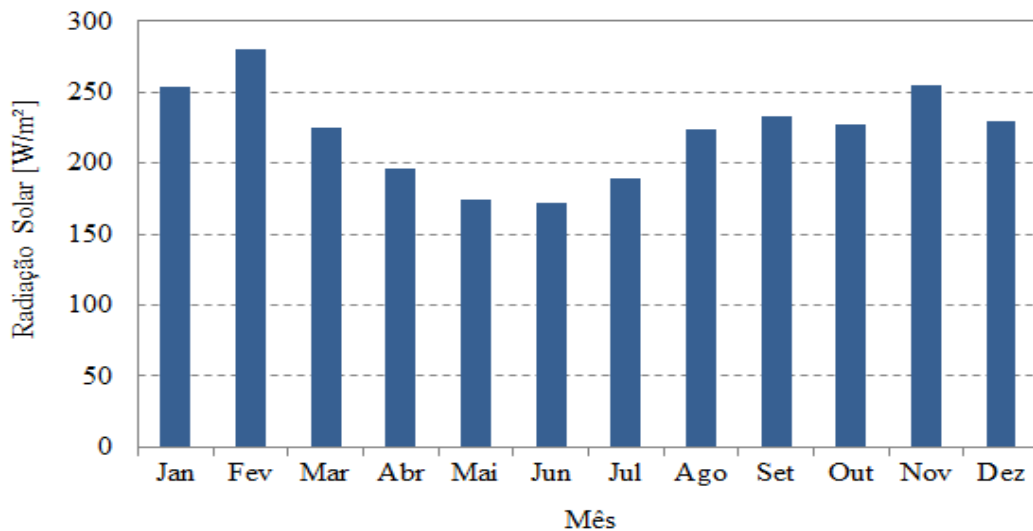


Figura 4.5. Evolução da média mensal de radiação solar na RMGV no ano de 2013.

Os meses de fevereiro e março e os meses de maio e junho foram definidos considerando, além da intensidade de radiação solar, a direção predominante dos ventos atuantes na RMGV entre os anos de 2009 e 2012, conforme Figura 4.5. A Figura 4.5 revela que para o mês de fevereiro, o vento possui direção predominante norte-nordeste, abordando as emissões ao norte da RMGV. O mês de março apresenta uma transição na direção entre ventos com maior intensidade norte, nordeste, sul e sudoeste. O mês de maio apresenta direções com maior intensidade oeste-noroeste e sul-sudoeste, abrangendo as emissões de veiculares e de tanques

de estocagem de combustíveis localizados na região portuária, enquanto que o mês de junho apresenta nova transição de ventos com maior intensidade de ventos sul-sudoeste, oeste-noroeste, para o quadrante norte-nordeste. As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam, respectivamente, a intensidade de radiação solar horária para os meses adotados na estratégia de amostragem e a evolução mensal de intensidade.

A Figura 4.5 apresenta as rosas dos ventos médias entre 2009 e 2012 para os períodos de estudo, calculados a partir dos dados da estação SBVT-83649, localizada no aeroporto de Vitória. Essa estação foi adotada como referência para a adoção dos dados de meteorologia devido melhor qualidade dos dados e melhor representatividade da região.

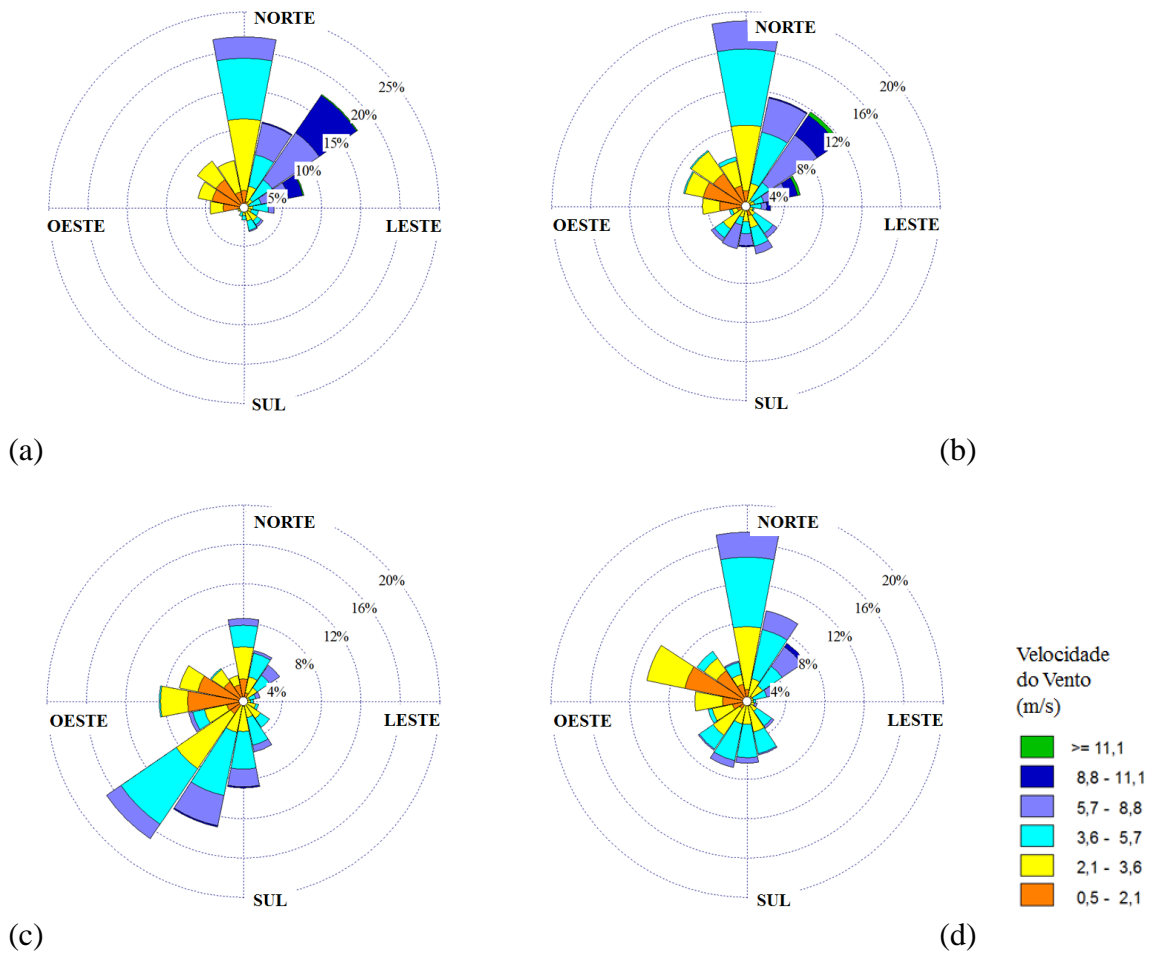


Figura 4.6. Rosa dos ventos média entre para o período 2009-2012 para os meses: (a) fevereiro; (b) março; (c) maio; e (d) junho medido na estação SBVT– Aeroporto de Vitória.

4.2.2 Amostradores passivos

Amostradores passivos da marca Radiello[®] foram expostos em pares junto às estações por 7 (sete) dias, dessa forma os dados obtidos representaram a média ou efeito acumulado de 7 dias. Os amostradores passivos permitem o monitoramento dos COV em locais diferentes, simultaneamente, propiciando a determinação espacial e temporal dos poluentes, e assim, a possibilidade de geração de mapas de distribuição dos COV para a região. Foram realizadas quatro medições por mês em cada uma das estações, os amostradores foram instalados em pares para avaliação da reprodutibilidade e qualidade das amostragens, compondo um total de 96 amostras e 32 brancos de campo.

Amostradores passivos, compostos por membrana difusiva específica para amostragens de COV, foram preenchidos com cartucho adsorvedor contendo o composto Carbograph-4, um adsorvente de força média, adequado para a amostragem de COV e BTEX.

Os cartuchos adsorvedores contendo o composto Carbograph-4 foram condicionados antes das amostragens pela passagem de fluxo de 50 mL min^{-1} de gás hélio de altíssima pureza (99,9999%) a temperatura de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos. Após o condicionamento, os cartuchos foram preservados em tubos de borossilicato com tampa de politetrafluoretileno a temperatura de $4 \text{ }^\circ\text{C}$.

No local, dia e horário de início de amostragem, os cartuchos foram inseridos no conjunto amostrador, dando início ao processo de coleta das amostras de ar. Os cartuchos ficaram expostos pelo período de sete dias, conforme recomendação do fabricante, sendo então substituídos por outro conjunto.

Após o período de sete dias, os cartuchos impregnados com COV foram preservados em tubos de borossilicato com tampa de politetrafluoretileno a temperatura de $4 \text{ }^\circ\text{C}$ e condicionados no laboratório do Núcleo de Estudos da Qualidade do Ar (NQUALIAr) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFES. Foram mantidas as condições de preservação até o momento de análise, sem exceder o prazo de 30 dias.

A Figura 4.6 apresenta o conjunto de amostragem constituído de suporte, membrana difusiva e cartucho adsorvente.

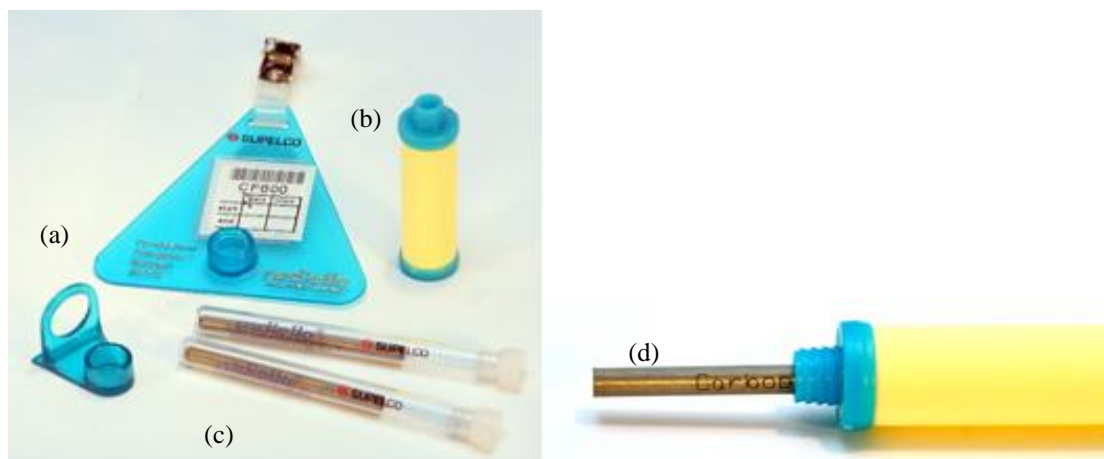


Figura 4.7. Conjunto amostrador passivo: (a) Suporte, (b) membrana difusiva, (c) cartucho adsorvente e (d) esquema de montagem do cartucho adsorvente na membrana.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DOS COV

O laboratório do NQUALIAr é equipado com um cromatógrafo gasoso (CG) modelo Clarus GC-680, acoplado a um espectrômetro de massas (MS) modelo Clarus 600T, ambos fabricados pela empresa norte americana PerkinElmer. Este equipamento possui aplicação em análises de compostos orgânicos com ponto de volatilização igual ou inferior a 260 °C. O laboratório conta ainda com uma unidade de dessorção térmica (TD) modelo TurboMatrix 300, também de fabricação norte americana (PerkinElmer). A Figura 4.7 apresenta os equipamentos instalados no laboratório do NQUALIAr.

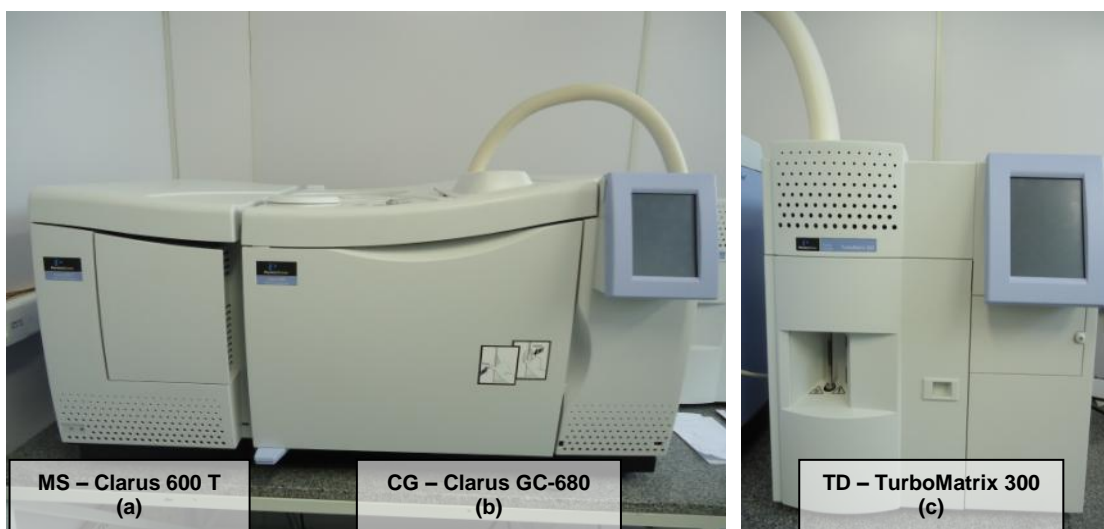


Figura 4.8. (a) Espectrômetro de massas, (b) Cromatógrafo e (c) Dessorvedor térmico.

4.3.1 Dessorção térmica dos compostos orgânicos voláteis

O processo de dessorção dos compostos foi realizado na unidade de dessorção térmica (TD), na qual os compostos orgânicos voláteis adsorvidos nos cartuchos foram removidos por aumento da temperatura, sendo volatilizados e concentrados criogenicamente antes de serem enviados ao CG para análise cromatográfica. O equipamento consiste basicamente em um sistema de preparação das amostras, objetivando a concentração dos compostos adsorvidos para que sejam introduzidos à coluna capilar em um único bloco, propiciando a correta eluição dos compostos e, conseqüentemente, melhor resolução e separação dos picos cromatográficos.

O TD baseia-se no princípio de aquecer o cartucho adsorvedor instalado dentro de um tubo de aço inox ou de borosilicato (comprimento de 90 mm e diâmetro de 6,3 mm), volatilizando todos os compostos adsorvidos, que através de um fluxo constante de gás hélio de altíssima pureza (99,9999%) são direcionados ao sistema *peltier*, unidade de controle térmico. No *peltier* se encontra instalado o *trap*, unidade composta de um tubo de borosilicato preenchido com material adsorvente Tenax TA, um polímero fabricado em óxido 2,6-difenilfenileno, com a função de concentrar os compostos. A Figura 4.8 apresenta a unidade de dessorção térmica.

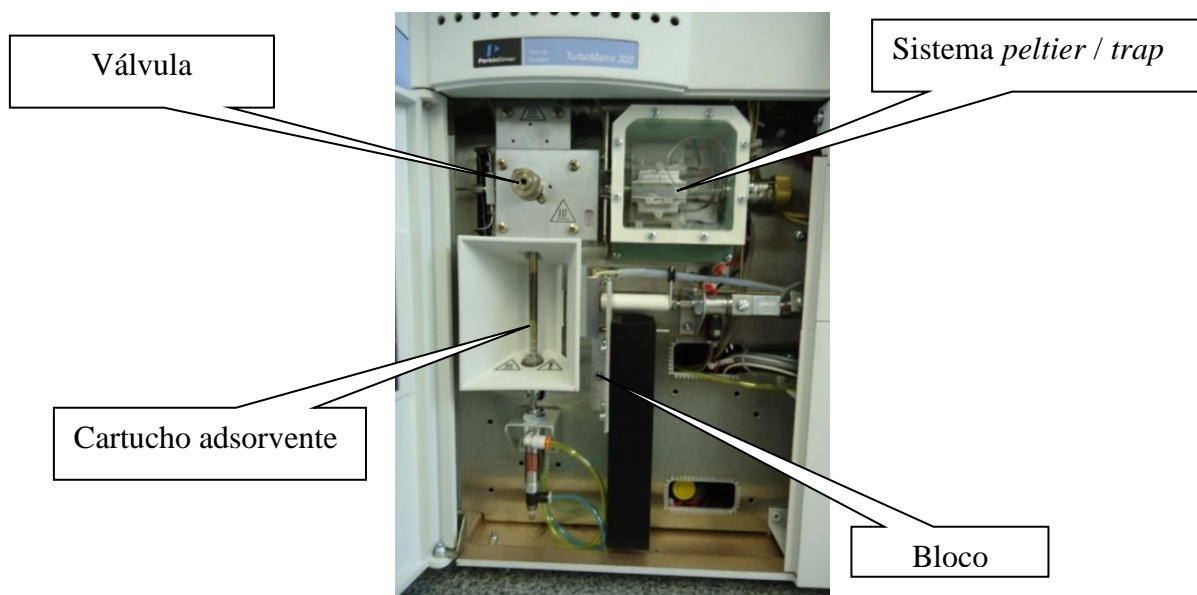


Figura 4.9. Dessorvedor térmico (TD) do NQUALIAr (PPGEA-UFES).

O *peltier* é responsável pelo resfriamento do *trap* a temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ seguido de um rápido aquecimento a taxa de $99\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ até temperatura superior a $260\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dessa forma, os

compostos concentrados no *trap* são transferidos para a coluna capilar em um único bloco, otimizando o processo de eluição dos compostos na coluna analítica, conforme esquema representado na Figura 4.9.

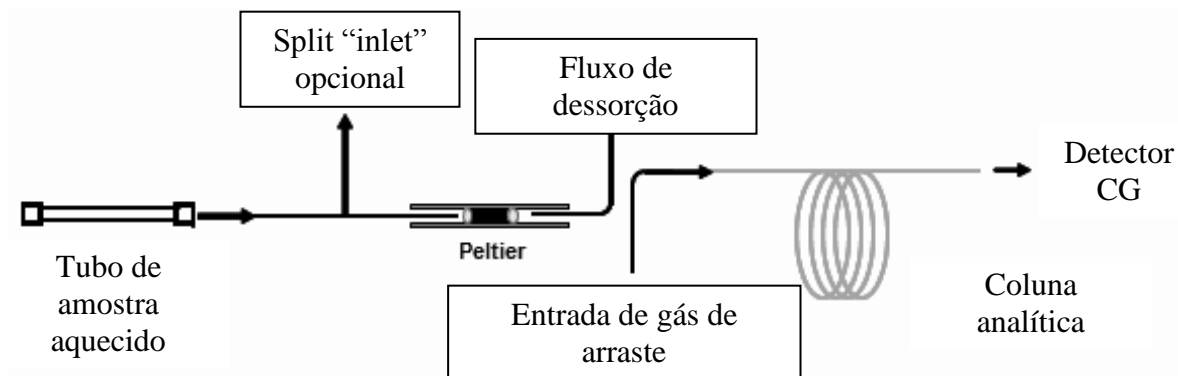


Figura 4.10. Diagrama representativo do processo de dessorção térmica.

O fornecedor dos cartuchos adsorventes recomenda alguns parâmetros de dessorção baseado em dados empíricos de testes realizados em fábrica, alegando melhor desempenho do processo. A Tabela 4-3 apresenta os parâmetros recomendados para dessorção de COV e BTEX.

Tabela 4-3. Parâmetros de dessorção térmica recomendados pelo fabricante Radiello.

PROCESSO	BTEX					COV				
	T _{inicial} [°C]	T _{final} [°C]	dT/dt [°C/s]	T [min]	Fluxo [mL/min]	T _{inicial} [°C]	T _{final} [°C]	dT/dt [°C/s]	T [min]	Fluxo [mL/min]
Dessorção		320		10	100		370		15	100
Crioconcentração	2	290	90	0		-20	290	90		
Válvula direcional		150					150			
Linha Transf.		200			1		200			1
Inlet split					90					90
Outlet split					30					30

Após a fase de dessorção térmica os compostos são direcionados para uma coluna de transferência de 60 cm, fabricada em sílica fundida não reativa, com a única função de direcionar os analitos para a coluna capilar.

4.3.2 Cromatografia gasosa (CG)

A caracterização qualitativa e quantitativa dos COV foi realizada em um cromatógrafo gasoso (CG) equipado com uma coluna capilar apolar Elite-5MS (PerkinElmer, USA), acoplado a um espectrômetro de massas (MS).

Os gases utilizados no sistema foram: o gás de arraste hélio 6.0 com pureza de 99,9999% e o ar sintético 5.0 com pureza de 99,999%, usado para alimentação dos sistemas pneumáticos.

Uma coluna capilar apolar, modelo Elite-5MS (PerkinElmer, USA), com composição química de 5% fenil e 95% dimetilsiloxano foi utilizada para a eluição dos compostos. Essa coluna possui dimensões de 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, respectivamente, comprimento, diâmetro interno e espessura de filme (fase estacionária), com temperatura limite mínima e máxima especificadas entre -60 °C e 350 °C.

A composição dessa coluna é apropriada para uso geral, na qual não há uma especificidade de composto a ser separado. Devido sua resistência a altas temperaturas (até 350 °C), essa coluna propicia menor linha de ruído do equipamento. Sua composição é indicada para a separação de alcaloides, compostos aromáticos (BTEX), ésteres metílicos e ácidos graxos, herbicidas, hidrocarbonetos, compostos halogenados e pesticidas.

A eficiência na separação e resolução dos picos no cromatograma é, além da afinidade da coluna com os compostos de interesse, uma função da taxa de aquecimento dos compostos na coluna e, conseqüentemente, sua adequada volatilização. Uma adequada rampa de aquecimento do cromatógrafo atribui ao cromatograma picos com boa resolução e separação, onde se deve evitar a sobreposição de picos e/ou alargamento de picos, que ocasiona baixa relação sinal/ruído. Os parâmetros de aquecimento do cromatógrafo adotados seguiram as recomendações do fabricante dos cartuchos adsorvedores (Radiello®). Essa configuração, segundo dados do fabricante, atribui melhor separação e resolução dos picos.

Tabela 4-4. Parâmetros da rampa de aquecimento do forno do cromatógrafo.

Estágio	T _{inicial} [°C]	T _{final} [°C]	dT/dt [°C/min]	Espera [min]	Fluxo He [mL/min]
Fase 1	40	40	0	3	1
Fase 2	40	80	8	1	1
Fase 3	80	280	15	3	1

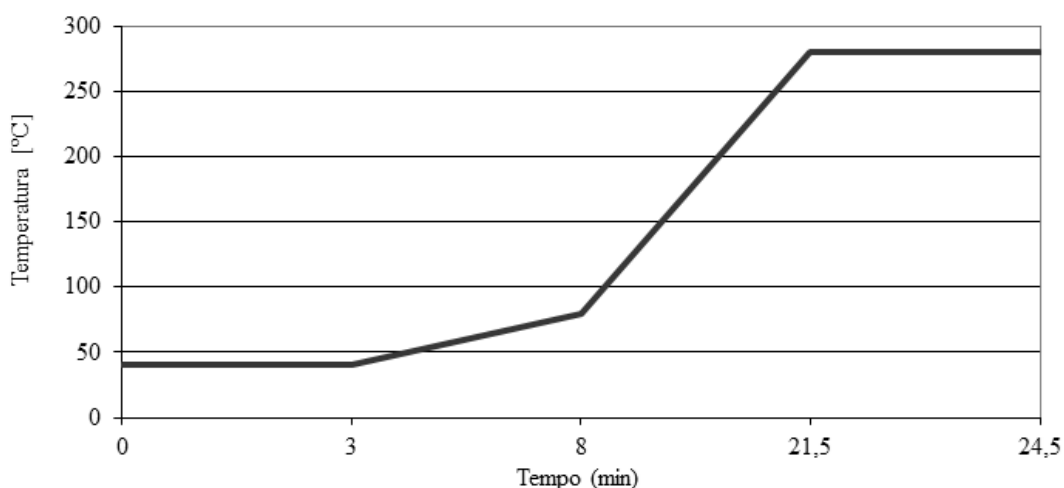


Figura 4.11. Perfil da rampa de aquecimento do CG.

Os compostos eluídos foram direcionados para uma linha de transferência interligando a coluna capilar ao detector do espectrômetro de massas (MS).

4.3.3 Espectrômetro de massas (MS) - Detector de massas

O espectrômetro de massas (MS) é utilizado na caracterização dos COV após a separação dos compostos no cromatógrafo. Antes do início de operação, o MS foi otimizado em um processo denominado *auto-tune*, tendo como referência de otimização de desempenho os picos de massas correspondentes ao hélio (He) com massa molar igual a 4, a água (H₂O) com massa molar igual a 18, o nitrogênio (N₂) com massa molar igual a 28 e o oxigênio (O₂) com massa molar igual a 32.

O *autotune* teve por finalidade o ajuste e refinamento do desempenho do sistema de detecção, assim como a verificação de possíveis vazamentos e/ou presença de umidade que possam comprometer a acuidade analítica do equipamento. O *autotune* objetivou melhorar a resolução e centralização dos picos de íons, ajustando parâmetros da fonte ionizadora, quadrupolo e fotomultiplicadora no MS.

A calibração do MS foi realizada com o composto heptacosafuorotributilamina, estabelecido como padrão de referência pelo fabricante PerkinElmer (USA). Durante a calibração do MS foi avaliada a resolução e centralização dos picos dos íons de massa/carga (m/z) 69, 131, 269

e 502, correspondentes aos picos de maior intensidade e amplitude de massas, permitindo o ajuste dos picos quanto a sua resolução e relação sinal/ruído.

4.3.4 Qualificação dos compostos orgânicos voláteis

A varredura de sinal no MS foi realizada em modo *scan*, monitorando íons de relação m/z entre os intervalos 35 e 300, abrangendo assim, COV de cadeia até 16 carbonos. As temperaturas da fonte e linha de transferência entre a coluna capilar e a fonte foram ajustadas para 200 °C e 220 °C, respectivamente.

A identificação dos compostos foi realizada a partir do espectrograma de íons alvos em comparação a espectrogramas de compostos orgânicos compilados pelo *National Institute of Standards and Technology* em uma biblioteca digital denominada NIST. O método se baseou na identificação dos principais picos de íons presentes no espectrograma de cada espécie, sua massa/carga e sua intensidade e comparação com espectrogramas da NIST. Esta biblioteca é composta por espectrogramas de milhares de compostos orgânicos e seus isômeros. Todo o processo foi realizado com o auxílio do software TurboMass versão 5.4.2, específico do equipamento.

4.3.5 Quantificação dos compostos orgânicos voláteis – Curva de calibração

Padrões de calibração multicomponentes certificados, adquiridos junto a Sigma-Aldrich com 50 espécies de COV em concentração de 1000 µg/mL, em metanol e água (97:3), foram diluídos nas concentrações de 10 e 100 ppt (partes por trilhão), 1, 10 e 100 ppb (partes por bilhão), compondo os pontos para a construção da curva de calibração.

As amostras foram injetadas no bloco nebulizador do cromatógrafo a temperatura de 200 °C volatilizando os compostos, sendo estes arrastados por um fluxo de 5 mL/min de gás hélio com pureza de 99,9999%, passando através de um cartucho adsorvedor de mesma composição utilizados nas amostragens, sendo portanto adsorvidos nestes. Esse procedimento se fez necessário devido a metodologia de amostragem por cartuchos adsorvedores, logo, a calibração deverá possuir o mesmo método analítico adotado na amostragem e preparação das amostras, evitando assim, diferenças metodológicas que poderiam induzir erros ou desvios.

Tabela 4-5. Lista de compostos na mistura padrão de calibração em [1000 µg mL⁻¹].

Acetona	1,4Diclorobenzeno	3-Etiltolueno*	Octano*	Tolueno*
Benzeno*	1,2-Dicloroetano	4-Etiltolueno*	Pentadecano	Tricloroetileno
Bromodiclorometano	Diclorometano	Heptano*	(1S)-(-)-alfa-Pineno	Tridecano
Acetato de Butila	1,2-Dicloropropano	Hexano*	(-)-β-Pineno	1,2,3-Trimetilbenzeno*
1-Butanol	2,4-Dimetilpentano*	Hexadecano	1-Propanol	1,2,4-Trimetilbenzeno*
2-Butanona	Dodecano	(R)-(+)-Limoneno	2-Propanol	2,2,4-Trimetilpentano*
Clorofórmio	Etilbenzeno*	Mesitileno	Estireno*	Undecano
Dibromoclorometano	Etanol	4-Metil-2-pentanona	Tetracloroetileno	<i>o</i> -Xileno*
Decano*	Acetato de Etila	Nonanal	Tetradecano	<i>m</i> -Xileno*
Decanal	2-Etiltolueno*	Nonano*	Dureno	<i>p</i> -Xileno*

* COV precursores do ozônio. Fonte: USEPA, 1996.

A calibração foi realizada pela obtenção do sinal de resposta (área do pico no cromatograma) como uma função da concentração conhecida do analito. A curva de calibração foi composta por 5 pontos, sendo os dados ajustados a uma equação matemática empregando o método dos mínimos quadrados, utilizando o coeficiente angular e linear para prever a concentração dos analitos. A verificação da adequação da curva como modelo matemático foi realizada pelo método de correlação linear, com a adoção de coeficiente de correlação r^2 mínimo de 0,995, conforme adotados por Arh *et al.* (2011), Wang *et al.* (2008) e Ras-Mallorquí *et al.* (2007).

Da lista de COV precursores do O₃ recomendados pela USEPA de serem monitorados, apenas os compostos marcados em *asteriscos* na Tabela 4-3 fazem parte da composição da mistura padrão. Para a quantificação das demais espécies de COV foi empregado o método do *fator de resposta* (seção 4.2.8).

Para quantificação dos compostos em µg m⁻³ foi utilizada as Equações 21, para quantificação das vazões de amostragem para cada composto, e a Equações 23 para quantificação da concentração em µg m⁻³.

$$Q_A = \frac{2\pi h D_{AB}}{\ln(r_d/r_a)} \quad (21)$$

$$C_{(\mu\text{g}/\text{m}^3)} = \frac{m_{(\mu\text{g}/\text{m}^3)}}{t Q_A} \quad (23)$$

Os valores de coeficiente de difusão (D_{AB}) para cada espécie foram adotados a partir do estudo realizado por Lugg (1968). Os valores calculados de vazão de amostragem (Q_A) são apresentados no Anexo 1.

Para a quantificação de compostos não contidos nos padrões de referência, fatores de resposta para compostos com tempos de retenção próximos foram aplicados. O fator de resposta (FR) é a razão entre a área obtida no cromatograma, dividida pela concentração do composto identificado e quantificado pela curva de calibração, multiplicada pelo número de carbonos do composto em questão, conforme a Equação 25.

$$FR = \frac{A_{pico}}{C \times nC} \quad (25)$$

onde FR é o fator de resposta; A_{pico} é a área do pico no cromatograma; C é a concentração do analito; e nC é o número de carbonos do analito.

4.3.6 Controle dos dados analíticos

Para a avaliação do desempenho analítico foram empregados critérios quantitativos de precisão, limite de detecção e média das concentrações.

Na avaliação da precisão analítica foi empregado o desvio padrão relativo (DPR) por meio da Equação (26),

$$DPR = \frac{s}{\bar{C}} \quad (26)$$

onde \bar{C} é a concentração média da espécie e s é o desvio padrão definido pela Equação 27.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2}{N - 1}} \quad (27)$$

onde C_i é o valor da i -ésima medida e N é o número de medidas.

O limite de detecção, C_m , foi obtido pela equação 28.

$$C_m = \frac{S_m - \bar{S}_{br}}{m} \quad (28)$$

onde S_m é o menor sinal analítico distinguível, \bar{S}_{br} é o sinal médio do branco e m é a inclinação da curva de calibração.

S_m , o menor sinal analítico distinguível, foi quantificado a partir da Equação 29.

$$S_m = \bar{S}_{br} + k s_{br} \quad (29)$$

onde k é uma constante, em geral adotado o valor $k = 3$ e s_{br} é o desvio padrão do branco.

A média das concentrações dos COV foi calculada pela Equação 30.

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^N C_i}{N} \quad (30)$$

4.4 REATIVIDADE DOS COMPOSTOS OV NA FORMAÇÃO DO OZÔNIO

Para a quantificação do potencial de formação do ozônio (PFO) para cada espécie de COV foram utilizados os valores de máxima reatividade por incremento (MIR) proposto por Carter (2010). Os valores de escala MIR para as 56 espécies de COV precursoras do ozônio, recomendadas pela USEPA para serem monitorados continuamente são apresentados na Tabela 4-6.

Tabela 4-6. Valores de máxima reatividade por incremento (MIR) para COV precursores.

COV	MIR g O ₃ /g COV	COV	MIR g O ₃ /g COV	COV	MIR g O ₃ /g COV
Acetaldeído	6,54	Etilbenzeno	3,04	2-Metil-1-Penteno	5,26
Acetileno	0,95	Etileno	9,00	n-Nonano	0,78
Acetona	0,36	o-Etiltolueno	5,59	n-Octano	0,90
Benzeno	0,72	m-Etiltolueno	7,39	n-Pentano	1,31
n-Butano	1,15	p-Etiltolueno	4,44	1-Penteno	7,21
1-Buteno	9,73	Formaldeído	9,46	c-2-Penteno	10,38
c-2-Buteno	14,24	n-Heptano	1,07	t-2-Penteno	10,56

Tabela 4-6. Valores de máxima reatividade por incremento (MIR) para COV precursores.

(conclusão)

COV	MIR g O ₃ / g COV	COV	MIR g O ₃ / g COV	COV	MIR g O ₃ / g COV
t-2-Buteno	15,16	n-Hexano	1,24	Propano	0,49
Ciclopentano	2,39	Isobutano	1,23	Propileno	0,24
Ciclohexano	1,25	Isopentano	1,45	n-Propilbenzeno	2,03
n-Decano	1,16	Isopreno	10,61	Tolueno	4,00
m-Dietilbenzeno	7,10	Metilciclohexano	1,70	1,2,3- Trimetilbenzeno	11,97
p-Dietilbenzeno	5,49	Metilciclopentano	2,19	1,2,4- Trimetilbenzeno	8,87
2,2- Dimetilbutano	1,17	2-Metilhexano	1,19	1,3,5- Trimetilbenzeno	11,76
2,3- Dimetilbutano	0,97	3-Metilhexano	1,61	2,2,4- Trimetilpentano	1,26
2,3- Dimetilpentano	1,34	2-Metilheptano	1,07	2,3,4- Trimetilpentano	1,03
2,4- Dimetilpentano	1,55	3-Metilheptano	1,24	n-Undecano	0,61
Estireno	1,73	2-Metilpentano	1,50	m,p-Xilenos	9,75
Etano	0,28	3-Metilpentano	1,80	o-Xileno	7,64

Fonte: Adaptado de Carter (2010) para as 56 espécies de COV precursores do ozônio.

O potencial de ozônio formado por espécie de COV é determinado pelo emprego da Equação 31.

$$[O_3] = [COV] \times MIR \left(\frac{gO_3}{gCOV} \right) \quad (31)$$

4.5 DADOS DE MONITORAMENTO DA REDE RAMQAr

4.5.1 Condições meteorológicas na RMGV no período de estudo

Conforme se observa na Figura 4.12(a), a RMGV apresentou no período de estudo maior intensidade na velocidade do vento entre os meses de fevereiro e março, com valor máximo de 4,8 m s⁻¹ entre 13/02 à 19/02/13 e 05/03 à 12/03/13. No período entre os meses de maio e

junho, a velocidade diminui apresentando valor mínimo de $2,1 \text{ m s}^{-1}$ na semana entre 03/06 e 07/06/13.

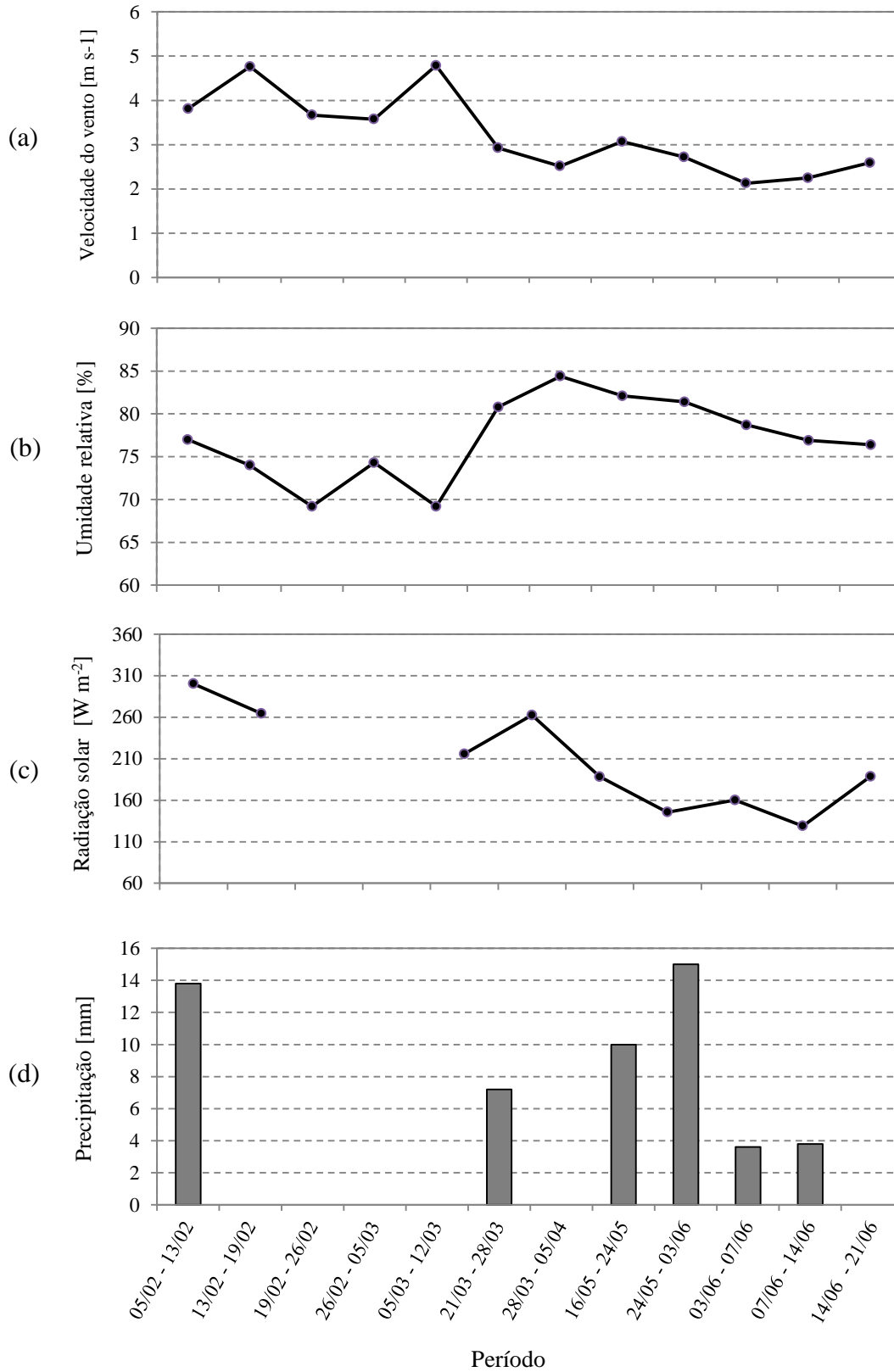


Figura 4.12. Variáveis meteorológicas de (a) velocidade do vento; (b) umidade relativa; (c) radiação solar e (d) precipitação na RMGV para os períodos de estudo.

Ainda de acordo com a Figura 4.12(b), o período de estudo compreendido entre fevereiro e março apresenta os menores valores de umidade relativa, com valor mínimo de 69% entre 19/02 à 26/02/13 e 05/03 à 12/03/13. O valor máximo médio no período de estudo foi registrado entre 28/03 à 05/04/13, com valor de 84%, na qual a partir desse período a umidade relativa tende a um decaimento até o valor de 76%, registrado na última semana de amostragem (14/06 à 21/06/13).

A Figura 4.12(c) revela que há no período de estudo uma tendência de forte diminuição da intensidade de radiação solar média desde o início das amostragens em 05/02/13 até o final da campanha em 21/06/13. Observa-se que há maior disponibilidade de radiação no mês de fevereiro com valor máximo médio de $300,2 \text{ W m}^{-2}$ entre 05/02 à 13/02/13, quando apresenta uma diminuição na disponibilidade de radiação atingindo valor médio de $128,9 \text{ W m}^{-2}$ entre 07/06 à 14/06/13, o menor valor registrado. A partir desse período a intensidade da radiação solar volta a aumentar.

Na Figura 4.12(d), percebe-se que para o período de estudo a RMGV apresentou maiores volumes de precipitação nas semanas entre 05/02 à 13/02/13 e entre 24/05 à 03/06/13, com valores de 13,8 mm e 15 mm acumulados. Apesar da ocorrência dos volumes de precipitação apresentados, esses se apresentaram bem abaixo do esperado para o período. De acordo com a normal climatológica, esperava-se para os referidos períodos precipitações de 26,5 mm e de 26,1 mm, respectivamente.

Além das variáveis meteorológicas de velocidade e direção do vento e radiação solar, foram adquiridos junto ao IEMA dados de hidrocarbonetos não metano (HCNM), NO_x e O_3 para o período de amostragem dos COV, medidos nas estações Laranjeiras, Enseada do Suá e Ibes (rede RAMQAr), para avaliação das relações entre as variáveis observadas e as medidas durante o experimento.

A razão COV/NO_x foi avaliada a partir do somatório total das espécies de COV quantificados e dos valores de NO_x para o mesmo período observados pelas estações RAMQAr, conforme estudados por Corrêa (2003), Duan *et al.* (2008) e Orlando *et al.* (2010).

5 RESULTADOS

Na seção 5.1 é apresentada a caracterização qualitativa das 159 espécies de COV encontradas na RMGV. A seção 5.2 apresenta as 98 espécies de COV possíveis de quantificação, considerando a distribuição espacial e temporal na RMGV, além de uma análise associada à localização de fontes emissoras de COV e o regime de ventos na região. Na seção 5.3 é apresentada uma discussão do potencial de formação do ozônio das 98 espécies quantificadas. Uma análise da evolução diária composta dos poluentes NO-NO₂-O₃ é apresentada na seção 5.4. Finalmente, a seção 5.5 apresenta uma discussão sobre a influência da relação COV/NO_x na produção do ozônio troposférico.

5.1 CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Foram identificadas na atmosfera da RMGV, 159 espécies de COV de cadeia menor que 16 carbonos. Deste total de espécies identificadas, 98 espécies foram quantificadas, seguindo critérios de limite de detecção a partir da relação sinal/ruído superior a três. As 98 espécies apresentadas na Tabela 5-1 são abordadas neste estudo para efeito de cálculo do potencial de formação do ozônio e outras análises, tais como, associação com a meteorologia local.

Das espécies precursoras do ozônio indicadas pela USEPA para serem monitoradas continuamente, 14 espécies estão presentes na atmosfera da RMGV, correspondendo a 14,3% das 98 espécies quantificadas. Além dessas, foram identificadas 22 espécies (22,45%) pertencentes ao grupo aromáticos substituídos, compostos aromáticos que possuem algum radical ligado a sua estrutura. 15 espécies (15,3%) estão entre os ácidos orgânicos e entre os álcoois participam 12 espécies (12,25%). 11 espécies (11,2%) foram classificadas no grupo aminas e amidas, 12 espécies (12,25%) no grupo cetonas e 12 espécies (12,25%) pertencentes ao grupo dos aldeídos.

Oposto aos estudos apresentados por Grosjean *et al.* (1998) em Porto Alegre, Corrêa (2003) na cidade do Rio de Janeiro, Vasconcellos *et al.* (2005) e Orlando *et al.* (2010) na cidade de São Paulo, a maioria dos compostos identificados na RMGV estão em uma forma oxidada, apresentando compostos pertencentes aos grupos aromáticos substituídos, ácidos orgânicos, álcoois, amina e amidas, cetonas, aldeídos e outros.

Uma explicação provável para a diferença de compostos encontrada entre este estudo e os estudos apresentados pelos autores acima citados, pode ser a adoção de diferentes estratégias de amostragem. Os autores se basearam, primordialmente, em pontos e horários de amostragem com intenso fluxo veicular, permitindo a captação de compostos emitidos diretamente pelos escapamentos veiculares, ao passo que, no presente estudo, as amostragens foram focadas nas estações de monitoramento da qualidade do ar da RMGV. Essas estações recebem a influência não somente de emissões veiculares, mas também de origem industrial, comercial e doméstica.

Não obstante, compostos em sua forma reduzida, assim como os alcanos, alcenos e outros compostos, podem, entre a fonte de emissão e o corpo receptor (diante o transporte na atmosfera até o ponto de amostragem), ter reagido com outros compostos oxidantes na atmosfera a exemplo do OH, HO₂, NO, NO₂ e radical nitrato (NO₃), promovendo reações de oxidação desses compostos, com formação de radicais alquila, peróxidos de alquila e radicais alcoxi, ou mesmo radicais substituídos, conforme apresentado no esquema de reações na Figura 3.2 (ATKINSON, 1994).

Uma observação que fortalece tal teoria está na ausência do composto benzeno nas amostras. Contudo, se encontram nas amostras em concentrações significativas compostos oxidados, a exemplo do benzaldeído, fenol, ácido benzoico e benzotiazol. Segundo Atkinson (1994), compostos fenólicos são reportados como produtos de reações iniciadas com radicais OH e compostos como benzeno, tolueno e xileno.

Com o objetivo de verificar se a metodologia de amostragem dos COV com a utilização de amostradores passivos adotada neste estudo foi responsável pela oxidação dos compostos, uma nova amostragem com a utilização de amostradores ativos foi conduzida no dia 10 de janeiro de 2014, nas Estações Laranjeiras, Enseada e Ibes, em período de grande circulação de automóveis, entre as 07:30 e 10:00 da manhã. Assim como os resultados apresentados no estudo de Martin *et al.* (2010), nesse projeto os resultados não apresentaram divergência qualitativa ou quantitativa significativa entre as metodologias (passiva e ativa), apontando que os compostos oxidados devem ser resultado de reações químicas na atmosfera.

Tabela 5-1. Grupos de COV identificados e quantificáveis na RMGV.

Grupos de COV					
	Precursores	34	2-Fenoxietanol	66	Dimetilformamida
1	Propano	35	Benzotiazol	67	Etanamida
2	Tolueno	36	Dinitrobenzeno	68	Hexanamida
3	m,p-Xilenos		Ácidos Orgânicos	69	Etilformamida
4	1,2,4-Trimetilbenzeno	37	Ácido Metanóico	70	Dimetilacetamida
5	o-Xyleno	38	Ácido Etanóico	71	Acetilpropanamida
6	Etilbenzeno	39	Ácido Propanóico	72	Etil-formamida
7	1,2,3-Trimetilbenzeno	40	Ácido 2-Metilpropanóico	73	Dietil-formamida
8	2-Metilhexano	41	Ácido Butanóico	74	Butilformamida
9	2,3-Dimetilpentano	42	Ácido Propanodióico		Cetonas
10	n-Undecano	43	Ácido Butanodióico	75	1-Acetiloxi-2-propanona
11	n-Decano	44	Ácido isovalérico	76	5-Metil-2-furanona
12	Estireno	45	Ácido 2-Metilexanóico	77	2-Ciclopentano-1,4-diona
13	1,3,5-Trimetilbenzeno	46	Ácido Pentanóico	78	3-Hidroxiciclohexanona
14	Ciclohexano	47	Ácido Caprónico	79	Ciclohexanona
	Aromáticos Substituídos	48	Ácido Heptanóico	80	Butirolactona
15	Piridina	49	Ácido 2-Etilexanóico	81	Dimetilsulfona
16	3-Metilpiridina	50	Ácido Octanóico	82	2,5-Hexanodiona
17	Tetrahydro-2,5-DMF ¹	51	Ácido Nonanóico	83	Diidro-5-metilfuranona
18	Furfural		Álcoois	84	3-Hidroxiciclohexanona
19	Benzaldeído	52	2-Metilpirrol	85	2-Piranona
20	Fenol	53	Isobutanol	86	Tetraidropiranona
21	1,4-Diclorobenzeno	54	Nitropropionatoetanol		Aldeídos, Alcanos e Alcenos
22	2-Tiofenocarboxaldeido	55	3-Metil-1-butanol	87	n-Hexanal
23	α -Toluenol	56	Etilenoglicol	88	n-Heptanal
24	Acetofenona	57	1,4-Ciclohexanodiol	89	n-Octanal
25	3-Metilbenzaldeído	58	2-Metil-1-propanol	90	3-Metilbenzaldeído
26	4-Metilbenzaldeído	59	3-Metil-1-butanol	91	4-Metilbenzaldeído
27	2-Metilbenzaldeído	60	2-Butoxi-1-etanol	92	2-Metilbenzaldeído
28	Dimetilbenzenometanol	61	2-Etil-1-hexanol	93	2-Tiofenocarboxaldeido
29	o-Xilenol	62	Octanol	94	n-Nonanal
30	Ácido Benzóico	63	Nonanol	95	Decanal
31	2-Etilfenol		Aminas e Amidas	96	Limoneno
32	Naftaleno	64	2-Hidroxipropanamida	97	Octanonitrila
33	2-Propilfenol	65	Etilenodiamina	98	Dodecano

Encontra-se no Anexo 4, uma tabela com as 98 espécies de COV quantificadas e suas respectivas fontes de acordo com o Speciate 4.3 (USEPA, 2013).

5.2 CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Nesta seção são apresentadas as quantificações para as 98 espécies de COV, separadas por regiões (Laranjeiras, Enseada e Ibes) e por períodos de estudo (05/02 à 05/04/2013, aqui tratados como 1º período e 16/05 à 21/06/2013, tratado como 2º período). Os COV também foram separados em grupos funcionais: precursores do ozônio, aromáticos substituídos, ácidos orgânicos, álcoois, aminas e amidas, cetonas e aldeídos, conforme apresentado na Tabela 5-1. Com o objetivo de identificar possíveis fontes relacionadas à emissão de COV, análises entre as concentrações medidas e padrões meteorológicos da região são discutidas. Essas discussões apresentadas são direcionadas para as espécies com os maiores valores de potencial de formação do ozônio (PFO), sendo que, uma análise mais detalhada quanto ao PFO para cada espécie será apresentada na seção 5.3. As concentrações médias e os desvios padrão relativo são apresentados no Anexo 3.

5.2.1 Distribuição dos compostos orgânicos voláteis na RMGV

Nesta subseção são apresentados os gráficos de distribuição dos COV na RMGV classificados de acordo com seu grupo funcional e período de estudo para as estações Laranjeiras, Enseada e Ibes. Uma análise da Figura 5.1 é realizada concomitante aos dados presentes na Tabela 5-2.

(a) Estação Laranjeiras

Conforme a Figura 5.1, na estação Laranjeiras, o grupo predominante na RMGV é dos ácidos orgânicos, apresentando leve diminuição na sua contribuição no 2º período. Em contra partida, observa-se um acentuado aumento dos álcoois. Observa-se ainda, que os grupos dos precursores do O₃, os aromáticos substituídos e aldeídos sofrem uma redução em sua contribuição no 2º período. Apesar da redução na parcela relativa de COV precursores na

estação Laranjeiras, em concentração, esses apresentam no 2º período um aumento de aproximadamente 76% em relação ao 1º período, conforme observado na Tabela 5-2.

(b) Estação Enseada

Conforme a Figura 5.1, na estação Enseada, o grupo predominante também é dos ácidos orgânicos, em ambos os períodos. Nessa estação, também se observa um acentuado aumento na parcela de álcoois no 2º período, com aumento em concentração de aproximadamente 470% (Tabela 5-2). Concomitante a este aumento, percebe-se uma redução nas contribuições das espécies dos grupos cetonas e aldeídos, e do grupo dos COV precursores. Contudo, assim como verificado na estação Laranjeiras, a concentração total dos COV precursores teve um aumento de 55% no 2º período, conforme observado na Tabela 5-2.

(c) Estação Ibes

Na estação Ibes, conforme observado na Figura 5.1, o grupo predominante, assim como nas estações Laranjeiras e Enseada é dos ácidos orgânicos, porém, ao contrário do observado nas outras estações, nessa estação há a ocorrência de aumento da parcela dos ácidos orgânicos no 2º período. Conforme observado nas estações laranjeiras e Enseada, na estação Ibes, o grupo dos COV precursores também apresenta uma redução em sua contribuição relativa ao total de COV no 2º período, contudo, em concentração, esse grupo também apresenta um aumento nesse período.

Tabela 5-2. Concentração média acumulada [$\mu\text{g m}^{-3}$] por grupo de COV nas estações Laranjeiras, Enseada e Ibes.

Grupo	Ibes		Enseada		Laranjeiras	
	1º período	2º período	1º período	2º período	1º período	2º período
COV Precursores	1,875	1,338	2,244	3,481	1,891	3,325
Aromáticos Substituídos	5,675	5,712	3,018	5,498	4,131	6,322
Ácidos Orgânicos	18,425	29,748	12,524	27,541	12,417	25,060
Álcoois	0,581	3,804	1,786	10,242	1,726	11,257
Aminas e Amidas	1,027	3,350	0,812	3,665	0,526	3,145
Cetonas	2,549	2,956	1,717	2,025	1,172	3,016
Aldeídos	2,847	1,587	1,775	2,091	1,534	1,653

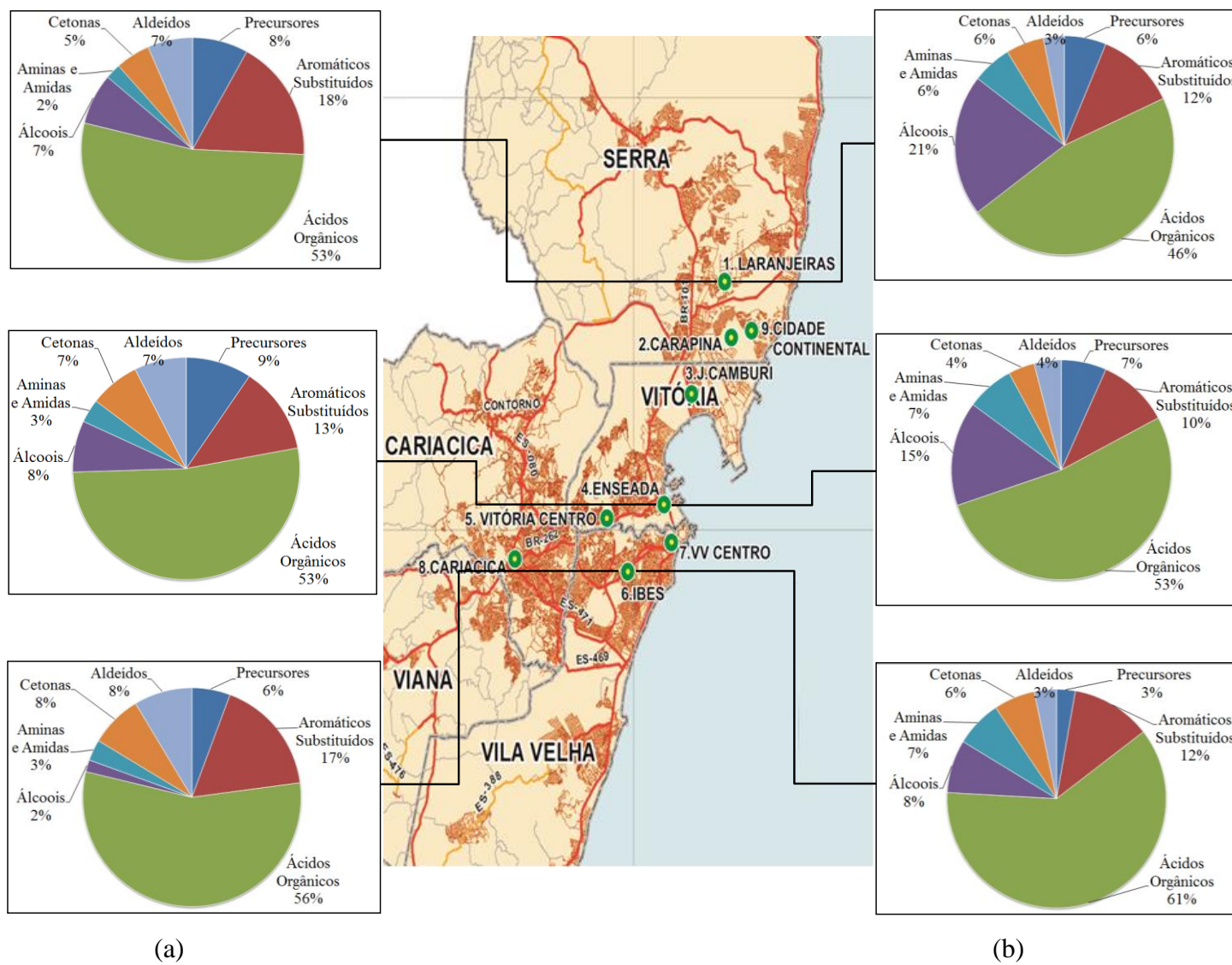


Figura 5.1. Distribuição espacial de COV nas Estações Laranjeiras, Enseada e Ibes nos períodos: (a) Fev-Mar/2013 e (b) Mai-Jun/2013.

5.2.2 Compostos orgânicos voláteis precursores do ozônio

Nesta subseção é apresentado uma análise das concentrações de COV precursores de O₃ considerando a distribuição espacial e temporal na RMGV, além da análise associada à localização de fontes emissoras de COV e o regime de ventos na região.

A Figura 5.2 (a), (b) e (c) apresenta as concentrações médias para os COV precursores do O₃ na composição do ar da RMGV, nos períodos de estudo, nas estações Laranjeiras, Enseada e Ibes. Observa-se que o COV precursor predominante na região é o undecano, com valores máximos de 1,2 µg m⁻³ e 1,03 µg m⁻³, respectivamente, nas estações Enseada e Laranjeiras, durante o 2º período, enquanto que, a estação Ibes apresenta valor máximo de 0,54 µg m⁻³ no 1º período de estudo.

Uma análise realizada na Figura 5.3 (a), (b) e (c) revela que as altas concentrações de undecano nas estações Laranjeiras e Enseada estão associadas a ventos oeste-noroeste (O-NO), enquanto que na estação Ibes a ocorrência de undecano está ligada apenas a ventos sudoeste (S-SO). Em análise das posições geográficas das fontes de COV, conforme Figuras 4.1 e 4.2, a presença de undecano pode estar associada, predominantemente, a fontes veiculares, principalmente por não haver fontes pontuais na região oeste-noroeste das estações Laranjeiras e Enseada.

De acordo com a Figura 5.2 (a), (b) e (c), os compostos aromáticos de maior concentração na estação Laranjeiras são o tolueno, *o*-xileno e etilbenzeno, apresentando, respectivamente, valores de 0,64 µg m⁻³, 0,47 µg m⁻³ e 0,24 µg m⁻³. As estações Laranjeiras e Enseada apresentam comportamento bem semelhante, contudo, o composto *o*-xileno não foi identificado na estação Ibes.

Em análise da Figura 5.3 (a), (b) e (c) percebe-se que as emissões de *o*-xileno podem estar associadas às emissões veiculares, já que as concentrações não sofrem grande variação com a mudança de direção do vento, indicando baixa influência de fontes pontuais. As maiores concentrações registradas quando a direção do vento é O-NO, pode em verdade estar ligada ao período do inverno (2º período), em que a capacidade dispersiva da atmosfera é menor.

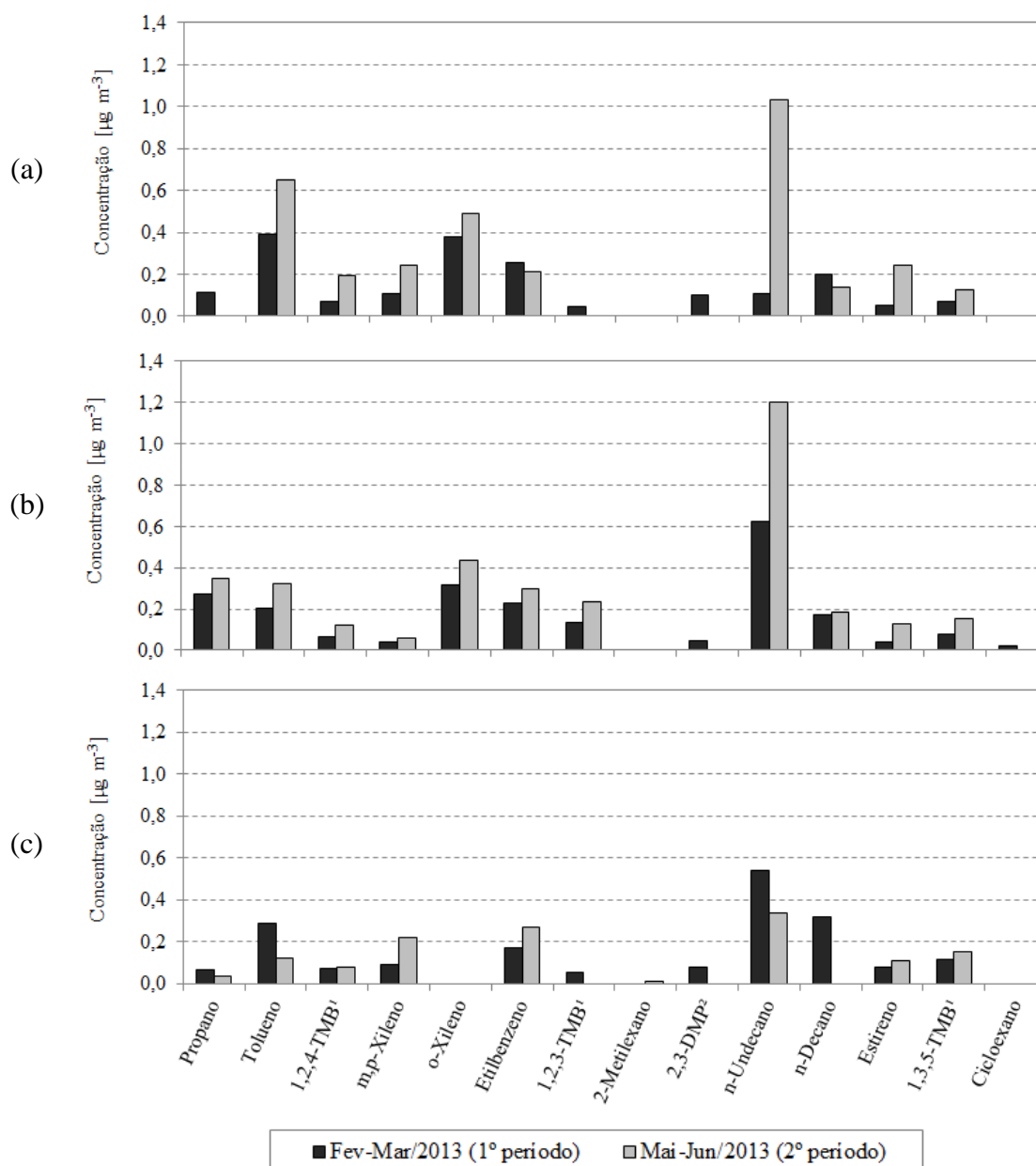


Figura 5.2. COV precursores de O₃ por período nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

Legenda. ¹Trimetilbenzeno; ²Dimetilpentano.

De acordo com a Figura 5.2 (a), (b) e (c), o tolueno apresenta as maiores concentrações na estação Laranjeiras, com valor de 0,4 µg m⁻³ no verão e de 0,648 µg m⁻³ no 2º período. A estação Ibes apresenta uma redução na concentração de tolueno no 2º período. Em análise da Figura 5.3 (a), (b) e (c), se observa que essa redução está associada com ventos S-SO, indicando que essa região pode estar sofrendo maior influência das emissões de tolueno proveniente da região norte-nordeste (N-NE) da RMGV.

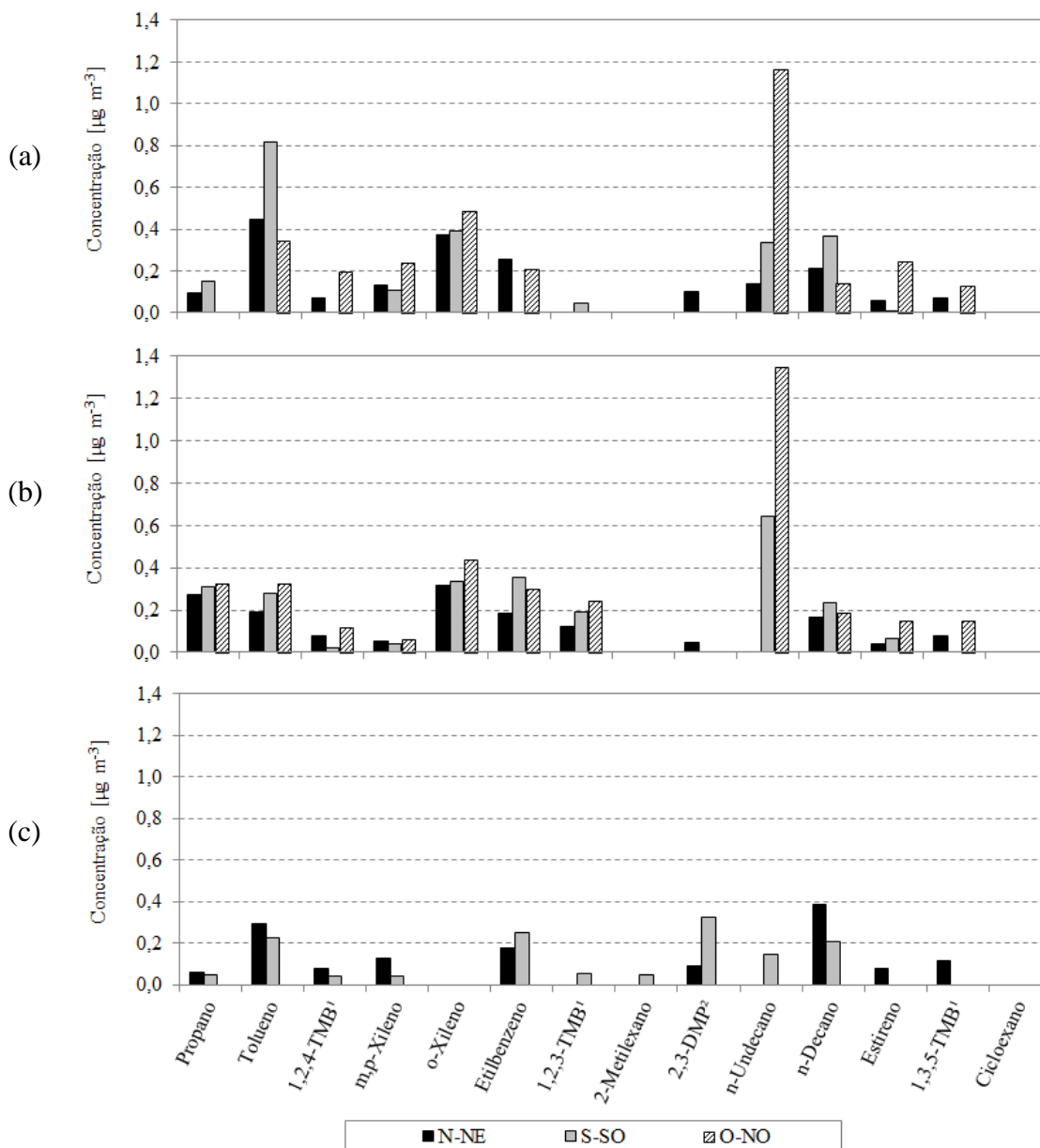


Figura 5.3. COV precursores de O_3 por classes de vento nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

Os BTEX, grupo constituído por benzeno, tolueno, etilbenzeno e *o,m,p*-xileno, correspondem nas estações Laranjeiras, Enseada e Ibes, respectivamente, à 52,2%, 33,2% e 36,3% do aporte total de COV precursores. Em análise conjunta à Tabela 3-1, as concentrações de BTEX encontram-se abaixo dos valores considerados prejudiciais a saúde da população na RMGV.

Ainda de acordo com a Figura 5.2 (a), (b) e (c), como esperado, se observa que os isômeros 1,2,3-trimetilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno e 1,3,5-trimetilbenzeno, compostos provenientes de emissões predominantemente veicular, foram identificados em todos os períodos apenas na

estação Enseada. Essa estação recebe a influencia principalmente de emissões veiculares. A partir da Figura 5.3 (a), (b) e (c), se observa que na estação Enseada, as concentrações dos isômeros do trimetilbenzeno não variam de forma significativa, apresentando um leve aumento no 2º período, com maior concentração associada a ventos O-NO. Essa classe de vento predomina no período do inverno, onde a capacidade dispersiva da atmosfera é menor. Esse comportamento pode indicar a predominância de fonte veicular na emissão deste composto.

5.2.3 Aromáticos substituídos

Dentre o grupo dos aromáticos substituídos, os compostos que apresentam maior PFO são, em ordem de importância, o tetrahydro-2,5-dimetilfurano, 2-propilfenol, 2-fenoxietanol, naftaleno e fenol.

Conforme apresentado na Figura 5.4 (a), (b) e (c), o furfural é o composto que apresenta a maior concentração em todas as três estações. O furfural, composto típico de indústrias químicas, apresenta o maior valor de $1,66 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Laranjeiras. Essa estação recebe a influência de emissões do pólo industrial CIVIT, na cidade de Serra, onde se localizam algumas indústrias do segmento químico-industrial (ver mapas de fontes na seção 4.1.2).

Ao contrário do observado nas estações Enseada e Ibes, a concentração desse composto na estação Laranjeiras indica uma diminuição no 2º período. Tal constatação, juntamente com uma análise da Figura 5.4 (a), (b) e (c) reforçam a indicação da influência das emissões desse pólo industrial, uma vez que, durante o inverno (2º período), na qual as condições meteorológicas são desfavoráveis à dispersão de poluentes, a concentração desse poluente diminui. Observa-se na Figura 5.5 (a), (b) e (c) uma diminuição na concentração de furfural quando os ventos são predominantemente S-SO, indicando que as concentrações desse composto podem estar associadas às emissões de fontes localizadas na região norte da RMGV.

Conforme Figura 5.4 (a), (b) e (c), o fenol, composto proveniente de fontes diversas (Anexo 4), apresenta concentração semelhante entre as três estações, com valores de aproximadamente $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ no 1º período e de aproximadamente $0,8 \mu\text{g m}^{-3}$ no 2º período. O semelhante padrão de concentração observado nas três estações indica que não há uma

especificidade no tipo de fontes de emissão para este composto. Apesar da Figura 5.6 (a), (b) e (c) apresentar um aumento na concentração de fenol, quando os ventos são O-NO, neste caso, esse aumento aparenta estar ligado a menor capacidade de dispersão dos poluentes na atmosfera no período do inverno (2º período).

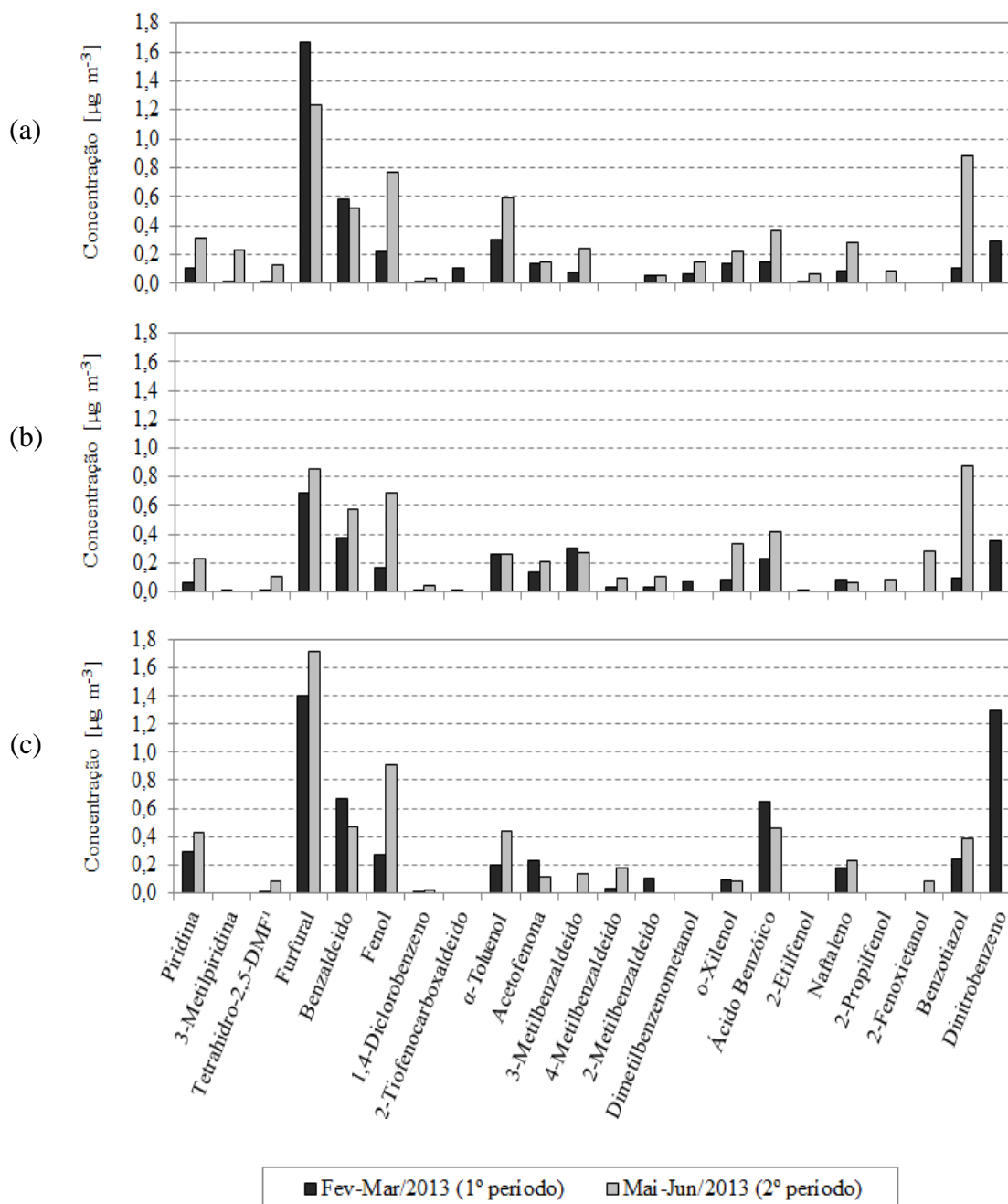


Figura 5.4. Aromáticos substituídos por período nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

Legenda. ¹Dimetilfurano.

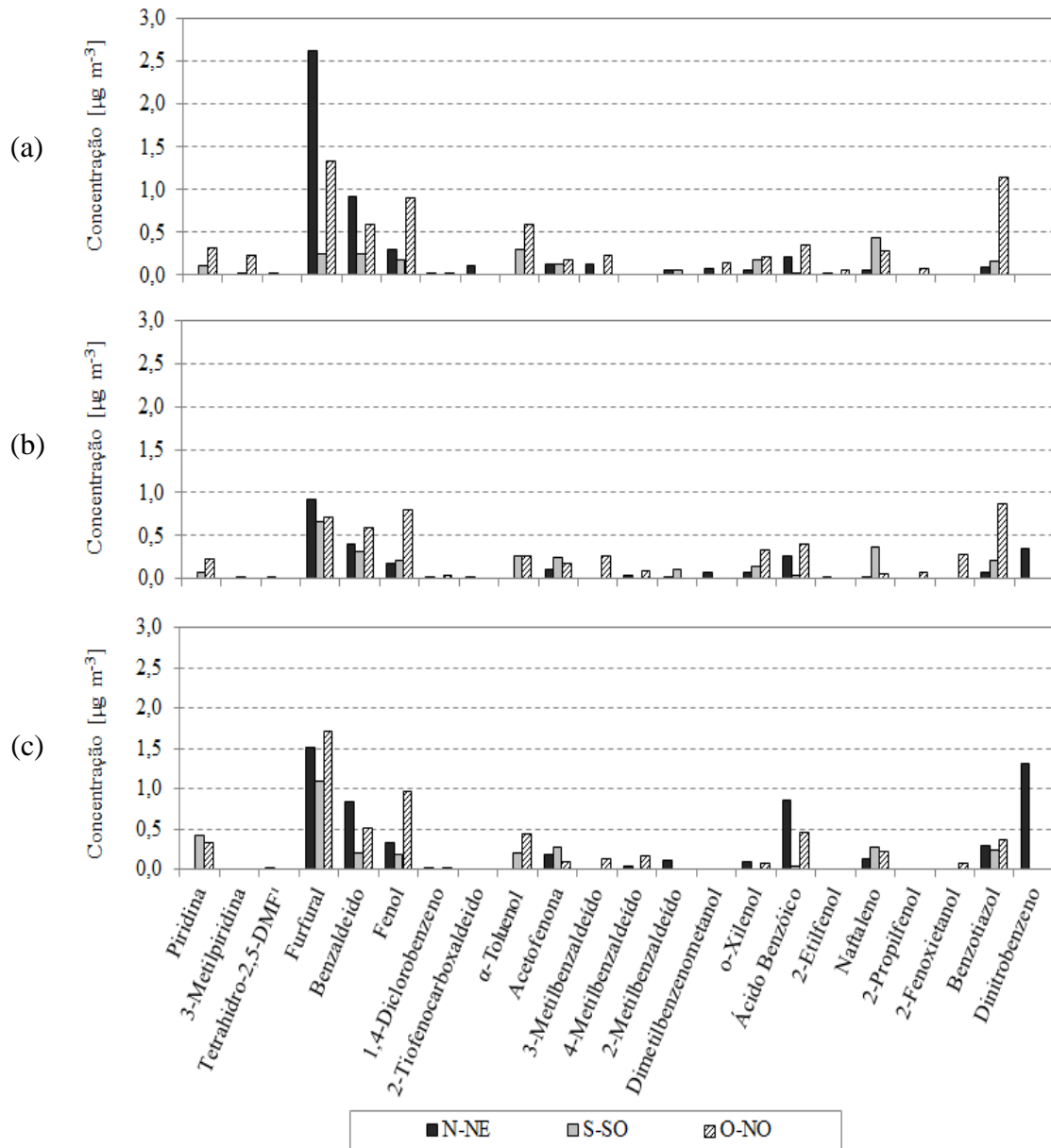


Figura 5.5. Aromáticos substituídos por classe de vento nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

Percebe-se em análise da Figura 5.4 (a), (b) e (c) que o naftaleno apresenta um comportamento distinto na estação Enseada em relação às estações Laranjeiras e Ibes. Na estação Enseada sua concentração praticamente não variou entre os dois períodos, se mantendo em torno de $0,08 \mu\text{g m}^{-3}$. Já nas estações Laranjeiras e Ibes a concentração do naftaleno aumentou no 2º período, influenciada principalmente pelos ventos S-SO, conforme se observa na Figura 5.5 (a), (b) e (c). Na estação Ibes, as concentrações se apresentam em um fator aproximadamente duas vezes maior em relação às outras duas estações.

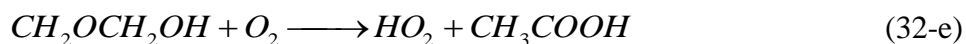
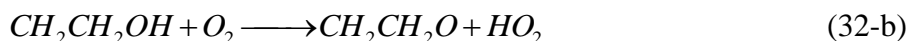
A Figura 5.4 (a), (b) e (c) mostra ainda que o tetrahydro-2,5-dimetilfurano, composto típico da queima de biomassa, apresenta comportamento semelhante nas três estações, variando sua concentração com valores aproximados de $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$ no 1º período para $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ no 2º período. Esse comportamento pode indicar que tais concentrações estão mais associadas à concentração de fundo (*background*) do ambiente, do que especificamente com uma determinada fonte, uma vez que, a análise na Figura 5.5 (a), (b) e (c) não revela qualquer padrão em relação à direção do vento.

5.2.4 Ácidos orgânicos

Entre os ácidos com maior PFO, se destacam em ordem de importância os ácidos 2-etilexanoico, butanoico, propanoico, etanoico e metanoico.

Conforme se observa na Figura 5.6 (a), (b) e (c), a maior concentração de ácido etanoico é verificada na estação Laranjeiras com valor de $16,85 \mu\text{g m}^{-3}$ durante o 2º período. O ácido etanoico corresponde a aproximadamente 51% do total de ácidos orgânicos presentes na composição do ar na RMGV.

Segundo Finlayson-Pitts e Pitts (2000) e Souza e Carvalho (2001), a reação de álcoois com os principais oxidantes em fase gasosa pode levar a produção de ácidos orgânicos. Portanto, a grande disponibilidade de ácido etanoico na RMGV pode estar associada à utilização em grande escala do etanol como combustível automotivo, sendo este convertido a ácido etanoico conforme Equações 32 (a), (b), (c), (d) e (e).



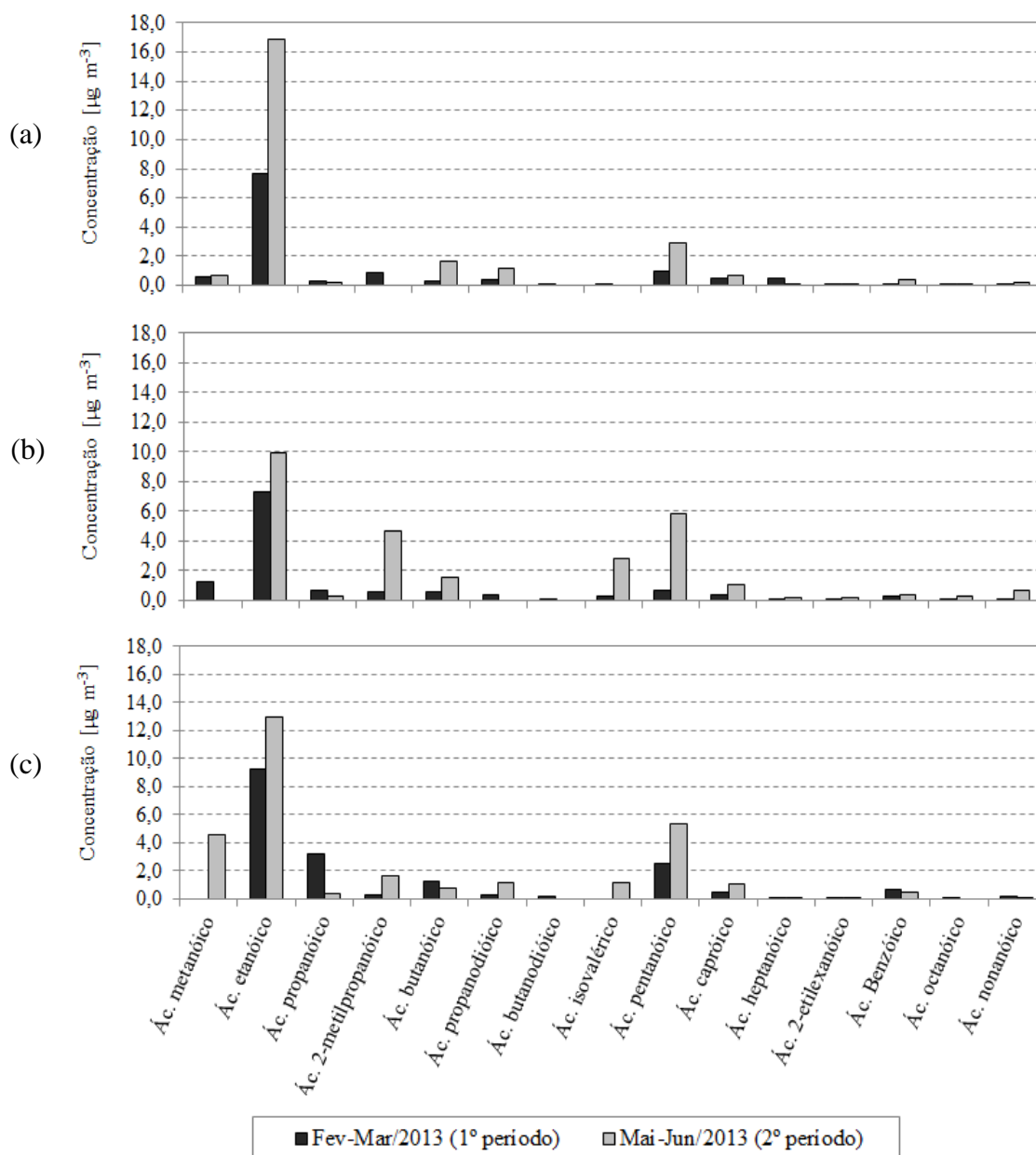


Figura 5.6. Ácidos orgânicos por período nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

Uma análise da Figura 5.7 (a), (b) e (c) revela que nas estações Enseada e Ibes, as concentrações de ácido etanoico podem estar associadas às emissões difusas, a exemplo das veiculares, uma vez que, as concentrações não apresentam grande variação com as mudanças na direção do vento, não evidenciando uma fonte específica. Ao contrário, a estação Laranjeiras apresenta um forte aumento na concentração de ácido etanoico quando os ventos são predominantemente O-NO, indicando que a concentração desse composto pode estar associada a alguma fonte pontual, além das emissões veiculares.

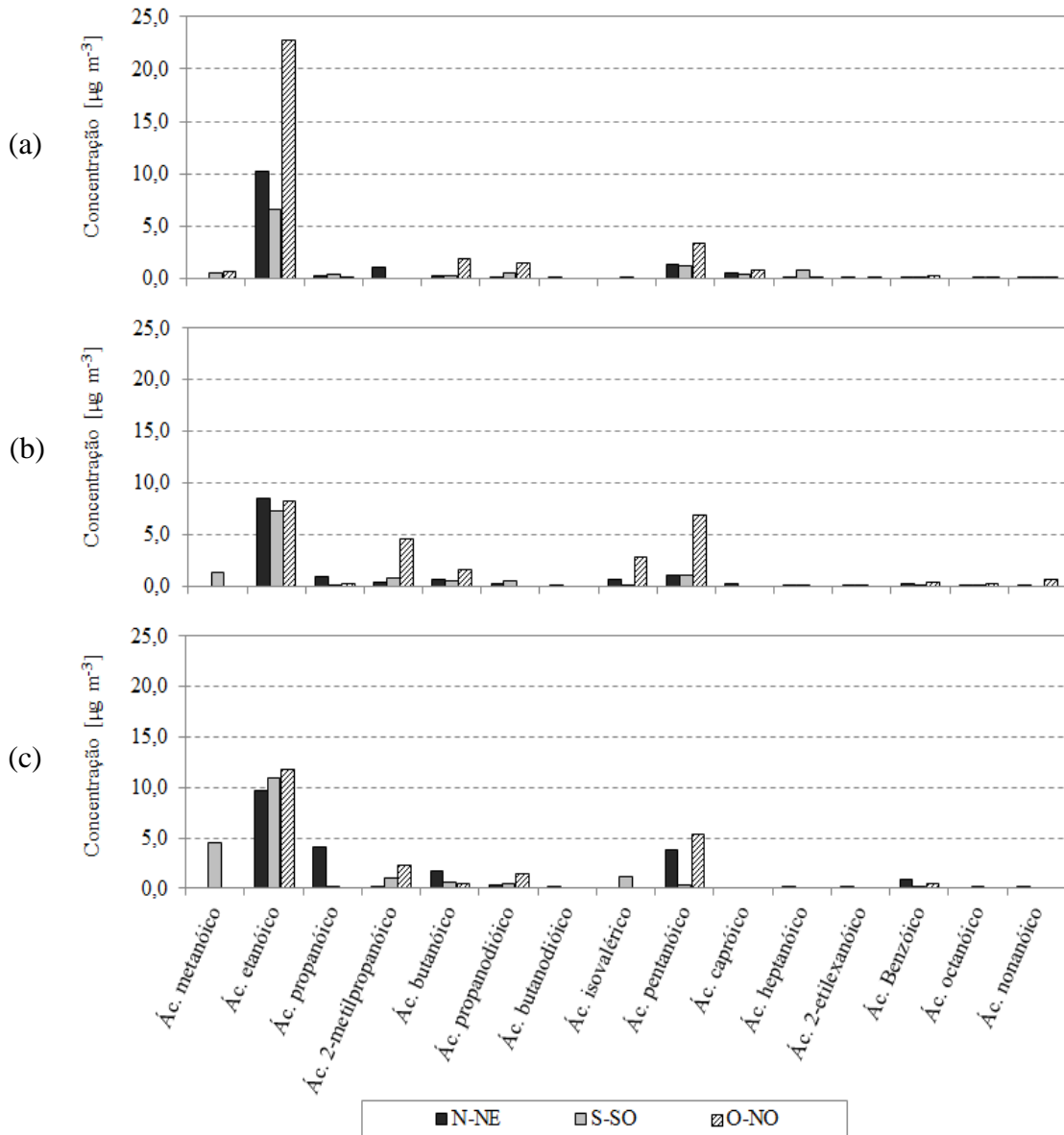


Figura 5.7. Ácidos orgânicos por classe de vento nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

Ainda de acordo com a Figura 5.6 (a), (b) e (c), o ácido 2-etilexanóico, composto com o maior PFO deste grupo, é o que apresenta as menores concentrações entre os ácidos de maior importância na produção do ozônio, apresentando em média $0,039 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,074 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,067 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, nas estações Laranjeiras, Enseada e Ibes.

5.2.5 Álcoois

Entre os álcoois com maior PFO, se destacam em ordem de importância os álcoois: etilenoglicol, 2-Butoxi-1-etanol, 3-Metil-1-butanol, Isobutanol, 2-Etil-1-hexanol, 1,4-Ciclohexanodiol, Octanol e 2-Metil-1-propanol.

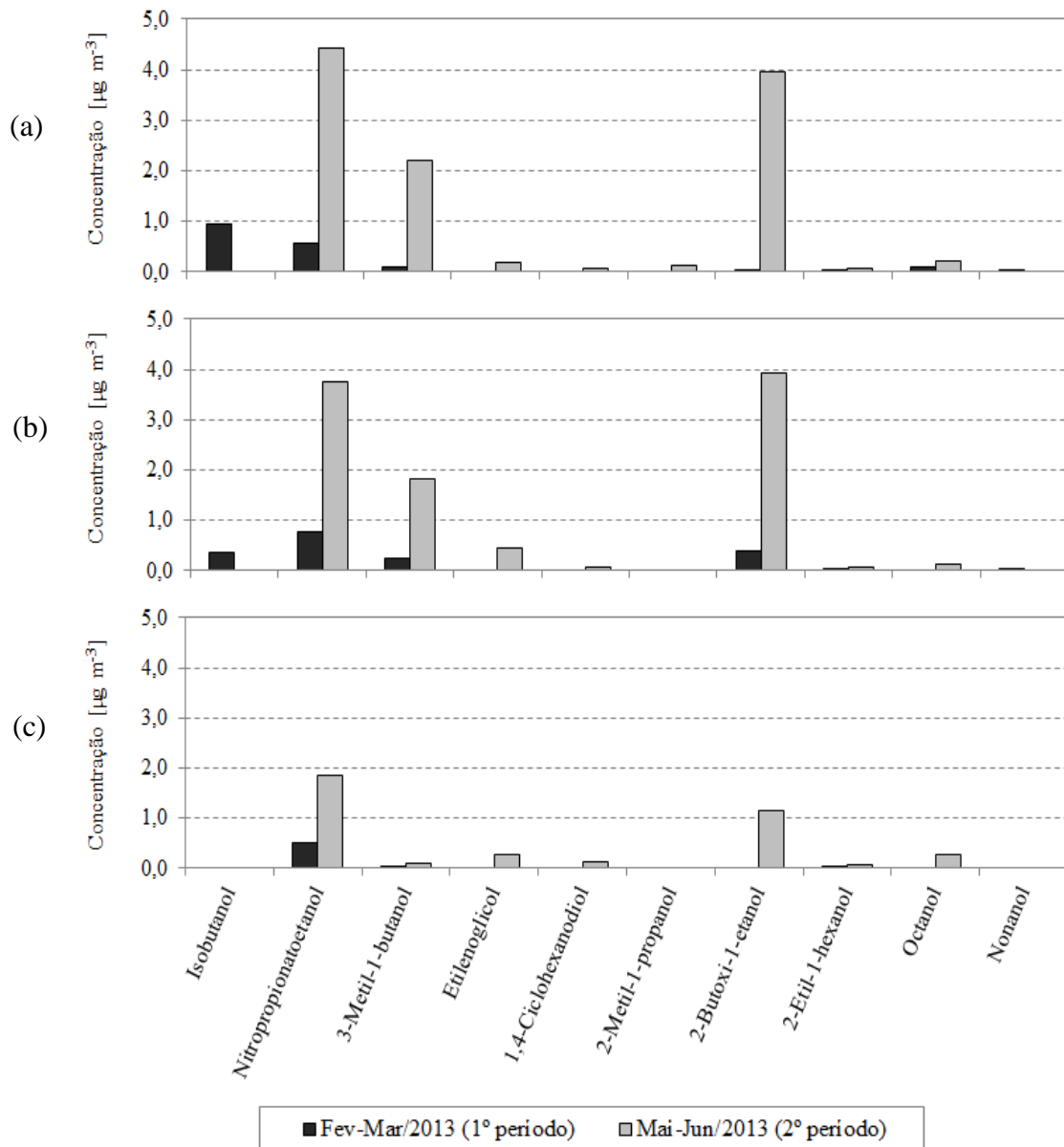


Figura 5.8. Álcoois nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

A Figura 5.8 (a), (b) e (c) mostra que o etilenoglicol, composto com maior PFO desse grupo, não apresenta concentrações significativas em relação aos demais álcoois. A maior concentração média foi registrada na estação Enseada com valor de $0,457 \mu\text{g m}^{-3}$, no 2º

período, possivelmente influenciada pelas emissões veiculares. A menor concentração foi registrada na Estação Laranjeiras, com valor médio de $0,182 \mu\text{g m}^{-3}$.

Conforme se observa na Figura 5.8 (a), (b) e (c), entre os álcoois predominantes está o nitropropionatoetanol com valor de $4,43 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Laranjeiras e de $3,78 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Enseada, o 2-butoxi-1-etanol com valores de $3,95 \mu\text{g m}^{-3}$ e $3,93 \mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente, nas estações Laranjeiras e Enseada e o 3-metil-1-butanol com valores de $2,19 \mu\text{g m}^{-3}$ e $1,82 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, nas estações Laranjeiras e Enseada. Esses três compostos correspondem a aproximadamente 87,8% da concentração total dos álcoois. Observa-se que altas concentrações dessas três espécies estão presentes no 2º período e apresentam comportamento semelhante entre as estações laranjeiras e Enseada, ao passo que, na estação Ibes as concentrações observadas são bem menores.

5.2.6 Aminas e amidas

Entre os compostos desse grupo apenas o composto dimetilacetamida apresenta potencial na formação do ozônio troposférico, conforme estudado por Carter (2010).

Percebe-se na Figura 5.9 (a), (b) e (c) que o dimetilacetamida, composto com maior escala de reatividade na formação do ozônio, foi identificado apenas na estação Laranjeiras, com concentração média de $0,177 \mu\text{g m}^{-3}$ no período do inverno. Com isso, verifica-se que a maioria dos compostos do grupo amida só foi identificada no período do inverno.

De acordo com a Figura 5.9 (a), (b) e (c) o composto predominante é o dietilformamida, apresentando maior concentração no 2º período em ambas as estações. Conforme se observa na Figura do grupo amina, apenas o composto etilenodiamina foi identificado, sendo predominante a presença de compostos do grupo amida.

Segundo Ge *et al.* (2011), as aminas sofrem dois processos de degradação na atmosfera: (a) reação em atmosferas ácidas, formando partículas salinas e (b) reações com ácidos orgânicos formando espécies do grupo amida. Este segundo mecanismo de reação poderia justificar a predominância do grupo amida em relação às aminas na composição atmosférica local. Em fase gasosa, as aminas também podem reagir com espécies oxidantes na atmosfera como o O_3 e os NO_x , resultando em produtos que contribuem para a formação de aerossóis orgânicos secundários (Murphy *et al.*, 2006).

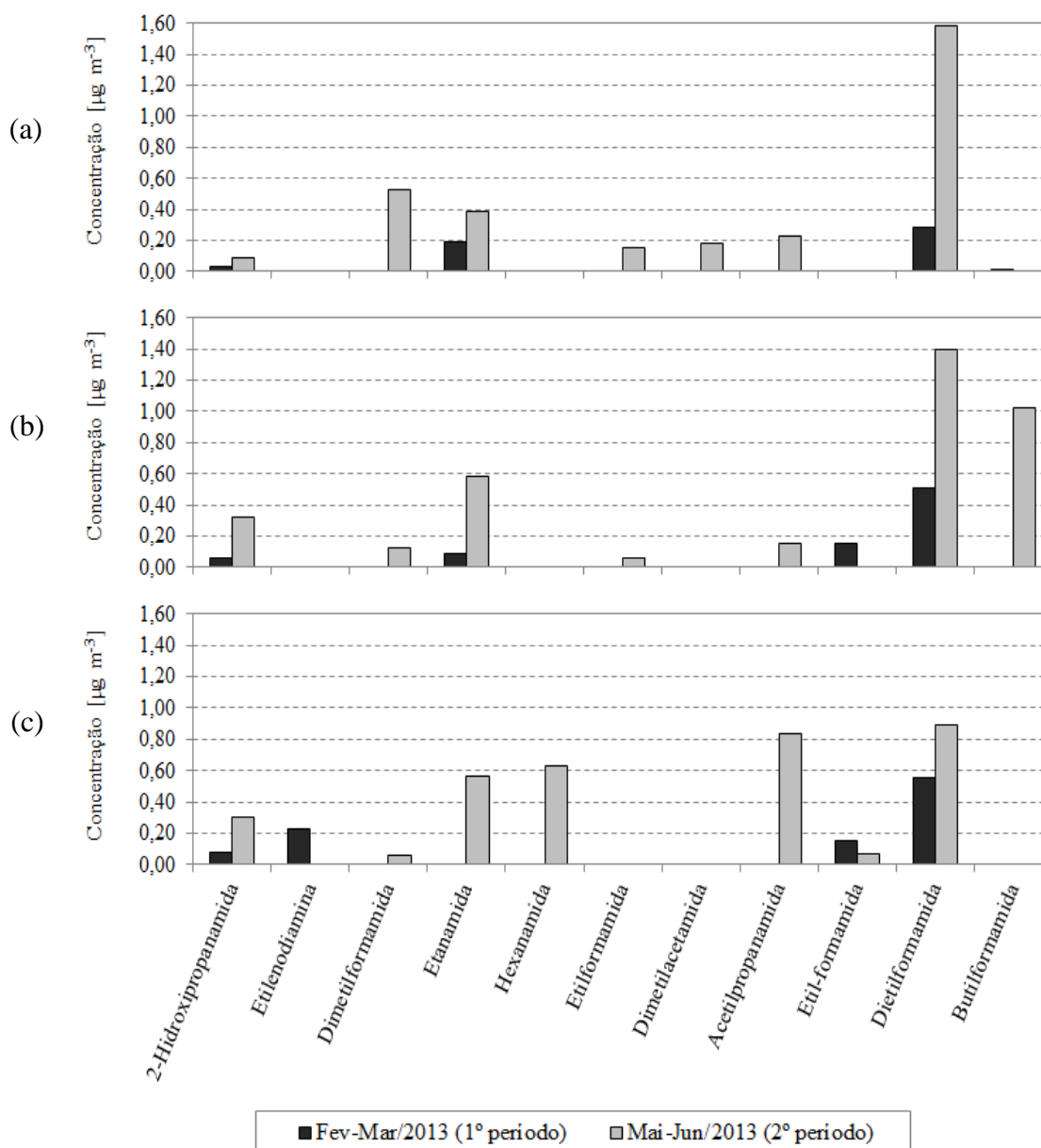


Figura 5.9. Aminas e amidas nas Estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

Na RMGV, o período do inverno apresenta condições meteorológicas desfavoráveis para a dispersão de poluentes. Nesse período são identificadas as menores alturas de camada limite planetária (CLP), os menores valores de velocidade do vento, menor umidade e precipitação, entre outros fatores meteorológicos (INMET, 2013). Portanto, o aumento na concentração de ácidos orgânicos no inverno pode estar contribuindo para o aumento da concentração de amidas nesse período.

5.2.7 Cetonas

Entre as cetonas com maior PFO, se destacam em ordem de importância a tetraidropiranona, ciclohexanona e butirolactona.

Conforme a Figura 5.10 (a), (b) e (c), a tetraidropiranona apresenta concentrações semelhantes nas três estações, sendo identificada apenas no 1º período e sem grande variação das concentrações, com valores de $0,239 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,319 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,269 \mu\text{g m}^{-3}$ nas estações Laranjeiras, Enseada e Ibes, respectivamente.

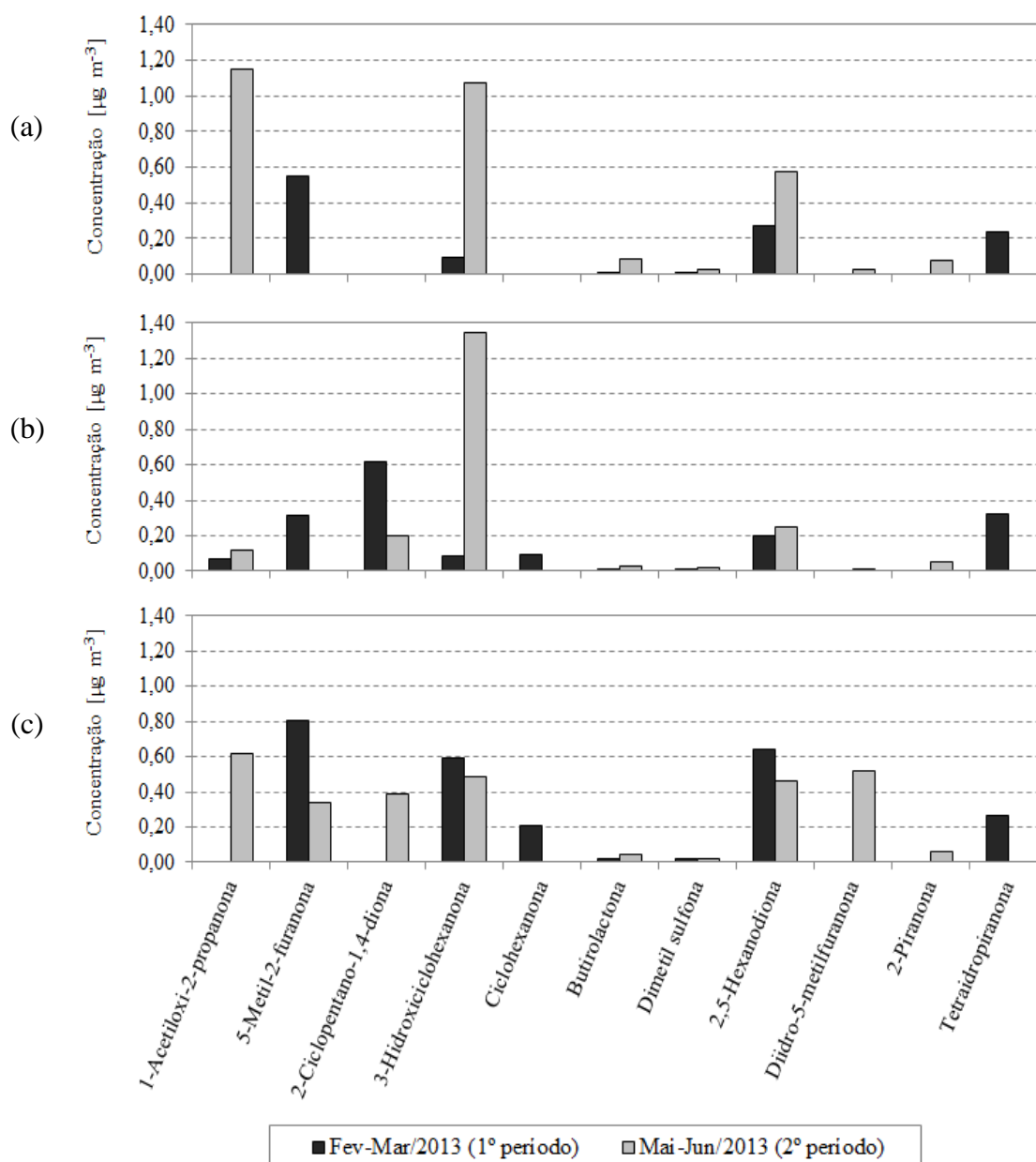


Figura 5.10. Cetonas nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

De acordo com a Figura 5.10 (a), (b) e (c) o composto ciclohexanona foi identificado nas estações Enseada e Ibes, no 1º período, com concentrações médias de $0,09 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,205 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. O composto butirolactona se apresenta em concentrações muito discretas nas três estações, contudo, foi identificado em ambos os períodos estudados, indicando que tais concentrações podem estar associadas à concentração de fundo (*background*) desse composto na atmosfera local.

5.2.8 Aldeídos

Entre os aldeídos com maior PFO, se destacam em ordem de importância o n-hexanal, n-octanal e o 3-metilbenzaldeído.

Conforme a Figura 5.11 (a), (b) e (c), o composto n-hexanal se apresenta em maiores concentrações na estação Ibes, com valor de $1,63 \mu\text{g m}^{-3}$ no 1º período e em menor concentração na estação Laranjeiras com valor de $0,535 \mu\text{g m}^{-3}$ no 2º período. É no 1º período que são observadas as maiores concentrações de n-hexanal em todas as três estações, apesar de ser o período que apresenta as condições mais favoráveis à dispersão de poluentes. Tal comportamento demonstra que as concentrações desse composto podem também estar associadas às emissões de uma fonte específica ao norte da região, uma vez que, para este período os ventos são predominantemente norte-nordeste.

A Figura 5.11 (a), (b) e (c) ainda mostra que o n-octanal, composto típico de emissões veiculares, apresenta concentrações semelhantes nas estações Laranjeiras e Enseada. As concentrações média para o 1º período e 2º período são de $0,16 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,58 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente na estação Laranjeiras, e de $0,22 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,58 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente na estação Enseada. Apesar de, as estações Laranjeiras e Enseada apresentarem um padrão de aumento nas concentrações no 2º período, a estação Ibes não o acompanha, apresentando no 2º período concentração inferior à média registrada no 1º período. Essa observação infere que a concentração de n-octanal nessa área deve estar associada à direção do vento. No 1º período (fevereiro e março) os ventos são predominantemente norte-nordeste e, portanto, as concentrações podem estar associadas às emissões veiculares da região da estação Enseada.

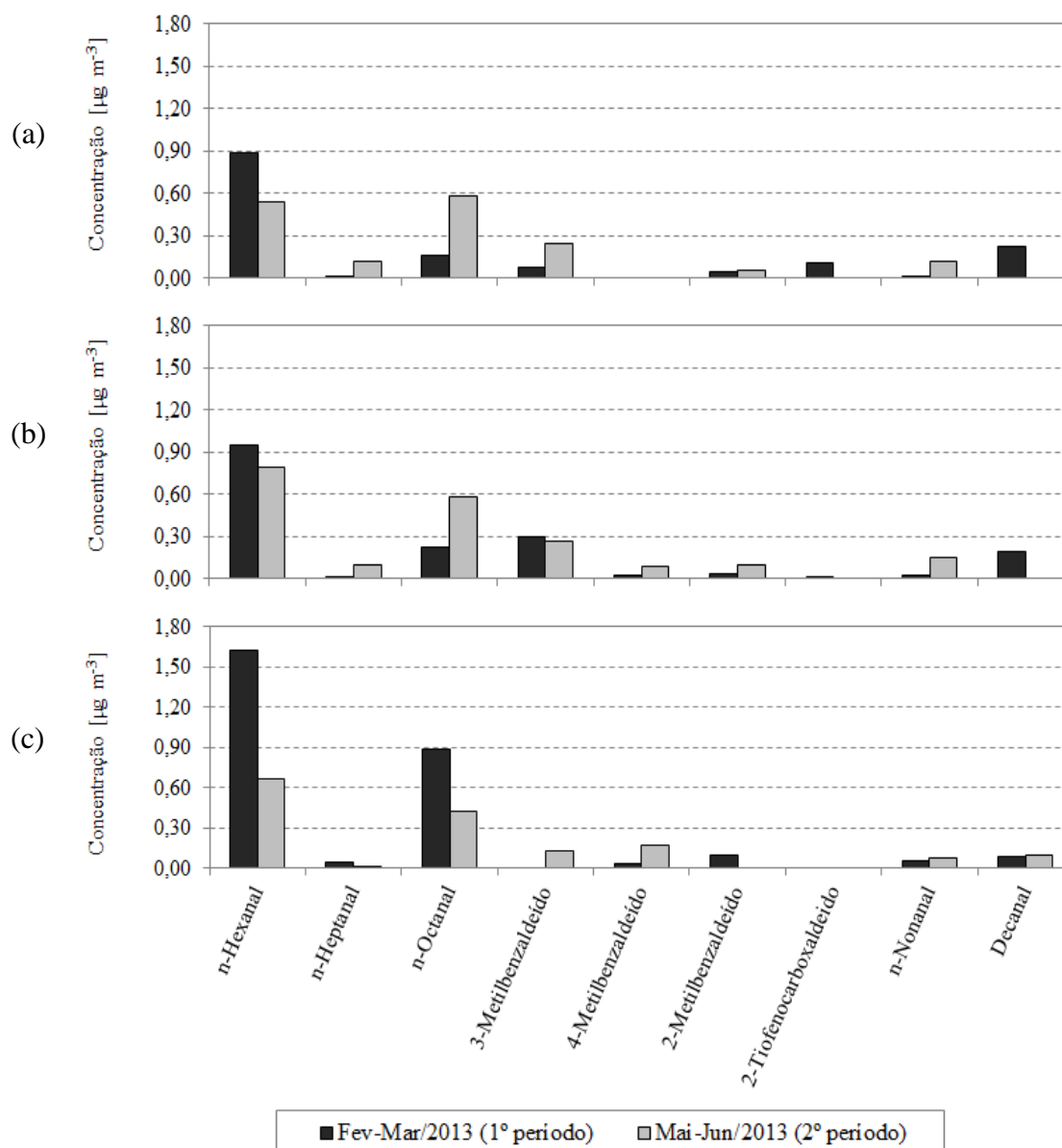


Figura 5.11. Aldeídos nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

5.3 POTENCIAL DE FORMAÇÃO DO OZÔNIO

Nessa seção são apresentados os resultados do potencial de formação do ozônio (PFO) a partir das espécies de COV identificadas e quantificadas na RMGV. A quantificação do PFO foi realizada a partir da escala de máxima reatividade por incremento (MIR) proposta por Carter (2010). A lista com as espécies de COV e os respectivos valores de escala MIR, assim como, o valor de PFO para cada espécie são mostradas no ANEXO 3.

5.3.1 Compostos orgânicos voláteis precursores do ozônio

Uma análise dos valores do PFO para os COV precursores do ozônio é feita a partir da Figura 5.12 (a), (b) e (c). Dentre os COV de maior escala MIR, se apresentam em ordem de importância o 1,2,3-trimetilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno e os *m,p*-xileno e *o*-xileno. O composto 1,2,3-trimetilbenzeno possui a maior escala de reatividade ($11,97 \text{ gO}_3 \text{ gCOV}^{-1}$), porém, esse composto apresenta baixas concentrações em relação as demais espécies, sendo portanto, o *o*-xileno e o tolueno os compostos com maior PFO devido sua concentração na atmosfera local. O tolueno e *o*-xileno são responsáveis por aproximadamente 37% de todo o PFO produzido a partir dos COV precursores.

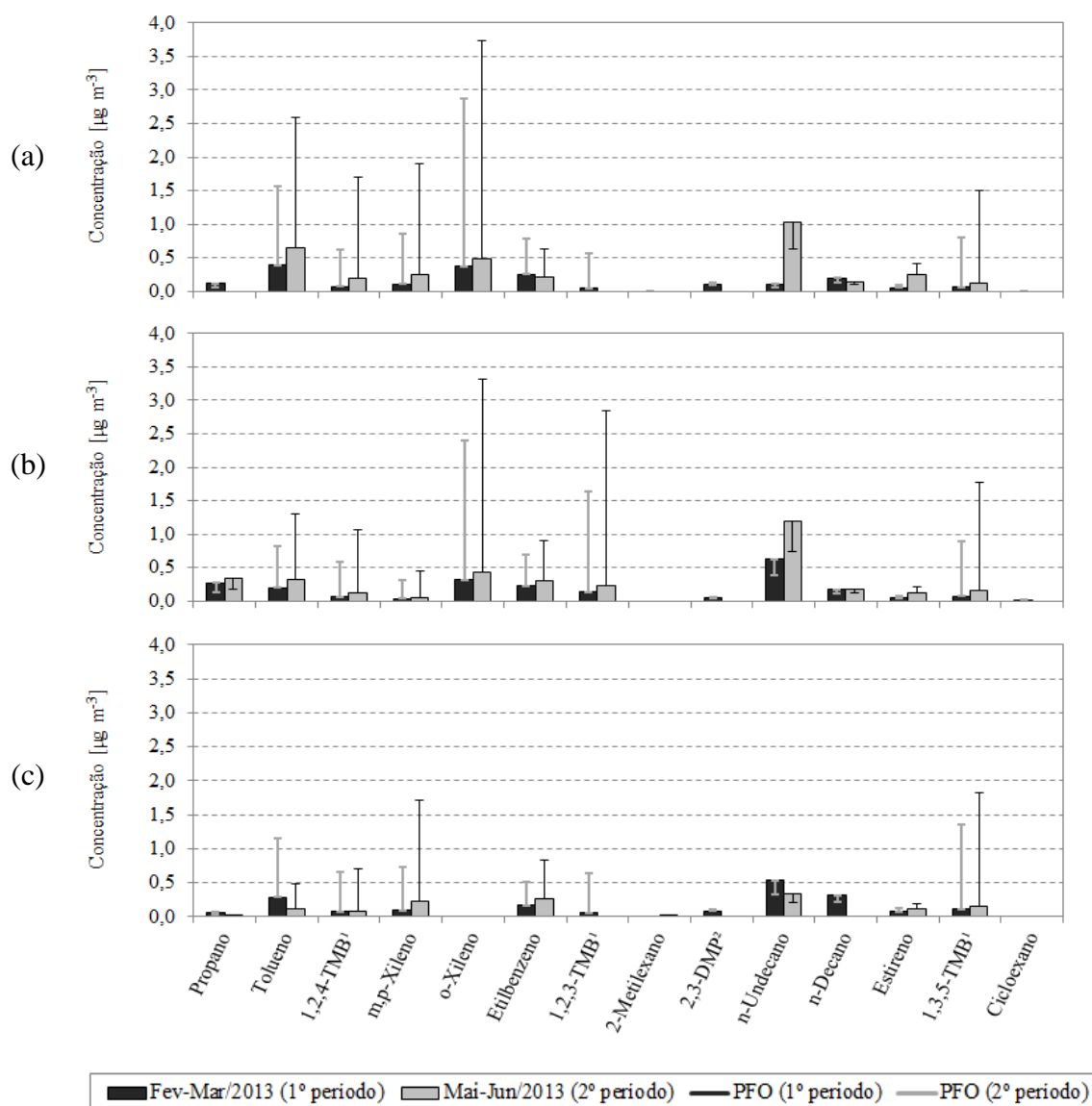


Figura 5.12. PFO para os COV precursores do ozônio nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

Observa-se na Figura 5.12 (a), (b) e (c) que apesar de o *n*-undecano ser o composto de maior concentração registrada em todas as três estações, esse composto apresenta baixo valor na escala MIR ($0,61 \text{ gO}_3 \text{ gCOV}^{-1}$) não tendo representatividade no PFO quando comparado aos isômeros trimetilbenzeno, tolueno e *m,p,o*-xileno.

O potencial máximo de formação do ozônio na RMGV a partir de todos os COV precursores foi de $22,55 \mu\text{g m}^{-3}$ no 1º período e de $32,11 \mu\text{g m}^{-3}$ no 2º período.

Uma análise realizada com os dados de monitoramento da estação Laranjeiras indica que, no 1º período, a concentração média de ozônio medido na Estação foi de $23,95 \mu\text{g m}^{-3}$. O PFO calculado para a estação Laranjeiras no mesmo período foi de $8,54 \mu\text{g m}^{-3}$. Portanto, em condições conservadoras do ponto de vista da qualidade do ar, ou seja, em um cenário que considere o maior valor de reatividade por incremento de COV na formação do O_3 , conforme descrito por Carter (2010), os COV precursores são responsáveis por aproximadamente 35,6% do total de ozônio produzido, no 1º período, na região da estação Laranjeiras. A mesma análise não foi possível ser realizada nas estações Enseada e Ibes devido à falta de dados de monitoramento do ozônio para o período de estudo.

Em análise para o 2º período a concentração média de ozônio medido na estação Laranjeiras foi de $20,88 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto que o PFO calculado foi de $13,21 \mu\text{g m}^{-3}$, correspondendo à produção de aproximadamente 63,2% do total de ozônio medido no 2º período nessa estação. A maior participação dos COV precursores do ozônio no 2º período pode estar associado, além do aumento da concentração média desses compostos, a menor disponibilidade de radiação solar neste período, limitando a formação do O_3 a partir da fotodissociação do NO_2 , tornando mais importante a produção direta de O_3 a partir dos peróxidos orgânicos.

Conforme apresentado nas Figuras 4.3 e 4.4 (seção 4.2), há menor disponibilidade de radiação solar para os meses de maio e junho, limitando reações fotoquímicas de produção do ozônio na troposfera (Equações 1 e 2). O processo de produção de ozônio troposférico a partir da fotodissociação do dióxido de nitrogênio (NO_2) é uma função da disponibilidade de radiação solar ($\lambda < 420\text{nm}$). Portanto, o resultado do PFO calculado para o 2º período indica que, nesse período, o processo de produção do ozônio a partir do NO_2 se torna menos importante em relação à produção a partir das reações entre os radicais OH e os compostos orgânicos voláteis, conforme descrito nas Equações 7, 8 e 9 (seção 3.2.3).

5.3.2 Aromáticos substituídos

Em análise do PFO para os compostos aromáticos substituídos, observa-se na Figura 5.13 (a), (b) e (c), que entre os compostos com maior escala MIR se apresentam o tetraidro-2,5-dimetilfurano, 2-propilfenol, 2-fenoxietanol, naftaleno e o fenol. Apesar de o tetraidro-2,5-dimetilfurano possuir a maior escala de reatividade, com valor de $7,88 \text{ gO}_3 \text{ gCOV}^{-1}$, sua concentração é relativamente baixa, não apresentando o maior PFO dessa classe. O maior contribuinte para o PFO desse grupo é o fenol (5º em ordem de importância), sendo responsável, no 2º período, pela formação de $2,11 \mu\text{g m}^{-3}$, $1,91 \mu\text{g m}^{-3}$ e $2,51 \mu\text{g m}^{-3}$ de ozônio nas estações Laranjeiras, Enseada e Ibes, respectivamente.

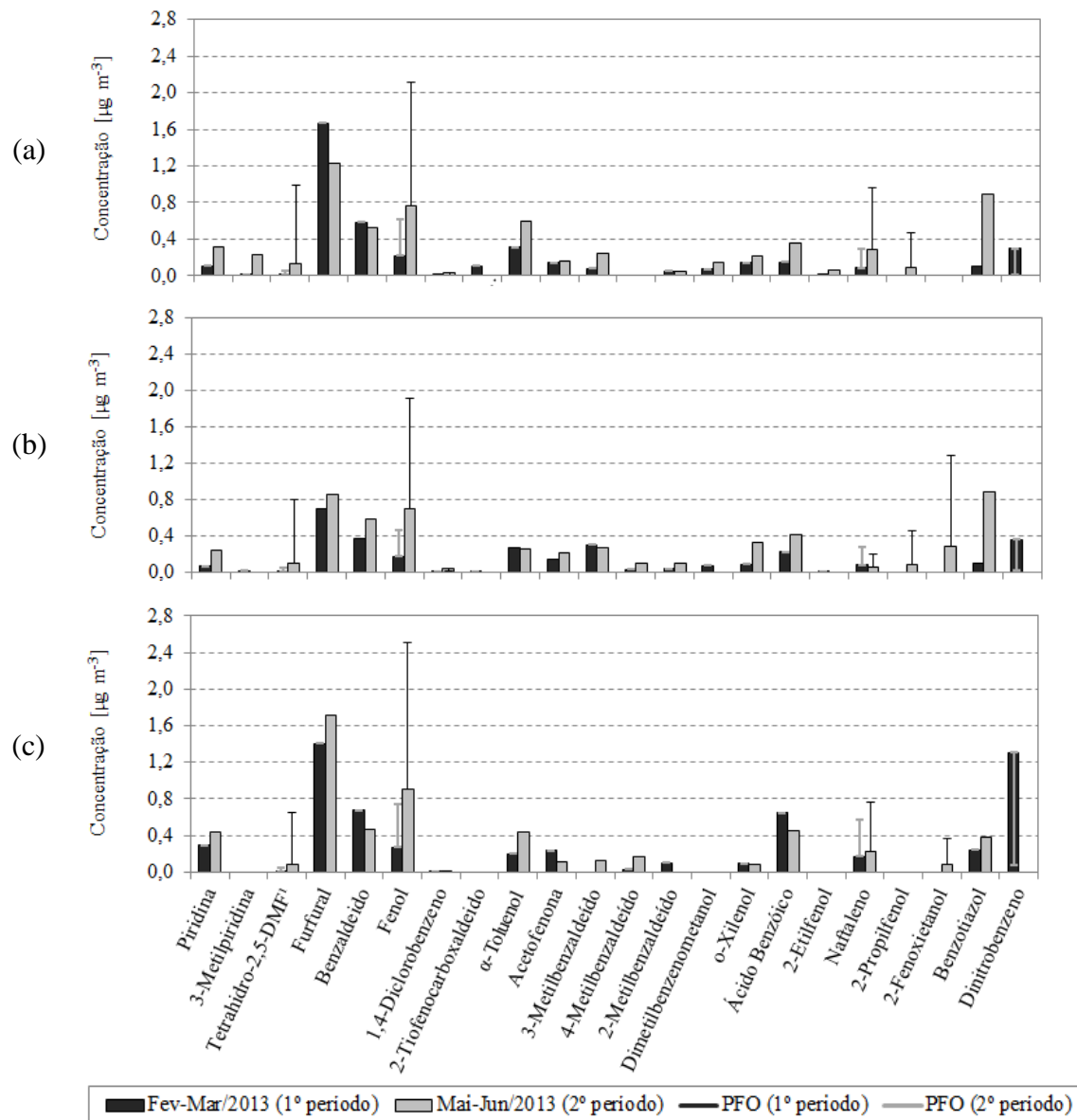


Figura 5.13. PFO para aromáticos substituídos nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

Ainda de acordo com a Figura 5.13 (a), (b) e (c), o dinitrobenzeno apresenta alta concentração na estação Ibes, com valor de $1,3 \mu\text{g m}^{-3}$, porém, este possui baixo valor na escala MIR ($0,056 \text{gO}_3 \text{gCOV}^{-1}$) não sendo significativo na formação do ozônio.

5.3.3 Ácidos orgânicos

Conforme a Figura 5.14 (a), (b) e (c) uma análise do PFO para os ácidos orgânicos nas estações Laranjeiras, Enseada e Ibes indica que entre os compostos desse grupo, os que apresentam maiores valores MIR são os ácidos 2-etilexanóico, butanoico e propanoico.

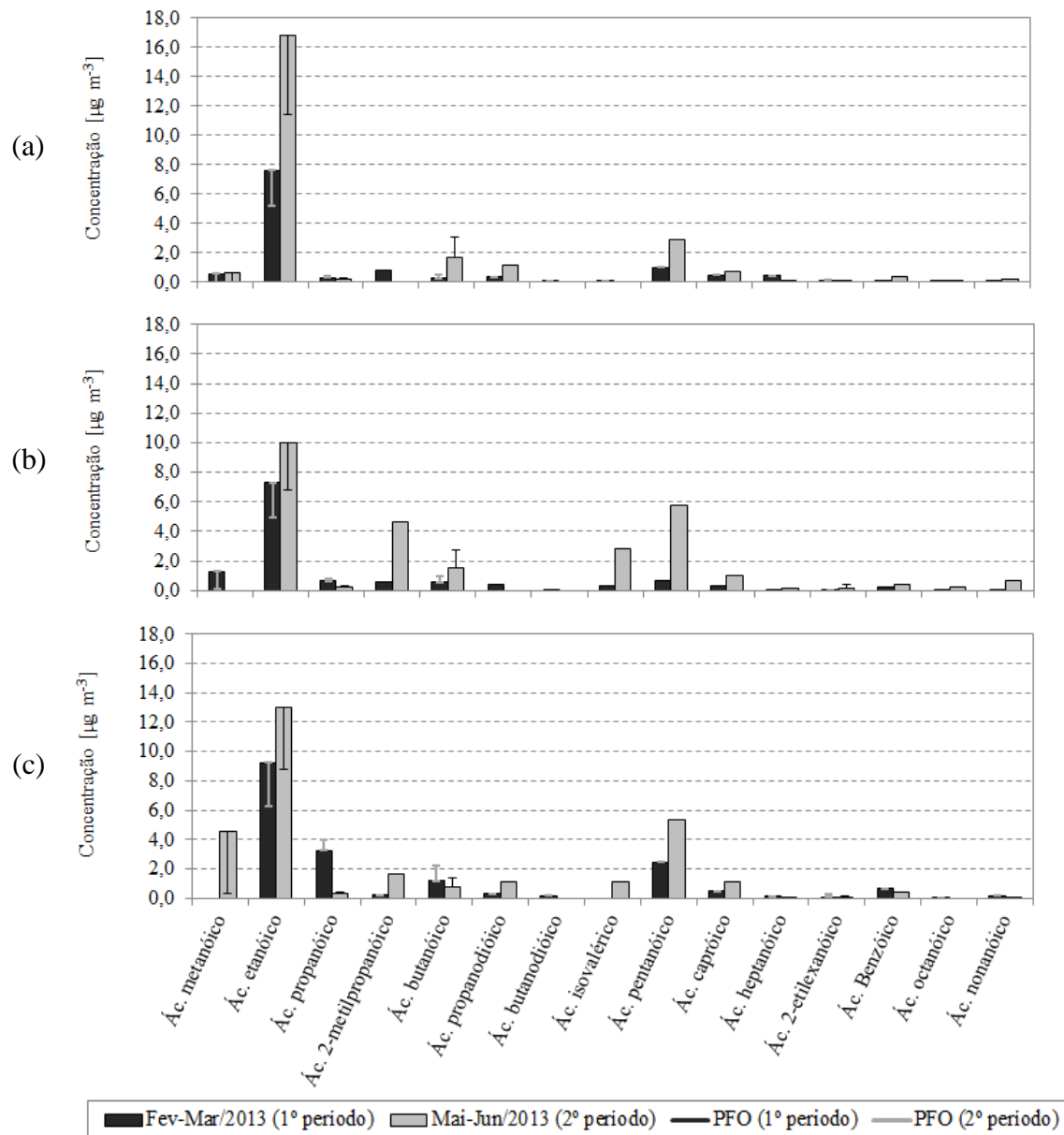


Figura 5.14. PFO para ácidos orgânicos nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

De acordo com a Figura 5.14 (a), (b) e (c), apesar de o ácido 2-etilexanóico possuir o maior valor na escala MIR ($3,32 \text{ gO}_3 \text{ gCOV}^{-1}$), esse não apresenta concentrações significativas em nenhuma das estações analisadas. Devido às baixas concentrações diagnosticadas, esse composto se torna pouco representativo na produção do ozônio na RMGV.

Como observado na Figura 5.14 (a), (b) e (c), em contraponto a sua escala de reatividade, o ácido etanoico é o maior contribuinte de PFO desse grupo. O ácido etanoico possui valor MIR de apenas $0,68 \text{ gO}_3 \text{ gCOV}^{-1}$, contudo, devido sua abundância na atmosfera local, esse produz valores significativos no PFO em todas as estações, apresentando maior PFO na estação Laranjeiras durante o 2º período, com valor de $11,46 \mu\text{g m}^{-3}$.

5.3.4 Álcoois

Uma análise do PFO para os álcoois, considerando os compostos com maior escala MIR é realizada nessa subseção. Dentre os compostos desse grupo, os que apresentam maiores valores MIR são o etilenoglicol, 2-butoxi-1-etanol e o 3-metil-1-butanol.

Percebe-se na Figura 5.15 (a), (b) e (c) que, apesar de o etilenoglicol possuir o maior PFO deste grupo, com valor de $3,13 \text{ gO}_3 \text{ gCOV}^{-1}$, esse composto apresenta em todas as estações as menores concentrações em relação às outras duas espécies, não apresentando grande representatividade na produção de ozônio.

A Figura 5.15 (a), (b) e (c) indica que o composto que apresenta o maior PFO é o 2-butoxi-1-etanol, com valores de $3,95 \mu\text{g m}^{-3}$, $3,93 \mu\text{g m}^{-3}$ e $1,14 \mu\text{g m}^{-3}$ nas estações Laranjeiras, Enseada e Ibes, respectivamente. Esse composto representa aproximadamente 56,3% de todo o PFO desse grupo.

Ainda de acordo com a Figura 5.15 (a), (b) e (c), o 3-metil-1-butanol é o composto com o segundo maior PFO do grupo. Apesar de indicar concentrações ínfimas na estação Ibes, no somatório entre os potenciais nas três estações, esse composto representa aproximadamente 26,7% do PFO total desse grupo. Em ordem de concentração se destaca o nitropropionatoetanol, contudo, não há valor de referência da escala MIR para este composto.

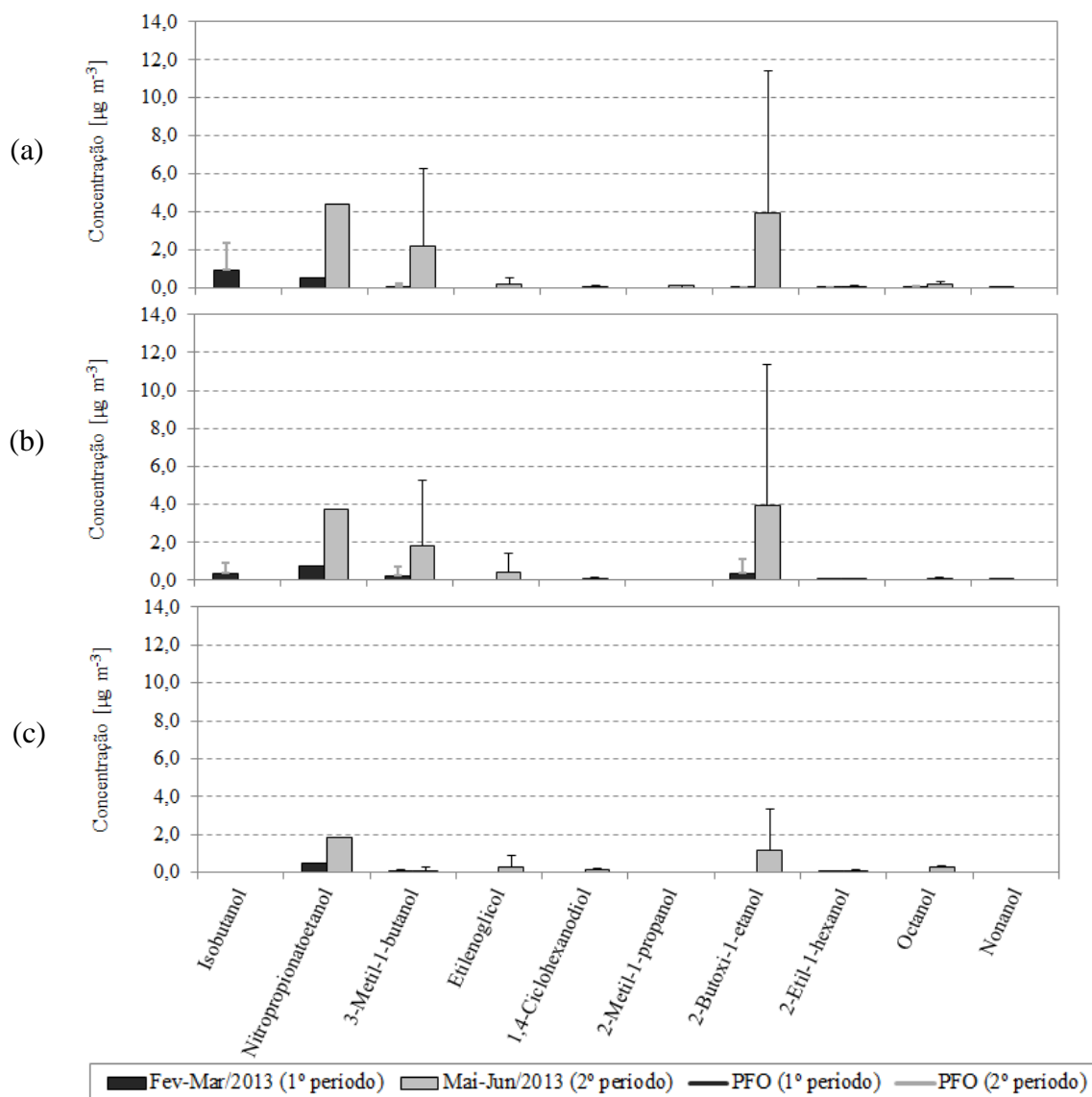


Figura 5.15. PFO para os álcoois nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

5.3.5 Aminas e amidas

A Figura 5.16 (a), (b) e (c), nos permite avaliar o PFO das aminas e amidas para os compostos com maior escala de reatividade MIR.

Dentre os compostos desse grupo, o dimetilacetamida é um composto que apresenta alto valor de reatividade MIR. O dimetilacetamida possui expressivo valor na escala de reatividade, sendo capaz de produzir 20,19 gramas de O_3 para cada grama desse composto emitido na atmosfera.

Nesse grupo não há valores de referência da escala MIR para as outras espécies. Portanto, a quantificação do PFO desse grupo está condicionada a presença do dimetilacetamida, que só foi identificado na estação Laranjeiras, com valor de $3,58 \mu\text{g m}^{-3}$, conforme apresentado na Figura 5.16.

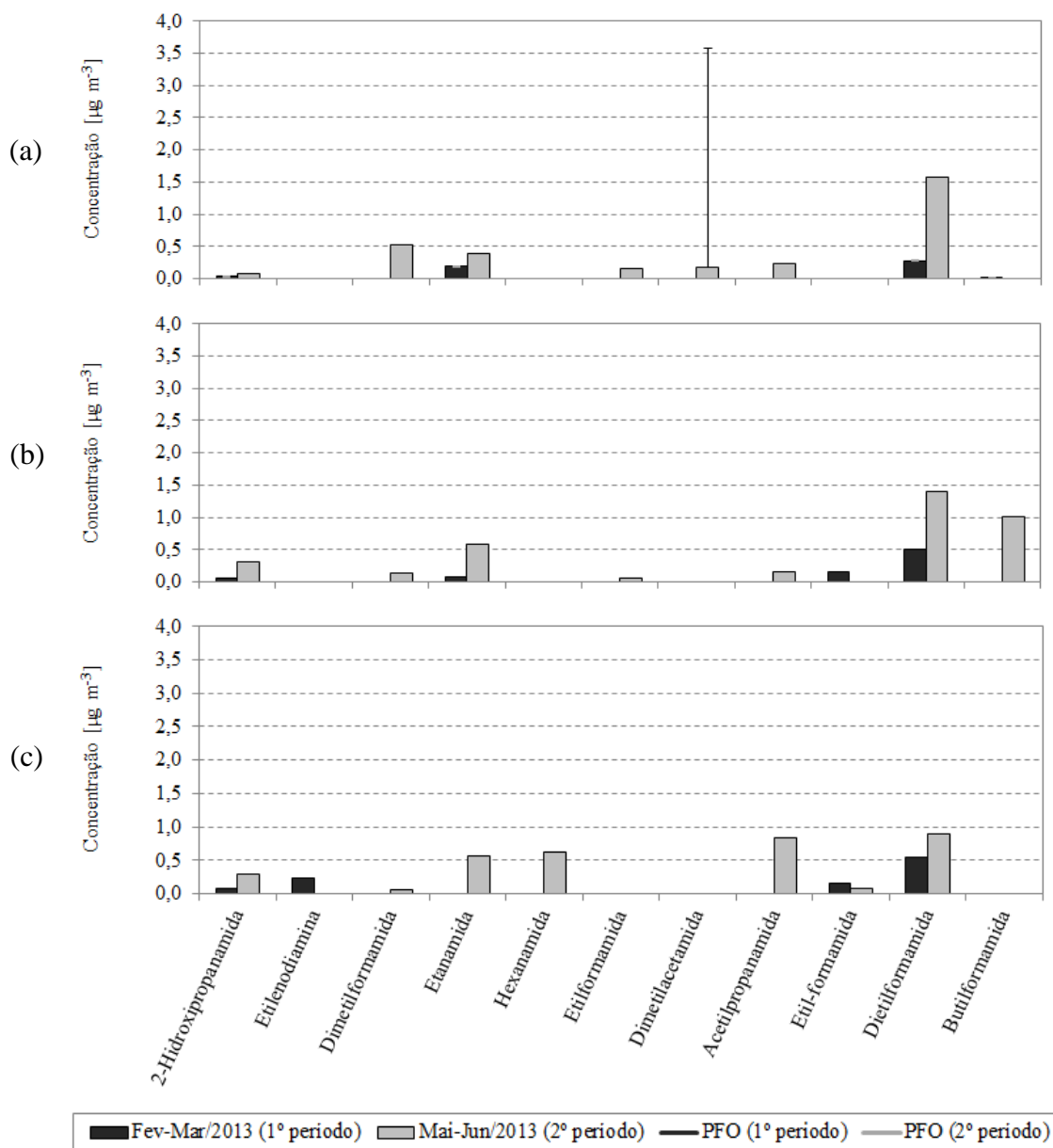


Figura 5.16. PFO para aminas e amidas nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

5.3.6 Cetonas

No grupo das cetonas, apenas três espécies possuem valor de referência MIR, sendo apresentados por ordem de importância o tetraidropiranona, cicloexanona e butirrolactona.

Conforme se observa nas Figuras 5.17 (a), (b) e (c), dentre tais espécies, o tetraidropiranona foi identificado apenas no 1º período, contudo, é a espécie que apresenta os maiores valores, representando aproximadamente 81,6% de todo o PFO desse grupo.

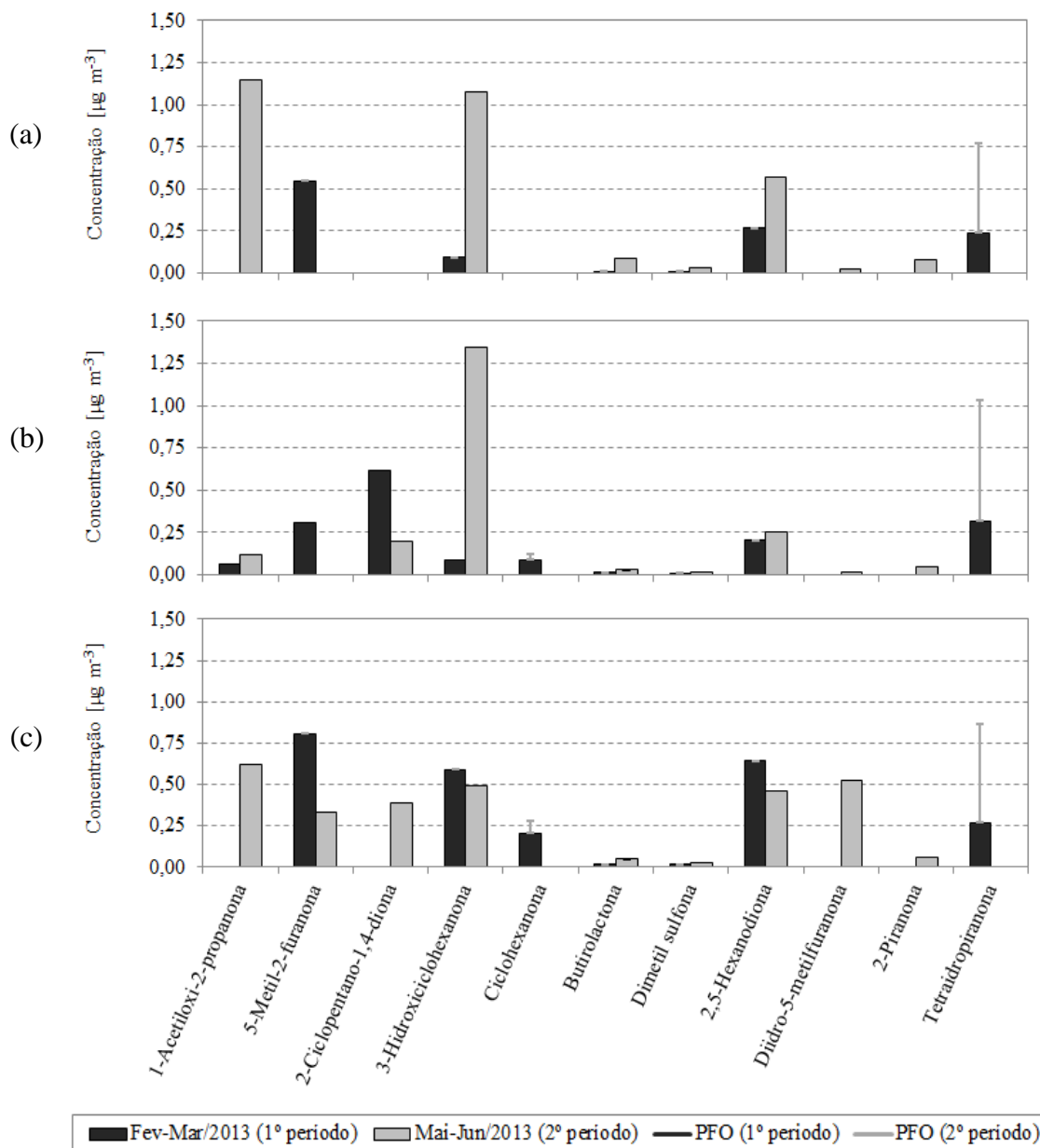


Figura 5.17. PFO para cetonas nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

5.3.7 Aldeídos

No grupo dos aldeídos, apenas três espécies possuem valor de referência MIR, sendo apresentados por ordem de importância o n-hexanal, n-heptanal e n-octanal.

Conforme apresentado nas Figuras 5.18 (a), (b) e (c), o PFO total para este grupo é de 33,96 $\mu\text{g m}^{-3}$, sendo que, somente o composto n-hexanal é responsável pela contribuição de aproximadamente 70% desse montante.

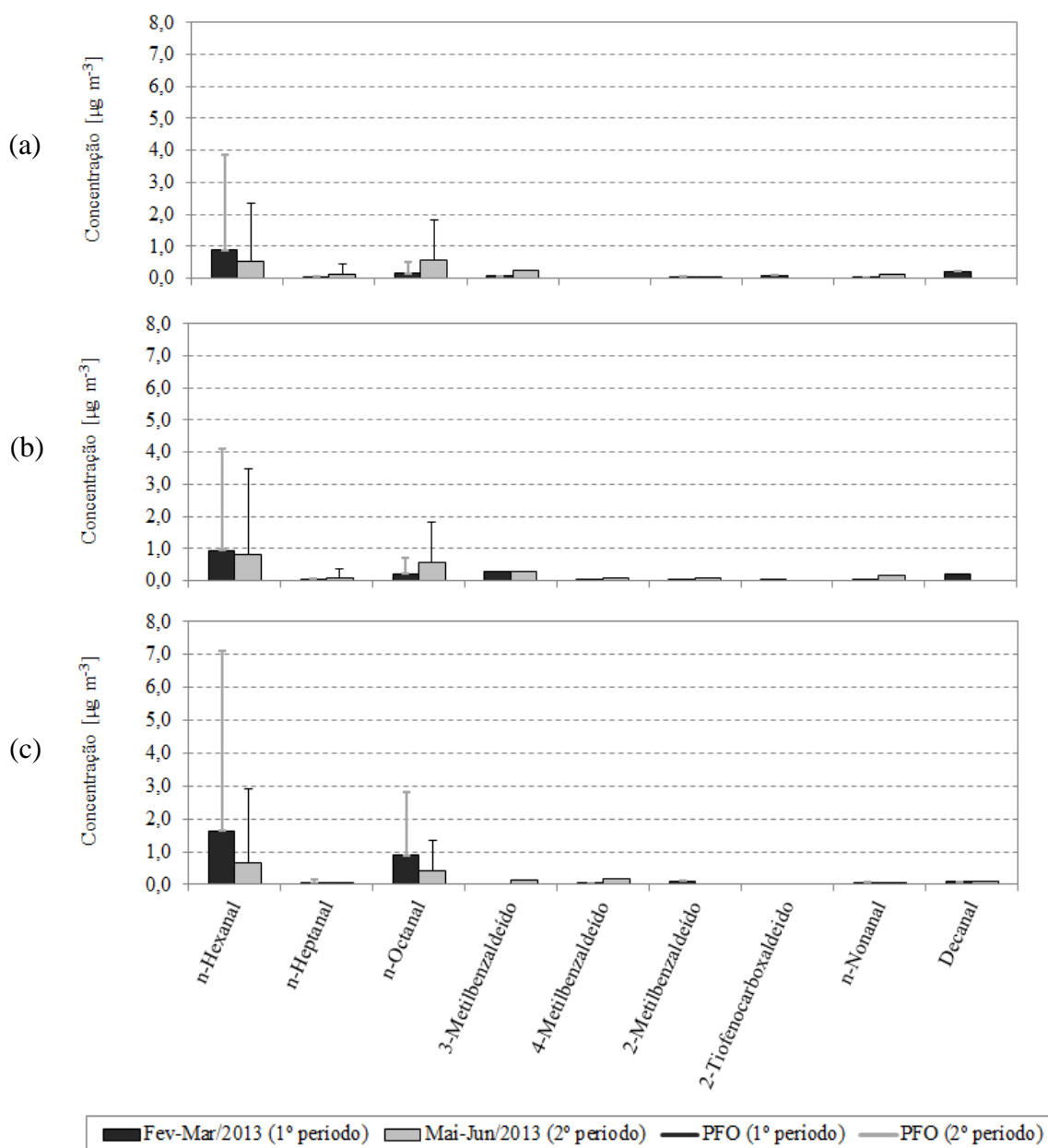


Figura 5.18. PFO para os aldeídos nas estações: (a) Laranjeiras; (b) Enseada; e (c) Ibes.

5.4 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DIÁRIO DE POLUENTES NA RMGV

Nessa seção será apresentada uma discussão sobre as tendências entre os principais poluentes precursores do ozônio para o ano de 2012. Análises da evolução diária dos poluentes no ano

de 2012 e para os períodos de estudo foram realizadas a fim de demonstrar os padrões de comportamento entre as espécies estudadas.

5.4.1 Variabilidade entre os principais precursores do ozônio na RMGV para o ano de 2012

Nessa subseção é apresentada uma análise da evolução diária dos principais precursores do ozônio, composta dos poluentes NO, NO₂, CO, HCNM e O₃.

(a) Estação Laranjeiras

A Figura 5.19 apresenta o padrão diurno para os poluentes NO, NO₂, O₃ e CO na estação Laranjeiras, no ano de 2012. Observa-se que há um expressivo aumento na concentração média horária de NO a partir das 05 horas da manhã, atingindo a concentração máxima de 32,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ às 06 horas, coincidindo com o horário de intenso tráfego veicular. A partir das 07 da manhã, a concentração de NO começa a diminuir, atingindo um valor de 18,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ às 09 horas, que se mantém em um leve crescimento até às 18 horas, onde se observa uma considerável diminuição na concentração até seu valor mínimo de 5,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ às 02 horas da manhã. Percebe-se no padrão de variação do NO que o pico de concentração às 06 horas está diretamente ligado às emissões veiculares.

Esperava-se que a Figura 5.19 apresentasse no final da tarde um pico de concentração de NO, influenciado principalmente pela intensificação do fluxo veicular. Contudo, com a redução de disponibilidade de radiação solar a partir das 16 horas, a taxa de fotólise do NO₂ decai, conseqüentemente, diminuindo a taxa de produção do O₃, conforme Equações 1 e 2. A partir desse momento o O₃ passa a ser um sumidouro de NO, oxidando a NO₂, conforme Equação 6, até cerca de 21 horas, quando o NO₂ não é mais formado devido as baixas concentrações de O₃ e NO, quando o NO não é mais emitido em grande escala.

A Figura 5.19 mostra que na estação Laranjeiras, a concentração do monóxido de carbono (CO) está diretamente ligada às emissões veiculares, apresentando dois distintos picos de concentração nos horários de maior fluxo veicular (entre 05 e 07 horas e entre 17 e 19 horas). No período da manhã, o CO apresenta a maior concentração às 07 horas com valor de 665,7

$\mu\text{g m}^{-3}$, enquanto que, no período da tarde a concentração máxima ocorre às 18 horas com valor de $722,1 \mu\text{g m}^{-3}$.

Ainda na Figura 5.19, se observa um ligeiro aumento na concentração de O_3 a partir da 22 horas, atingindo um pico às 02 horas da manhã.

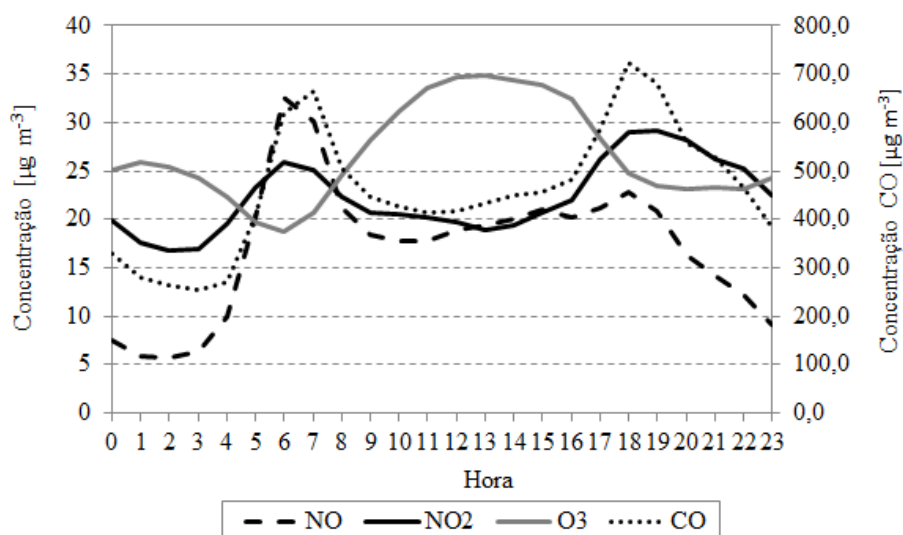


Figura 5.19. Evolução da concentração média horária para os poluentes NO, NO₂, CO e O₃ na estação Laranjeiras no ano de 2012.

(b) Estação Enseada

A Figura 5.20 apresenta o padrão diurno para os poluentes NO, NO₂, O₃ e CO na estação Enseada, no ano de 2012. Observa-se que há um expressivo aumento na concentração média horária de NO a partir das 05 horas da manhã, atingindo a concentração máxima de $30 \mu\text{g m}^{-3}$ às 07 horas, coincidindo com o horário de intenso tráfego veicular. A concentração de NO se mantém aproximadamente constante até 09 horas, quando ocorre outro súbito aumento atingindo o pico no horário de 13 horas com valor de $50,4 \mu\text{g m}^{-3}$. A partir das 14 horas o NO diminui bruscamente, atingindo seu valor mínimo de $6,6 \mu\text{g m}^{-3}$ às 02 horas. Percebe-se no padrão de variação diário do NO é similar ao padrão de variação do CO, indicando que essas duas espécies podem estar ligadas a mesma fonte de emissão. Conforme se observa na Figura 5.20, não há a identificação de dois picos em horários distintos como observado na estação Laranjeiras (Figura 5.20). O comportamento do NO e CO na Figura 5.20 indica que as concentrações desses poluentes sofrem a influencia de uma mesma fonte ao longo do dia.

Percebe-se na Figura 5.20 que a concentração de NO_2 apresenta um forte aumento no horário entre 05 e 07 horas, se mantendo aproximadamente constante até 10 horas, quando ocorre um aumento contínuo, que se mantém até 17 horas. A partir deste horário a concentração de NO_2 começa a decair até seu valor mínimo de $12 \mu\text{g m}^{-3}$ às 03 horas. Observa-se na Figura 5.20 que o O_3 apresenta um decaimento em sua concentração a partir das 11 horas, seguido pelo aumento na concentração de NO_2 e, principalmente, por um forte aumento na concentração de NO . O decaimento na concentração de O_3 pode estar relacionado ao forte aumento da concentração de NO , uma vez que, um dos processos de degradação do O_3 na troposfera é a partir da oxidação do NO à NO_2 .

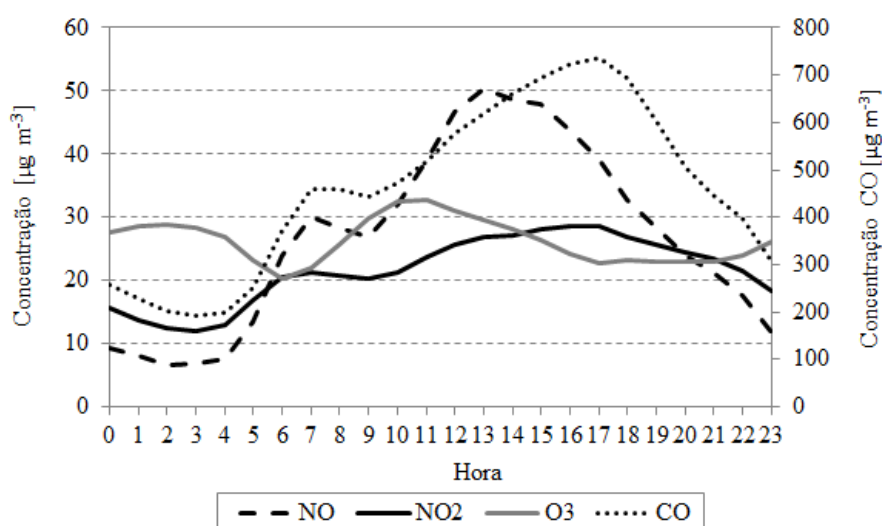


Figura 5.20. Evolução da concentração média horária para os poluentes NO , NO_2 , CO e O_3 na estação Enseada no ano de 2012.

A Figura 5.21 mostra que a variação diária de HCNM na estação Enseada está fortemente ligada às emissões veiculares. Observam-se dois picos distintos de concentração nos horários de 08 e 18 horas, coincidindo com os horários de intenso fluxo veicular na região. Na mesma Figura 5.21, se observa um ligeiro pico de concentração de HCNM no horário de 13 horas, coincidindo com o horário de aumento de fluxo veicular.

A Figura 5.22 (a) e (b) apresenta as razões horárias NO/NO_x para as estações Laranjeiras e Enseada no ano de 2013. Percebe-se que a razão NO/NO_x é maior na estação Enseada, podendo ser atribuído ao fato dessa receber maior influência de emissões veiculares.

Devido a baixa representatividade de dados de monitoramento dos poluentes nas estações Laranjeiras, Enseada e Ibes não foi possível realizar as análises de tendência entre os poluentes para o ano de 2013.

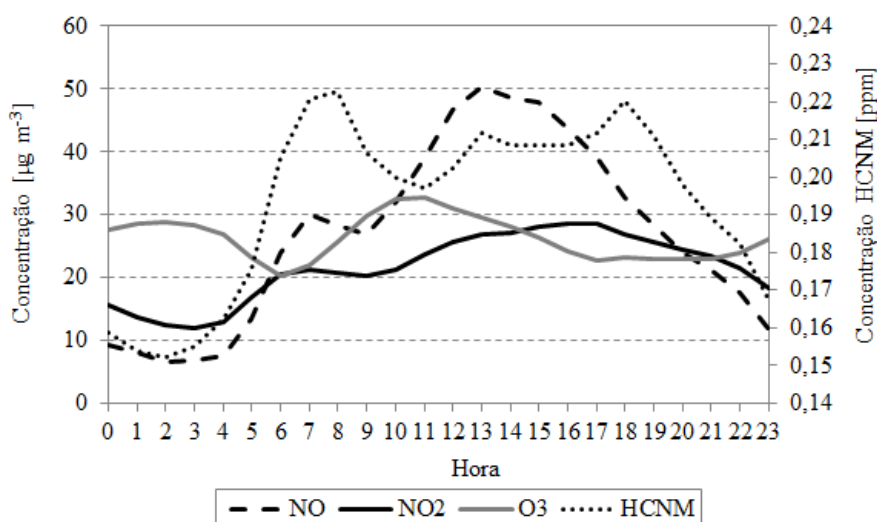


Figura 5.21. Evolução da concentração média horária para os poluentes NO, NO₂, HCNM e O₃ na estação Laranjeiras no ano de 2012.

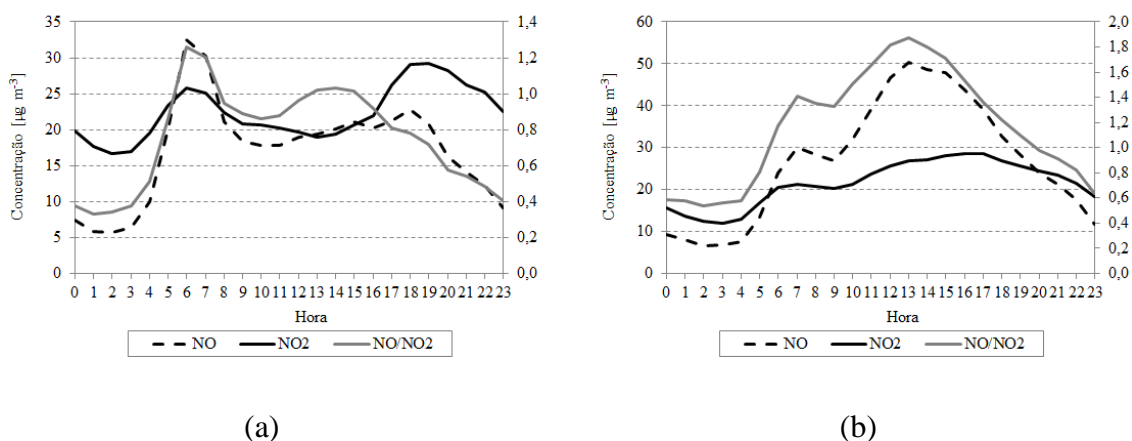


Figura 5.22. Razão horária NO/NO_x para as estações: (a) Laranjeiras; e (b) Enseada.

5.4.2 Variabilidade do NO-NO₂-O₃ na RMGV para os períodos de estudo

Uma análise dos dados de monitoramento das estações Laranjeiras e Enseada revelam que as concentrações dos poluentes NO e NO₂ apresentam maiores valores no 2º período na estação Enseada. Essa estação registra um valor médio de 55,29 $\mu\text{g m}^{-3}$ de NO_x no 2º período entre 16/05 e 21/06/2013. No 1º período entre 05/02 e 05/04/2013, a estação Enseada registrou um

valor médio de $36,85 \mu\text{g m}^{-3}$ de NO_x . Comparando os dois períodos, percebe-se que houve um aumento de 50% na concentração de NO_x no 2º período. Esse aumento de concentração pode ser explicado pela menor capacidade dispersiva da atmosfera no período de inverno. A Tabela 5-3 apresenta as concentrações médias de NO , NO_2 e O_3 para os dois períodos de estudo.

Tabela 5-3. Concentrações média de NO , NO_2 e NO_x medidos nas estações Laranjeiras e Enseada durante os períodos de estudo.

Poluente	Enseada				Laranjeiras			
	05/02 à 05/04		16/05 à 21/06		05/02 à 05/04		16/05 à 21/06	
	$\mu\text{g m}^{-3}$	ppm	$\mu\text{g m}^{-3}$	ppm	$\mu\text{g m}^{-3}$	ppm	$\mu\text{g m}^{-3}$	ppm
NO	24,12	0,01825	27,86	0,02108	18,53	0,01402	14,56	0,01100
NO ₂	12,73	0,00628	27,43	0,01354	17,67	0,00872	18,25	0,00901
NO _x	36,85	0,02453	55,29	0,03462	36,20	0,02274	32,81	0,02001

Conforme pode ser observado na Tabela 5-3, a estação Laranjeiras apresenta uma singularidade, uma diminuição do valor médio de concentração de NO_x no 2º período em relação ao 1º período. No período entre 05/02 e 05/04/2013, a estação registrou um valor médio de $36,2 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto que, no período entre 16/05 e 21/06/2013 o valor de concentração média registrada foi de $32,81 \mu\text{g m}^{-3}$.

Uma vez que, a estação Laranjeiras sofre menor influência das emissões veiculares, a redução na concentração de NO_x no 2º período pode estar associada a mudança na direção do vento. A variação na direção predominante do vento pode estar minimizando as emissões de NO das fontes industriais, localizadas na região de influência dessa estação. Apesar de, no inverno, haver menor favorabilidade à dispersão dos poluentes, as emissões veiculares não são suficientes para sustentar o mesmo comportamento de aumento nas concentrações, a exemplo da estação Enseada, conforme pode ser avaliado na Figura 5.23 (a) e (b).

De acordo com a Figura 5.23 (a) e (b), percebe-se que o pico de NO apresentado no horário de intenso fluxo veicular (6 horas da manhã) exhibe maior concentração no 1º período. Neste período o vento é predominantemente norte-nordeste (N-NE), transportando os poluentes até a estação. Apesar da mudança na direção predominante do vento, os poluentes NO_2 e O_3 sofrem um aumento nas concentrações médias no 2º período.

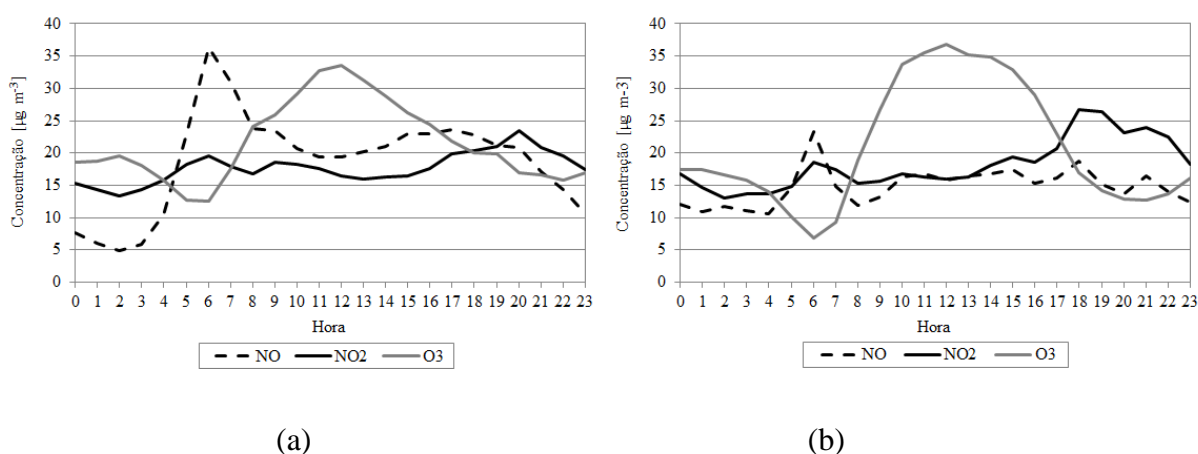


Figura 5.23. Evolução da concentração média horária para os poluentes NO, NO₂ e O₃ na estação Laranjeiras nos períodos: (a) 1º período; e (b) 2º período.

5.5 RELAÇÃO COV/NO_x NA PRODUÇÃO DO OZÔNIO NA RMGV

Segundo Carter (1994), sob altas concentrações de NO_x, o ozônio formado é determinado pelos radicais gerados a partir das reações do OH com os COV. Contudo, em baixas concentrações de NO_x, é a disponibilidade de NO_x que limita a formação do ozônio. A quantificação das concentrações de COV na RMGV, juntamente com os dados de monitoramento dos óxidos de nitrogênio das estações da rede RAMQAr, permitiu calcular a razão COV/NO_x e, portanto, avaliar a influência das emissões dos poluentes precursores na formação do ozônio na região.

Em atmosferas com relação COV/NO_x menor que 5,5 as reações dos radicais OH com o NO_x são predominantes sobre as reações OH-COV. Portanto, a atmosfera é COV-limitante. Para valores COV/NO_x superiores à 5,5, os radicais OH reagem preferencialmente com os COV, sendo, portanto, a atmosfera NO_x-limitante (SEINFELD E PANDIS, 2006).

Devido aos radicais OH reagirem 5,5 vezes mais rápido com o NO_x do que com os COV, parcelas de NO_x tendem a ser removidas do sistema mais rápido do que os COV. Na ausência de novas emissões de NO_x, as concentrações de NO_x tendem a diminuir consideravelmente. A partir dessa diminuição, os radicais OH reagem preferencialmente com os COV, mantendo o ciclo de formação do ozônio (SEINFELD e PANDIS, 2006). Como resultado deste sistema de

reações, pode se explicar o aumento na concentração de O₃ verificado na estação Laranjeiras no horário entre 01 e 02 horas da manhã, conforme demonstrado na Figura 5.20.

Para a correta quantificação da razão COV/NO_x foi necessário a conversão das concentrações de microgramas por metro cúbico (µg m⁻³) para partes por milhão (ppm) e no caso dos COV para partes por milhão de carbono (ppmC), devido os estudos de cinética de reação entre NO_x-OH e COV-OH terem sido realizados nessas unidades, conforme apresentado por Seinfeld e Pandis (2006). As concentrações de NO_x foram calculadas a partir dos dados da rede RAMQAr, enquanto que os valores de concentração de COV foram quantificados das medições realizadas na campanha de amostragem.

Tabela 5-4. Concentrações de óxidos de nitrogênio [ppm], COV [ppmC] e razões COV/NO_x na RMGV.

	Enseada		Laranjeiras		RMGV
	05/02 a 05/04	16/05 a 21/06	05/02 a 05/04	16/05 a 21/06	Geral
COV Total	0,027	0,062	0,027	0,059	0,174
NO	0,018	0,021	0,014	0,011	0,064
NO ₂	0,006	0,014	0,009	0,009	0,038
NO _x	0,025	0,035	0,023	0,020	0,102
COV/NO _x	1,099	1,795	1,166	2,927	1,709

Conforme se observa na Tabela 5-4, em ambos os períodos os valores de razão COV/NO_x se apresentam abaixo do valor 5,5. O valor geral da razão COV/NO_x para a RMGV é de aproximadamente 1,71, portanto, pode-se concluir que a RMGV apresenta uma condição COV-limitante na produção do ozônio.

O valor da razão COV/NO_x é de grande importância na elaboração de estratégias de controle e mitigação da poluição do ar para a RMGV. Uma vez que, o NO_x reage preferencialmente com o OH, removendo esse da atmosfera, conseqüentemente, ocorre a diminuição na formação do ozônio. A remoção de NO_x da atmosfera da RMGV poderá favorecer as reações entre o OH e os COV, formando radicais que podem regenerar o NO₂ e favorecer o aumento da taxa líquida de produção do ozônio na região, conforme observado no estudo de Orlando *et al.* (2010) na cidade de São Paulo.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões sobre o estudo desta dissertação, bem como, recomendações para trabalhos futuros.

6.1 CONCLUSÕES

Nesta dissertação foi avaliado o potencial de formação do ozônio a partir dos compostos orgânicos voláteis na atmosfera da RMGV. Por meio da qualificação e quantificação dos COV foi possível determinar a contribuição individual de cada espécie no potencial de formação do ozônio na região. Com posse dos resultados também foi possível avaliar a relação COV/NO_x para a região de estudo e a análise de tendência dos principais poluentes precursores do ozônio permitiu a avaliação de períodos críticos do dia na concentração de poluentes precursores do ozônio. O conjunto dessas informações poderão auxiliar outros estudos na proposição de medidas de controle e prevenção de episódios de poluição do ar na RMGV.

Na avaliação qualitativa foi observado que na região das estações Laranjeiras, Enseada e Ibes, os COV se apresentam em estado oxidado, apresentando compostos pertencentes aos grupos aromáticos substituídos, ácidos orgânicos, álcoois, amina e amidas, cetonas e aldeídos. Essa composição da atmosfera da RMGV difere dos estudos apresentados por Grosjean *et al.* (1998) em Porto Alegre, Corrêa (2003) na cidade do Rio de Janeiro, Vasconcellos *et al.* (2005) e Orlando *et al.* (2010) na cidade de São Paulo. Uma análise revelou que os compostos podem ter reagido com outros oxidantes na atmosfera, entre a emissão e o receptor, promovendo a oxidação desses compostos.

Quantitativamente, o grupo predominante na RMGV é dos ácidos orgânicos, seguido pelo álcoois e aromáticos substituídos. Uma análise revela que a reação de álcoois com os principais oxidantes em fase gasosa pode levar a produção de ácidos orgânicos. Portanto, a grande disponibilidade de ácidos orgânicos na RMGV pode estar associada à utilização em grande escala do combustível etanol. Entre os COV precursores do ozônio, os compostos undecano, tolueno, etilbenzeno e *o,m,p*-xileno são os de maior abundância na RMGV, sendo que a estação Enseada apresenta as maiores concentrações de precursores do ozônio entre todas as estações monitoradas.

Os BTEX, grupo constituído por benzeno, tolueno, etilbenzeno e *o,m,p*-xilenos, correspondem nas estações Laranjeiras, Enseada e Ibes, respectivamente, à 52,2%, 33,2% e 36,3% do aporte total de COV precursores. Uma análise conjunta à Tabela 3-1 revelou que as concentrações de BTEX encontram-se abaixo dos valores considerados prejudiciais a saúde da população na RMGV.

O potencial máximo de formação do ozônio na RMGV calculado a partir de todos os compostos do grupo COV precursores foi de 22,55 $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período de verão e de 32,11 $\mu\text{g m}^{-3}$ para o período de inverno. Uma análise revela que os compostos tolueno e *o*-xileno são responsáveis por aproximadamente 37% de todo o PFO produzido a partir dos COV precursores.

Uma análise realizada entre os dados de monitoramento da estação Laranjeiras medidos no período de verão e o PFO calculado para essa estação no mesmo período revela que os COV precursores são responsáveis por aproximadamente 35,6% do total de ozônio produzido na região da estação Laranjeiras. Em mesma análise, para o período do inverno, os COV precursores correspondem à produção de aproximadamente 63,2% do total de ozônio medido nessa estação. A maior participação dos COV precursores do ozônio no período de inverno pode estar associado, além do aumento da concentração média desses compostos, a menor disponibilidade de radiação solar nesse período. A mesma análise não foi possível ser realizada nas estações Enseada e Ibes, devido à falta de dados de monitoramento do ozônio para os períodos de estudo.

A avaliação da razão COV/NO_x revela que, em ambos os períodos de estudo, os valores se apresentam abaixo do valor de referência de 5,5. O valor geral da razão COV/NO_x para a RMGV é de aproximadamente 1,71, indicando que a região apresenta uma condição COV-limitante na produção do ozônio. Portanto, apenas a remoção de NO_x da atmosfera da RMGV poderá favorecer as reações entre o OH e os COV, formando radicais que podem regenerar o NO₂ e favorecer o aumento da taxa líquida de produção do ozônio.

6.2 RECOMENDAÇÕES

Os efeitos causados pela variação da concentração dos precursores do ozônio no potencial fotoquímico da RMGV podem ser obtidos a partir de:

- ✓ Realização de uma campanha de amostragem horária de COV, NO_x e O₃, avaliando o perfil diário das concentrações das espécies de COV precursores do ozônio na RMGV;
- ✓ Simulações com modelos receptores para avaliação mais adequada da contribuição das fontes de emissão de COV na RMGV;
- ✓ Simulações a partir de modelos químicos e de trajetória dos efeitos causados pelas mudanças de concentração dos poluentes precursores do ozônio na atmosfera da RMGV. Entre os modelos mais utilizados estão os OZIPR e SAPRC;
- ✓ Concentrar as amostragens de COV na região da estação Enseada, onde as maiores concentrações de precursores do ozônio foram encontradas;
- ✓ Amostragens em dias de céu limpo, com ausência de precipitação, considerando cenário de maior concentração de COV na região;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxic Substances Portal. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/substances/indexAZ.asp>>. Acesso em: 11/05/2013.

ALVIM, D. S. et al. Studies of the volatile organic compounds precursors of ozone in Sao Paulo city. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 16, n. 2, p. 189-196, 2011. ISSN 1413-4152.

ARH, G. et al. Calibration of mass selective detector in non-target analysis of volatile organic compounds in the air. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 11, p. 1538-1543, Mar 2011. ISSN 0021-9673.

ATKINSON, R., 1994. Gas-phase troposphere chemistry of organic compounds. **Journal of Physical and Chemical**. Reference Data Monograph 2, 1–216.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 12–14, p. 2063-2101, // 2000. ISSN 1352-2310.

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

BARLETTA, B. et al. Ambient mixing ratios of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl River Delta (PRD) region: Guangzhou and Dongguan. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 18, p. 4393-4408, 2008. ISSN 1352-2310.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 3 de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre os padrões de qualidade do ar. Brasília, 1990.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 382, de 26 de dezembro de 2006. Dispõe sobre os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Brasília, 2006.

CARTER, W. P. L. **Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds**. California: Journal of the Air and Waste Management Association 1994.

_____. **Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications**. California: College of Engineering Center for Environmental Research and Technology University of California, 2010.

CHANG, C.-C. et al. Source characterization of ozone precursors by complementary approaches of vehicular indicator and principal component analysis. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 10, p. 1771-1778, 3// 2009. ISSN 1352-2310.

CHEN, J.; LUO, D. Ozone formation potentials of organic compounds from different emission sources in the South Coast Air Basin of California. **Atmospheric Environment**, v. 55, n. 0, p. 448-455, 8// 2012. ISSN 1352-2310.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. 3. Campinas: Unicamp, 2010.

CORRÊA, S. M. **Qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro: sinergia entre simulação e monitoramento**. Rio de Janeiro: Tese de doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro 2003.

DETRAN-ES. **Estatística - Frota de veículos 2010**. Disponível em: <http://www.detran.es.gov.br/download/frota_2010.pdf>. Acesso em: 19/02/2013.

DETTMER, K.; ENGEWALD, W. Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds: **Anal. Bioanal. Chem.** 373: 490-500 p. 2002.

DUAN, J. et al. Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing. **Atmospheric Research**, v. 88, n. 1, p. 25-35, 2008. ISSN 0169-8095.

ESPÍRITO SANTO (Estado). **Decreto nº 3463-R, de 16 de dezembro de 2013**. Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas, estado do Espírito Santo, 2013.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. **Nitrogen oxides (NOx) emissions (APE 002)**. Disponível em: <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions-1/assessment.2010-08-19.0140149032-3>>. Acesso em: 06/01/2013.

_____. **Non-methane volatile organic compounds (NMVOC) emissions (APE 004)**. Disponível em: <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-non-methane-volatile-1/assessment-4>>. Acesso em: 06/01/2013.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere - Theory, Experiments and Applications**. California: Academic Press, 2000.

FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. **Fundamentals of Air Pollution Engineering**. New Jersey: Prentice Hall 1988.

FUNDAÇÃO SALVATORE MAUGERI. **Manual Radiello**. 2006. Disponível em: <<http://www.radiello.com/english/Radiello%27s%20manual%2001-06.pdf>>. Acesso em: 22/07/2013.

GE, X.; WEXLER, A. S.; CLEGG, S. L. Atmospheric amines – Part I. A review. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 3, p. 524-546, 1// 2011. ISSN 1352-2310.

GROSJEAN, E.; RASMUSSEN, R. A.; GROSJEAN, D. Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 20, p. 3371-3379, 1998. ISSN 1352-2310.

GUO, H. et al. C1–C8 volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 7, p. 1456-1472, 3// 2007. ISSN 1352-2310.

HEWITT, C. N.; JACKSON, A. V. **Handbook of Atmospheric Science - Principles and Applications**. 1st. Oxford, UK: Blackwell Publishing Company, 2003.

HOLGATE, S. T. et al. **Air Pollution and Health**. 1. London: Academic Press, 1999.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. Porto Alegre: Bookman, 2009.

INCROPERA, F. P. et al. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 6^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Censo demográfico 2010**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/default.shtm>>. Acesso em: 21/02/2013.

INSTITUTO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS (IEMA). **Relatório da qualidade do ar na região da grande vitória, Vitória-ES, 2013**. Disponível em: < <http://www.meioambiente.es.gov.br/default.asp>>. Acesso em: 03/02/2013.

_____. **Inventário de emissões atmosféricas da região da grande vitória**. Acordo de Cooperação Técnica IEMA& EcoSoft nº 010/2009. RTC10131-R1, Vitória, 2011.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). **Dados Climatológicos**. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisClimatologicas>, acesso em: 15/12/2013.

KUME, K. et al. Field monitoring of volatile organic compounds using passive air samplers in an industrial city in Japan. **Environmental Pollution**, v. 153, n. 3, p. 649-657, 6// 2008. ISSN 0269-7491.

KWOK, E. S. C.; ATKINSON, R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update. **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 14, p. 1685-1695, // 1995. ISSN 1352-2310.

LING, Z. H. Sources of ambient volatile organic compounds and their contributions to photochemical ozone formation at a site in the Pearl River Delta, southern China. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2310-2310, 2011. ISSN 0269-7491.

LUGG, G. A. Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 1072-1077, 1968/06/01 1968. ISSN 0003-2700.

MARTIN, N. A. et al. Verification of diffusive and pumped samplers for volatile organic compounds using a controlled atmosphere test facility. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 28, p. 3378-3385, 2010. ISSN 1352-2310.

MURPHY, D. M. et al. Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 111, n. D23, p. D23S32, 2006. ISSN 2156-2202.

OHIO ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Carbon adsorbers**. 2013. Disponível em: < <http://www.epa.state.oh.us/portals/27/engineer/eguides/carbon.pdf> >. Acesso em: 16/02/2013.

OLSON, D. A. et al. Spatial gradients and source apportionment of volatile organic compounds near roadways. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 35, p. 5647-5653, 11// 2009. ISSN 1352-2310.

ORLANDO, J. P. et al. Ozone precursors for the São Paulo Metropolitan Area. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 7, p. 1612-1620, 2010. ISSN 0048-9697.

PEKEY, B.; YILMAZ, H. The use of passive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey. **Microchemical Journal**, v. 97, n. 2, p. 213-219, 3// 2011. ISSN 0026-265X.

RAS, M. R.; MARCE, R. M.; BORRULL, F. Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 14, p. 4312-4319, Jul 2009. ISSN 0048-9697.

RAS-MALLORQUÍ, M. R.; MARCÉ-RECASENS, R. M.; BORRULL-BALLARÍN, F. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry. **Talanta**, v. 72, n. 3, p. 941-950, 2007. ISSN 0039-9140.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change**. 2nd. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

SOUZA, S. R. D.; CARVALHO, L. R. F. D. Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. **Química Nova**, v. 24, p. 60-67, 2001. ISSN 0100-4042.

SUTHAWAREE, J. et al. Identification of volatile organic compounds in suburban Bangkok, Thailand and their potential for ozone formation. **Atmos. Res.**, v. 104, p. 245-254, 2012. ISSN 0169-8095.

TSAI, D.-H. et al. A study of ground-level ozone pollution, ozone precursors and subtropical meteorological conditions in central Taiwan. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 10, n. 1, p. 109-118, 2007. ISSN 1464-0325.

USEPA. **Air emissions sources**. Disponível em: < http://www.epa.gov/cgi-bin/broker?_service=data&_debug=0&_program=dataprog.national_1.sas&polchoice=VOC>. Acesso em: 14/03/2013.

_____. **Compendium method TO-01**. Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using tenax® adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). 1984.

_____. **Compendium method TO-02**. Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air by carbon molecular sieve adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). 1984.

_____. **Volatile organic compounds, Technical overview**. 2013. Disponível em: < <http://www.epa.gov/iaq/voc2.html#EPA%20Regulatory%20Definition>>. Acesso em: 12/01/2013.

_____. **Photochemical Assessment Monitoring Stations (PAMS)**. 1996.

_____. **SPECIATE data-base, version 4.3**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/software/speciate/index.html>>. 2013.

VASCONCELLOS, P. C.; CARVALHO, L. R. F.; POOL, C. S. Volatile organic compounds inside urban tunnels of São Paulo City, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1210-1216, ISSN 0103-5053.

WANG, J.-L. et al. Characterization of ozone precursors in the Pearl River Delta by time series observation of non-methane hydrocarbons. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 25, p. 6233-6246, 8// 2008. ISSN 1352-2310.

WATSON, J. G.; CHOW, J. C.; FUJITA, E. M. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 9, p. 1567-1584, 3// 2001. ISSN 1352-2310.

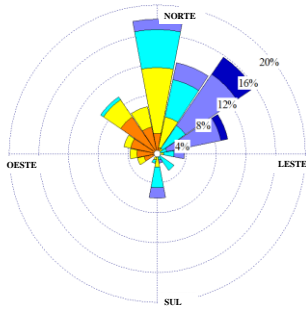
WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Air quality guidelines global update 2005**. Genebra, 2006.

ANEXO 1. Vazão de amostragem (Q_A) para as espécies de COV calculadas a partir os coeficientes de difusão apresentados por Lugg (1968).

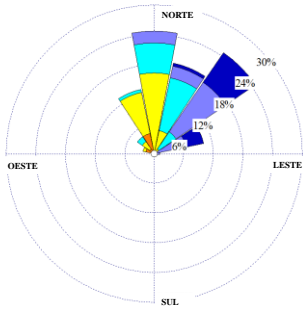
COMPOSTO	Q_A^*	COMPOSTO	Q_A^*	COMPOSTO	Q_A^*	COMPOSTO	Q_A^*	COMPOSTO	Q_A^*
Isopentano	24,7	Ac. Propanoico	32,1	Acetilpropanamida	30,4	Limoneno	12,8	Ac. Nonanoico	13,8
Tolueno	30	m-Dietilbenzeno	18,7	5-metil-2-furanona	25,7	Dimetiltetraidrofurano	25,6	3-metil - 1- butanol	20,9
n-Pentano	30,8	2-hidroxiopropanamida	32,1	3-metil-1-butanol	22,1	2-metil hexano	22	n-Heptanal	22,1
Formaldeído	41	c-2-Penteno	28,4	etil-formamida	32,8	alfa-Toluenol	24,0	3-metil-piridina	32,1
m,p-Xilenos	26,6	Ac. Metanoico	51,6	2-ciclopentanodiona	20,3	Acetilbenzeno	26	Ciclohexanona	25,7
Benzeno	27,8	Ac. Etanoico	41,7	3-hidroxiciclohexanona	20,3	3-Metil benzaldeido	23	Octanol	17,1
Isobutano	25,6	Isobutanol	29,1	Ac. Pentanoico	22,0	4-metil benzaldeido	23	o-metil-tolueno	22
n-Hexano	25,5	Nitro-propionato-etanol	25,9	Diidro-furanona	25,7	2-metil benzaldeido	23	m-metil-tolueno	22
Acetaldeido	35	2-metil-pirrola	20,9	m-Etiltolueno	23,7	Acetato 2-butoxietil	25,1	Undecanal	15,2
1,2,4-Trimetilbenzeno	21,9	Etileno glicol	33,9	Ac. 2-metil propanoico	18,3	Ac. Heptanoico	18,7	Tetraidro-piranona	20,3
o-Xyleno	24,6	Etileno diamina	34,1	Butirolactona	24,7	Octanonitrila	17,2		
Etilbenzeno	25,7	Piridina	34,1	2 butoxi-etanol	19,4	Dimetilbenzenometanol	19,7		
1,2,3-Trimetilbenzeno	21,9	Ac. Butanoico	24,7	Dimetil sulfona	23,7	n-Nonanal	17,2		
n-Heptano	25,3	Ac. propanodioico	26,5	2,5-Hexanodiona	20,3	3,5,5-trimetil-ciclohexenona	20,3		
n-Undecano	12	Ac. Butanodioico	26,2	2,5-dimetil furano	25,6	Ac. 2-Etilhexanoico	20,9		
Metilciclohexano	18	n-Hexanal	18	Dietil-formamida	24,1	o-Xilenol	22,4		
p-Etiltolueno	23,7	Dimetilformamida	32,8	Diidro-5-metil-furanona	20,3	Ac. Benzoico	12,3		
Ciclopentano	28,4	Etanamida	34,1	Benzaldeido	38,3	2-etil-fenol	53		
n-Octano	24,1	Furfural	33,8	Fenol	38	Nonanol	16,6		
1-Penteno	28,4	1,4-Ciclohexanodiol	21,0	3-hidroxiciclohexanona	22,6	Decanal	16,8		
Estireno	27,1	Hexanamida	18,7	2-tiofenocarboxaldeido	43	Ac. Octanoico	17,1		
1,3,5-Trimetilbenzeno	21,9	Etil-formamida	32,8	2-Piranona	20,3	Naftaleno	8,4		
Ciclohexano	27,6	2-metil-propanol	34,2	Ac, Hexanoico	20,1	Dodecano	2,7		
n-Nonano	21	Ac. Isovalérico	22,0	n-Octanal	17,1	2-propil-fenol	23,7		
o-Etiltolueno	23,7	Ac., 4-metil pentanoico	22,0	1,4-diclorobenzeno	22	2-fenoxi-etanol	20,6		
n-Decano	22,3	Ac. Caprício	20,3	2 Etil 1 Hexanol	14,5	Benzotiazola	16,9		
n-Propilbenzeno	22,6	Dimetilacetamida	32,8	Butilformamida	24,1	1-Acetoxi-2-propanona	30,5		

* Vazão de amostragem Q_A em $[mL \text{ min}^{-1}]$.

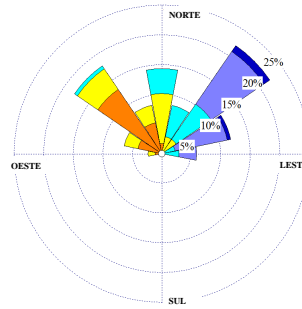
ANEXO 2. Rosa dos ventos para os períodos de amostragem.



05/02 - 13/02/2013



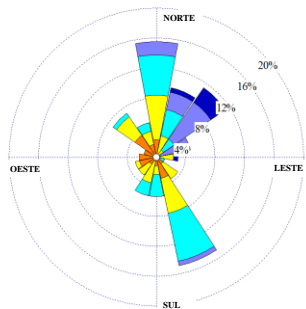
13/02 - 19/02/2013



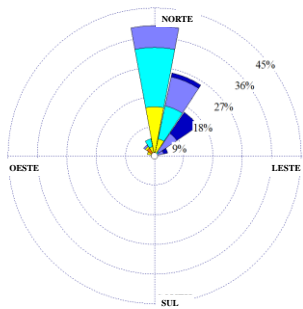
19/02 - 26/02/2013

Velocidade do Vento (m/s)

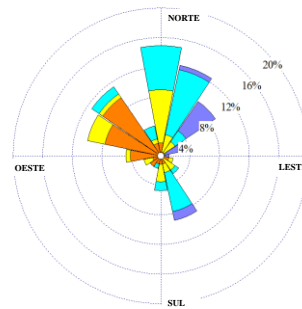
- >= 11,1
- 8,8 - 11,1
- 5,7 - 8,8
- 3,6 - 5,7
- 2,1 - 3,6
- 0,5 - 2,1



26/02 - 05/03/2013



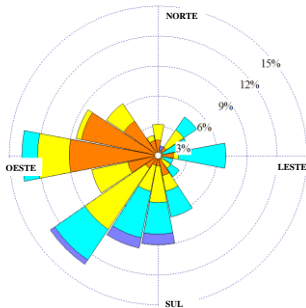
05/03 - 12/03/2013



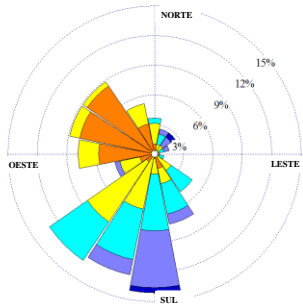
21/03 - 28/03/2013

Velocidade do Vento (m/s)

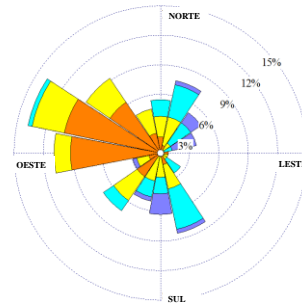
- >= 11,1
- 8,8 - 11,1
- 5,7 - 8,8
- 3,6 - 5,7
- 2,1 - 3,6
- 0,5 - 2,1



28/03 - 05/04/2013



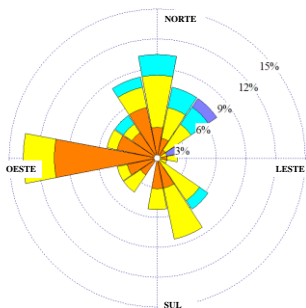
16/05 - 24/05/2013



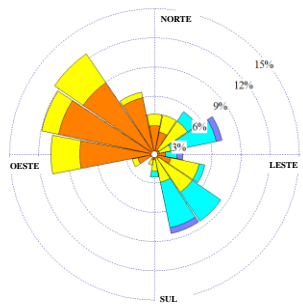
24/05 - 03/06/2013

Velocidade do Vento (m/s)

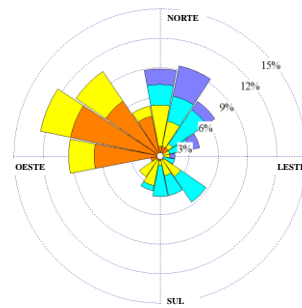
- >= 11,1
- 8,8 - 11,1
- 5,7 - 8,8
- 3,6 - 5,7
- 2,1 - 3,6
- 0,5 - 2,1



03/06 - 07/06/2013



07/06 - 13/06/2013



14/06 - 21/06/2013

Velocidade do Vento (m/s)

- >= 11,1
- 8,8 - 11,1
- 5,7 - 8,8
- 3,6 - 5,7
- 2,1 - 3,6
- 0,5 - 2,1

ANEXO 3. Quantificação dos COV e seus respectivos desvio-padrão e PFO.

(continua)

COV Precursores (USEPA)	MIR [gO3/gCOV]	Ibes						Enseada						Laranjeiras					
		Ibes Verão			Ibes Inverno			Enseada Verão			Enseada Inverno			Laranjeiras Verão			Laranjeiras Inverno		
		$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO
Propano	0,49	0,064	0,030	0,031	0,035	0,016	0,017	0,271	0,173	0,133	0,345	0,196	0,169	0,115	0,049	0,056			
Tolueno	4,00	0,289	0,059	1,156	0,123	0,147	0,491	0,204	0,111	0,816	0,324	0,038	1,296	0,391	0,438	1,564	0,648	0,620	2,590
1,2,4-TMB ¹	8,87	0,074	0,032	0,654	0,079	0,073	0,700	0,066	0,063	0,589	0,120	0,071	1,065	0,070	0,071	0,625	0,192	0,171	1,706
m,p-Xileno	7,80	0,094	0,113	0,733	0,221	0,356	1,720	0,039	0,035	0,305	0,059	0,033	0,458	0,109	0,056	0,853	0,245	0,108	1,909
o-Xileno	7,64							0,314	0,203	2,397	0,435	0,237	3,323	0,376	0,073	2,871	0,488	0,208	3,725
Etilbenzeno	3,04	0,169	0,031	0,513	0,272	0,134	0,827	0,227	0,120	0,690	0,297	0,203	0,902	0,257	0,036	0,782	0,210	0,019	0,637
1,2,3-TMB ¹	11,97	0,054	0,005	0,644				0,137	0,110	1,641	0,238	0,157	2,849	0,047		0,565			
2-Metilexano	1,19				0,008		0,010												
2,3-DMP ²	1,34	0,082	0,029	0,109				0,046	0,040	0,062				0,099	0,094	0,133			
n-Undecano	0,61	0,537	0,886	0,328	0,335	0,385	0,205	0,626	1,069	0,382	1,198	2,495	0,731	0,108	0,112	0,066	1,032	1,658	0,630
n-Decano	0,68	0,320	0,295	0,217				0,175	0,109	0,119	0,185		0,126	0,198	0,194	0,135	0,141		0,096
Estireno	1,73	0,078	0,130	0,135	0,109	0,067	0,189	0,043	0,020	0,074	0,129	0,028	0,223	0,052	0,063	0,090	0,243	0,093	0,421
1,3,5-TMB ¹	11,76	0,115	0,100	1,351	0,156	0,023	1,829	0,077	0,014	0,903	0,151	0,047	1,773	0,068	0,000	0,802	0,127	0,035	1,494
Cicloexano	1,25							0,020		0,025									
Aromáticos Substituídos																			
Piridina	ND	0,290	0,286		0,432	0,232		0,066	0,090		0,234	0,304		0,106	0,132		0,316	0,303	
3-Metilpiridina	ND							0,016						0,009			0,232	0,187	
Tetrahydro-2,5-DMF ¹	7,88	0,006	0,003	0,048	0,083	0,060	0,652	0,006	0,005	0,049	0,101	0,089	0,799	0,007	0,006	0,056	0,125	0,096	0,988
Furfural	ND	1,402	0,770		1,717	1,658		0,692	0,443		0,858	0,560		1,665	1,865		1,234	1,157	
Benzaldeído	ND	0,672	0,602		0,470	0,411		0,374	0,299		0,577	0,376		0,584	0,863		0,520	0,407	
Fenol	2,76	0,270	0,242	0,746	0,908	1,014	2,505	0,169	0,080	0,466	0,693	0,868	1,912	0,222	0,201	0,612	0,764	0,638	2,109
1,4-Diclorobenzeno	0,178	0,004	0,001	0,001	0,013	0,013	0,002	0,003	0,001	0,000	0,041	0,030	0,007	0,002		0,000	0,032	0,011	0,006
2-Tiofenocarboxaldeído	ND							0,005						0,105					
α -Toluenol	ND	0,200	0,037		0,438	0,233		0,265			0,260	0,144		0,308	0,223		0,595	0,405	

ANEXO 3. Quantificação dos COV e seus respectivos desvio-padrão e PFO.

(continuação)

Aromáticos Substituídos	MIR [gO3/gCOV]	Ibes						Enseada						Laranjeiras					
		Ibes Verão			Ibes Inverno			Enseada Verão			Enseada Inverno			Laranjeiras Verão			Laranjeiras Inverno		
		$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO
Acetofenona	ND	0,233	0,209		0,112	0,084		0,141	0,124		0,210	0,154		0,140	0,118		0,154	0,107	
3-Metilbenzaldeído	ND				0,131	0,027		0,303			0,272	0,177		0,078	0,031		0,243	0,174	
4-Metilbenzaldeído	ND	0,032	0,000		0,172			0,030	0,012		0,093								
2-Metilbenzaldeído	ND	0,103	0,000					0,033	0,047		0,103			0,052	0,079		0,053	0,002	
Dimetilbenzenometanol	ND							0,070						0,070	0,000		0,148		
o-Xilenol	ND	0,097	0,026		0,082	0,006		0,083	0,036		0,331	0,268		0,141	0,114		0,220	0,101	
Ácido Benzoico	ND	0,650	0,609		0,457	0,573		0,225	0,312		0,415	0,386		0,150	0,147		0,362	0,383	
2-Etilfenol	ND							0,007	0,006					0,003	0,000		0,065	0,014	
Naftaleno	3,34	0,173	0,121	0,579	0,230	0,156	0,768	0,081	0,137	0,270	0,060	0,056	0,202	0,089	0,123	0,296	0,286	0,259	0,957
2-Propilfenol	5,49										0,084		0,459				0,086		0,472
2-Fenoxietanol	4,49				0,081		0,364				0,286		1,286						
Benzotiazol	ND	0,241	0,145		0,386	0,357		0,095	0,113		0,880	1,449		0,106	0,108		0,886	1,500	
Dinitrobenzeno	0,056	1,303		0,073				0,355	0,364	0,020				0,294		0,016			
Ácidos																			
Ác. metanóico	0,066				4,580		0,302	1,285		0,085				0,571		0,038	0,673		0,044
Ác. etanóico	0,68	9,233	13,31	6,278	12,966	7,432	8,817	7,319	6,477	4,977	9,958	3,574	6,772	7,631	7,993	5,189	16,850	36,52	11,45
Ác. propanóico	1,22	3,247	4,445	3,961	0,334		0,407	0,647	0,588	0,790	0,236		0,288	0,341	0,153	0,416	0,228	0,150	0,278
Ác. 2-metilpropanóico	ND	0,243	0,110		1,644	0,923		0,572	0,584		4,628			0,846	1,138				
Ác. butanóico	1,82	1,202	2,274	2,187	0,770	0,700	1,402	0,551	0,716	1,003	1,505	1,771	2,739	0,285	0,189	0,519	1,703	1,942	3,100
Ác. propanodióico	ND	0,305	0,161		1,156	1,037		0,378	0,179					0,381	0,494		1,186	1,684	
Ác. butanodióico	ND	0,156						0,085						0,061	0,012				
Ác. isovalérico	ND				1,139			0,313	0,332		2,798			0,080					
Ác. pentanóico	ND	2,477	3,747		5,380	7,840		0,686	1,212		5,788	4,180		1,027	1,022		2,937	3,456	

ANEXO 3. Quantificação dos COV e seus respectivos desvio-padrão e PFO.

(continuação)

Ácidos	MIR [gO3/gCOV]	Ibes						Enseada						Laranjeiras					
		Ibes Verão			Ibes Inverno			Enseada Verão			Enseada Inverno			Laranjeiras Verão			Laranjeiras Inverno		
		$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO
Ác. capróico	ND	0,500	0,374		1,090	1,590		0,326	0,186		1,006	0,968		0,481	0,367		0,703	0,529	
Ác. heptanóico	ND	0,122			0,096	0,106		0,050	0,009		0,156			0,448	0,545		0,154		
Ác. 2-etilexanóico	3,32	0,085	0,082	0,282	0,049	0,059	0,163	0,020	0,020	0,066	0,127	0,102	0,422	0,048	0,048	0,160	0,029	0,000	0,097
Ác. Benzóico	ND	0,650	0,609		0,457	0,573		0,225	0,312		0,415	0,386		0,150	0,147		0,362	0,383	
Ác. octanóico	ND	0,026						0,037	0,039		0,229	0,383		0,037	0,029		0,032		
Ác. nonanóico	ND	0,180			0,087	0,114		0,029	0,035		0,693	0,493		0,031	0,048		0,201	0,200	
Alcoóis																			
2-Metilpirrol	ND				5,906	0,000													
Isobutanol	2,51							0,371		0,931				0,948	1,085	2,380			
Nitropropionatoetanol	ND	0,515			1,841	1,108		0,759	0,021		3,767	5,376		0,567	0,007		4,425	6,499	
3-Metil-1-butanol	2,88	0,056	0,028	0,163	0,091	0,068	0,261	0,251	0,183	0,722	1,824		5,253	0,092	0,027	0,264	2,191		6,311
Etilenoglicol	3,13				0,277		0,867				0,457	0,287	1,432				0,182	0,053	0,569
1,4-Ciclohexanodiol	1,95				0,116		0,227				0,081		0,158				0,070	0,005	0,137
2-Metil-1-propanol	0,25																0,135	0,107	0,034
3-Metil-1-butanol	3,13				0,052		0,162	0,217	0,252	0,679									
2-Butoxi-1-etanol	2,9				1,143	1,365	3,316	0,391		1,134	3,930	9,146	11,39	0,006	0,000	0,018	3,947	5,463	11,44
2-Etil-1-hexanol	2	0,009	0,008	0,019	0,074	0,083	0,147	0,010	0,006	0,020	0,064	0,055	0,127	0,013	0,012	0,026	0,085	0,069	0,171
Octanol	1,43				0,262		0,374				0,119	0,132	0,170	0,093	0,089	0,132	0,220		0,315
Nonanol	ND							0,005						0,007	0,001				
Aminas e Amidas																			
2-Hidroxiopropanamida	ND	0,083	0,033		0,302	0,350		0,060	0,037		0,321	0,307		0,037	0,014		0,085	0,074	
Etilenodiamina	ND	0,233																	
Dimetilformamida	ND				0,059						0,129	0,095					0,529		

ANEXO 3. Quantificação dos COV e seus respectivos desvio-padrão e PFO.

(continuação)

Aminas e Amidas	MIR [gO3/gCOV]	Ibes						Enseada						Laranjeiras					
		Ibes Verão			Ibes Inverno			Enseada Verão			Enseada Inverno			Laranjeiras Verão			Laranjeiras Inverno		
		$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO
Etanamida	ND				0,564	0,151		0,089	0,041		0,584	0,437		0,193	0,219		0,385	0,325	
Hexanamida	ND				0,626														
Etilformamida	ND										0,062						0,150	0,156	
Dimetilacetamida	20,19																0,177	0,091	3,584
Acetilpropanamida	ND				0,834						0,153	0,012					0,233	0,157	
Etil-formamida	ND	0,156			0,071			0,158											
Dietil-formamida	ND	0,555	0,586		0,893	0,970		0,505	0,289		1,398	2,052		0,283	0,283		1,584	2,045	
Butilformamida	ND										1,019	0,297		0,014	0,000				
Cetonas																			
1-Acetiloxi-2-propanona	ND				0,620	0,953		0,067			0,117						1,147		
5-Metil-2-furanona	ND	0,809	0,455		0,336			0,312	0,139					0,548	0,260				
2-Ciclopentano-1,4-diona	ND				0,392			0,616	0,342		0,198	0,176							
3-Hidroxíciclohexanona	1,35	0,591		0,798	0,490	0,331	0,661	0,085	0,053	0,115	1,348		1,820	0,094		0,127	1,077		1,454
Ciclohexanona	1,35	0,205		0,277				0,090	0,072	0,121									
Butirolactona	0,96	0,017	0,009	0,017	0,048	0,036	0,046	0,016	0,013	0,015	0,030	0,032	0,028	0,012	0,011	0,011	0,088	0,160	0,085
Dimetil sulfona	ND	0,016	0,007		0,024	0,011		0,009	0,007		0,018	0,011		0,011	0,011		0,029	0,028	
2,5-Hexanodiona	ND	0,641	0,207		0,462	0,345		0,203	0,127		0,251	0,233		0,268	0,212		0,574	0,102	
Diidro-5-metilfuranona	ND				0,523	0,708					0,015	0,003					0,023	0,015	
2-Piranona	ND				0,061	0,012					0,049	0,022					0,078		
Tetraidropiranona	3,22	0,269	0,209	0,866				0,319	0,002	1,029				0,239	0,024	0,771			
Aldéidos, Alcanos																			
n-Hexanal	4,35	1,630	1,478	7,089				0,948	0,653	4,126	0,797	0,491	3,465	1,146	1,971	4,984	0,537	0,180	2,335
n-Heptanal	3,69	0,043	0,037	0,159	0,016	0,005	0,058	0,017	0,016	0,061	0,097	0,157	0,357	0,015	0,020	0,055	0,123	0,119	0,453

ANEXO 3. Quantificação dos COV e seus respectivos desvio-padrão e PFO.

(conclusão)

Aldeídos, Alcanos	MIR [gO3/gCOV]	Ibes						Enseada						Laranjeiras					
		Ibes Verão			Ibes Inverno			Enseada Verão			Enseada Inverno			Laranjeiras Verão			Laranjeiras Inverno		
		$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO	$\mu\text{g m}^{-3}$	DP ¹	PFO
n-Octanal	3,16	0,889	0,667	2,808	0,424	0,073	1,339	0,221	0,191	0,700	0,583	0,559	1,841	0,160	0,137	0,507	0,582	0,519	1,838
3-Metilbenzaldeído	ND				0,131	0,027		0,303			0,272	0,177		0,078	0,031		0,243	0,174	
4-Metilbenzaldeído	ND	0,032	0,000		0,172			0,030	0,012		0,093								
2-Metilbenzaldeído	ND	0,103	0,000					0,033	0,047		0,103			0,052	0,079		0,053	0,002	
2-Tiofenocarboxaldeido	ND							0,005						0,105					
n-Nonanal	ND	0,062	0,045		0,074	0,033		0,023	0,032		0,148	0,240		0,016	0,011		0,116	0,084	
Decanal	ND	0,089	0,068		0,101			0,196	0,467					0,221	0,390				
Limoneno	4,55													0,039		0,175			
Octanonitrila	ND				0,043	0,037		0,001	0,000		0,002	0,001		0,001	0,001		0,050	0,035	
Dodecano	0,55	3,089	1,935	1,699	11,162	13,07	6,139	14,404	45,96	7,922	52,384	139,8	28,81	3,659	5,186	2,013	66,817	138,9	36,74

* ND- Dados não disponíveis.

ANEXO 4. COV e principais fontes de emissão (SPECIATE v4.3, USEPA 2013).

(continua)

	Precusores	Fontes (SPECIATE 4.3)		Aromáticos Substituídos	Fontes (SPECIATE 4.3)
1	Propano	Industrial/Veicular	28	Dimetilbenzenometanol	S/R
2	Tolueno	Industrial/Veicular	29	o-Xilenol	Industrial/Veicular
3	1,2,4-TMB ¹	Industrial/Veicular	30	Ácido Benzóico	Industrial/Veicular
4	m,p-Xileno	Predominante Veicular	31	2-Etilfenol	Limpeza a frio (desengraxante)
5	o-Xileno	Industrial/Veicular	32	Naftaleno	Industrial/Veicular
6	Etilbenzeno	Industrial/Veicular	33	2-Propilfenol	
7	1,2,3-TMB ¹	Industrial/Veicular	34	2-Fenoxietanol	Predominante Doméstica
8	2-Metilexano	Predominante Veicular	35	Benzotiazol	Limpeza a seco
9	2,3-DMP ²	Predominante Veicular	36	Dinitrobenzeno	Indústria Química e Petroquímica
10	n-Undecano	Industrial/Veicular		Ácidos Orgânicos	Fontes (SPECIATE 4.3)
11	n-Decano	Industrial/Veicular	37	Ác. metanóico	S/R
12	Estireno	Industrial/Veicular	38	Ác. etanóico	S/R
13	1,3,5-TMB ¹	Industrial/Veicular	39	Ác. propanóico	Indústria Química/Petroquímica
14	Cicloexano	Industrial/Veicular	40	Ác. 2-metilpropanóico	S/R
	Aromáticos Substituídos	Fontes (SPECIATE 4.3)	41	Ác. butanóico	S/R
15	Piridina	Industrial/Solvente	42	Ác. propanodióico	S/R
16	3-Metilpiridina	Industrial/Solvente	43	Ác. butanodióico	S/R
17	Tetrahydro-2,5-DMF ¹	Queima de biomassa	44	Ác. isovalérico	S/R
18	Furfural	Petróleo/Queima de biomassa	45	Ác. pentanóico	Tintas e Solventes
19	Benzaldeído	Industrial/Veicular/biomassa/Doméstica	46	Ác. capróico	Indústria Química e Petroquímica
20	Fenol	Industrial/Veicular/biomassa/Doméstica	47	Ác. heptanóico	Limpeza a seco/Cocção
21	1,4-Diclorobenzeno	Industrial/Tratamento sanitário	48	Ác. 2-etilexanóico	S/R
22	2-Tiofenocarboxaldeído	S/R	49	Ác. Benzóico	Industrial/Veicular
23	α -Toluenol	Industrial/Veicular	50	Ác. octanóico	Veicular/ Cocção
24	Acetofenona	Veicular (Diesel)/ Tintas e Solventes	51	Ác. nonanóico	Veicular/ Cocção
25	3-Metilbenzaldeído	Veicular (automóveis e aeronaves)		Álcoois	Fontes (SPECIATE 4.3)
26	4-Metilbenzaldeído	Veicular (automóveis e aeronaves)	52	2-Metilpirrol	S/R
27	2-Metilbenzaldeído	Veicular (automóveis e aeronaves)	53	Isobutanol	S/R

ANEXO 4. COV e principais fontes de emissão (SPECIATE v4.3, USEPA 2013).

(conclusão)

	Álcoois	Fontes (SPECIATE 4.3)		Cetonas	Fontes (SPECIATE 4.3)
54	Nitropropionatoetanol	S/R	80	Butirolactona	S/R
55	3-Metil-1-butanol	S/R	81	Dimetil sulfona	S/R
56	Etilenoglicol	Indústria Química e Petroquímica	82	2,5-Hexanodiona	S/R
57	1,4-Ciclohexanodiol	Indústria Química e Petroquímica	83	Diidro-5-metilfuranona	Queima de biomassa
58	2-Metil-1-propanol	S/R	84	3-Hidroxiciclohexanona	S/R
59	3-Metil-1-butanol	S/R	85	2-Piranona	S/R
60	2-Butoxi-1-etanol	S/R	86	Tetraidropiranona	S/R
61	2-Etil-1-hexanol	S/R		Aldeídos	Fontes (SPECIATE 4.3)
62	Octanol	Limpeza a seco/Adesivos e selantes	87	n-Hexanal	Queima de biomassa/Veicular/Cocção
63	Nonanol	S/R	88	n-Heptanal	Queima de biomassa/Veicular/Cocção
	Aminas e Amidas	Fontes (SPECIATE 4.3)	89	n-Octanal	Veicular/Queima de biomassa/Cocção
64	2-Hidroxipropanamida	S/R	90	3-Metilbenzaldeído	Veicular (automóveis e aeronaves)
65	Etilendiamina	S/R	91	4-Metilbenzaldeído	Veicular (automóveis e aeronaves)
66	Dimetilformamida	Indústria Química e Petroquímica	92	2-Metilbenzaldeído	Veicular (automóveis e aeronaves)
67	Etanamida	S/R	93	2-Tiofenocarboxaldeido	S/R
68	Hexanamida	S/R	94	n-Nonanal	Queima de biomassa/Veicular/Cocção
69	Etilformamida	S/R	95	Decanal	Veicular /Cocção
70	Dimetilacetamida	S/R	96	Limoneno	Aterro sanitário/Celulose
71	Acetilpropanamida	S/R	97	Octanonitrila	S/R
72	Etil-formamida	S/R	98	Dodecano	S/R
73	Dietilformamida	S/R			
74	Butilformamida	S/R			
	Cetonas	Fontes (SPECIATE 4.3)			
75	1-Acetiloxi-2-propanona	S/R			
76	5-Metil-2-furanona	S/R			
77	2-Ciclopentano-1,4-diona	S/R			
78	3-Hidroxiciclohexanona	S/R			
79	Ciclohexanona	Indústria Química e Petroquímica			

S/R - Sem referência.