INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Estudo dos Principais Precursores de Ozônio na Região Metropolitana de São Paulo

DÉBORA SOUZA ALVIM

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear

ORIENTADORA:
Dra. LUCIANA VANNI GATTI

São Paulo
2013

À Deus, meus irmãos, sobrinhos e meus pais, Jovelina e Marivaldo pelo amor, apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir concluir esta etapa, por estar sempre ao meu lado e me dá força.

Aos meus pais, Marivaldo Alvim Mercês e Jovelina Souza Alvim, pelo amor, educação, apoio, oportunidade, compreensão, auxílio, suporte financeiro, estímulos incondicionais e serem o meu espelho.

Aos meus irmãos, em especial, Solange Alvim Nascimento e Vagner Alvim Nascimento, pelo amor, educação, apoio e suporte financeiro durante minha infância e adolescência.

Ao meu irmão Elias Alvim Mercês por ser meu melhor amigo de infância e adolescência.

Aos demais 5 irmãos, Adriana Alvim Rocha, Ivani S. Alvim Rocha, Valdir S. Alvim, Verivalda Alvim de Almeida e Vera Lúcia N. Mercês, pelo amor, educação e apoio.

Aos 13 sobrinhos e 4 sobrinhos netos pelo respeito e amor incondicional desta família.

À Dra. Luciana Vanni Gatti pela oportunidade, orientação, apoio, confiança, incentivo, amizade, sugestões e discussões.

As amigas do Centro Educacional SESI 129, Adriana C. Scanavaca Garcia, Cíntia de F. Pereira, Cristiane de Q. Moreira Jackle, Fernanda L. Reis, Renata G. Mota Baldin e Roberta Lins Appel pelos 24 anos de amizade.

As amigas da ETEC Professor Horácio Augusto da Silveira, Fernanda Wetter Strafacci, Iris Ingrid Silva, Janaina A. da Costa, Janaina Gerenutti Zanellatto, pelos 18 anos de amizade.

Ao amigo Junior Santana da Escola Técnica Oswaldo Cruz.

Aos amigos do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Adriana Posso, Alexandra Silva, Almir Vieira de França, Jean C. S. Costa, Marco A. Suller Garcia e Milton Machado, pelo apoio, amizade e Almir pelas caronas USP-Guarulhos.

Ao amigo Edison B. Gibelli pela amizade e por me ensinar dirigir nas marginais Tietê e Pinheiros.

Ao Professor Sérgio Machado Corrêa, da UERJ-Resende, por estar sempre disposto a ensinar, aplicar o modelo OZIPR, responder todos meus e-mails e pelas realizações das análises de etanol e compostos carbonílicos.

Ao amigo e estudante de iniciação científica Carlos E. Rossatti de Souza por me auxiliar com os dados deste trabalho, revisões, etc. Pela amizade e paciência.

A João Paulo Orlando por me ensinar aplicar o modelo OZIPR.

Aos amigos do IPEN, em ordem alfabética: Alexandre Martinewski, Amélia Yamazaki, Angélica Pretto, Caio S. C. Correia, Elaine Arantes Jardim Martins, Juan Gamaro, Juliana I. Otomo, Luana S. Basso, Lucas Gatti, Maria Helena dos Santos, Mônica T. D'Amelio Felippe e Viviane F. Borges pelos 10 anos de convivência, agradeço àqueles que contribuíram na realização deste trabalho, pela amizade, agradáveis conversas, descontrações, apoio e pela paciência. Obrigada por tudo!

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo e auxilio financeiro para esta pesquisa.

À Dra. Maria Aparecida Fausto Pires, Gerente do CQMA (Centro de Química e Meio Ambiente) e ao IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela infraestrutura e oportunidade de realizar o trabalho.

Aos meus professores do Recanto do Tigrinho Amigo atual Colégio El Shadai, C.E SESI 129, ETEC Prof. Horácio A. da Silveira, Escola Técnica Oswaldo Cruz, Instituto de Química da USP e IPEN/USP.

A CETESB e CET por disponibilizar os dados necessários pela realização deste trabalho e colaboração durante os experimentos.

Enfim, agradeço a todos os amigos, que riram comigo nos momentos alegres e que me apoiaram nos momentos difíceis desta etapa na minha vida. Muito Obrigada. Que Deus abençoe todos vocês.

ESTUDO DOS PRINCIPAIS PRECURSORES DE OZÔNIO NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

Débora Souza Alvim

RESUMO

O ozônio (O_3) é um dos poluentes que representa grande preocupação em termos de qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). No ano de 2012 foram observados 98 dias de ultrapassagens do padrão horário da qualidade do ar para este poluente na RMSP. A exposição aos poluentes atmosféricos como O_3 e outros está associada ao prejuízo da saúde respiratória. O enfoque deste estudo é determinar os principais Compostos Orgânicos Voláteis (COV) precursores de O_3 para auxiliar no controle deste poluente.

Neste trabalho foram realizadas 78 amostragens durante a semana de hidrocarbonetos no ano de 2006 e 66 amostragens de hidrocarbonetos, 62 de aldeídos e 42 de etanol durante o ano de 2011/2012, 7:00 h às 9:00 h, na estação CETESB IPEN/USP. Medidas de COV também foram realizadas no ano de 2006 e 2008, na Estação CETESB Cerqueira César. Adicionalmente, foram efetuados testes de emissões veiculares durante o ano de 2009 de 5 veículos a diesel, 3 a etanol, 2 a gasolina C e 1 motocicleta. O modelo de trajetórias OZIPR foi utilizado para determinar os principais precursores de O_3.

Durante o ano de 2011/2012, na Estação CETESB IPEN/USP, a classe de aldeídos representou 35,3% dos COV analisados em concentração na atmosfera, seguido pelo etanol 22,6%, compostos aromáticos 15,7%, alcanos 13,5%, cetonas 6,8%, alcenos 6,0% e alcadienos < 0,1%. Considerando a concentração dos compostos e sua reatividade, as simulações executadas com o modelo OZIPR mostraram que o acetaldeído contribuiu com 61,2% da formação do O_3 na atmosfera da RMSP no ano de 2011/2012. Dos COV analisados, a classe dos aldeídos contribui com 74% da produção de O_3, aromáticos 14,5%, alcenos 10,2%, alcanos 1,3% e alcadienos (isopreno) 0,03%.

O estudo de emissão veicular mostrou que 39% dos aldeídos foram provenientes de veículos a etanol, 28% a diesel, 26% a gasolina C e 7% de motocicletas. As emissões dos COV por veículos a gasolina contribuíram com 44% da formação de O_3, a diesel 22%, a etanol 19% e motocicletas 15%.

STUDY OF MAJOR PRECURSORS OZONE IN THE METROPOLITAN AREA OF SÃO PAULO

Débora Souza Alvim

ABSTRACT

Ozone (O_3) is a pollutant that represents great concern in terms of air quality in the metropolitan area of São Paulo (MASP). In 2012 were observed 98 days of exceedances of the standard time air quality for this pollutant in the MASP. Exposure to air pollutants such as O_3 and others is associated with the injury of respiratory health. The focus of this study is to determine the main Volatile Organic Compounds (VOCs) precursors of O_3 to auxiliary in control this pollutant.

In this work were made 78 samples during the week of hydrocarbons in 2006 and 66 samples of hydrocarbons, 62 of aldehydes and 42 of ethanol during the year 2011/2012, 7:00 am to 9:00 am, at the CETESB IPEN/USP station. Measurements of VOCs also were realized in 2006 and 2008, in the CETESB Cerqueira Cesar station. Additionally, were performed tests vehicle emissions during the year 2009 of 5 diesel vehicles, 3 ethanol, 2 gasool and 1 motorcycle. The OZIPR trajectory model was used to determine the main O_3 precursors.

During the year 2011/2012, in the CETESB IPEN/USP station the class of aldehydes represented 35.3% of VOCs analyzed in concentration in the atmosphere, followed by ethanol 22.6%, aromatics 15.7%, alkanes 13.5%, ketones 6.8%, alkenes 6.0% and alkadienes <0.1%. Considering the concentration of the compounds and their reactivity, the simulations executed with the model showed that acetaldehyde OZIPR contributed with 61.2% to the formation of O_3 in the atmosphere of MASP in the year 2011/2012. VOCs analyzed, the class of aldehydes contributed with 74% of the production of O_3, aromatics 14.5%, alkenes 10.2%, alkanes 1.3% and alkadienes (isoprene) 0.03%.

The study of vehicular emission showed that 39% of aldehydes were obtained from ethanol vehicles, 28% diesel, 26% gasoline and 7% of motorcycles. Emissions of VOCs by gasoline vehicles contributed with 44% of the formation of O_3, diesel 22%, ethanol 19% and motorcycles gasoline 15%.

SUMÁRIO

Resumo i

Abstract ii

Sumário iii

Lista de Tabelas vi

Lista de Figuras ix

Lista de Acrônimos xii

1 Introdução 1

1.1 A Atmosfera Terrestre 1

1.1.1 Estrutura da Atmosfera 1

1.1.2 Composição da Atmosfera 4

1.2 A Influência da Meteorologia na Poluição do Ar 7

1.3 Caracterização da Região de Estudo 10

1.4 Compostos Orgânicos Voláteis 20

1.5 Modelo de Trajetória OZIPR 20

1.5.1 Modelo Químico SAPRC 25

1.6 Justificativa do Trabalho 29

2 Objetivos 32

2.1 Objetivo Geral 32

2.2 Objetivos Específicos 32

3 Revisão Bibliográfica 33

3.1 Poluição Atmosférica 33

3.2 Poluição Fotoquímica e Formação de O_3 44

4 Metodologia 55

4.1 Descrição dos Locais de Amostragem 55

4.2. Metodologia de Amostragem e Análise 56

4.2.1 Metodologia de Amostragem de Hidrocarbonetos 56

4.2.2 Identificação e Quantificação dos Hidrocarbonetos 57

4.3 Metodologia de Amostragem e Análise de Aldeídos 61

4.3.1 Purificação da 2,4-dinitrofenilhidrazina 61

4.3.2 Preparo da Solução Impregnadora 62

4.3.3 Impregnação dos Cartuchos 62

4.3.4 Verificação da Contaminação dos Cartuchos 63

4.3.5 Calibração 63

4.3.6 Amostragem 63

4.4 Metodologia de amostragem e análise de etanol 64

4.5 Modelo de Trajetória OZIPR 65

4.6 Metodologia dos Ensaios Veiculares 68

4.6.1 Teste do Dinamômetro e Amostragem dos Gases 68

4.6.2 Análises e Quantificação dos Gases 71

5 Resultados e Discussão 73

5.1 Estudo na Estação CETESB/IPEN em 2006 e 2011/2012 73

5.1.1 Principais COV Precursores de Ozônio nos Estudos de 2011/2012 . 87

5.2 Estudo de COV na Estação CETESB Cerqueira César em 2006 e 2008 100

5.2.1 Principais COV Precursores de Ozônio nos Estudos de 2008 109

5.3 Determinação dos Fatores de Emissão dos COV 115

5.3.1 Contribuição Relativa de Cada Tipo de Veículo/Combustível na Formação de Ozônio 122

5.4 Avaliação da Evolução do Cenário de Concentração dos Poluentes na Atmosfera, Consumo de Combustível, Emissões de Poluentes, Frota e Área Urbanizada 125

6 Conclusões 128

7 Sugestões para Estudos Futuros 129

ANEXO 1 130

ANEXO 2 131

Referências Bibliográficas 152

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Composição do ar seco na baixa atmosfera a pressão de 1 atm 5

TABELA 2 – Estimativa de emissão das fontes de poluição do ar na RMSP em 2011 13

TABELA 3 - Número de dias com ultrapassagem do padrão de ozônio na RMSP ..19

TABELA 4 - Fontes e características dos principais poluentes na atmosfera 36

TABELA 5 - Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/90) 39

TABELA 6 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar (Resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/90) 40

TABELA 7 – Novos padrões da qualidade do ar 41

TABELA 8 – Classificação da qualidade do ar e efeitos na saúde 42

TABELA 9 - Concentrações médias (ppbv) de COV de estudos realizados em áreas urbanas de diferentes países 50

TABELA 10 - Concentrações médias (ppbv) de formaldeído e acetaldeído de estudos realizados em áreas urbanas de diferentes países 52

TABELA 11 - Concentrações médias (ppbv) de metanol e etanol de estudos realizados em áreas urbanas 54

TABELA 12 - Características dos veículos testados 69

TABELA 13 – Concentração média (ppbv) dos hidrocarbonetos, durante as estações do ano, referentes às amostras coletadas no ano de 2006 na Estação CETESB IPEN/USP 73

TABELA 14 – Concentração média dos COV (ppbv), durante as estações do ano, referentes às amostras coletadas nos anos de 2011/2012 na Estação CETESB IPEN/USP 75

TABELA 15 – Concentrações médias em ordem dos 15 hidrocarbonetos mais abundantes referentes às amostras coletadas dentro do Túnel Jânio Quadros no ano de março de 2004, as concentrações médias em ppbv destes compostos fora do Túnel Jânio Quadros e na Estação CETESB IPEN/USP durante o ano de 2006. 77

TABELA 16 – Concentrações médias em ordem crescente em ppbv dos 47 hidrocarbonetos mais abundantes referente às amostras coletadas dentro do Túnel Jânio Quadros em maio de 2011 e as concentrações médias destes compostos na Estação CETESB IPEN/USP durante o ano de 2011/2012 78

TABELA 17 - Frequência de Inversões Térmicas, por faixa, Aeródromo Campo de Marte, porcentagem média de calmaria e velocidade média do vento (m s^{-1}) e distribuição mensal de dias favoráveis e desfavoráveis à dispersão dos poluentes na atmosfera, na RMSP, no ano de 2006 84

TABELA 18 - Concentrações iniciais de COV, NO_x e CO durante a primavera na Estação CETESB IPEN/USP 88

TABELA 19 - Valores de temperatura para estações do ano de 2011/2012 medidos na estação meteorológica do IPEN 88

TABELA 20 - Valores de umidade relativa (%) para estações do ano de 2011/2012 medidos na estação meteorológica do IPEN 89

TABELA 21 - Valores de altura da camada de mistura (m) para estações do ano de 2011/2012 89

TABELA 22 - Distribuições das emissões de CO, NO_x e COV (kg km^{-2} h^{-1}) e quilômetros de congestionamento no ano de 2011/2012 91

TABELA 23 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de CO, COV totais e NO_x para o período de período da primavera no ano de 2011 na Estação CETESB IPEN/USP 93

TABELA 24 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de CO, COV totais e NO_x para o período de período do verão no ano de 2011 na Estação CETESB IPEN/USP 93

TABELA 25 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de CO, COV totais e NO_x para o período de período do outono no ano de 2012 na Estação CETESB IPEN/USP 94

TABELA 26 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de CO, COV totais e NO_x para o período de período do outono no ano de 2012 na Estação CETESB IPEN/USP 94

TABELA 27 - Resultados do cálculo do incremento de reatividade (IR) em ppb de O_3/ppbC de COV para as amostragens de COV realizadas na Estação CETESB IPEN/USP 96

TABELA 28 - Papel de cada COV na formação de ozônio no ano de 2011/212 na Estação CETESB IPEN/USP 99

TABELA 29 - Concentração média (ppbv) dos 70 compostos identificados na campanha de 2006 e 69 compostos na de 2008 na estação CETESB Cerqueira César 104

TABELA 30 - Os 15 hidrocarbonetos (ppbv) mais abundantes em cada uma de seis cidades metropolitanas, utilizando a ordem decrescente de São Paulo[a] 108

TABELA 31 - Concentrações iniciais de COV, NO_x e CO medidas em 2008 na estação CETESB Cerqueira César 110

TABELA 32 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de COV totais e NO_x para o período de julho e agosto de 2008 na Estação Cerqueira César 112

TABELA 33 - Papel de cada COV estudado na formação de ozônio (FO) no estudo realizado no inverno de 2008 na Estação CETESB Cerqueira César 114

TABELA 34 - Fatores de emissão em mg km^{-1} de NO_x, CO, COVNM totais, CH_4, aldeídos, HCNM totais e HCNM encontrados em veículos a etanol, gasolina, diesel e moto 115

TABELA 35 - Médias dos fatores de emissão (mg km^{-1}) de HCNM e aldeídos para veículos a etanol, gasolina, diesel e uma motocicleta 117

TABELA 36 - Concentrações de CO (ppm), NO_x (ppb), COV (ppb) das Estações CETESB Pinheiros, Cerqueira César e IPEN/USP, emissões de CO, NO_x e COV (toneladas/ano), consumo em litros de gasool, etanol e diesel, número de veículos e área urbanizada na RMSP 125

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Espectro de absorção na atmosfera e as absorções do ozônio e do oxigênio. 2

FIGURA 2 - Esquema da estrutura da atmosfera dividida em camadas. 3

FIGURA 3 - Expansão da mancha urbana no período entre 2001 e 2008 e projeção da expansão da mancha urbana da RMSP em 2030. 11

FIGURA 4 - Cinco entre os nove municípios do Estado de São Paulo com mais de 500 mil habitantes, localizados na RMSP. 12

FIGURA 5 - Número de dias desfavoráveis à dispersão de poluentes – RMSP (maio a setembro). 18

FIGURA 6 – Somatória do número de dias de ultrapassagens do padrão da qualidade do ar de O_3 no período de 2000-2011. 18

FIGURA 7 - Representação esquemática de um modelo de trajetórias. 22

FIGURA 8 - Fluxograma simplificado de um simulador. 23

FIGURA 9 - Etapas do mecanismo de fotooxidação do etano na atmosfera Fonte: (Seinfeld e Pandis, 1998). 48

FIGURA 10 - Isopletas de ozônio (ppb) para diversas concentrações de COV e NO_X, para o caso base de São Paulo, ajustado para agosto e setembro de 2006, através de medidas de COV realizadas na estação CETESB Cerqueira César. A região com um círculo situa a condição da RMSP quando foi realizado o estudo. Fonte: (Orlando et al., 2010). 49

FIGURA 11 - Mapa da Universidade de São Paulo mostrando o local da amostragem, torre localizada no IPEN utilizada para medidas de parâmetros meteorológicos (2011/2012), container onde estão colocados os equipamentos de amostragem, monitores de gases-traço em tempo real. 55

FIGURA 12 - Vista aérea da RMSP na Av. Dr. Arnaldo, estação CETESB Cerqueira César na Faculdade de Saúde Pública e seus respectivos instrumentos de medição (Fotos:). 56

FIGURA 13 - [a]: Esquema da amostragem de hidrocarbonetos com canister, [b]: Foto de uma amostragem com canister dentro da Estação Cerqueira César da CETESB e [c]: Foto do sistema de limpeza utilizado neste trabalho. 57

FIGURA 14 - A esquerda o CG/MS/FID e a direita o CG/FID. 58

FIGURA 15 – Curvas de calibração dos 4 compostos das 30 espécies contidas no padrão de hidrocarbonetos. 60

FIGURA 16 - Cartuchos comerciais de SiO -C18 (Waters Sep-Pak C18). 61

FIGURA 17 - Diagrama de teste dos veículos, mostrando os pontos de coleta. 69

FIGURA 18 - Concentração (ppbv) de etanol, acetaldeído, formaldeído, acetona, acroleína e hidrocarbonetos na estação IPEN/USP da CETESB durante o ano de 2011/2012. 80

FIGURA 19 - Concentração (ppbv) de hidrocarbonetos totais encontrados na estação IPEN/USP CETESB e índice pluviométrico da estação meteorológica do Instituto de Astronomia e Geofísica na Cidade Universitária durante o ano de 2006. 83

FIGURA 20 - Concentração (ppbv) de COV totais e hidrocarbonetos encontrados na estação IPEN/USP CETESB e índice pluviométrico da estação meteorológica do IPEN na Cidade Universitária durante o ano de 2011/2012. 83

FIGURA 21 - Concentração (ppbv) de tolueno, p-xileno, o-xileno, m-xileno encontrados na Estação CETESB IPEN/USP, durante o ano de 2006. 85

FIGURA 22 - Concentração (ppbv) de tolueno, p-xileno, o-xileno, m-xileno encontrados na Estação CETESB IPEN/USP, durante o ano de 2011/2012. 86

FIGURA 23 - Comparação das concentrações de CO (ppm) dos valores medidos na Estação CETESB IPEN/USP com os valores simulados no modelo OZIPR para as diferentes estações do ano de 2011/2012. 92

FIGURA 24 - Comparação das concentrações de NO_x (ppm) dos valores medidos na Estação CETESB IPEN/USP com os valores simulados no modelo OZIPR para as diferentes estações do ano de 2011/2012. 92

FIGURA 25 - Comparação das concentrações de O_3 (ppb) dos valores medidos na Estação CETESB IPEN/USP com os valores simulados no modelo OZIPR para as diferentes estações do ano de 2011/2012. 93

FIGURA 26 - Isopletas de ozônio (em ppb) para diversas concentrações de COV (ppmC) e NO_X (ppm) para a campanha realizada no ano de 2011/2012 na estação CETESB IPEN/USP. 95

FIGURA 27 – Incremento de reatividade (ppbv de O_3/ppbC de COV) para os 19 principais precursores de ozônio na atmosfera da RMSP – Estação CETESB IPEN/USP..... 98

FIGURA 28 - Concentração média dos compostos orgânicos voláteis (COV) totais (ppbv) e monóxido de carbono (CO) (ppmv) amostrados durante os oito dias de

campanha deste estudo, a cada duas horas, das 6 às 18 horas, na estação CETESB Cerqueira César no ano de 2006. 101

FIGURA 29 - Concentração média dos compostos orgânicos voláteis (COV) totais (ppbv) e monóxido de carbono (CO) (ppmv) amostrados durante os oito dias de campanha deste estudo, a cada duas horas, das 6 às 18 horas, na estação CETESB Cerqueira César no ano de 2008. 101

FIGURA 30 - Distribuição das concentrações médias ao longo do dia para CO (ppmv), dos COV (ppbv) mais abundantes registrados na estação CETESB Cerqueira César e quilômetros de congestionamento (km) médio na região da zona oeste da cidade de São Paulo, medido pela CET, no ano de 2006. 102

FIGURA 31 - Distribuição das concentrações médias ao longo do dia para CO (ppmv), dos cinco COV (ppbv) mais abundantes registrados na estação CETESB Cerqueira César e quilômetros de congestionamento (km) médio na região da zona oeste da cidade de São Paulo, medido pela CET, no ano de 2008. 103

FIGURA 32 - Comparação dos valores simulados com os valores médios obtidos para a concentração de CO para período em questão na Estação Cerqueira César. 110

FIGURA 33 - Comparação dos valores simulados com os valores médios obtidos para a concentração de NO_x no período estudado na Estação Cerqueira César. . 111

FIGURA 34 - Comparação dos valores simulados com os valores médios obtidos para a concentração de O_3 no período de julho e agosto de 2008 para duas estações da RMSP. 111

FIGURA 35 - Isopletas de ozônio (em ppb) para diversas concentrações de COV (ppmC) e NO_X (ppm) para a campanha realizada em 2008 na estação CETESB Cerqueira César. 113

FIGURA 36 – Incremento de Reatividade (ppbv de O_3/ppbC de COV) para os 30 principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo no inverno de 2008 – Estação Cerqueira César. 113

FIGURA 37 - Percentual de emissão por fase de COV para os 3 tipos de combustíveis/veículos estudados, etanol, gasolina e diesel. 122

FIGURA 38 - Percentual por classe de veículos na formação de ozônio. 123

FIGURA 39 - Percentual dos principais precursores de ozônio considerando a contribuição de cada classe de veículos. 124

Lista de Acrônimos

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CARB	California Air Resources Board
CET	Companhia de Engenharia de Tráfego de São Paulo
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CH_4	Metano
CICPAA	Comissão Intermunicipal de Controle da Poluição das Águas e do Ar
CIT	California Institute of Technology
CLA	Camada Limite Atmosférica
CLAE	Cromatografia Líquida de Alto Eficiência
CLP	Camada Limite Planetária
CMAQ	Community Multi-Scale Air Quality Modeling System
CO	Monóxido de Carbono
CO_2	Dióxido de Carbono
CONTRAN	Conselho Nacional de Trânsito
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CTM	Chemical Transport Model
DETRAN	Departamento Estadual de Trânsito de São Paulo
DI	Diâmetro Interno
DIC	Detector de ionização por chama
EMPLASA	Empresa Paulista de Planejamento Metropolitano SA
EPA	Environmental Protection Agency
GLP	Gás Liquefeito do Petróleo
H_2	Hidrogênio

H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
$\bullet HO_2$	Radical Hidroperóxido
HC	Hidrocarbonetos
HNO_2	Ácido Nitroso
HNO_3	Ácido Nítrico
HPLC	Cromatografia líquida de Alta Eficiência
IARC	International Agency for Research on Cancer
IR	Incremento de Reatividade
IR-	IR negativo
IR+	IR positivo
LIDAR	Light Detection and Ranging
LQA	Laboratório de Química Atmosférica
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MM5	Penn State/ NCAR mesoscale model - 5
NC	Números Médios de Átomos de Carbono
NO_2	Dióxido de Nitrogênio
NO_x	Óxidos de Nitrogênio
NPL	National Physical Laboratory
O_2	Oxigênio
O_3	Ozônio
OMS	Organização Mundial da Saúde
OPAS	Organização Pan-americana de Saúde
OZIPR	Ozone Isopleth Package for Research
PAN	Nitrato de Peroxi Acetila
ppb	Partes por Bilhão

ppbv	Partes por Bilhão em Volume
ppm	Parte por Milhão
ppmC	Parte por Milhão de Carbono
PQAr	Padrão da Qualidade do Ar
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PROMOT Similares	Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos
PRONAR	Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SAPRC	Statewide Air Pollution Research Center
SE	Secretária de Energia do Estado de São Paulo
SMOKE	Sparse Matrix Operator Kernel Emissions
SO_2	Dióxido de Enxofre
SO_x	Óxidos de Enxofre
SUSAM	Superintendência de Saneamento Ambiental
TX	Tolueno e Xilenos
WRF	Weather Research and Forecast
UAM	Urban Airshed Model
UNEP	United Nations Environment Programme
U.S.EPA	U.S. Environmental Protection Agency

1 Introdução

A intensificação de atividades antrópicas é responsável pela emissão de gases e partículas para atmosfera. A poluição atmosférica é a alteração da composição química natural da atmosfera, que resulta das várias atividades humanas e também de fenômenos naturais.

A região metropolitana de São Paulo (RMSP), com cerca de 20 milhões de habitantes, é a segunda maior aglomeração urbana. Na RMSP os problemas de qualidade do ar ocorrem principalmente em função dos poluentes provenientes dos veículos, motivo pelo qual se enfatiza a importância do controle das emissões veiculares (IBGE, 2011, CETESB, 2012).

Atualmente o ozônio (O_3) é o principal problema de poluição do ar da RMSP, ultrapassando 98 vezes os padrões nacionais de qualidade do ar, 160 μg m^{-3} no ano de 2012. Para diminuição das concentrações de ozônio na atmosfera da cidade de São Paulo é necessário reduzir e controlar os precursores de ozônio que são os compostos orgânicos voláteis (COV) formadores desse poluente por processos fotoquímicos (CETESB, 2013).

1.1 A Atmosfera Terrestre

1.1.1 Estrutura da Atmosfera

A atmosfera terrestre deve ser vista como um grande envelope protetor da vida sobre a Terra. Ela protege a Terra e todas as suas formas de vida de um ambiente muito hostil que é o espaço cósmico, que contém radiações extremamente energéticas. Ela é o compartimento de deposição e acumulação de gases (e de particulados) como o gás carbônico (CO_2) e o oxigênio (O_2), produtos dos processos respiratórios fotossintético de plantas terrestres e aquáticas, macro e micrófitas e de compostos nitrogenados essenciais à vida na Terra, produzidos por organismos (bactérias e plantas) a partir de nitrogênio (N_2) atmosférico. Ela também se constitui em um componente fundamental do ciclo hidrológico, pois age como um gigantesco condensador que transporta água dos oceanos aos continentes. A atmosfera tem

também uma função vital de proteção da Terra, pois absorve a maior parte da radiação cósmica e eletromagnética do Sol (Manahan, 1993, Brasseur et al., 1999). Na FIG.1 abaixo observa-se o espectro de absorção que ocorre na atmosfera, como resultante dos gases presentes nela e abaixo as absorções relativas ao ozônio e o oxigênio.

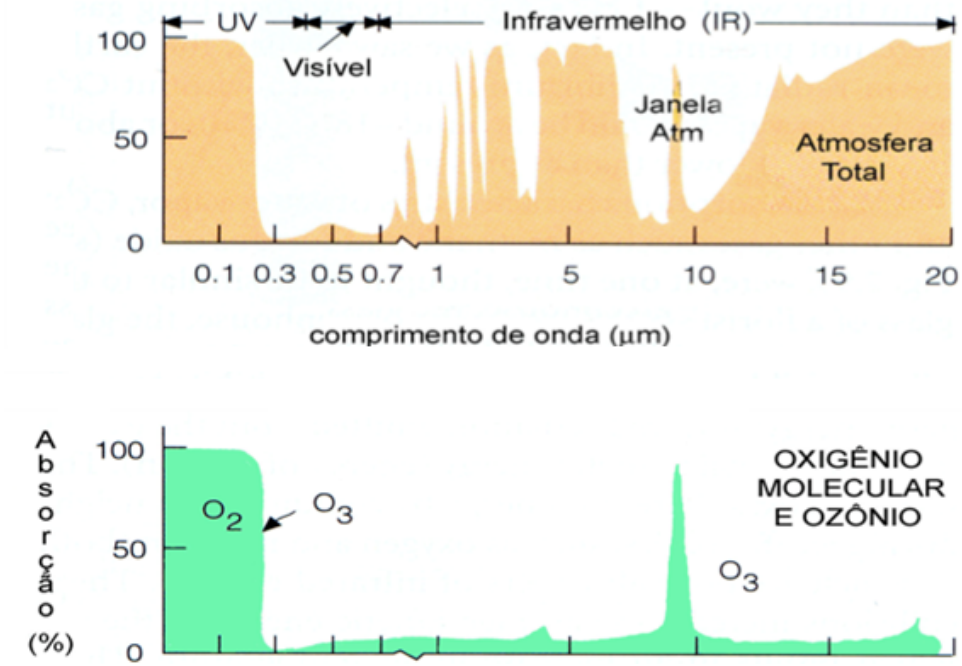


FIGURA 1 – Espectro de absorção na atmosfera e as absorções do ozônio e do oxigênio.
Fonte: Ahrens (2011)

A estrutura das regiões da atmosfera quase sempre é definida de acordo com as variações da temperatura com a altitude. A FIG.2 apresenta essas regiões com as suas principais espécies químicas e temperaturas típicas (Manahan, 1993, Moore e Moore, 1976).

A *troposfera* é a camada mais próxima da superfície da Terra. Ela se estende do nível do mar, 0 km a 16-20 km de altitude. É nesta camada onde se concentra cerca de 85% - 90% da massa da atmosfera, que acontecem os fenômenos atmosféricos e que há vida na Terra. Na base da troposfera encontra-se a camada limite planetária (CLP) (também chamada de camada limite atmosférica - CLA), a camada mais baixa da troposfera, com uma altura média de 1 km, na qual os efeitos da superfície são importantes, como o ciclo diurno de aquecimento e resfriamento. À

medida que se afasta da superfície da Terra dentro da própria troposfera a temperatura, ou melhor, o estado cinético dos componentes da atmosfera tem um comportamento diferente. Pela FIG.2 observa-se que na troposfera a temperatura diminui até uma altura aproximada de 15 km, chegando ao valor de -56 ºC. Nesta região alcança-se a tropopausa (-56 ºC) e após esta começa a camada da estratosfera.

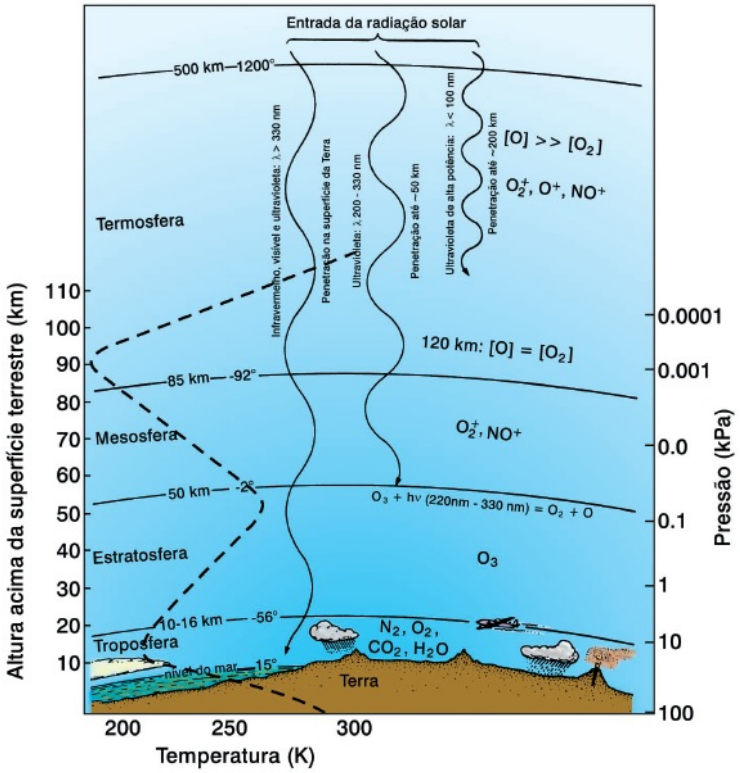


FIGURA 2 - Esquema da estrutura da atmosfera dividida em camadas.
Fonte: (adaptada de Manahan, 1984, Moore e Moore, 1976, apud Mozeto, 2001).

Na *Estratosfera* (de 10-15 a ~50 km) a temperatura torna a se elevar, atingindo em torno de -2 ºC conforme a FIG.2. Observa-se que a temperatura sobe devido à presença de O_3. As reações 1 e 2 são de fotólise do O_2. A reação 3 de formação do O_3, e fotólise do mesmo. A reação 4, onde absorvem os comprimentos de onda, 220 a 330 nm indicados na FIGURA 2 cujo resultado juntamente com as reações químicas de recombinação, é o aquecimento desta camada.

$$O_2 + hv_1\ (\lambda < 174\ nm) \rightarrow O(^1D) + O(^3P) \qquad (1)$$

$$O_2 + hv_2\ (\lambda < 246\ nm) \rightarrow O(^3P) + O(^3P) \qquad (2)$$

$O(^1D) + O_2(^1D) + hv_3 (\lambda < 310\ nm) \rightarrow O_3$ (3)

$O_3 + hv_3 (\lambda < 310\ nm) \rightarrow O(^1D) + O^2(^1D)$ (4)

Para a biota esta camada é importante, pois, absorve a última banda mais energética do espectro da radiação solar, que poderia chegar à superfície terrestre e ser nociva aos mesmos.

A *mesosfera* começa a partir da estratopausa (50 km e -2 ºC) e se estende até a mesopausa (85 km e -92ºC), FIG.2. Este abaixamento de temperatura deve-se ausência da absorção de radiação eletromagnética nesta região, ou pela falta de espécies químicas que absorvem radiação, ou porque a radiação correspondente foi absorvida antes, ou seja, na camada anterior que é a *termosfera*. Existem outras camadas, como a *ionosfera*, composta de íons. Tem uma espessura de aproximadamente 470 km, oferecendo suficiente resistência aos meteoros, que bombardeiam diariamente a Terra, fragmentando-os. A exosfera, camada superior da atmosfera, fica a mais ou menos 900 km acima da Terra. O ar na exosfera é muito rarefeito e as moléculas de gás "escapam" constantemente para o espaço.

Pode-se se concluir que a atmosfera é um grande envelope protetor da vida sobre a Terra, além de conter oxigênio essencial para os seres aeróbicos (Lenzi E Favero, 2009).

1.1.2 Composição da Atmosfera

A atmosfera terrestre é uma mistura de gases, vapor d'água e partículas sólidas em suspensão. Cerca de 90% da massa total da atmosfera está confinada nos primeiros 20 km e 99,9% nos primeiros 50 km. Acima de 100 km de altitude, existe apenas cerca de um milionésimo da massa total da atmosfera.

A atmosfera terrestre é composta de aproximadamente 78% de nitrogênio (N_2) e 21% de oxigênio (O_2). O 1% restante é formado por uma infinidade de gases minoritários, tais como vapor de água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), hidrogênio (H_2), dióxido de nitrogênio (NO_2), dióxido de enxofre (SO_2), ozônio (O_3) e os gases nobres.

Embora a composição média da atmosfera permaneça constante desde que a humanidade caminha sobre a Terra, as moléculas dos gases são constantemente trocadas. Essa troca de moléculas dentro da atmosfera depende não só de fenômenos físicos, mas também de químicos e biológicos. A concentração dos principais gases N_2 e O_2 na atmosfera praticamente não tem mudado ao longo da história. As alterações ocorridas se deram principalmente nos componentes minoritários. A função deles na atmosfera é tão relevante quanto à dos macroconstituintes, uma vez que a poluição atmosférica é resultado da mudança dos componentes minoritários. A entrada de espécies minoritárias na atmosfera modifica suas propriedades químicas e físicas. Os diversos compostos que nela entram são transformados quimicamente em espécies mais solúveis em água, e isso posteriormente favorece seu retorno à crosta por processos como a chuva.

A atmosfera terrestre pode ser considerada um grande reator químico. Esse reator contém, além de oxigênio, que é um composto altamente reativo, diversos compostos em pequena concentração, os quais podem atuar como reagentes e/ou catalisadores e luz solar, como fonte de energia. Ao chegar à atmosfera, tais compostos começam imediatamente a sofrer transformações químicas. Como em toda reação, a velocidade dessas transformações pode ser muita rápida (segundos, minutos ou horas) ou muito lenta (anos).

Muito compostos geralmente emitidos para a atmosfera já foram estudados e tiveram sua capacidade de reagir estabelecida. Tal capacidade é conhecida como tempo de residência, definido como tempo médio de permanência do composto na atmosfera. A TAB.1 lista os gases que são de primordial importância na química da atmosfera devido à sua reatividade (Wallace e Hobbs, 2006).

TABELA 1 - Composição do ar seco na baixa atmosfera a pressão de 1 atm

Gases	**Fórmula Química**	**Fração do Volume de ar ocupado por essas espécies[a]**	**Tempo de Residência**	**Principais Fontes**
Nitrogênio	N_2	78,084%	$1,6 \times 10^7$ anos	Biológica
Oxigênio	O_2	20,946%	3000-4000 anos	Biológica
Argônio	Ar	0,934%	-	Radiogênica

continuação

conclusão

TABELA 1 - Composição do ar seco na baixa atmosfera a pressão de 1 atm

Dióxido de Carbono	CO_2	379 ppmv	3-4 anos[b]	Biológica, oceânica, combustão
Neônio	Ne	18,18 ppmv	-	Vulcânica
Hélio	He	5,24 ppmv	-	Radiogênica
Metano	CH_4	1,7 ppmv	9 anos	Biológica, Antrópica
Hidrogênio	H_2	0,56 ppmv	~ 2 anos	Biológica e antrópica
Óxido Nitroso	N_2O	0,31 ppmv	150 anos	Biológica, antrópica
Monóxido de carbono	CO	40-200 ppbv	~ 60 dias	Fotoquímica, combustão, antrópica
Ozônio	O_3	10-100 ppbv	Dias-semanas	Fotoquímica
Hidrocarbonetos não-metânicos (NMHC)	-	5-20 ppbv	variável	Biológica, antrópica
Halocarbonos	-	3,8 ppbv	variável	Principalmente antrópica
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	0,1-10 ppbv	1 dia	Fotoquímica
Formaldeído	HCHO	0,1-1 ppbv	~1,5 hora	Fotoquímica
Espécies nitrogenadas (NO_x + NO_3 + N_2O_5 + HNO_3 + PAN)	NO_y	10 pptv- 1 ppmv	variável	Solo, antrópica, relâmpago
Amônia	NH_3	10 pptv- 1 ppbv	2-10 dias	Biológica
Dióxido de enxofre	SO_2	10 pptv- 1ppbv	dias	Fotoquímica, vulcânica, antrópica
Dimetil sulfeto (DMS)	CH_3SCH_3	10- 100pptv	0,7 dias	Biológica, oceânica
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	5- 500 pptv	1-5 dias	Biológica, vulcânica
Dissulfelto de carbono	CS_2	1-300 pptv	~120 horas	Biológica, antrópica
Radical hidroxila	OH	0-0,4 pptv	~1 segundo	Fotoquímica
Radical hidroperoxila	HO_2	0-5 pptv	-	Fotoquímica

Fonte: (Wallace e Hobbs, 2006).

1.2 A Influência da meteorologia na poluição do ar

A concentração dos poluentes de uma determinada região deve-se em grande parte as condições meteorológicas locais. Portanto, para avaliar a dispersão de poluentes é imprescindível o conhecimento dos fenômenos que regem a atmosfera.

Situações meteorológicas distintas, mas com idênticas emissões de poluentes, poderão apresentar concentrações atmosféricas completamente diferentes, devido à influência das condições da atmosfera. A estabilidade atmosférica, a ocorrência de chuvas, a nebulosidade, a presença de nuvens convectivas, o regime dos ventos, a umidade do ar, a radiação solar, a temperatura ambiente, a altura da camada de mistura, são alguns fatores climáticos locais, que interferem no tempo de permanência dos poluentes na atmosfera. A circulação geral da atmosfera também interfere na dispersão, uma vez que a movimentação das grandes massas de ar afeta a circulação local.

A estabilidade atmosférica afeta o movimento vertical do ar. Convecção e turbulência são aumentadas quando atmosfera é instável. Poluentes emitidos quando a atmosfera está instável são misturados com maior eficácia do que quando há estabilidade. A estabilidade inibe o transporte dos poluentes no ar.

Os processos atmosféricos e a circulação associada aos grandes centros de pressão determinam e afetam o estado do tempo sobre os continentes e grandes oceanos do globo. Os centros de altas pressões denominados de anticiclones estão associados a condições de tempo caracterizadas por grande estabilidade com pouca mistura vertical e, portanto fraca dispersão dos poluentes. Ao aproximar-se de um sistema de baixa pressão ocorrem condições de instabilidade e de grande turbulência favorecendo a dispersão dos poluentes. Estas situações que influenciam as condições de turbulência e de estabilidade da atmosfera têm por vezes durações mais ou menos prolongadas podendo, nas condições desfavoráveis à dispersão, levar a episódios de altas concentrações de poluentes.

As nuvens convectivas agem na dispersão dos poluentes, retirando o ar que está abaixo delas e levando-o para cima e em contrapartida trazendo ar de cima, mais puro, para baixo, outro processo é o da remoção de poluentes pela interação das partículas com o vapor d'água, quando as substâncias são dissolvidas ou agregadas aos pingos de chuva.

O vento pode contribuir na dispersão dos poluentes, causando assim a sua diluição. O vento depende das condições meteorológicas e dos gradientes de temperatura. A geografia do local também influencia na sua dinâmica. Os obstáculos na superfície da Terra, como montanhas, construções e outros podem contribuir na diminuição da velocidade do vento. Desse modo, em áreas urbanas a dispersão dos poluentes no ar diminui quando o vento encontra impedimentos em seu caminho.

Na troposfera a temperatura do ar diminui com a altitude, e assim o ar fica mais frio em lugares mais altos. O ar frio tende a descer, porque é mais denso, e o ar quente tende a subir, pois é menos denso. As camadas ocorrem quando uma camada acima fica mais quente que a inferior. Em algumas situações, especialmente junto a encostas de montanhas ou em vales, ocorrem inversões devido à interposição de uma camada de ar frio entre duas camadas de ar quente, evitando que as correntes de convecção se formem. Dessa forma, o ar junto ao solo fica estagnado e não sofre renovação. Se houver uma cidade nessa região, haverá acúmulo de poluentes no ar, em concentrações que podem levar a efeitos danosos (Damilano, 2006).

A altura da camada de mistura é definida como a base da inversão de temperatura em relação à altitude. Sendo assim, o ciclo diurno da camada de mistura é diretamente influenciado pela variação da temperatura da superfície, que oscila principalmente pela intensidade dos raios solares. Sua maior extensão vertical ocorre durante o dia, quando são registrados os maiores valores de temperatura, podendo atingir centenas de metros a quilômetros (1000 a 3000 m). Nos períodos em que há uma menor disponibilidade de energia proveniente do Sol, o crescimento da camada de mistura é limitado, o que contribui para um aumento das concentrações dos poluentes (Stull, 1991).

Quando o sol se põe, o resfriamento da atmosfera próxima à superfície ocorre mais rápido que o da atmosfera superior. É iniciada uma situação de inversão de temperatura que faz com que uma camada de ar frio fique sobreposta entre uma camada de ar quente, impedindo o movimento ascendente do ar atmosférico. Esta é uma camada termodinamicamente estável, denominada de camada limite noturna (CLN) e atinge dezenas de metros de altura (cerca de 100 a 300 m). Os poluentes ficam estagnados próximos ao solo podendo ocasionar problemas de saúde e no meio ambiente. Este fenômeno agrava-se quando ocorre em locais como nos grandes centros urbanos ou em ambientes industrializados (Stull, 1991).

Sobre a CLN permanece uma camada chamada Camada Residual (CR), que mantém aprisionados os poluentes do dia anterior até o início do dia seguinte quando esta camada é rompida. Este processo propicia o acúmulo de poluentes de um dia para o outro, contribuindo com a elevação da concentração dos mesmos.

As chuvas influenciam na qualidade do ar de maneira acentuada, sendo um importante agente de depuração da atmosfera, principalmente em relação às partículas presentes na atmosfera e aos gases solúveis ou reativos com a água (Vaz, 2008).

As implicações diretas da radiação solar na qualidade do ar dizem respeito à participação desta na formação de oxidantes atmosféricos como poluentes secundários. O ozônio, que é formado na atmosfera por reações fotoquímicas que dependem da intensidade da radiação solar, apresenta uma distribuição de episódios ao longo dos meses totalmente distinta dos poluentes primários.

Indiretamente, um maior período de insolação pode induzir a um maior aquecimento da superfície, que pode resultar no surgimento de movimentos verticais localizados, transferindo energia para a atmosfera e ocorrendo turbulência e mistura dos poluentes nos baixos níveis.

A temperatura do ar constitui um parâmetro de interesse para o estudo da dispersão de poluentes. Temperaturas mais elevadas conduzem à formação de

movimentos verticais ascendentes mais pronunciados, convecção, gerando um eficiente arrastamento dos poluentes localizados nos níveis mais baixos para os níveis mais elevados. Por outro lado, temperaturas mais baixas não induzem aos movimentos verticais termicamente induzidos, o que permite a manutenção de poluentes atmosféricos em níveis mais baixos (Damilano, 2006).

1.3 Caracterização da Região de Estudo

A Região Metropolitana de São Paulo possui uma população de quase 20 milhões de habitantes, o que representa um décimo da população brasileira, que significa que aproximadamente um em cada 10 brasileiros mora nesta megametrópole. A cada hora, a região ganha 30 novos habitantes. Tal contingente é cerca de 40% superior ao da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, a segunda do País, com 12 milhões de pessoas. Em 2010 o município de São Paulo recebeu 11,7 milhões de visitantes que vieram a negócios e/ou lazer e movimentando cerca de R$ 9,6 bilhões por ano. A capital realiza cerca de 90 mil eventos por ano.

A RMSP tem uma área de 8.051 km^2, menos de 1 milésimo da superfície nacional e pouco mais de 3% do território paulista, onde a maior população está no município de São Paulo, que abriga quase 11 milhões (61% do total), numa área de 1.051 km^2. Entre 1962 e 2002, a mancha urbana passou de 874 km² para 2 209 km², o que, em termos de espaço, é praticamente o mesmo que incorporar, em quarenta anos, uma cidade do porte de Piracicaba (IBGE, 2011).

A RMSP, FIGURA 3, maior polo de riqueza nacional, ostenta um PIB de 572,2 bilhões de Reais, ou 57,0% do total estadual e 18,9% do PIB brasileiro, sendo responsável pelo recolhimento de um quarto dos impostos no País. A metrópole detém a centralização do comando do grande capital privado: aqui estão as sedes brasileiras dos mais importantes complexos industriais, comerciais e principalmente financeiros, que controlam as atividades econômicas no País. Esses fenômenos fizeram surgir e condensar na Região Metropolitana uma série de serviços sofisticados, definidos pela íntima dependência da circulação e transporte de informações: planejamento, publicidade, marketing, seguro, finanças e consultorias, entre outros (IBGE, 2011, EMPLASA, 2011).

O sítio urbano situa-se, praticamente, na Bacia Sedimentar de São Paulo, cujo principal vale é o do Rio Tietê, orientado no sentido leste-oeste, com uma altitude média de 720 metros e uma extensa planície de inundação. Essa bacia é cercada ao norte pela Serra da Cantareira, também orientada no sentido leste-oeste e com altitudes que atingem até 1.200 metros e a leste-sul pelo reverso da Serra do Mar com altitudes que, em geral, ultrapassam os 800 metros. Está distante cerca de 45 km do Oceano Atlântico.

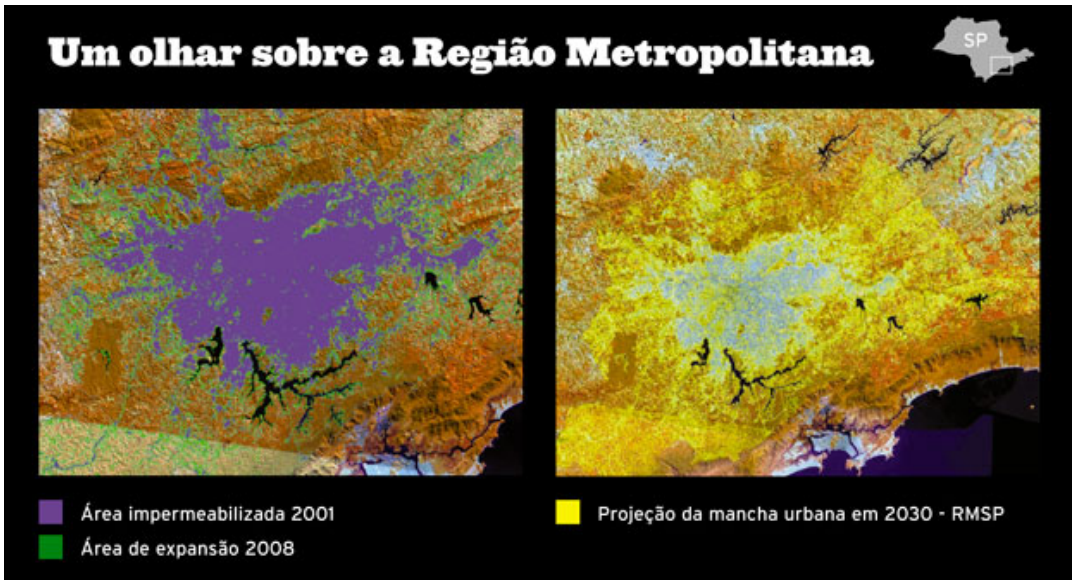


FIGURA 3 - Expansão da mancha urbana no período entre 2001 e 2008 e projeção da expansão da mancha urbana da RMSP em 2030.
Fonte: EMPLASA (2011).

Além disso, os municípios da RMSP apresentados na FIG.4, Guarulhos, Osasco, Santo André e São Bernardo do Campo têm em cada um mais de 500 mil habitantes.

A RMSP conta com a presença de aproximadamente 40 mil indústrias e 7,5 milhões de veículos particulares (21% do total nacional).

Na RMSP são realizadas mais de 30,5 milhões de viagens por dia, constituídas por 12 milhões de transportes coletivos e 8,1 milhões de transportes individuais. Nas ruas, praças e avenidas da capital, circulam em torno de 3 milhões de veículos por dia. A estimativa de emissão por tipo de fonte é mostrada na TAB.2.

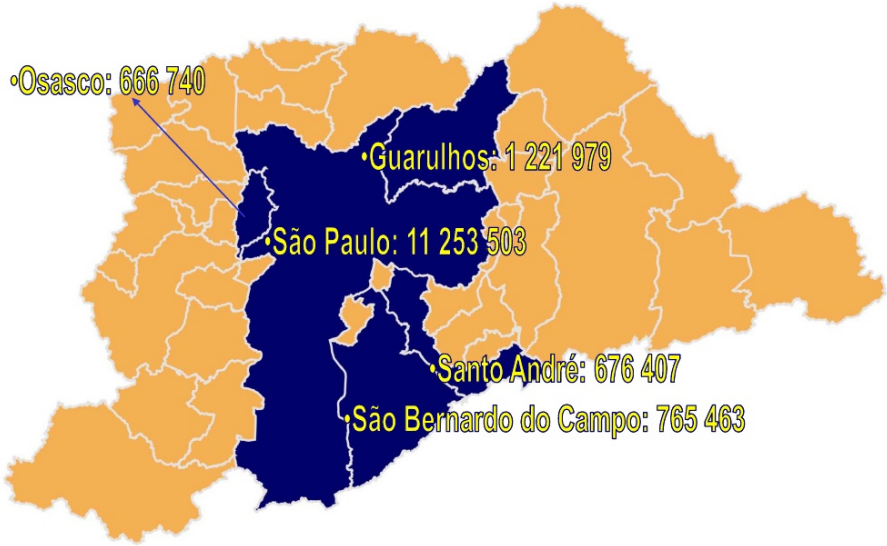


FIGURA 4 - Cinco entre os nove municípios do Estado de São Paulo com mais de 500 mil habitantes, localizados na RMSP.
Fonte: EMPLASA (2011).

Observa-se na TAB.2 que os veículos leves são os grandes responsáveis pelas emissões de HC e CO, enquanto os veículos pesados respondem pela maior emissão dos NO_x. No entanto, o número de motos está crescendo bastante e já representam 13% da emissão de HC e 16% de CO. Estes valores foram recentemente alterados de forma drástica, sendo, por exemplo, as emissões atuais de CO correspondem a 10% das emissões consideradas nos anos anteriores. As emissões de outros gases também foram fortemente modificadas em função da renovação da frota veicular, da alteração do número de veículos da frota e da metodologia desta analise.

Os veículos foram responsáveis por 97% das emissões de CO, 77% de HC, 82% de NO_x, 36% de SO_x e 40% de MP. Os automóveis a gasolina foram os maiores emissores de CO (47%). O motivo provável é que, além de ser a maior frota, tem também idade média alta (12 anos), portanto, maior fator de emissão quando comparado aos fatores atuais. Atualmente, a maior parte das vendas de automóveis é composta por veículos "*flex-fuel*", motivo pelo qual a idade média desse segmento é menor.

O segmento das motocicletas teve participação significativa na emissão de CO e HC (16% e 13%), mesmo tendo frota menor, em função de seus fatores de

emissão serem maiores, já que o programa de controle PROMOT foi lançado 16 anos após o PROCONVE, que controla os demais veículos. O aumento no número de motocicletas previsto também é superior ao aumento nos outros segmentos, o que deve implicar no aumento na participação das emissões. Destacam-se também as emissões de NO_x dos veículos pesados, equivalente a 67% do total.

TABELA 2 – Estimativa de emissão das fontes de poluição do ar na RMSP em 2011

Categoria		Combustível	Emissão (1000 t/ano)				
			CO	HC	NO_x	MP	SO_x
Automóveis		Gasolina	74,92	5,12	4,82	nd	
		Etanol	13,81	1,46	1,16	nd	
		Flex	21,32	2,41	2,07	nd	
Evaporativa[1]		-	-	-	9,05	-	-
Comerciais		Gasolina	8,71	0,62	0,60	nd	
		Etanol	1,25	0,13	0,11	nd	
		Flex	0,97	0,11	0,09	nd	
		Diesel	0,46	0,12	2,39	0,06	
Evaporativa[1]		-	-	0,99	-	-	
Caminhões	**Leves**	Diesel	0,26	0,08	1,49	0,06	
	Médios		1,30	0,41	7,36	0,28	
	Pesados		4,69	1,19	26,96	0,69	
Ônibus	**Urbanos**	Diesel	3,00	0,81	16,80	0,52	
	Rodoviários		0,70	0,19	3,98	0,12	
Motocicletas		Gasolina	24,99	4,57	0,97	nd	
		Flex	0,06	0,01	0,01	nd	
Total Emissão Veicular (2010)			156,43	27,27	68,82	1,74	3,11[2]
Operação de Processo Industrial (2008)			4,18	4,7	15,43	3,06	5,59
(Número de indústrias inventariadas)[3]			(62)	(121)	(161)	(198)	(146)
Base de combustível líquido (2009) (18 empreendimentos)				3,40[4]			
TOTAL GERAL			**160,61**	**35,37**	**84,25**	**4,80**	**8,70**

1 - Cálculo da emissão de HC evaporado de veículos equipados com motor do ciclo otto (etanol, gasolina ou flex-fuel), exceto motocicletas.
Não está considerada a emissão gerada no abastecimento.
2 - Metodologia top-down, baseada no consumo global de combustível. Adotou-se que todo o enxofre contido no combustível foi transformado em SO_2, que o diesel S50 contém 50 ppm de enxofre, que o S500 contém 500 ppm de enxofre. Adotou-se 350 ppm de enxofre para a gasolina C.
3 - Ano de referência do inventário: 2008.
4 - Ano de referência do levantamento: 2009. Os empreendimentos participantes deste levantamento foram selecionados utilizando a metodologia top-down, baseado nas informações da Agência Nacional do Petróleo (ANP) sobre entregas de combustíveis do ano de 2009.
nd: não disponível.
Obs: Ano de referência do inventário de fontes móveis: 2010
Fonte: (CETESB, 2012).

Os NO_x são precursores de ozônio, poluente que vem apresentando os piores índices de qualidade do ar nos últimos anos na RMSP. Essa participação não

deve se alterar em curto prazo, já que a redução importante da emissão de NO_x nos veículos pesados se dá a partir da entrada no mercado dos veículos com tecnologias que permitem atender a Fase P7 do PROCONVE, o que aconteceu apenas em janeiro de 2012. Levarão alguns anos para que veículos com essa tecnologia participem em número significativo na frota circulante e impactem positivamente a emissão desse poluente (CETESB, 2012).

A densa urbanização constitui importante fonte de calor. As partes mais densas da Região Metropolitana costumam ser as mais quentes; a temperatura diminui à medida que a densidade urbana decresce. As perturbações antrópicas afetam o balanço radiativo, onde se destacam as emissões de gases do efeito estufa, de diversos tipos de aerossóis, gases primários tóxicos e/ou precursores de gases secundários nocivos à saúde, como por exemplo, o ozônio (O_3), e a mudança de uso e cobertura do solo.

O consumo de energia que resulta da combustão, que é o esteio dos sistemas de transporte e atividades industriais, mas também da geração de eletricidade. Dentro dessa perspectiva, o consumo de energia elétrica na Região Metropolitana é outro fator de significativa importância, correspondendo a 35,3 milhões de megawatts/hora (17% do total nacional).

A área central da cidade de São Paulo, por exemplo, com seus edifícios altos e próximos uns dos outros, ruas estreitas e pátios confinados, forma tipicamente o centro de uma ilha urbana de calor.

Por outro lado, a urbanização dos vales dos rios Tietê, Tamanduateí e Pinheiros ocorreu em tempos diferenciados, mas esses vales, hoje, se assemelham climatologicamente a grandes bacias aquecidas, produtoras de toneladas de poluentes originárias das indústrias e da circulação de veículos. O tráfego pesado que flui diariamente emite grandes concentrações de poluentes.

A expansão urbana para além do Tamanduateí produziu bairros (Mooca, Tatuapé, Água Rasa, Carrão, Vila Formosa, Penha, Vila Matilde) com altíssima densidade de pessoas e uma porcentagem muito pequena de áreas verdes. A

aridez reflete temperaturas mais elevadas nas superfícies edificadas. A RMSP é composta por um mosaico de temperaturas de superfície diferenciadas. Na região central a temperatura pode apresentar 3° C acima de regiões da periferia, e até 6° C acima de áreas no entorno da represa Billings (Prefeitura de São Paulo, 2002). Os mesmos fenômenos que caracterizam os mesoclimas urbanos existem em menor escala espalhados por toda a região - ilhas de calor, inversões térmicas localizadas, bolsões de poluição e diferenças locais nos comportamentos dos ventos. Entretanto, esses fenômenos (associados a diferenciações microclimáticas) não podem ser tão claramente evidenciados a partir de escalas muito amplas.

Ao contrário das edificações e do asfalto, a vegetação absorve e libera a radiação solar rapidamente através do processo de transpiração. Ou seja, nas áreas verdes, os raios solares provocam a evaporação da umidade das plantas e do solo e isso termina resfriando a temperatura ambiente. Segundo a CETESB, além de irradiar ondas de calor, os edifícios reduzem a circulação dos ventos e a renovação do ar, facilitando a acumulação de poluentes.

Os maiores corredores de tráfego da Região Metropolitana se situam ao redor do núcleo central (município de São Paulo). A somatória do fluxo diário do entorno, ou seja, das marginais Tietê e Pinheiros, com o fluxo da Avenida dos Bandeirantes e da Avenida do Estado (Vale do Tamanduateí) contribuem diariamente para a passagem de mais de 1.200.000 veículos. O volume e a velocidade do tráfego de veículos determinam o grau de concentração e contaminação do ar no nível da rua.

A travessia do Rio Pinheiros a caminho da Zona oeste (Raposo Tavares e BR 116), entre altitudes que vão de 720 metros (Raia olímpica da USP) a aproximadamente 800 metros, por outro lado, está dentro de uma unidade climática privilegiada pelo verde. Lá estão, principalmente, bairros de alta renda como Cidade Jardim e Morumbi, onde as áreas com arborização propiciam microclimas mais amenos. O recuo de casas, áreas comerciais e institucionais em relação às grandes artérias produz o benefício adicional do aumento da ventilação e prevenção da formação de bolsões de ar.

A Zona Norte, alinhada estruturalmente pelo Vale do Tietê, recebe permanentemente influências dos maciços serranos da Cantareira e do Jaraguá. Esse extenso divisor de águas das bacias do Tietê – Juqueri (900 a 1.000 metros) e seu bloco de terras elevadas melhoram a dispersão dos poluentes e alteram os fluxos atmosféricos nos transportes verticais e horizontais na proximidade do solo.

De modo geral, a Região Metropolitana é composta por um mosaico de temperaturas de superfície diferenciadas como o município de São Paulo. Os mesmos fenômenos que caracterizam os mesoclimas urbanos existem em menor escala espalhados por toda a região – ilhas de calor, inversões térmicas localizadas, bolsões de poluição e diferenças locais nos comportamentos dos ventos (Nobre et al., 2010).

Episódios mais intensos de poluição do ar, com exceção feita aos episódios por ozônio, ocorrem durante o período seco, que está sob a atuação do anticiclone (sistema de alta pressão) subtropical marítimo e uma frente fria se encontra ao sul do Estado, a condição meteorológica na região provoca uma diminuição da velocidade do vento (normalmente inferior a 1,5 m s^{-1}), muitas horas de calmaria (velocidade do vento em superfície inferior a 0,5 m s^{-1}), céu claro, grande estabilidade atmosférica e formação de inversão térmica muito próxima à superfície (abaixo de 200 m), condições estas desfavoráveis à dispersão dos poluentes emitidos na RMSP. Normalmente, essa situação de estagnação atmosférica é interrompida com a chegada de uma nova massa de ar na região associada a um sistema frontal, aumentando a ventilação, instabilidade e, em muitos casos, provocando a ocorrência de precipitação. Outra peculiaridade é que no período seco a umidade relativa chega a atingir valores de 15%. Em 2012, os meses de agosto e setembro apresentaram períodos de dias de umidade relativa abaixo de 30%, sendo que no mês de setembro houve vários dias em que a umidade relativa chegou a 20%. Estes períodos de baixa umidade relativa coincidiram com dias de calmaria, ventos fracos e inversão térmica em baixos níveis principalmente no mês de setembro, acarretando um grande desconforto à população (CETESB, 2013).

Nas médias anuais de 2002 até 2011, o período de maio a setembro, é o mais desfavorável em relação à dispersão de poluentes primários no Estado de São

Paulo (CETESB, 2012). No ano de 2011, uma possível explicação pode estar no fato de que, entre maio e agosto, houve a incursão de três massas de ar polar continental em superfície que penetraram até o sul da Amazônia, ocasionando o fenômeno conhecido, naquela região, como friagem. As incursões dessas massas de ar, a latitudes mais baixas, de maneira geral, provocam boa ventilação e, em virtude de seus fortes gradientes de pressão, atuam por muitos dias. Após se tornarem polares marítimas, adquirem uma circulação de ventos provenientes do oceano, favorecendo a dispersão de poluentes primários, principalmente na RMSP. Mesmo assim, o inverno de 2011 esteve entre os mais desfavoráveis à dispersão dos poluentes dos últimos anos, conforme descrito a seguir.

Na FIG.5 é apresentado o número de dias em que as condições meteorológicas na RMSP foram desfavoráveis à dispersão de poluentes nos meses de maio a setembro, no período de 2002 a 2011. Segundo a CETESB, esta análise é feita a partir dos parâmetros meteorológicos avaliados diariamente. O número de dias desfavoráveis à dispersão de poluentes no inverno de 2011 esteve acima da média dos últimos dez anos, com a ocorrência de 56 dias desfavoráveis no período, o que corresponde a 37% dos dias, número ligeiramente inferior apenas aos ocorridos em 2008 e 2010. A maioria dos dias desfavoráveis ocorreu nos meses de junho e julho, em dias com ocorrência de altas porcentagens de calmaria e ausência de chuvas. Esta avaliação do período de inverno pode ser também estendida para as demais regiões do Estado. Pode-se dizer que, de maneira geral, o número de dias desfavoráveis à dispersão foram semelhantes nos anos de 2010 e 2011 (CETESB, 2012).

O ozônio apresentou, em geral, nos meses de fevereiro a março e setembro a dezembro muitos eventos de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar na RMSP, sendo outubro o mês de maior numero de ultrapassagens, FIG.6.

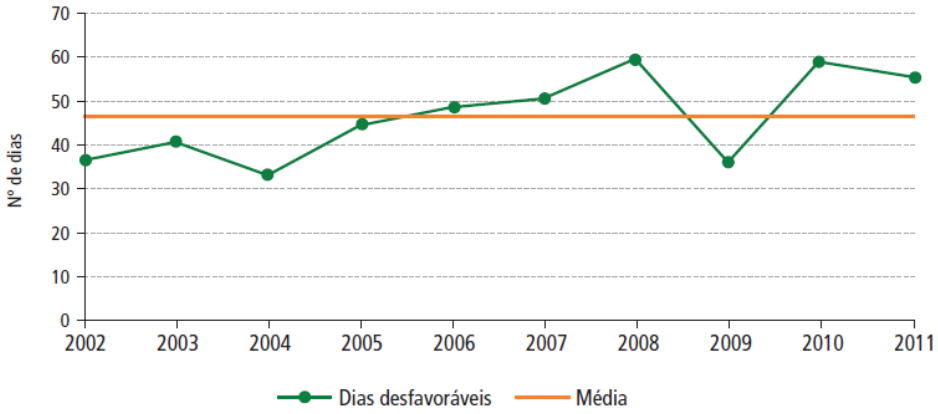


FIGURA 5 - Número de dias desfavoráveis à dispersão de poluentes – RMSP (maio a setembro).
Fonte: (CETESB, 2012).

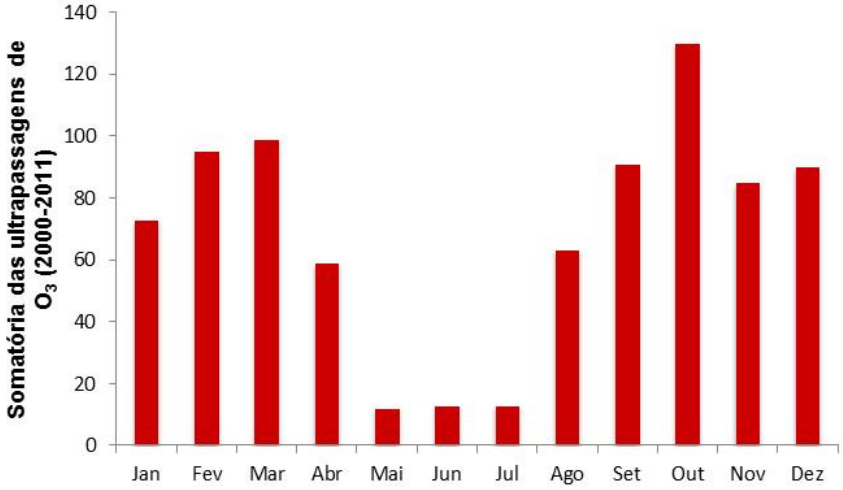


FIGURA 6 – Somatória do número de dias de ultrapassagens do padrão da qualidade do ar de O_3 no período de 2000-2011.
Fonte: (CETESB, 2012).

Na RMSP, apesar das chuvas registradas no primeiro e quarto trimestre do ano terem sido próximas às normais climatológicas, com exceção de janeiro que foi mais chuvoso, essas chuvas podem ter ocorrido no final da tarde, após o período do dia propício à formação do ozônio, uma vez que foram observadas diversas ultrapassagens do padrão nestes trimestres. No período de inverno também foi constatada a ocorrência de episódios de ozônio e uma possível explicação para este comportamento reside no fato que, nos meses de julho, agosto e, em especial, em setembro, houve longos períodos de estiagem na RMSP, nos quais a temperatura máxima, em muitos dias, foi superior à média climatológica, sendo possível inferir que houve muitas horas de insolação, acarretando em violações do

padrão de qualidade. Foi observado, na RMSP, um aumento de episódios de ultrapassagem do padrão de ozônio em relação a 2010.

Como observa-se na TAB.3, considerando-se que não há alterações significativas na emissão dos precursores de ozônio de ano para ano na RMSP, a ocorrência de maior ou menor número de ultrapassagens do Padrão da Qualidade do Ar (PQAr) em determinados anos reflete principalmente às variações nas condições meteorológicas.

TABELA 3 - Número de dias com ultrapassagem do padrão de ozônio na RMSP

Ano	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Total
2000	9	2	1	8	0	2	2	6	4	18	11	10	73
2001	12	8	17	2	0	2	3	6	8	11	11	4	84
2002	5	5	16	7	3	0	0	7	5	23	7	11	89
2003	6	19	9	9	1	4	2	5	6	8	4	4	77
2004	3	6	10	4	0	0	0	6	17	3	6	7	62
2005	3	9	6	7	0	1	0	2	3	10	4	6	51
2006	13	7	7	3	2	0	0	3	4	4	4	5	52
2007	2	9	12	5	0	0	0	1	13	16	3	11	72
2008	4	3	7	0	2	0	1	4	5	9	4	10	49
2009	4	9	7	4	0	0	0	3	3	8	10	9	57
2010	2	5	4	1	3	0	0	12	9	9	9	7	61
2011	10	13	3	9	1	4	5	8	14	11	12	6	96
Total	73	95	99	59	12	13	13	63	91	130	85	90	823

Base: Todas as estações fixas de monitoramento do ar da CETESB, mais as móveis Horto-Florestal e Itaquera-EM.
Fonte: (CETESB, 2012).

A menor frequência de episódios de O_3 na RMSP ocorre nos meses de maio a julho, época de menores temperaturas e radiação solar. A partir de agosto, com o aumento da temperatura e da radiação, a frequência de episódios de ozônio aumenta, porém no ano de 2011, foram observados vários dias com concentrações elevadas de junho a agosto, o que não é muito frequente e pode ser atribuído aos longos períodos de estiagem e às temperaturas máximas acima da normal climatológica, observadas em alguns dias durante o período de inverno. O ano de 2011 apresentou o maior número de dias de ultrapassagem dos últimos anos. Foram observados 96 dias em que houve violação do PQAr, considerando-se todas as estações que medem este poluente, o que representa 26% dos dias do ano. Destes dias em que o padrão foi excedido, em 18 ocasiões foi registrada ultrapassagem apenas em uma única estação da RMSP, a localizada no IPEN/USP,

onde foram realizadas amostragens de COV no período de setembro de 2011 a agosto de 2012 que serão apresentadas neste trabalho (CETESB, 2012).

1.4 Compostos Orgânicos Voláteis

O termo composto orgânico volátil (COV) é utilizado para denominar os compostos orgânicos voláteis na atmosfera, que são quaisquer compostos que contenham carbono e hidrogênio que participem de reações fotoquímicas na atmosfera, excluindo o ácido carbônico, os carbonatos metálicos e de amônio. Os COV podem ser classificados como compostos orgânicos não metano (COVNM), na qual se incluem os compostos orgânicos com enxofre, oxigenados, halogenados e os hidrocarbonetos. O metano é estudado separadamente, pois é o hidrocarboneto predominante na atmosfera. Sua alta concentração é influenciada pelo fato de seu tempo de vida ser longo, cerca de 14 ± 2,5 anos. Outra definição para os COV é que estes compostos estão presentes na atmosfera, como gases, mas que, em condições normais de temperatura e pressão seriam líquidos ou sólidos. Um COV é, por definição, um composto orgânico que a pressão de vapor a 20 ºC é inferior a 760 torr (101,3 kPa) e superiores a 1 torr (0,13 kPa), porém muitos compostos orgânicos comuns e importantes seriam excluídos considerando este conceito. Os COV são predominantemente emitidos na atmosfera pela frota veicular (combustão de combustíveis e perdas evaporativas) e por processos industriais, mas também são gerados por processos metabólicos de vegetais (Derwent, 1995, Seinfeld e Pandis, 1998, Gheleri, 2003).

1.5 Modelo de trajetórias OZIPR

O modelo de trajetórias OZIPR (Gery e Crouse, 1990) foi desenvolvido por encomenda da agência ambiental dos EUA (U.S.EPA) para ser um suporte na previsão de cenários de poluição urbana. Suas principais características são:

- Ser um modelo relativamente simples, unidimensional, conhecido como modelo “em caixa” ou de trajetórias, que requer dados das concentrações iniciais dos poluentes, das emissões primárias e de parâmetros

meteorológicos, com resolução temporal, sem a necessidade de uma descrição espacial desses parâmetros;

- Permitir o uso de diversos modelos químicos, inclusive aqueles com grau de complexidade e detalhamento elevado;
- Possibilitar realizar múltiplas simulações para diversas condições de compostos orgânicos voláteis (COV) e óxidos de nitrogênio (NO_x), fornecendo um gráfico de isopletas para diferentes poluentes secundários em função desses dois precursores, sendo uma ferramenta muito útil na previsão de cenários e elaboração de estratégias de controle ambiental.

Conforme Corrêa (2003), o OZIPR possibilita a simulação de processos químicos e físicos que acontecem na troposfera urbana, através de um modelo de trajetórias. Pode-se entender o modelo como uma coluna de ar que, na base, engloba toda a região de estudo e que se projeta para cima até a camada de mistura da atmosfera, como se fosse uma caixa com uma tampa móvel, a qual é função da altura da camada de mistura ao longo do dia. Toda a caixa é considerada perfeitamente homogênea e move-se de acordo com a trajetória do vento de modo a não se expandir horizontalmente.

As emissões provenientes da base da coluna são computadas, assim como as deposições secas e úmidas podem ser implementadas. O esquema pode ser visualizado pela FIG.7.

Basicamente, os dados de entrada para uma simulação são os dados da localidade de estudo:

- Especiação dos COV, ou seja, as concentrações individuais das diferentes espécies na mistura de COV;
- Concentrações iniciais totais de NO, NO_2, COV e CO;
- Dados meteorológicos horários de temperatura, pressão, umidade e altura da camada de mistura;
- Emissões primárias de NO_x, CO e COV;
- Localização geográfica e data (para se calcular o fluxo solar actínico);
- Cobertura de nuvens;

- Coeficientes de deposição seca e úmida;
- Modelo químico.

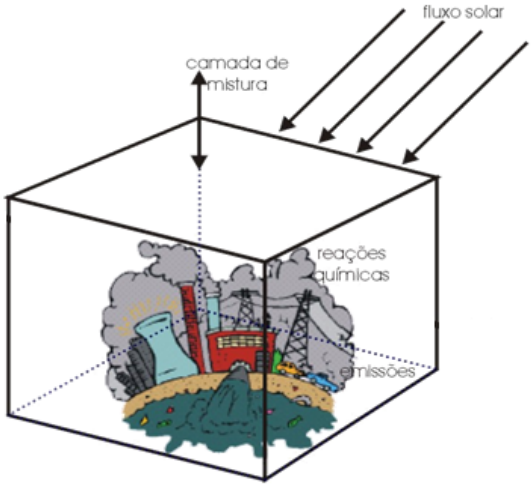


FIGURA 7 - Representação esquemática de um modelo de trajetórias.
Fonte: (Corrêa, 2003).

Os dados de saída são as concentrações médias horárias de CO, NO_x e O_3 e as isopletas dos poluentes secundários, como ozônio, para valores estabelecidos de COV e NO_x.

Um fluxograma simplificado para a construção desse simulador está apresentado na FIG.8.

Corrêa (2003) ressalta que este modelo de trajetórias fornece bons resultados para localidades onde se pode considerar a atmosfera homogênea em toda a sua extensão. Para localidades onde as emissões não são bem distribuídas ou com topografia muito heterogênea devem-se utilizar modelos tridimensionais (3D). Os modelos tipo 3D requerem uma quantidade de dados de entrada maior, visto que são necessários todos os dados acima em uma resolução espacial, tipicamente 4 x 4 km. Na indisponibilidade de dados com essa resolução, opta-se então pelo modelo unidimensional. Com isso, um estudo usando modelos fotoquímicos mais complexos como, por exemplo, o modelo UAM (*Urban Airshed Model*), o modelo CMAQ (modelo comunitário Multiescalar de Qualidade do Ar) ou o

modelo CIT (*Caltech Institute of Technology Model*), permitiria encontrar resultados mais realísticos para a localidade estudada.

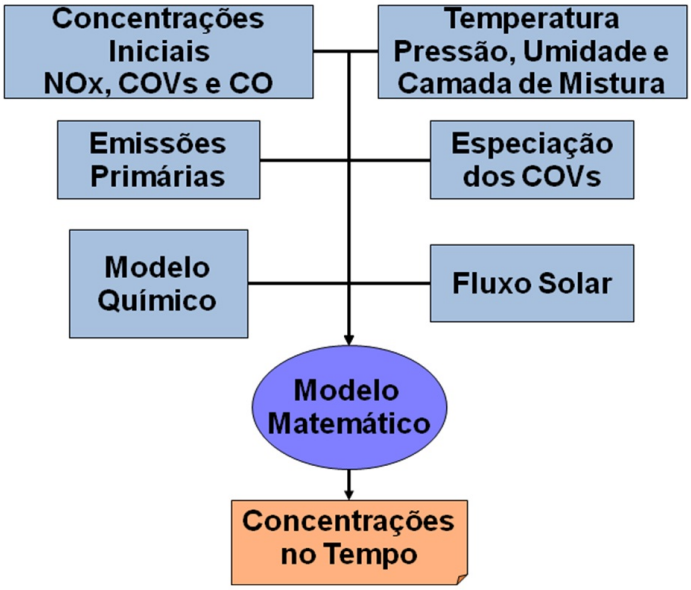


FIGURA 8 - Fluxograma simplificado de um simulador.
Fonte: (Corrêa, 2003).

O UAM é um modelo numérico tridimensional para o estudo do "smog" fotoquímico em área maior do que a urbana. Constitui em um instrumento particularmente oneroso, as condições de contorno e as informações da grade são críticas para a obtenção de resultados reais. São adequados para o estudo do ozônio e de outros poluentes fotoquímicos em uma escala temporal somente da ordem de um a alguns dias (Ames et al., 1985, Moreira e Tirabassi, 2004).

O modelo CMAQ constitui um sistema de modelagem e avaliação da qualidade do ar que vem sendo regularmente utilizado em trabalhos de caráter científico, bem como em aplicações de apoio à implementação de políticas ambientais (Byun e Ching, 1999). O modelo é capaz de simular, simultaneamente, processos de síntese de ozônio troposférico, deposição ácida, formação de particulados e outros poluentes atmosféricos, tanto em escala regional quanto em escala urbana. O modelo CMAQ tem como propósito central a solução da equação da difusão-advecção, em pontos de grade e distribuindo as propriedades físico-químicas nas direções horizontal e vertical. Este modelo tem como características principais: ser modular, multiescala, assume uma atmosfera simples, portátil e

acessível. O CMAQ é tridimensional e simula a formação do ozônio troposférico, material particulado, poluentes tóxicos, visibilidade, acidificação e multiplicação de poluentes na atmosfera, além do mercúrio. O modelo é fundamentado no conceito básico de atmosfera única, no qual somente a simulação da ação concorrente do conjunto de todos os processos físicos e químicos da atmosfera é que constitui elemento capaz de conferir precisão às simulações (Tao et al., 2005). O conceito de atmosfera simples tem fundamento em um conjunto robusto e totalmente compressível das equações governantes da atmosfera, que fornece uma vista única da modelagem atmosférica, permitindo assim a consistência de sua principal característica de multiescala, desde a local para a sinótica. Sua concepção foi baseada na interação de comunidades científicas, considerando as contribuições de cada grupo no contexto do modelo como um todo.

O sistema combinado de modelos envolvendo o CMAQ e suas características bem como seus programas de suporte, foi concebido de forma a ser um modelo de vários grupos e não um modelo de grupos isolados. Daí sua constante atualização e aprimoramentos, passos integrantes de processo evolutivo natural face às novas demandas dos grupos de usuários espalhados pelo mundo a fora.

Com isso, o sistema pode simular a dispersão e transporte de poluentes desde a escala urbana (poucos km), passando pela escala regional (centenas de km) até a grande escala, ou escala intercontinental (milhares de km) considerando as particularidades de cada região de aplicação. Para tanto necessita de dados de entrada de emissões atmosféricas como condições iniciais e dados meteorológicos como condições de contorno. É composto de um modelo de transporte químico (CTM) e pré-processadores e suas informações essenciais estão nos inventários de emissões atmosféricas traduzidos para seu formato requerido *Sparse Matrix Operator Kernel Emissions* (SMOKE) e no condicionamento meteorológico, sendo os modelos *Penn State/ NCAR mesoscale model – 5* (MM5) e *Weather Research and Forecast* (WRF) os recomendados uma vez que sua interação é direta com o conversor *Meteorology - Chemistry Interface Processor* (MCIP) e por consequência com o SMOKE e o CMAQ (Meira et al., 2009, Souza, 2010).

O modelo de qualidade do ar CIT, *California Institute of Technology*, é um modelo euleriano, no qual o sistema de coordenadas espaciais é fixo, que descreve a distribuição espacial e temporal de poluentes inertes e ativos quimicamente na atmosfera (Mcrae et al., 1992). Este modelo permite o estudo do transporte e a formação de poluentes fotoquímicos na CLP através da aplicação da equação de difusão atmosférica. A região de estudo neste modelo é dividida em células de uma grade com dimensões horizontais e verticais (x, y) e dimensão vertical (z). As células possuem uma dimensão horizontal em geral de 5x5 km e altura variável de acordo com a altura da camada de mistura considerada, distribuída em 5 níveis. O modelo fotoquímico CIT é estruturado basicamente em três partes: meteorologia, emissões e modelo químico. São inseridos dados meteorológicos de temperatura, umidade, ventos, nebulosidade e radiação, obtidos das estações de monitoramento ou a partir de dados meteorológicos obtidos de modelos. O módulo de emissões contempla informações quanto à emissão de espécies químicas, seja de fontes fixas, como indústrias, e fontes móveis, basicamente veiculares (Martins, 2007). E finalmente o modelo químico SAPRC onde as reações químicas entre as espécies envolvidas são processadas (Carter, 2000). O modelo CIT não considera processos de remoção úmida, portanto não pode ser utilizado em situações de precipitação e considera que as espécies traços não modificam as características físicas da atmosfera, tais como temperatura e transmitância (Carbone, 2008).

1.5.1 Modelo químico SAPRC

Modelos químicos estão em constante evolução como resultado de um melhor entendimento das transformações químicas dos poluentes primários e secundários e de novas medidas dos parâmetros cinéticos. Os modelos químicos são baseados na premissa, amplamente aceita, de que a química dos COV e NO_x regem a formação de ozônio e uma mudança em um simples COV individual pode levar a resultados distintos. Quando a razão COV/NO_x é baixa, a taxa de formação de O_3 é controlada pelos COV e, inversamente, quando a razão COV/NO_x é alta, o controle é feito pelos NO_x. Isso quer dizer que um aumento ou redução dos COV em uma atmosfera controlada por NO_x provoca pouca alteração no ozônio (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

O modelo químico *Statewide Air Pollution Research Center* (SAPRC) foi desenvolvido por Carter em 1990, na Universidade de Riverside, a pedido da CARB (Agência Ambiental do Estado da Califórnia) e vem sofrendo inúmeras alterações e atualizações desde então. Devido à sua estrutura, evitando o uso de linguagens de programação complexas e recompilações, e ampla documentação, seu uso e modificações são muito difundidos (Corrêa, 2003).

O SAPRC é um modelo que engloba reações térmicas e fotoquímicas. Em geral, trabalha com cerca de 204 reações e 83 espécies. Porém, nem todas as espécies são tratadas explicitamente dentro do mecanismo devido às seguintes razões: pela pouca importância que as referidas espécies impõem ao modelo; devido a pouca informação do valor da constante de velocidade e estequiometria para diminuir o tempo processamento computacional. Na inviabilidade de se representar o modelo químico com todas as suas espécies explícitas, uma metodologia de agrupamento em classes foi estabelecida. Entretanto, algumas espécies com constantes de velocidades bem estabelecidas e/ou de grande importância para a química da atmosfera foram mantidas explícitas. Os critérios de agrupamento são dois: semelhança de estrutura e reatividade (Carter, 2003, apud Corrêa, 2010).

Para utilizar este tipo de mecanismo é preciso conhecer as concentrações de cada grupo em termos de ppmC (partes por milhão de carbono). Essa informação deve ser obtida, preferencialmente, a partir de medidas das concentrações, em μg m^{-3} ou ppbv das espécies presentes na atmosfera a ser estudada, no horário de 6:00 às 9:00 h da manhã, período no qual, em geral, emite-se a maior quantidade de poluentes devido ao engarrafamento matinal e ao fato de, nesse horário, a fotoquímica ainda ser pouco atuante. Esse valor de concentração é então usado na Equação 1, considerando condições ambientais de temperatura (25 ºC) e pressão (1 atm), para se determinar as concentrações de cada COV em ppmC:

$$ppmC = \frac{Concentração_i(\mu g.m^{-3}) x N^o Carbonos}{40{,}9 x PesoMolecular} \quad (1)$$

Em seguida calcula-se a fração de cada espécie do grupo em relação aos demais, segundo a Equação 2:

$$Fração_i = \frac{ppmCxN^o Carbono}{\sum ppmC_i} \quad (2)$$

Os somatórios das ***i*** espécies das equações 1 e 2 fornecem então as frações de ppmC e os números médios de átomos de carbono (NC) de cada grupo ***j***, como nas equações 3 e 4:

$$ppmC_j = \sum ppmC_i \quad (3)$$

$$NC_j = \sum Fração_j \quad (4)$$

Finalmente, pode-se então calcular as frações, em termos de ppmC e número médio de carbono, de cada grupo em relação aos demais, como nas Equações 5 e 6:

$$Fração_{ppmC} = \frac{ppmC}{\sum ppmC_i} \quad (5)$$

$$Fração_{NCi} = \frac{NC}{\sum NC_i} \quad (6)$$

O modelo de trajetórias OZIPR em conjunto com o modelo químico SAPRC já foram usados para avaliar a formação do ozônio na cidade de Porto Alegre (RS), na Região Metropolitana do Rio de Janeiro e na RMSP (Corrêa, 2003, Orlando, 2010).

Existem outros modelos químicos como o *Carbon Bond Mechanism* (CB-IV) onde são usadas duas aproximações para condensar um mecanismo cinético num número razoável de espécies e de reações para uso em modelos de qualidade do ar: "agregação" (*lump*), feita em termos da reatividade de moléculas inteiras; e "ligação de carbono" (*carbon-bond*), realizada em termos da reatividade das

diferentes estruturas moleculares, semelhante ao SAPRC, classificando-as segundo o número ou tipo de ligação entre átomos de carbono. Na primeira aproximação as espécies orgânicas com produtos e taxas de reação semelhantes são combinadas numa única espécie dita "agregada". Na aproximação do tipo "ligação de carbono" as espécies orgânicas são desagregadas segundo o tipo das suas ligações de carbono independentemente da molécula em que ocorrem.

O "*Carbon Bond Mechanism*", CB IV, usado no UAM trata as reações de quatro tipos diferentes de espécies: espécies inorgânicas; espécies orgânicas que, pela especificidade ou importância para o ambiente, são tratadas individualmente; espécies orgânicas, tratadas pela aproximação de "*carbon bond*"; e espécies orgânicas, tratadas pela aproximação "*lumped*". Há, no entanto algumas espécies químicas que são tratadas explicitamente, devido a características próprias (ex. reatividade), como é o caso do formaldeído, do eteno e do isopreno.

A aproximação por "*carbon bond*" é usada para descrever a química de três tipos diferentes de ligações existentes na maioria das moléculas orgânicas. As ligações simples entre átomos de carbono, PAR (parafinas), usadas para representar a química dos alcanos e a maioria dos grupos alquilo existentes em outros compostos orgânicos; a representação OLE (olefinas), usada para descrever a química das ligações duplas carbono-carbono existentes nos 1-alcenos; e a representação ALD 2, que também contém dois átomos de carbono, usada para representar o grupo -CHO e o átomo de carbono adjacente no acetaldeído e outros aldeídos de peso molecular superior. Esta representação é igualmente usada para as espécies 2-alceno, dado que estas espécies reagem rapidamente no ambiente atmosférico natural produzindo aldeídos.

Por outro lado, a representação dos compostos aromáticos é feita de duas formas: o tolueno (TOL), que representa as espécies de 7 átomos de carbono, nos quais estão incluídas as estruturas dos benzenos monossubstituídos, sendo a sua química baseada nas reações do tolueno; e o xileno (XYL), que representa as estruturas de 8 carbonos usadas para a representação dos benzenos di e trissubstituídos, sendo a sua química baseada no m-xileno. No entanto, este

mecanismo completo (CBM-EX) envolve 204 reações e 87 espécies o que torna difícil a sua utilização em modelos de qualidade do ar.

O mecanismo CB IV resulta de um trabalho de condensação do mecanismo *Carbon Bond Mechanism* versão EX (CBM-EX), passando a envolver apenas cerca de 80 reações e 23 espécies químicas diferentes, e tornando viável a sua utilização sem comprometer significativamente a qualidade da solução alcançada. Existe uma opção para resolver a parte química em fase aquosa (dentro de nuvens). Para solucionar o sistema de equações resultante da aproximação CB IV, o UAM usa um esquema quase estacionário para as espécies de baixa massa molecular e alta reatividade e um algoritmo de Crank-Nicholson, numericamente mais eficiente, para a solução das restantes espécies (USEPA, 1991, Aveiro, 2003). O desenvolvimento e formulação do mecanismo químico CB-IV está descrito com maiores detalhes em Gery et al. (1988, 1989).

1.6 Justificativa do Trabalho

São Paulo é a sexta cidade mais populosa do planeta e sua região metropolitana, com mais de 20 milhões de habitantes, é a mais povoada das Américas, e segunda mais populosa do mundo, incluindo seu complexo metropolitano de 39 cidades.

Embora o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), em seus vinte e seis anos de implantação, desde 1986 e o Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (PROMOT), que foi lançado 16 anos após o PROCONVE, trouxeram contribuições significativas, a poluição atmosférica ainda persiste. A priorização do transporte particular no processo de urbanização do município é a sua principal causa.

A RMSP apresentou nas últimas décadas um grande desenvolvimento industrial e comercial, o que resultou num acentuado crescimento da população, levando a um colapso do sistema de transporte que não acompanhou o crescimento da cidade. Hoje possui uma frota de 7,4 milhões de veículos e a região sofre

problemas crônicos de poluição atmosférica, tendo como principal fonte a emissão veicular.

A frota de veículos da RMSP apresentou um crescimento acentuado desde a década de 50. Na época havia um índice de 20 habitantes por veículo, e atualmente esta relação está em torno de 3 habitantes por veículo. Na RMSP 86% do transporte de passageiros é realizado por automóveis ou ônibus e apenas 14% por metrô e trens. A situação se inverte em outras grandes metrópoles do mundo como Nova Iorque e Tóquio onde 72% e 61% das viagens são realizadas por metrô. O metrô da cidade de São Paulo tem uma extensão de 70,6 km, muito menor quando comparado a outras cidades do mundo, como em Pequim 442 km de extensão Xangai (420 km) seguidos de perto pelos centenários metropolitano de Nova Iorque, com 418 km de extensão e pelo mais antigo metrô do mundo, o metropolitano de Londres, com 408 km de extensão. Outros sistemas de grande comprimento são, por exemplo o de Tóquio 292 km, o de Seul 286 km, o de Madrid 293 km e o de Paris 212 km. O elevado número de veículos num centro urbano, ao invés do conforto do transporte individual, gera o desconforto devido aos congestionamentos que chegam a quilômetros de extensão em horários de pico, além dos problemas gerados na saúde da população devido às emissões de poluentes. É importante ressaltar que esta preocupação não é apenas da cidade de São Paulo, mas de muitas das grandes cidades que sofrem com elevados níveis de poluição (CETESB 2012, UNEP, 1992).

Os principais problemas acerca da emissão veicular são: o tipo de combustível e a idade dos veículos. O Brasil foi o pioneiro no desenvolvimento do etanol como combustível, sendo mais limpo que a gasolina e o diesel, no que diz respeito à emissão de NO_x, CO, SO_x, hidrocarbonetos e material particulado. Hoje, a gasolina é misturada com 25% de etanol anidro, em substituição ao chumbo tetraetila, um aditivo altamente tóxico que era usado para aumentar a octanagem da gasolina e evitar a detonação precoce da mistura. O teor de enxofre presente nos combustíveis atualmente está abaixo dos 50 ppm. Apesar da evolução tecnológica, junto com políticas nacionais como PROCONVE que trouxeram importantes progressos, ainda os problemas atuais de poluição atmosférica são difíceis de contornar. A maioria da frota da RMSP possui mais de 12 anos. Os veículos antigos

apresentam-se defasados tecnologicamente e, dessa forma, emitem de 50 a 100 vezes mais que os modernos.

Neste trabalho foram realizados ensaios de emissões veiculares, simulando veículos no percurso urbano, para determinar os fatores de emissão de poluentes e obter o conhecimento de quais COV são mais importantes para a formação do ozônio na cidade de São Paulo, de modo a embasar políticas públicas de controle dos precursores deste poluente. Esses resultados permitirão promover a capacitação dos órgãos administradores envolvidos, transferência de conhecimento e metodologia para os estudos sobre os compostos precursores de ozônio, que já são monitorados rotineiramente em outros países.

Os resultados deste trabalho servirão de subsídio para a determinação dos compostos importantes de serem monitorados de forma mais rotineira sendo uma base inicial de dados de concentração destes poluentes.

Portanto observa-se que muito tem que se estudar sobre a composição atmosférica no que tange aos compostos orgânicos voláteis. Questões importantes como: Quais são os COV mais abundantes na atmosfera de São Paulo? Quais são os principais precursores de ozônio em São Paulo? Como a utilização do etanol e a reformulação da gasolina altera a composição atmosférica em relação aos COV?

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo foi entender o mecanismo de formação do ozônio na cidade de São Paulo, uma vez que este é o poluente que mais ultrapassa os padrões da qualidade do ar da legislação brasileira e seu controle é complicado, uma vez que ele é um poluente secundário.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Determinar os principais COV precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo, utilizando o modelo de trajetórias OZIPR (*Ozone Isopleth Package for Research*), a partir do cenário da região.
- Construir uma escala de incremento de reatividade (IR) para cada espécie de COV analisados neste trabalho.
- Investigar quais são os combustíveis que mais contribuem na emissão dos principais COV precursores de ozônio, gerando com esses dados uma base de conhecimento para futura estratégia de redução destes compostos e reformulação de combustíveis.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Poluição Atmosférica

A poluição do ar tem sido, desde a primeira metade do século XX, um grave problema nos centros urbanos industrializados, com a presença cada vez maior dos veículos motorizados, que vieram a somar com as indústrias, como fontes poluidoras. Episódios de poluição excessiva causaram aumento do número de mortes em algumas cidades da Europa e Estados Unidos.

O nível de poluição atmosférica é determinado pela quantificação das substâncias poluentes presentes no ar. Conforme a Resolução CONAMA Nº 3 de 28/06/1990, considera-se poluente atmosférico “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”.

Com relação a sua origem, os poluentes podem ser classificados como:

• Primários: aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão;

• Secundários: aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes e/ou constituintes naturais na atmosfera.

Os quatro primeiros desastres ambientais bem documentados, associados com poluição atmosférica, ocorreram a partir dos anos 30, Vale de Meuse, Bélgica, 1930 (Firket, 1931), Donora, Pensilvânia, EUA, 1948 (Ciocco e Thompson, 1961), Londres, Inglaterra, 1952 (Logan, 1953).

O primeiro episódio ocorreu em 1930, no vale de Meuse, Bélgica, entre as cidades de Huy e Liége, uma região com grande concentração de indústrias na época, distribuídas em uma faixa de aproximadamente vinte quilômetros de comprimento. Nos cinco primeiros dias do mês de dezembro, condições

meteorológicas desfavoráveis, como a ausência de ventos, impediram a dispersão dos poluentes, que permaneceram estacionados sobre a região. Imediatamente foi registrado um aumento do número de doenças respiratórias e um excesso de mortes (60 mortes) até dois dias após o início do episódio.

No mês de outubro de 1948 na cidade de Donora, Pensilvânia, os produtos da combustão das indústrias locais permaneceram sobre a cidade devido à ocorrência de inversões térmicas que impediram a dispersão destes poluentes. Durante este período foram observadas 20 mortes ao invés das duas mortes esperadas normalmente em uma comunidade de 14.000 pessoas.

Porém o mais clássico, e mais grave, dos episódios acerca dos efeitos deletérios dos poluentes do ar foi o acontecido em Londres. Durante o inverno de 1952, um episódio de inversão térmica impediu a dispersão de poluentes, gerados então pelas indústrias e pelos aquecedores domiciliares que utilizavam carvão como combustível, e uma nuvem, composta principalmente por material particulado e enxofre, em concentrações até nove vezes maiores do que a média de ambos permaneceu estacionada sobre a cidade por aproximadamente três dias, levando a um aumento de 4.000 mortes em relação à média de óbitos em períodos semelhantes. Estes trágicos episódios direcionaram os olhos dos pesquisadores para a necessidade de se buscar o controle da emissão de poluentes do ar (Braga et al., 2001).

É importante frisar que, mesmo mantidas as emissões, a qualidade do ar pode mudar em função das condições meteorológicas que determinam uma maior ou menor diluição dos poluentes. É por isso que a qualidade do ar piora com relação aos parâmetros monóxido de carbono, material particulado e dióxido de enxofre durante os meses de inverno, quando as condições meteorológicas são mais desfavoráveis à dispersão dos poluentes. Já o ozônio apresenta maiores concentrações na primavera e verão, por ser um poluente secundário que depende da intensidade de luz solar para ser formado.

A Cidade de São Paulo tem um histórico muito significativo de monitoramento da qualidade do ar e um conhecimento importante dos seus efeitos sobre a saúde

humana. As primeiras iniciativas para monitorar a qualidade do ar ocorreram na RMSP e datam do início dos anos 60. Por iniciativa dos municípios de Santo André, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul e Mauá, em 16 de agosto de 1960, foi firmado um convênio para o controle da poluição das águas e do ar na região, através da Comissão Intermunicipal de Controle da Poluição das Águas e do Ar (CICPAA). Entre 1960 e 1971, desenvolveu trabalho pioneiro que contou com o apoio financeiro da Organização Pan-americana de Saúde (OPAS).

Um convênio, firmado entre essas prefeituras e o Estado de São Paulo transferiu a CICPAA para a Superintendência de Saneamento Ambiental (SUSAM), órgão estadual criado em 17 de abril de 1970. Posteriormente, estas atribuições de controle da qualidade do ar e da água foram transferidas para a Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico (CETESB), inicialmente um centro de tecnologia em engenharia sanitária, fundado em 1968, que com o passar dos anos veio a assumir o controle de todas as atividades relacionadas ao controle da qualidade da água, do ar e do solo no Estado de São Paulo (Amaral e Piubeli, 2003).

A determinação sistemática da qualidade do ar deve ser, por questões de ordem prática, limitada a um restrito número de poluentes, definidos em função de sua importância e dos recursos materiais e humanos disponíveis.

Os poluentes consagrados universalmente como indicadores mais abrangentes da qualidade do ar são monóxido de carbono, dióxido de enxofre, material particulado e ozônio, mais o dióxido de nitrogênio. A razão da escolha desses parâmetros como indicadores de qualidade do ar está ligada a sua maior frequência de ocorrência e aos efeitos adversos que causam ao meio ambiente. As informações sobre prevenção de riscos à saúde e os efeitos da poluição sobre a saúde são apresentados na TAB.4 e TAB.5.

TABELA 4 - Fontes e características dos principais poluentes na atmosfera

Poluente	Características	Fontes Principais	Efeitos Gerais ao meio
Partículas Inaláveis Finas ($MP_{2,5}$)	Partículas de material sólido ou líquido suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem etc, que podem permanecer no ar e percorrer longas distâncias. Faixa de tamanho < 2,5 micra.	Processos de combustão (industrial, veículos automotores), aerossol secundário (formado na atmosfera) com sulfato e nitrato e outros.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo.
Partículas Inaláveis (MP10) e Fumaça	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensos no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho < 10 micra.	Processos de combustão (indústria e veículos automotores) aerossol secundário (formado na atmosfera) como sulfato, nitratos e outros.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo.
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensos no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho < 100 micra.	Processos industriais, veículos motorizados (exaustão), poeira de rua ressuspensa, queima de biomassa. Fontes naturais: pólen, aerossol, marinho e solo.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo.
Dióxido de Enxofre (SO_2)	Gás incolor, com forte odor, semelhante ao gás produzido na queima de palitos de fósforos. Pode ser transformado a SO_3, que na presença de vapor de água, passa rapidamente a H_2SO_4. É um importante precursor dos sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis.	Processos que utilizam queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos a diesel, produção de polpa e papel, fertilizantes.	Pode levar à formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação: folhas e colheitas.
Dióxido de Nitrogênio (NO_2)	Gás marrom avermelhado, com odor forte e muito irritante. Pode levar à formação de ácido nítrico, nitratos (o qual contribui para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera) compostos orgânicos tóxicos.	Processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usina térmicas que utilizam óleo ou gás, incinerações.	Pode levar à formação de chuva ácida, danos à vegetação e á colheita.
Monóxido de Carbono (CO)	Gás incolor, inodoro e insípido.	Combustão incompleta em veículos automotores.	-
Ozônio (O_3)	Gás incolor, inodoro nas concentrações ambientais e o principal componente da névoa fotoquímica.	Não é emitido diretamente para a atmosfera. É produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.	Danos às colheitas, à vegetação natural, plantações agrícolas; plantas ornamentais.

Fonte: (CETESB, 2012).

Os padrões de qualidade do ar (PQAr), segundo publicação da Organização Mundial da Saúde (OMS) em 2005, variam de acordo com a abordagem adotada para balancear riscos à saúde, viabilidade técnica, considerações econômicas e vários outros fatores políticos e sociais, que por sua vez dependem, entre outras coisas, do nível de desenvolvimento e da capacidade nacional de gerenciar a qualidade do ar. As diretrizes recomendadas pela OMS levam em conta esta heterogeneidade e, em particular, reconhecem que, ao formularem políticas de qualidade do ar, os governos devem considerar cuidadosamente suas circunstâncias locais antes de adotarem os valores propostos como padrões nacionais.

O Brasil foi o primeiro país da América do Sul a adotar o controle das emissões veiculares (Szwarcfiter, 2004). Em 1976, o Conselho Nacional de Trânsito (CONTRAN), por meio de sua Resolução nº 507, estabeleceu o controle das emissões de gases e vapores do cárter. Nesse mesmo ano, o Estado de São Paulo, a partir da Lei n° 997/76 e do Decreto n° 8468/76, estabeleceu limites para a emissão de fumaça do diesel. Essa medida foi ampliada para todo o território nacional por meio da Resolução nº 510 do CONTRAN, promulgada em 1977. A Lei n° 997/76 e o Decreto n° 8468/76 estabeleceram ainda limites para as emissões de CO, HC e NO_x para a comercialização de veículos novos, além de medidas de restrição de circulação nos episódios críticos de poluição do ar no Estado de São Paulo. No Brasil, a regulamentação das emissões veiculares em todo o território nacional ocorreu em 1986. Nesse ano, foi instituído o Programa de Controle de Poluição por Veículos Automotores (PROCONVE), por meio da Resolução Conama n° 018, de 6 de maio de 1986. Os padrões de qualidade do ar atmosférico foram adotados como medida complementar a regulamentação das emissões. Por meio deles, é possível avaliar o alcance e a eficácia dos valores de referência adotados para as emissões. A nível nacional, a Portaria nº 231 do Ministério do Interior, de 27 de abril de 1976, estabeleceu padrões de qualidade do ar atmosférico para MP, SO_2, CO e oxidantes fotoquímicos (NO_x e O_3). Uma nova regulamentação dos padrões de qualidade do ar atmosférico ocorreu em 1989, a partir da Resolução Conama n° 005, de 15 de junho de 1989, como resultado da instituição do Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR). O PRONAR estabeleceu a obrigatoriedade de se observar os limites máximos de emissão veicular e a adoção

de padrões nacionais de qualidade do ar, de modo a facilitar a avaliação das ações de controle e ser um referencial aos limites máximos de emissão estabelecidos. Foi então instituída através da Portaria Normativa Nº 348 de 14/03/90, onde IBAMA estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar e os respectivos métodos de referência, ampliando o número de parâmetros anteriormente regulamentados através da Portaria GM Nº 0231 de 27/04/76. Os padrões estabelecidos através dessa portaria foram submetidos ao CONAMA em 28/06/90 e transformados na Resolução CONAMA Nº 03/90 que estabeleceu novos padrões nacionais de qualidade do ar. Além disso, foram instituídos os padrões de qualidade do ar que podem ser divididos em primários e secundários (Mendes, 2004 e Pinheiro et al., 2007).

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

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

O objetivo do estabelecimento de padrões secundários é criar uma base para uma política de prevenção da degradação da qualidade do ar. Devem ser aplicados às áreas de preservação (por exemplo: parques nacionais, áreas de proteção ambiental, estâncias turísticas etc.). Não se aplicam, pelo menos em curto prazo, a áreas de desenvolvimento, onde devem ser aplicados os padrões primários. Como prevê a própria Resolução CONAMA Nº 03/90, a aplicação diferenciada de padrões primários e secundários requer que o território nacional seja dividido em classes I, II e III conforme o uso pretendido. A mesma resolução prevê ainda que enquanto não for estabelecida a classificação das áreas, os padrões aplicáveis serão os primários.

Os parâmetros regulamentados são os seguintes: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. Os padrões nacionais de qualidade do ar fixados na Resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/90 são apresentados na TAB.5.

TABELA 5 - Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/90)

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

1- Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano
2- Média geométrica anual
3- Média aritmética anual
Fonte: (CETESB, 2012).

A mesma resolução estabelece ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar. Esses critérios são apresentados na TAB.6. Ressalte-se que a declaração dos estados de atenção, alerta e emergência requer, além dos níveis de concentração atingidos, a previsão de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes.

A legislação estadual (DE 8.468 de 08/09/76) também estabelece padrões de qualidade do ar e critérios para episódios agudos de poluição do ar, mas abrange um número menor de parâmetros. Os parâmetros fumaça, partículas inaláveis e dióxido de nitrogênio não têm padrões e critérios estabelecidos na legislação

estadual. Os parâmetros comuns à legislação federal e estadual têm os mesmos padrões e critérios, com exceção dos critérios de episódio para ozônio. Neste caso a legislação estadual é mais rigorosa para o nível de atenção (200 μg m^{-3}).

TABELA 6 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar (Resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/90)

Parâmetros	Atenção	Alerta	Emergência
partículas totais em suspensão (μg m^{-3}) - 24 h	375	625	875
partículas inaláveis (μg m^{-3}) - 24 h	250	420	500
Fumaça (μg m^{-3}) - 24 h	250	420	500
dióxido de enxofre (μg m^{-3}) - 24 h	800	1600	2100
SO_2 X PTS (μg m^{-3})(μg m^{-3}) - 24 h	65000	261000	393000
dióxido de nitrogênio (μg m^{-3}) - 1 h	1130	2260	3000
monóxido de carbono (ppm) - 8 h	15	30	40
Ozônio (μg m^{-3}) - 1 h	400*	800	1000

*O nível de atenção é declarado pela CETESB com base na legislação Estadual que é mais restritiva (200 μg.m^{-3})
Fonte: (CETESB, 2012).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) divulgou que 3 milhões de pessoas morrem anualmente devido aos efeitos da poluição atmosférica. Isto representa o triplo das mortes anuais em acidentes automobilísticos. Um estudo publicado na revista científica inglesa The Lancet, em 2000, concluiu que a poluição atmosférica na França, Áustria e Suíça é responsável por mais de 40.000 mortes anuais, nesses três países. Cerca da metade dessas mortes se deve à poluição causada pelas emissões veiculares (Fischlowitz, 2003).

A CETESB disponibilizou, em 10/05/2013, a classificação da qualidade do ar no Estado de São Paulo já com os novos padrões de concentração de poluentes na atmosfera, conforme recomendação feita pela Organização Mundial da Saúde (OMS), com três metas progressivas e intermediárias a serem cumpridas, até chegar ao padrão final. Imediatamente será aplicada a meta 1 e, a partir de análises da situação, será definido quando entrarão em vigor as metas mais rígidas. Novos

padrões foram estabelecidos para dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, ozônio, material particulado inalável (MP_{10}), material particulado inalável fino ($MP_{2,5}$) e chumbo. Os padrões são uma ferramenta importante na gestão da qualidade do ar e balizam a rigidez das ações de controle das fontes de emissão. Servem como base para o estabelecimento de políticas públicas para o controle das emissões de poluentes, de forma que as áreas degradadas sejam recuperadas e áreas preservadas não sofram degradação. Nesse sentido, o regulamento prevê a elaboração de um plano de controle de emissões de fontes fixas e móveis nas áreas mais críticas. Em função dos novos padrões serão modificados também os critérios de classificação de qualidade do ar. Esta classificação é feita por meio de um índice de qualidade do ar que é uma ferramenta matemática desenvolvida para simplificar o processo de divulgação. Para cada poluente medido é calculado um índice, que é um valor adimensional. Dependendo do índice obtido, o ar recebe uma qualificação, que é uma nota para a qualidade do ar, além de uma cor. Em função dos novos padrões de qualidade do ar estabelecidos, a classificação da qualidade do ar foi alterada, e será efetuada conforme apresentado na TAB.7 abaixo:

TABELA 7 – Novos padrões da qualidade do ar

Qualidade	Índice	MP_{10} ($\mu g\ m^{-3}$) 24h	$MP_{2,5}$ ($\mu g\ m^{-3}$) 24h	O_3 ($\mu g\ m^{-3}$) 8h	CO (ppm) 8h	NO_2 ($\mu g\ m^{-3}$) 1h	SO_2 ($\mu g\ m^{-3}$) 24h
N1 – Boa	0-40	0-50	0-25	0-100	0-9	0-200	0-20
N2 – Moderada	41-80	>50-100	>25-50	>100–130	>9- 1	>200-240	>20-40
N3 – Ruim	81-120	>100-150	>50-75	>130–160	>11-13	>240-320	>40-365
N4 – Muito Ruim	121-200	>150-250	>75-125	>160–200	>13-15	>320-1130	>365-800
N5 – Péssima	> 200	>250	>125	>200	>15	>1130	>800

A novidade é que além da nova nomenclatura, foram alteradas as faixas de classificação dos valores de concentração dos poluentes. A concentração do O_3 passou a ser feita com base em médias de 8 horas e não mais em médias de 1 hora. Foi também incluído na nova classificação, o material particulado inalável fino ($MP_{2,5}$), que é um tipo de particulado que é mais prejudicial à saúde humana, pois devido ao seu tamanho reduzido penetra mais profundamente nas vias respiratórias. Outro fato a ser destacado na nova forma de divulgação é que quando a qualidade

do ar é classificada como boa os valores-guia estabelecidos pela OMS, que são os padrões finais (PF) estabelecidos no DE nº 59113/2013, estão sendo atendidos, ou seja, nesta classificação espera-se o mínimo de efeitos adversos à saúde. Deve-se esclarecer que a qualificação do ar está associada a efeitos à saúde, portanto independe do padrão de qualidade do ar em vigor, e será sempre realizada conforme a TAB.8.

TABELA 8 – Classificação da qualidade do ar e efeitos na saúde

Qualidade	Índice	Significado
N1 – Boa	0 - 40	
N2 – Moderada	41 – 180	Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas) podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço. A população, em geral, não é afetada.
N3 – Ruim	81 - 120	Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e cardíacas) podem apresentar efeitos mais sérios na saúde.
N4 – Muito Ruim	121 - 200	Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda falta de ar e respiração ofegante. Efeitos ainda mais graves à saúde de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas).
N5 – Péssima	>200	Toda população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis.

A RMSP gasta a cada ano aproximadamente R$ 2,4 bilhões com doenças e mortes causadas pela poluição atmosférica. Deste custo, 77% (R$ 1,85 bilhão) correspondem à perda de produtividade dos pacientes que sofrem de males decorrentes da má qualidade do ar. Os demais 23% (R$ 555,5 milhões) representam gastos dos sistemas de saúde pública e privado com as doenças decorrentes da poluição, entre as principais são problemas cardíacos e câncer de pulmão. A poluição atmosférica é responsável por 3,5 mil mortes de pessoas por ano na Grande São Paulo, das quais 2,5 mil moram na capital (71%). (Saldiva, 2008, IBGE 2011).

O que mais aflige nesta problemática são os efeitos maléficos que estes poluentes causam sobre a saúde e a vida dos seres vivos. Estudos epidemiológicos e toxicológicos conduzidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS), demostram uma forte relação entre a ocorrência da poluição atmosférica e o aumento de casos de doenças respiratórias, podendo-se citar: asma, bronquite, infecção pulmonar. Da mesma forma, existe a relação de casos envolvendo situações de desconforto físico: irritação dos olhos, nariz e garganta, dor de cabeça, acessos de tosse e sensação de cansaço. Esses problemas têm alto custo social, sendo caracterizados por gastos com tratamentos médicos, perda de horas de trabalho e redução da produtividade. Boa parte desses custos é transferida ao estado através dos serviços de saúde e previdência social públicos.

Os efeitos da poluição atmosférica em São Paulo alcançam índices alarmantes. Segundo Saldiva, para cada cem consultas atendidas no Instituto do Coração, doze estão relacionadas à poluição atmosférica. Para ele, a chance de se ter câncer de pulmão em São Paulo é 10% maior do que em locais não poluídos. Afirma ainda que entre 5% a 10% das mortes naturais em São Paulo podem ser associadas à poluição. Assim, a cada 110 pessoas que morrem por dia no município, oito, em média, são vítimas da poluição (Geraque, 2006). Segundo Lin, médico pneumologista e clínico geral do Hospital das Clínicas, das pessoas com angina e infarto cardíaco atendidas diariamente no Hospital das Clínicas no período de janeiro de 1994 a dezembro de 1995, 6%, em média, tinham como causa direta a poluição (Miguel, 2002). É importante destacar que a poluição atmosférica tem sido causa de mortes, seja na forma de precursora de doenças, dentre elas o câncer pulmonar, seja como responsável pelo agravamento de doenças cardiorrespiratórias (Pinheiro et al., 2007 e Villalobos, 2009).

A maioria dos estudos sobre poluição atmosférica no Brasil foram realizados na cidade de São Paulo, que correlacionam às condições atmosféricas com a saúde da população, utilizando os dados de monitoramento das Estações CETESB, poucas pesquisas de medições de poluentes foram realizadas sem a utilização da base de dados da CETESB, pois os analisadores, equipamentos utilizados para realizar medidas de poluente têm alto custo.

Apesar das consideráveis reduções nas emissões veiculares com programas de melhoria da tecnologia dos motores, ainda são frequentes os dias em que a concentração de ozônio (O_3) na RMSP ultrapassa os padrões nacionais de qualidade do ar. Enquanto o número de ultrapassagens do padrão para CO na RMSP caiu de 18 para 0 de 1999 até 2012, o número de dias em que o padrão de O_3, 1 hora: 160 μg m^{-3} e o nível de atenção: 200 μg m^{-3}, foi ultrapassado, caiu de 109 para 98 no mesmo período, a redução do O_3 não foi significativa, sendo este o pior problema de poluição do ar na RMSP.

Diante da dificuldade em se reduzir os níveis de O_3 na RMSP, assim como em outros grandes conglomerados urbanos, faz-se necessário um estudo detalhado de quais os principais precursores deste poluente para assim subsidiar a elaboração de possíveis diretrizes que possam ser propostas na tentativa de minimizar este problema.

3.2 Poluição Fotoquímica e Formação de O_3

Diferentes regiões da atmosfera são afetadas por distintos conjuntos de reações químicas. Na faixa da troposfera, abaixo da camada limite planetária, as regiões urbanas são afetadas por gases inorgânicos, orgânicos leves e pesados. As reações que ocorrem variam entre o dia e a noite e durante as estações do ano.

Aqui serão tratados os temas relacionados com a poluição urbana. Dentro deste tema o *smog* fotoquímico é uma categoria de poluição do ar muito importante. *Smog* é a resultante da alta presença de partículas em presença de névoa ou forte inversão térmica. A poluição consiste em partículas emitidas diretamente em alta concentração contendo metais, cinzas e ácido, ou quando há neblina presente, a névoa desce carregada com esses componentes. O *smog* fotoquímico resulta da emissão de compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio, na presença de luz solar.

A poluição é constituída por uma mistura de gases e aerossóis. Algumas das partículas são emitidas diretamente, enquanto outras são produzidas pelo gás e convertidas em partículas. Hoje, muitas cidades apresentam *smog* fotoquímicos

como as Cidades do México, Santiago, Los Angeles, Teerã, São Paulo, Calcutá, Pequim, Tóquio, Johanesburgo, Atenas etc.

O *smog* fotoquímico envolve reações entre os óxidos de nitrogênio (NO_x = NO + NO_2) e compostos orgânicos voláteis (COV, o total de compostos orgânicos menos metano) na presença de luz, produzindo assim ozônio. O ozônio é produto da reação de fotólise do NO_2. Este absorve radiação ultravioleta e parte da radiação na faixa do visível. Em função disto, na estratosfera o O_3 absorve uma quantidade importante da radiação ultravioleta, sendo assim importante para a manutenção da vida no planeta. Entretanto na troposfera, o ozônio tem efeitos nocivos à saúde, pois é altamente reativo e oxidante, causando danos nos seres vivos (Jacobson, 2006).

Os óxidos de nitrogênio são produzidos sempre que um combustível é queimado na presença de ar. Primeiramente ocorre a formação de NO, reação 5, podendo ocorrer a oxidação de NO a NO_2, reação 6, dependendo das condições em que ocorre a queima.

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2\ NO \qquad (5)$$

$$2\ NO + O_2 \rightarrow NO_2 \qquad (6)$$

Em uma manhã típica, os poluentes primários COV e NO_x são emitidos por automóveis e outras fontes de combustão em áreas urbanas.

Os COV são oxidados a radicais peróxidos orgânicos pelo radical OH, reações 7 e 8, formando compostos representados por RO_2. Estes reagem com o NO oxidado a NO_2, reação 9. Esta reação concorre com a oxidação de NO a NO_2 pelo ozônio. Ocorre então fotólise de NO_2 em •NO e •O. O •O por sua vez reage com O_2 e forma ozônio.

As sequências de reações básicas são:

$$COV + \bullet OH \rightarrow R\bullet + H_2O \qquad (7)$$

$$R\bullet + O_2 + M \rightarrow RO_2\bullet + M \qquad (8)$$

$RO_2\bullet + \bullet NO \rightarrow RO\bullet + NO_2$ (9)

$RO\bullet + O_2 \rightarrow R'CHO + HO_2\bullet$ (10)

$HO_2\bullet + \bullet NO \rightarrow \bullet OH + NO_2$ (11)

O •OH é proveniente das reações de fotólise do O_3, e do radical hidroperóxido ($\bullet HO_2$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido nitroso (HONO), tal como as reações 12 e 13:

$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$ (12)

$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH\bullet$ (13)

O NO_2 produzido nas reações 6, 9 e 11 sofre fotólise na troposfera por radiação na faixa de comprimento de onda entre 220 e 420 nm formando O_3 troposférico, reações 14 e 15 (Seinfeld e Pandis, 2006).

$NO_2 + h\nu \ (220<\lambda< 420nm) \rightarrow \bullet NO + \bullet O(^3P)$ (14)

$\bullet O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (15)

O O_3 é um poluente secundário, formado através da reação 15 e o NO_2 que é emitido e formado quimicamente nas reações 6, 9 e 11, é tanto um poluente primário como secundário.

O RO_2 compete com o O_3 para converter NO em NO_2 no ar urbano, reação 9. A relação do estado fotoestacionário é baseada no pressuposto de que apenas O_3 converte NO a NO_2, conforme equações 12, 13 e 14, produzindo um ciclo nulo, onde o ozônio é formado e destruído. O M representado na reação 15, é predominantemente N_2, não é consumido na reação, apenas diminui a energia durante as reações 14, 15 e 16.

$O_3 + \bullet NO \rightarrow NO_2 + O_2$ (16)

A relação do estado fotoestacionário descrito nas reações 14, 15 e 16 é válida apenas para atmosfera não poluída.

Derivando uma expressão para o estado estacionário de concentração de ozônio pela reação 14 e reação 16 em termos de concentrações de NO e NO_2, e j e k_2. Todas as três reações, 14, 15 e 16 são rápidas: NO é formado pela reação 14 e NO_2 pela reação 16 tão rápido quanto o seu consumo na reação 14. Portanto, a partir da definição de coeficiente de velocidade.

$$j \cdot [NO_2] = k_2 \cdot [O_3] \cdot [NO] \quad (7)$$

Os colchetes indicam concentração das espécies. Onde,

$$[O_3] = j \cdot [NO_2] / k_2 \cdot [NO] \quad (8)$$

Esta equação é chamada de relação do estado fotoestacionário.

Se as concentrações típicas de NO_2 e NO são substituídas na equação 8, em conjunto com os valores de j e k2, as concentrações de O_3 obtidas estão muito abaixo das concentrações observadas mesmo na troposfera livre. Assim, outras reações além das equações 14 e 16 devem ser envolvidas no controle de O_3 troposférico. Esta conclusão levou à sugestão de que HO_x e radicais derivados de espécies orgânicas estão envolvidos em determinar as concentrações atmosféricas de O_3. O radical hidroxila pode ser produzido a partir de pequenas quantidades altamente reativas de oxigênio atômico pela reação 13.

Então, em atmosfera não poluída, OH• é rapidamente transformado em HO_2, reações 17 e 18.

$$OH\bullet + CO \rightarrow H\bullet + CO_2 \quad (17)$$

$$H\bullet + O_2 + M \rightarrow HO_2\bullet + M \quad (18)$$

Na ausência de NO_x, HO_2• é convertido de volta para OH• através de reação 19 com NO ou O_3.

$$HO_2\bullet + O_3 \rightarrow 2O_2 + OH\bullet \quad (19)$$

Na presença de luz solar, o estado de equilíbrio fotoestacionário se estabelece rapidamente entre OH• e HO_2•. HO_x é igual a somatória de OH• e HO_2• e são consumidos conforme as reações 20 e 21.

$$2HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (20)$$

$$OH\bullet + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M \quad (21)$$

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ácido nítrico (HNO_3) são altamente solúveis, e podem ser rapidamente removido da troposfera por deposição úmida. Na presença de uma razão de mistura de NO >=10 pptv, como na RMSP RO_2 é formado pela oxidação COV e assim oxida NO a NO_2, e este por sua vez, sofrendo a fotólise produz o ozônio. Após a oxidação do NO pelo RO_2 é formado o RO• e este por sua vez, ao sofrer nova oxidação, forma o radical HO_2, que por sua vez, oxidará outro NO e assim podendo formar novo ozônio, conforme as equações mostradas na FIG.9, utilizando o etano como exemplo.

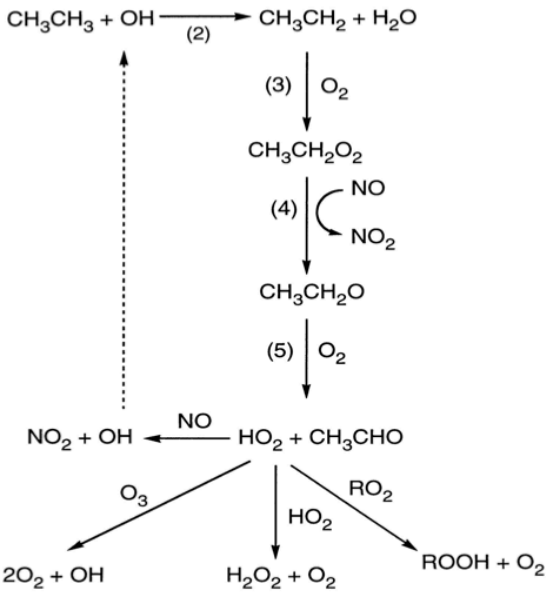


FIGURA 9 - Etapas do mecanismo de fotooxidação do etano na atmosfera Fonte: (Seinfeld e Pandis, 1998).

Quando as razões de mistura de COV são mais baixas, em áreas urbanas, a situação se aproxima da relação do estado fotoestacionário (Jacobson, 2006, Wallace e Hobbs, 2006).

A FIG.10 mostra as isopletas de ozônio (ppb) para diversas concentrações de COV e NO_X, para o caso base de São Paulo, no estudo realizado por Orlando et al. 2010. Em locais com relativa abundância de NO_x em relação aos COV, baixa razão COV/NO_x, o ozônio tipicamente irá decrescer mais rapidamente se forem reduzidas as emissões de COV. A literatura diverge na definição dos limites dos sistemas e de forma geral sistemas COV-limitante são aqueles onde a razão COV/NO_x é menor que 8, porém são citados valores de 4 ou 5 como limite. Razões de 8 a 15 caracterizam locais intermediários onde tanto o controle de COV quanto NO_x é efetivo na diminuição do O_3. Locais com razões acima de 15 são considerados NO_x–limitante (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000). No estudo de Orlando et al., (2010) foi encontrada uma razão COV/NO_x de 11 para RMSP que foi relacionada a alta concentração de etanol (414 ppbv), composto pouco reativo, comumente não encontrado em níveis tão altos em atmosferas de outras cidades do mundo, resultando em um gráfico de isopletas bastante incomum e reforçando a necessidade de estudos pontuais com dados da região de interesse para se elaborar estratégias de controle das concentrações de ozônio.

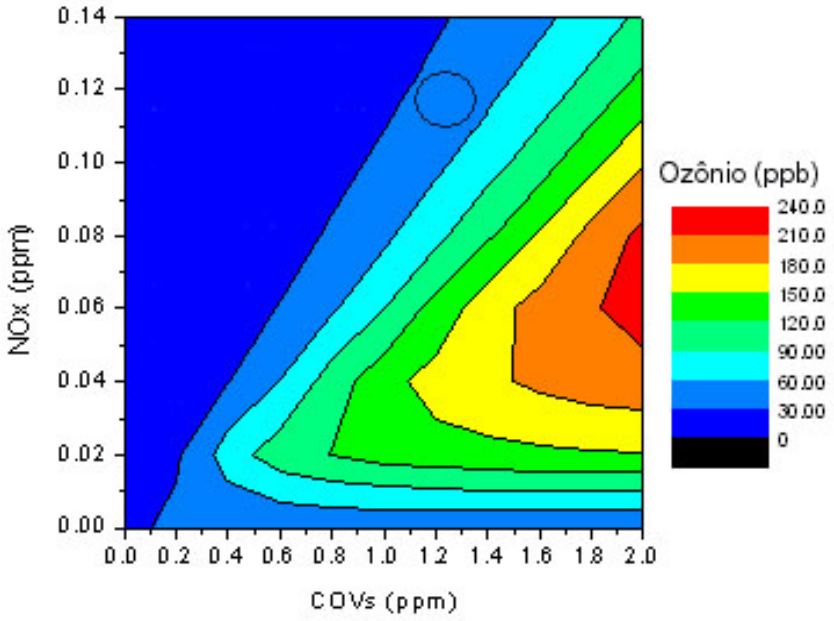


FIGURA 10 - Isopletas de ozônio (ppb) para diversas concentrações de COV e NO_X, para o caso base de São Paulo, ajustado para agosto e setembro de 2006, através de medidas de COV realizadas na estação CETESB Cerqueira César. A região com um círculo situa a condição da RMSP quando foi realizado o estudo. Fonte: (Orlando et al., 2010).

Estudos envolvendo análises dos COV presentes na atmosfera têm sido realizados no intuito de se obter um melhor conhecimento sobre a composição, a concentração, o fluxo e as fontes de emissão em áreas urbanas. Os estudos sobre os compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera urbana das cidades brasileiras ainda são poucos e estão concentrados nas cidades de São Paulo, Rio de Janeiro, Salvador, Porto Alegre e Curitiba (Grosjean et al., 1998; Côrrea, 2003; Pretto, 2004; Vasconcellos et al., 2005; Orlando et al., 2010; Alvim et al., 2011). Na TAB.9 são apresentados estudos da concentração de COV em áreas urbanas.

TABELA 9 - Concentrações médias (ppbv) de COV de estudos realizados em áreas urbanas de diferentes países

Compostos	São Paulo[a]	Rio de Janeiro[b]	Londres[c]	Cid. do México[d]	Tóquio[e]	Nova Iorque[f]	Xangai[g]	Mumbai[h]
Tolueno	12,9	14,9	1,00	1,25	6,90	0,68	4,70	80,48
Butano	6,83	<L.D	2,00	3,14	6,73	-	2,03	-
m, p-xileno	4,35	8,20	0,79	0,097	1,66	0,13	1,40	0,21
Benzeno	3,12	6,60	0,32	0,41	1,25	0,16	1,81	109,1
Isobutano	2,99	20,5	1,20	1,09	3,95	-	1,43	-
Etilbenzeno	2,92	11,2	0,14	0,97	1,13	0,04	1,23	0,69
Pentano	2,67	<L.D	0,54	0,64	2,64	-	-	-
1,2,4-TMB	2,48	7,90	-	0,85	0,73	0,05	-	0,06
Heptano	2,47	5,10	0,09	0,10	0,37	-	0,23	-
Hexano	2,31	5,50	0,15	0,33	1,22	-	0,84	-
Diclorobenzeno	2,06	-	-	-	-	0,01	-	0,03
2-metilpentano	1,93	7,80	-	0,43			0,67	-
Estireno	1,76	13,5	-	-	0,13	0,01	0,14	-
1-etil-4-metilbenzeno	1,68	<L.D	-	0,01	-	-	-	-
1-Et-3-Metbenzeno	1,49	5,80	-	0,02	-	-	-	-
Diclorometano	1,46	-	-	-	-	0,07	0,95	-
Buteno	1,46	2,90	0,17	0,29	1,96	-	0,26	-
o-xileno	1,44	8,20	0,20	0,04	0,62	0,04	0,49	0,10
1,3,5-TMB	1,29	15,9	-	0,01	0,20	0,020	-	0,07

a: Pretto (2004); b: Martins *et al.* (2010); c: Schneidemesser *et al.* (2010); d: Apel *et al.* (2010); Hoshi *et al.* (2008); f: NYSDEC (2003); g: Cai *et al.* (2010); h: Srivastava *et al.* (2006).

As diferenças entre as concentrações dos COV nas cidades apresentadas na TAB.9 ocorrem devido à composição do combustível utilizado em cada localidade, tipo de veículos, além de fatores climáticos, geográficos etc. A cidade de Mumbai tem a maior concentração de COV totais, devido ao benzeno e tolueno, a concentração do benzeno está muito acima do limite recomendado pela OMS de 2 a 6 ppbv, a alta concentração deste composto em Mumbai são de amostragens realizadas em locais de trânsito intenso e abastecimento de veículos a gasolina. A fonte que mais contribuiu para emissão de tolueno é a veicular. As cidades de Nova

Iorque e Mumbai utilizam o padrão de TO-14 A da EPA para monitoramento dos COV, dos 39 compostos deste padrão gasoso 30 são halocarbonos, clorados e fluoretados, e as outras substâncias da mistura são hidrocarbonetos aromáticos, o que caracteriza os COV da atmosfera destes dois centros urbanos distintas de São Paulo e Rio de Janeiro. Compostos como tolueno, butano, isobutano, benzeno e m+p-xileno são majoritários nas metrópoles apresentadas e a principal fonte de emissão destas espécies é a veicular. As cidades que apresentaram altas concentrações médias de COV foram Mumbai, Rio de Janeiro e São Paulo (Pretto (2004), Martins et al. (2010), Schneidemesser et al. (2010), Apel et al. (2010), Hoshi et al. (2008), NYSDEC (2003); Cai et al. (2010), Srivastava et al. (2006)).

Gases emitidos em área urbana incluem NO_x, COV, CO e óxidos de enxofre (SO_x = SO_2 + SO_3). Dos quais, NO_x, COV e CO são os principais precursores de ozônio. A TAB.2 mostra as taxas estimadas das fontes de poluição do ar na RMSP em 2011.

O CO foi o gás emitido em maior abundância na RMSP, TAB.2, este poluente é oxidado a CO_2 pelo radical hidroxila, reação 22, gerando o radical hidroperóxido. Este radical hidroperóxido, de maneira similar aos radicais peróxidos, formados pelos COV, oxida o NO a NO_2 competindo com as moléculas de O_3 e fazendo com que a concentração deste gás aumente na atmosfera, reação 23.

$$CO + OH\bullet \rightarrow CO_2 + HO_2\bullet \quad (22)$$

$$HO_2\bullet + NO \rightarrow NO_2 + OH\bullet \quad (23)$$

Veículos a etanol do tipo não *flex*, como observado na TAB. 2, emitem menos CO do que veículos a gasolina, porém a queima incompleta do combustível etanol produz mais formaldeído e acetaldeído do que a gasolina. Os aldeídos são emitidos diretamente da fonte e também são formados na oxidação de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos.

As moléculas de aldeídos emitidas ou formadas se decompõem pela ação da luz, gerando novos radicais livres:

$RHCO \rightarrow R\bullet + HCO\bullet$ (24)

$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet + NO \rightarrow NO_2 + RO\bullet$ (25)

$HCO\bullet + O_2 \rightarrow CO + HOO\bullet$ (26)

$HOO\bullet + NO \rightarrow OH\bullet + NO_2$ (27)

Os compostos carbonílicos podem ser removidos da atmosfera através de uma série de processos, sendo os principais a fotólise e a reação com radicais HO• (de Andrade et al. 2002, UNEP et al., 2002). Além destes, pode-se destacar as reações com $HO_2\bullet$, O_3, $NO_3\bullet$ e O• e os processos de deposição seca e úmida.

No Brasil os estudos de concentração de aldeídos na atmosfera foram iniciados na década de 80 com a introdução de etanol hidratado como combustível veicular. Os aldeídos são mais reativos na atmosfera que seus respectivos álcoois (de Andrade et al. 2002, Grosjean, 1997). Na TAB.10 são apresentadas concentrações atmosféricas de formaldeído e acetaldeído em áreas urbanas.

TABELA 10 - Concentrações médias (ppbv) de formaldeído e acetaldeído de estudos realizados em áreas urbanas de diferentes países

Compostos	São Paulo[a]	Rio de Janeiro[b]	Atenas[c]	Cid. do México[d]	Beijing[e]	Roma[f]	Beirute[g]	Tóquio[h]
formaldeído	56,53	31,92	7,27	26,05	12,05	10,00	4,64	4,56
acetaldeído	10,66	15,37	6,30	15,54	5,66	4,00	2,28	4,05

a: Pretto, 2004; b: Côrrea *et. al.,* 2010; c: Bakeas et. al., 2003; d: Báez et. al., 2003; e: Pang e Hu, 2006; f: Possanzini et al., 2002; g: Moussa et al., 2006; h:Hoshi *et al.,* 2008.

Em 1975 foi implementado o programa Proálcool e atualmente está em vigor a adição de 25% de etanol anidro a gasolina. Etanol é utilizado como combustível desde a invenção do motor de combustão interna (N. A. Otto realizou testes em 1897 em motor de combustão) e um dos principais componentes leves de combustíveis em muitos países. Não é de surpreender que, quando interesses monetários e lucros estão em jogo, questões científicas fiquem para segundo plano nas decisões de política energética, que foram feitas em relação a álcoois e de outros combustíveis oxigenados. Benefícios percebidos e os inconvenientes possíveis dos combustíveis oxigenados, que sem dúvida, são temas controversos (Grosjean, 1997).

Em 2011, segundo o Anuário Energético do Estado de São Paulo, na RMSP, o etanol, considerando o anidro e o hidratado, correspondeu a 35% do combustível consumido. E o uso deste trouxe grandes benefícios a atual matriz energética Brasileira. O uso de um produto de origem vegetal para a substituição de combustíveis fósseis ainda gera certa polêmica, com defesas e críticas de lado a lado sobre a viabilidade econômica e ambiental da adoção da alternativa. O etanol é uma fonte renovável de combustível, uma vez que a cana, em seu crescimento, absorve CO_2, reduz consumo do petróleo em 200 mil barris/dia, emite menos CO em relação à gasolina, segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA). Porém existem aqueles que questionam sua eficiência energética, em função das emissões nas diversas etapas de sua produção e de seu baixo rendimento em sua produção. O uso de fertilizantes e pesticidas gera subprodutos poluentes na produção, como o vinhoto, além das queimadas para a colheita da cana que afetam o ambiente (Brazil, 2007, MMA, 2011).

Comparando a emissão de CO, segundo o primeiro inventário de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários, no ano de 2011, para veículos leves com gasolina C e etanol hidratado emitem 331.992 e 104.462 toneladas de CO por ano, respectivamente, já os carros flex emitem 57.224 com gasolina tipo C e 117.197 com etanol hidratado (MMA, 2011).

Em função do aumento do uso do etanol como combustível, se tornou imprescindível compreender a química atmosférica dos compostos orgânicos oxigenados. Os álcoois são emitidos para a atmosfera pela vegetação, evaporação de solventes, combustíveis, aditivos de combustíveis e queima de combustíveis automotivos.

O papel na atmosfera dos álcoois alifáticos simples é altamente controlado pelas reações 28, 29 e 30 com os radicais •OH, uma vez que reações de fotólise, reações com O_3 e com radicais $\bullet NO_3$ são lentas e desprezíveis. Em geral, o etanol presente na atmosfera, em presença de radicais •OH, sofre a abstração do hidrogênio e posterior reação 31 com o oxigênio formando acetaldeído, que então levará à formação de PAN (nitrato de peroxi acetila) e produtos de fotólise (Seinfeld and Pandis, 2006, Côrrea, 2003, Pereira et al., 1999).

$CH_3CH_2OH + OH\bullet \rightarrow H_2O + CH_3CHOH$ (~90%) (28)

$\rightarrow H_2O + \bullet CH_2CH_2OH$ (~5%) (29)

$\rightarrow H_2O + CH_3CH_2O\bullet$ (~5%) (30)

$CH_3CHOH + O_2 \rightarrow CH_3CHO + HO_2\bullet$ (31)

O mecanismo da reação global do etanol pode ser escrito como:

$20\ C_2H_5OH + 20\ OH\bullet + NO \rightarrow NO_2 + 0{,}28\ HOCH_2CHO + 1{,}44\ HCHO + 19\ CH_3CHO + 20\ HO_2\bullet + 20\ H_2O$ (32)

Na presença de NO, estes radicais levam à formação de formiato de tertbutila e formaldeído e, em menor escala acetato de metila e acetona (Pereira e Andrade, 1999). Na TAB.11 são apresentadas concentrações médias atmosféricas de metanol e etanol em áreas urbanas.

TABELA 11 - Concentrações médias (ppbv) de metanol e etanol de estudos realizados em áreas urbanas

Compostos	**São Paulo[a]**	**Rio de Janeiro[b]**	**Porto Alegre[b]**	**Salvador[c]**	**Ozaka[a]**	**Wank[d]**
Metanol	34,1	14,0	-	9,8	7,0	2,25
Etanol	176,3	66,4	10,3	65,4	6,6	0,24

a: Nguyen et al., 2001; b: Pereira et al., (1999); c: Grosjean et al., (1998); d: Leibrock e Slemr,1997.

4 Metodologia

4.1 Descrição dos locais de amostragem

Foram coletadas 78 amostras de hidrocarbonetos na estação CETESB IPEN/USP na Cidade Universitária, FIG.11, a 800 m de altitude, localizada na região oeste da cidade de São Paulo durante o período de janeiro a dezembro de 2006, também foram realizadas 66 amostragens de hidrocarbonetos, 62 de aldeídos e 42 de etanol no mês de setembro em 2011 até agosto de 2012, no mesmo local, seguindo a mesma metodologia, em dias da semana, durante o horário das 07:00h às 09:00h, integrando 2 horas, pelo fato de que, neste horário, o trânsito é intenso e a radiação solar é baixa.

FIGURA 11 - Mapa da Universidade de São Paulo mostrando o local da amostragem, torre localizada no IPEN utilizada para medidas de parâmetros meteorológicos (2011/2012), container onde estão colocados os equipamentos de amostragem, monitores de gases-traço em tempo real.

Também foram realizadas 35 coletas na estação CETESB Cerqueira César, localizada na Av. Dr. Arnaldo, FIG.12, durante os meses de agosto e setembro/2006 e 43 coletas em julho e agosto/ 2008, no período das 6:00h às 18:00h, a cada 2 horas de amostragem.

FIGURA 12 - Vista aérea da RMSP na Av. Dr. Arnaldo, estação CETESB Cerqueira César na Faculdade de Saúde Pública e seus respectivos instrumentos de medição (Fotos:).

Foram realizados ensaios veiculares de 10 veículos e 1 motocicleta para determinar os fatores de emissão de NO_x, CO, COVNM totais, CH_4, HCNM e aldeídos provenientes de veículos a etanol, gasolina, motocicletas e veículos a diesel, além de investigar os principais COV precursores de O_3 emitidos por estes tipos de combustíveis utilizando a escala de incremento de reatividade (IR) calculada através do modelo de trajetórias OZIPR (Gery and Crouse, 1990) como detalhado no trabalho de Orlando et al.(2010).

4.2 Metodologia de amostragem e análise

4.2.1 Metodologia de amostragem de hidrocarbonetos

A metodologia de amostragem dos hidrocarbonetos utilizada neste trabalho foi baseada nos métodos do TO-14A, TO-15 *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA) (U.S.EPA, 1999). As amostragens de hidrocarbonetos foram realizadas utilizando frascos de aço inox de 6 litros (canister), eletropolidos internamente. Os frascos de aço inoxidável foram limpos por um sistema comercial da Xontech, que

utiliza como ferramentas de limpeza o aquecimento (120°C), alto vácuo, e vapor d'água com ciclos alternados, método de limpeza da EPA, FIG.13. No procedimento de amostragem foi utilizado controladores de fluxo de massa fixados em 50 mL min^{-1}, integrando 6 L, durante um período de duas horas em cada coleta. As amostragens de aldeídos, etanol e hidrocarbonetos foram realizadas na mesma entrada de ar dos monitores de gases poluentes das estações CETESB IPEN/USP e Cerqueira César. Os gases como CO, O_3 e NO_x foram medidos pelos monitores de poluentes da CETESB (Pretto, 2004; CETESB, 2007, 2012).

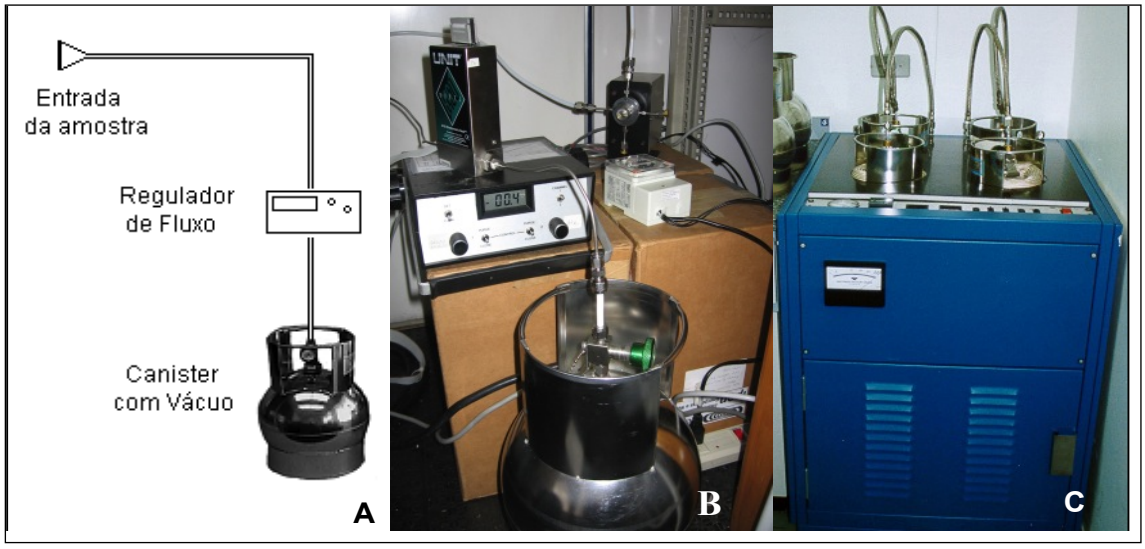


FIGURA 13 - [a]: Esquema da amostragem de hidrocarbonetos com canister, [b]: Foto de uma amostragem com canister dentro da Estação Cerqueira César da CETESB e [c]: Foto do sistema de limpeza utilizado neste trabalho.

4.2.2 Identificação e quantificação dos hidrocarbonetos

Foram utilizados dois equipamentos para a análise dos hidrocarbonetos. Um cromatógrafo de fase gasosa (VARIAN 3800) com detecção simultânea de espectrometria de massas (DEM) (SATURN 2000) para identificação dos compostos e ionização de chama (DIC) para quantificação dos compostos, apresentados na FIG.14. Este sistema possui um método para análise de COV que tenham no mínimo quatro carbonos. Outro método foi desenvolvido no laboratório de química atmosférica (LQA) para COV leves (2 a 5 carbonos), sendo que este sistema utiliza um cromatógrafo de fase gasosa (VARIAN 3800) acoplado com detector de ionização de chama.

FIGURA 14 - A esquerda o CG/MS/FID e a direita o CG/FID.

As amostras foram analisadas diretamente na fase gasosa, utilizando a técnica de pré-concentração criogênica a -180ºC. Na pré-concentração, a amostra ficava retida em um tubo de aço inox com diâmetro de 1/8'' e 9 cm de comprimento, empacotado com perolas de vidro de 60/80 mesh, durante 5 minutos. As pérolas de vidro eram silanizadas para evitar a adsorção dos compostos no vidro. Durante a passagem da amostra pelo tubo pré-concentrador, este estava imerso em nitrogênio líquido, a uma temperatura de –180ºC. Para o controle da quantidade de amostra a ser analisada, foi utilizado um controlador de fluxo (Sierra Model 902C) instalado na saída do pré-concentrador e após este, uma bomba de vácuo para promover a entrada da amostra pelo sistema. Com o auxílio de uma válvula solenoide, foi possível iniciar e finalizar a etapa de injeção do volume a ser analisado, utilizado um fluxo constante de 30 e de 40 mL min^{-1} para hidrocarbonetos leves de 2 a 5 carbonos e maiores que 4 carbonos respectivamente, durante um período de 5 minutos.

Após a pré-concentração, uma válvula de 10 vias colocava a amostra retida, em linha com a coluna cromatográfica. Neste momento a amostra era dessorvida termicamente a 200ºC (aquecimento em 20s) e carregada pelo gás de arraste hélio, com um fluxo de 2,2 mL min^{-1}, até a coluna cromatográfica durante 2 min.

Utilizou-se uma coluna apolar (DB-1) de 60 m de comprimento, com 1 µm de espessura de fase estacionária e 0,32 mm de diâmetro interno (DI). A programação de temperatura da coluna iniciou em -50 ºC por um período de 2 minutos, ocorrendo assim a criofocagem e após a coluna foi aquecida até 200 ºC a 6 ºC min^{-1}.

Para que a amostra não sofresse a influência da presença de vácuo no DEM e da pressão atmosférica no DIC, foram utilizados tubos de sílica sem fase estacionária com diferentes diâmetros internos. O tubo para o DEM possuía 0,1 mm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento e para o DIC foi colocado um tubo de 25 cm de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno. Este procedimento compensou as diferenças de pressão existentes em cada detector. Com a divisão da amostra para os dois detectores foi possível quantificar uma grande variedade de espécies encontradas nas amostras da RMSP.

A vantagem da divisão da amostra é poder aliar a espectroscopia de massas, que é uma ferramenta valiosa na identificação dos compostos orgânicos, com a ionização de chama que é o detector mais adequado para a quantificação de hidrocarbonetos.

Para identificar e quantificar COV leves (C2 a C3), foi utilizado um cromatógrafo de fase gasosa (VARIAN 3800) com detector de ionização de chama, com uma coluna PLOT de sílica fundida de Al_2O_3/Na_2SO_4 (polar) de 50 m de comprimento, 0,53 mm de DI e 10 µm de espessura de fase estacionária. A etapa da pré-concentração foi igual à do método descrito anteriormente. A faixa de temperatura utilizada foi de -50 a 180 ºC, com uma rampa de temperatura no forno cromatográfico de 10 ºC min^{-1}.

A quantificação dos hidrocarbonetos foi realizada pela curva de calibração de uma mistura padrão gasosa com 30 espécies destes compostos, precursores de ozônio, produzida e certificada pela *National Physical Laboratory* (NPL), das classes de alcanos, alcenos, alcinos, dienos e aromáticos preparadas na concentração de 10 ppbv em nitrogênio. Para as espécies de compostos não contidos neste padrão, foi utilizada a curva de calibração de um composto de mesmo número de carbono e mesma classe de hidrocarboneto. A quantificação requer que se conheça a

dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. A partir da relação entre a concentração injetada versus área obteve-se a equação da curva de calibração, com os coeficientes angulares e lineares. Os coeficientes de linearidades obtidos variaram entre 0,99 a 1 para todos os compostos contidos nos padrões. As curvas de calibração para 4 compostos das 30 espécies contidas no padrão são apresentadas na FIG.15.

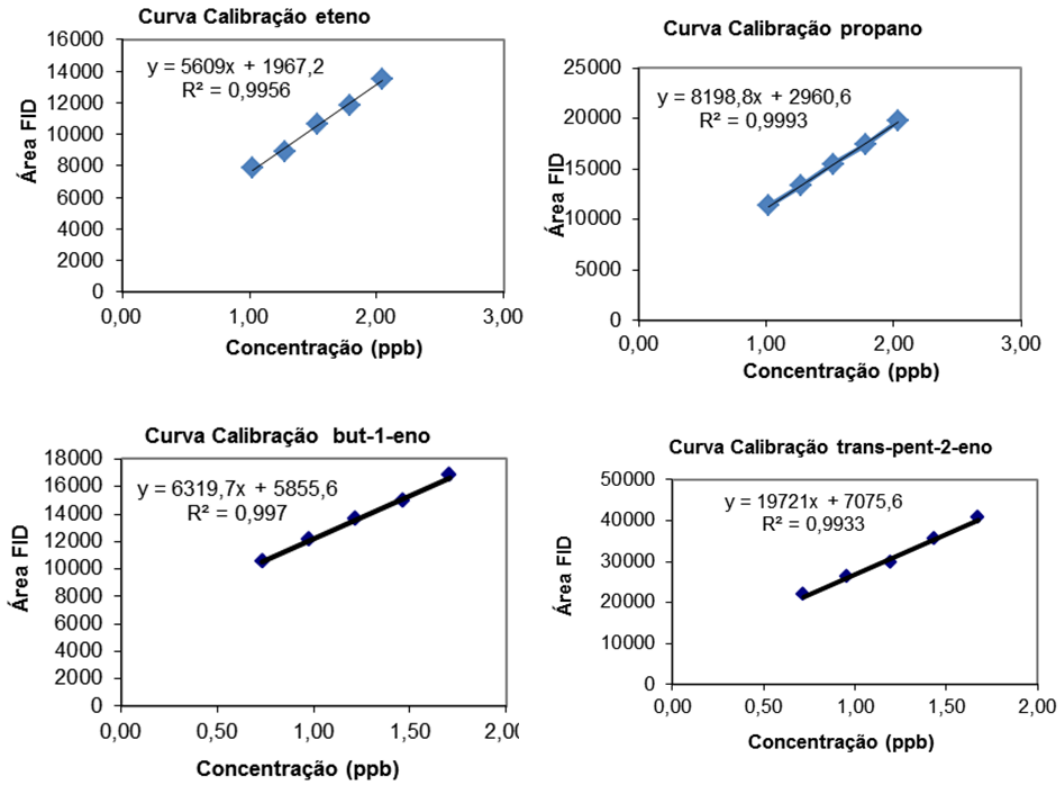


FIGURA 15 – Curvas de calibração dos 4 compostos das 30 espécies contidas no padrão de hidrocarbonetos.

As amostras foram analisadas em triplicata, os valores são referentes às médias de três resultados mais ou menos o valor das incertezas associadas, e os desvios padrões calculados a partir das médias das triplicatas das amostras (ABNT/INMETRO, 2003). Utilizando como critério à integração de picos com sinal superior a 400 contagens.

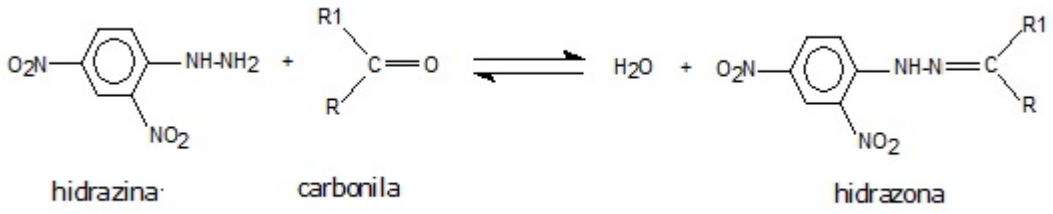
4.3 Metodologia de amostragem e análise de aldeídos

4.3.1 Purificação da 2,4-dinitrofenilhidrazina

Para as amostragens de formaldeído e acetaldeído foi utilizado a norma TO-11 da U.S. EPA (U.S.EPA, 1999) que utiliza cartuchos de sílica, revestidos com resina C18 e impregnados com solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH), FIG.16.

FIGURA 16 - Cartuchos comerciais de SiO -C18 (Waters Sep-Pak C18).

Durante a amostragem a retenção do formaldeído, acetaldeído, acetona e demais carbonilas se dá através da reação da hidrazina do cartucho com a carbonila (R-C=O) originando a respectiva hidrazona, como representada pela reação 33.



(33)

A reação é de adição nucleofílica ao grupo carbonílico, seguido da eliminação 1,2 da água do derivado 2,4-difenilhidrazona. As hidrazonas formadas absorvem em um comprimento de onda na faixa do ultravioleta em 360 nm.

As análises dos aldeídos foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), usando-se detecção por ultravioleta.

Os cartuchos de sílica revestidos com C18 foram impregnados com uma solução de 2,4-difenilhidrazina (DNPH). No preparo da solução de hidrazina foi adicionado 200 mL de acetonitrila em um béquer de 250 mL e 2,4–DNPH até a saturação desta solução. Esta solução foi fervida com pérolas de vidro em uma chapa, mantendo a temperatura por volta de 100 ºC até evaporar aproximadamente 150 mL de acetonitrila, descartando o restante da solução e lavando os cristais de 2,4–DNPH com 50 mL de acetonitrila por 2 vezes, repetindo o procedimento descrito acima por mais uma vez e em seguida foi adicionado 50 mL de acetonitrila e armazenado a solução com os cristais em frasco escuro com boa vedação no refrigerador. Conforme esta solução estoque diminuía era adicionado mais acetonitrila desde que houvesse cristais de 2,4-DNPH.

4.3.2 Preparo da solução impregnadora

Todas as vidrarias necessárias ao preparo dos cartuchos foram limpas com acetonitrila. Foi adicionado 5 mL da solução em estoque em uma proveta de 50 mL, em seguida adicionado 45 mL de acetonitrila e 5 gotas de ácido fosfórico padrão analítico, esta solução foi acondicionada em frasco escuro, vedado e colocada no refrigerador.

4.3.3 Impregnação dos cartuchos

Os cartuchos adquiridos foram limpos previamente pela passagem de 10 mL de metanol, que também tem a função de ativar e separar as partículas de SiO_2-C_{18}, e 10 mL de acetonitrila. A impregnação dos cartuchos foi realizada carregando a solução impregnadora em uma seringa de vidro e passando 5-7 mL desta pelo cartucho SiO_2-C18, fazendo-se a solução impregnadora passar lentamente pelo cartucho. Após a impregnação, os cartuchos foram colocados no dessecador e realizado vácuo durante 2 minutos com uma bomba diafragma (gast modelo DOA - V191). Os cartuchos foram envolvidos em papel alumínio e estocados em refrigerador a uma temperatura abaixo de 4°C. Deve-se ter extremo cuidado nesta operação, pois é comum o uso de acetona em laboratórios químicos para limpeza de vidrarias e, como a rede de esgotos é costumeiramente intercomunicada, a contaminação dos cartuchos por esta carbonila é frequente.

4.3.4 - Verificação da contaminação dos cartuchos

É preciso verificar a integridade da 2,4-DNPH contida nos cartuchos, pois podem ocorrer contaminações no preparo da solução durante o processo de impregnação ou mesmo durante a estocagem. Esta verificação foi realizada eluindo-se um dos cartuchos impregnados com acetonitrila para um balão volumétrico de 5 mL e o eluato analisado por cromatografia líquida, do mesmo modo como será descrito adiante na análise das amostras. Caso fosse identificada a contaminação da hidrazina, este valor era subtraído da concentração encontrada na amostra.

4.3.5 – Calibração

A quantificação e identificação foram realizadas utilizando-se misturas padrão da Supelco (CARB Carbonyl-DNPH Mix 1) que contém 6 aldeídos e uma cetona: formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, propionaldeído, butiraldeído e benzaldeído, conforme especificação do fabricante. Os padrões foram preparados em várias concentrações, sempre na faixa de 0,05 a 2,5 mg L^{-1}, usando como solvente acetonitrila, sempre obtendo um coeficiente de correlação superior a 0,99 para as curvas de calibração, usando a metodologia de padronização externa.

4.3.6 – Amostragem

As amostras foram coletadas utilizando uma bomba autônoma (KNF modelo - N815 KTDC) acoplado a um cartucho SiO_2-C18 impregnado com 2,4-DNPH, a uma vazão de 1,0 L min^{-1} por duas horas. Esses parâmetros são regulados pela quantidade de carbonilas que o cartucho suporta. Como cada cartucho tem cerca de 2 mg de DNPH é recomendável amostrar até 75% de sua capacidade de retenção de carbonilas.

Foi conectado um tubo de silicone de ¼” na bomba e a outra extremidade no cartucho de amostragem, envolto em papel alumínio. No local a ser amostrado colocou-se uma bomba (KNF modelo - N815 KTDC) que puxava o ar no meio do ambiente a se avaliar, posicionado o cartucho de amostragem a 1,5 m de altura e afastado das paredes ou objetos. Uma vez posicionado e ajustado o conjunto,

ligava-se a bomba, ajustando a vazão para 1,0 L min^{-1} no rotâmetro (Dwyer) e realizava a amostragem por 2 horas. As hidrazonas formadas eram extraídas com acetonitrila e analisadas por um cromatografo líquido de alta eficiência (CLAE), Perkin Elmer modelo series 200, utilizando uma coluna C18, como fase estacionária, e como fase móvel foi utilizada uma mistura de 50% água e 50% acetonitrila, utilizando um fluxo de 2 mL min^{-1} por 20 min, para promover a separação, e o forno a 30 ºC. Em seguida, efetuou-se a detecção das mesmas por ultravioleta na faixa dos 360 nm.

4.4 Metodologia de amostragem e análise de etanol

As amostras foram coletadas utilizando-se uma bomba autônoma (KNF modelo - N815 KTDC) acoplada a um cartucho de florisil, a uma vazão de 1,0 L min^{-1} utilizando um rotâmetro (Dwyer) por duas horas, simultaneamente com as amostragens de aldeídos e hidrocarbonetos. O ar amostrado na Estação CETESB IPEN/USP era dividido entre um cartucho de SiO_2-C18, que coletava aldeídos e um cartucho de florisil para amostragem de etanol, utilizando dois rotâmetros com a mesma vazão. Diferentemente dos cartuchos de SiO_2-C18 que precisam ser impregnados com 2,4-DNPH, os cartuchos de florisil para amostragens de etanol não precisam de condicionamento para utilização.

As extrações dos cartuchos foram feitas com 5 mL de água miliQ e colocado em um vial de headspace de 10 mL. O vial então foi grimpado e colocado no ultrassom por 10 min. A análise química foi realizada em um cromatógrafo de fase gasosa Varian CG 450 MS 220 com injetor CombiPAL, íons monitorados no CG-MS 45-46 m/z, com uma coluna Varian VF-5MS com 30 m de comprimento, 0,25 µm de filme e 0,25 mm de diâmetro.

Condições do Combipal a 120°C foram:

- Seringa a 80°C
- Agitador a 70°C
- 2 minutos de incubação
- 500 rpm de agitação

- Agitador ligado por 2s
- Agitador desligado por 4s
- Velocidade de enchimento da seringa 100 µL s^{-1}
- Velocidade de injeção 500 µL s^{-1}
- Tempo de limpeza da seringa 90 s com nitrogênio 5.0

O gás de arraste empregado foi hélio 5.0 e as condições de análise foram:

- Temperatura do injetor: 120ºC
- Temperatura do detector: 250ºC
- Coluna: 40 ºC por 3 minutos seguido de 10 ºC min^{-1} até 120 ºC
- Vazão do gás: 1,0 mL min^{-1}
- Razão de divisão de fluxo: 1:20

As curvas de calibração foram realizadas com etanol absoluto (Merck), para uma faixa de concentração de 0,14 ppm, 0,35 ppm, 0,70 ppm, 1,40 ppm e 2,80 ppm.

4.5 Modelo de trajetórias OZIPR

Para a realização deste trabalho foi utilizado o modelo de trajetórias OZIPR (*Ozone Isopleth Package for Research*) em conjunto com o modelo químico SAPRC (*Statewide Air Pollution Research Center*) por serem de domínio público, terem grande aceitação no meio acadêmico internacional e aplicado para estudos de casos.

Essa escolha levou em conta também o fato de estes serem modelos relativamente simples de se trabalhar, ideais para um primeiro trabalho com modelamento matemático em áreas urbanas poluídas. Além disso, este modelo prioriza o entendimento das reações fotoquímicas do meio em questão, pois seu mecanismo químico é detalhado, semelhante aos modelos CB-IV e CBM-EX.

O modelo de trajetórias OZIPR (Gery and Crouse, 1990) é um modelo unidimensional que requer dados de concentrações iniciais e emissões de CO, NO_x e COV totais, especiação dos COV presentes na mistura e parâmetros

meteorológicos, com resolução temporal, sem a necessidade de uma descrição espacial destes parâmetros. Este modelo possibilita a realização de múltiplas simulações para diversas condições de COV e NO_x, fornecendo um gráfico de isopletas para O_3 em função destes dois precursores. Além disso, é uma ferramenta muito útil para se determinar escalas de reatividades para COV.

O modelo químico SAPRC engloba reações térmicas e fotoquímicas, foi atualizado na UERJ, com um número maior de reações e atualmente trabalha com 204 reações e 83 espécies (Carter, 2003, Corrêa, 2010). Nem todas as espécies são tratadas de forma explícita dentro de seu mecanismo e uma metodologia de agrupamento em classes foi estabelecida. Os critérios de agrupamento são dois: semelhança de estrutura e reatividade. Neste trabalho são empregados cinco agrupamentos de alcanos, dois grupos de alcenos e dois de aromáticos.

Para calcular os principais precursores de ozônio emitidos pelos veículos estudados, foi utilizado o incremento de reatividade (IR). Este cálculo foi realizado empregando-se o modelo de trajetórias OZIPR, em conjunto com o mecanismo SAPRC, detalhado no trabalho de Orlando et al. (2010). Onde, multiplica-se o valor do IR de cada espécie de COV pelo respectivo fator de emissão (mg km^{-1}) (Carter, 2003).

O IR calculado é a média dos IR positivo (IR+) e negativo (IR-). Estes foram calculados pelo acréscimo e decréscimo, respectivamente, de 0,2% da concentração total (ppbC) dos COV a cada espécie COV. A variação da concentração do O_3 foi calculada utilizando a concentração máxima de O_3 atingida após o acréscimo ou decréscimo de 0,2% de COV e subtraída do O_3 base.

$$IR_+ = \frac{[O_3+] - [O_3]_{base}}{[COV+] - [COV]_{inicial}} \qquad (9)$$

onde: $[O_3+]$ = concentração de ozônio produzido após incremento de COV. [COV+] = concentração de COV após o incremento.

$$IR_{-} = \frac{[O_3\text{-}] - [O_3]_{base}}{[COV\text{-}] - [COV]} \quad (10)$$

onde: $[O_3\text{-}]$ = concentração de ozônio após diminuição da concentração de COV. [COV-] = concentração de COV após a diminuição.

A média entre os valores de IR+ e IR- forneceu o valor de incremento de reatividade (IR) para cada COV determinado.

$$IR = \frac{IR_{+} + IR_{-}}{2} \quad (11)$$

Para alimentar os modelos foram utilizadas concentrações médias de CO, NO_x, COV, medidas durante julho e agosto de 2008, na estação CETESB Cerqueira César, localizada na Av. Dr. Arnaldo, no período das 6 às 8 horas. Os valores para NO_x e CO foram obtidos pelos monitores automáticos da estação Cerqueira César da CETESB. Os aldeídos foram medidos pela CETESB no ano de 2008 e foi utilizada uma concentração média de etanol e metanol obtidos em estudo de Colón et al. (2001) na cidade de São Paulo.

Para as amostragens realizadas durante um ano na estação CETESB IPEN/USP na Cidade Universitária, durante o período de setembro de 2011 até agosto de 2012 foram realizadas 66 amostragens de hidrocarbonetos que foram analisadas no LQA/IPEN, 62 de aldeídos e 42 de etanol que foram analisadas na UERJ em Resende. Os valores para NO_x e CO foram obtidos pelos monitores automáticos da estação CETESB IPEN/USP.

Dados meteorológicos de temperatura e umidade relativa do ar para campanha na estação CETESB Cerqueira em 2008 foram obtidos da estação CETESB Pinheiros que está localizada a 4 km da estação Cerqueira César.

Para a campanha realizada durante o ano de 2011/2012 na estação CETESB IPEN/USP os dados de temperatura e umidade relativa foram obtidos da estação

meteorológica do IPEN que fica localizada no mesmo espaço do local das amostragens dos COV.

Os valores de altura da camada de mistura para duas campanhas de 2008 e 2011/2012 foram calculados a partir de dados do Laboratório de Aplicações Ambientais de Lasers – IPEN, que mede a altura da CLP utilizando o sistema de sensoriamento Lidar (*Light Detection and Ranging*), porém em função do modelo representar um período de uma estação do ano (3 meses) e das condições atmosféricas variarem muito dia a dia, as informações reais utilizadas foram topo da altura da camada limite e a hora deste máximo e uma aproximação de vários dias para sua evolução ao longo do dia e suposição para os horários matinais iniciais e ajustados no modelo.

4.6 Metodologia dos ensaios veiculares

Serão apresentados os ensaios veiculares dos 10 veículos estudados e 1 motocicleta.

4.6.1 Teste do dinamômetro e Amostragem dos gases.

Foram submetidos a testes padronizados de emissão veicular, segundo a norma NBR 6601 (equivalente à norma dos EUA FTP-75), cinco veículos comerciais movidos a óleo diesel e uma motocicleta a gasolina C (gasool), testes realizados no Laboratório de Emissões Veiculares (LEME) localizado no Instituto de Tecnologia para Desenvolvimento (LACTEC). Também foram feitos ensaios de três veículos a etanol, dois a gasool no Laboratório de Emissões Veiculares da CETESB, utilizando um dinamômetro de chassis Clayton, modelo ECE-50. Os ensaios dos veículos a diesel foram realizados utilizando-se um dinamômetro de chassis (MODELO AVL Zollner AN 40 770, 648 mm, 100 kW). E a motocicleta em um dinamômetro AVL (MODELO HORIBA Serie 7000). O dinamômetro é capaz de simular as condições de uso em via urbana. A TAB.12 mostra as principais características dos veículos utilizados e a FIG.17 mostra o organograma de funcionamento do sistema para ensaios veiculares.

TABELA 12 - Características dos veículos testados

Veículo	Ano	km acumulada	Deslocamento Volumétrico (litros)	Massa (kg)	Combustível
A	2008	31904	3,0	1984	Diesel
B	2007	92413	3,0	1984	Diesel
C	2006	104503	3,0	1984	Diesel
D	2005	173861	3,0	1984	Diesel
E	2003	192680	3,0	1984	Diesel
F	2008	20442	1,4	1247	Etanol
G	2008	19693	1,0	1134	Etanol
H	2007	78507	1,4	1247	Etanol
I	2005	97127	1,0	1191	Gasolina
J	2004	107387	1,6	1134	Gasolina
H	2009	0	0,13	180	Gasolina

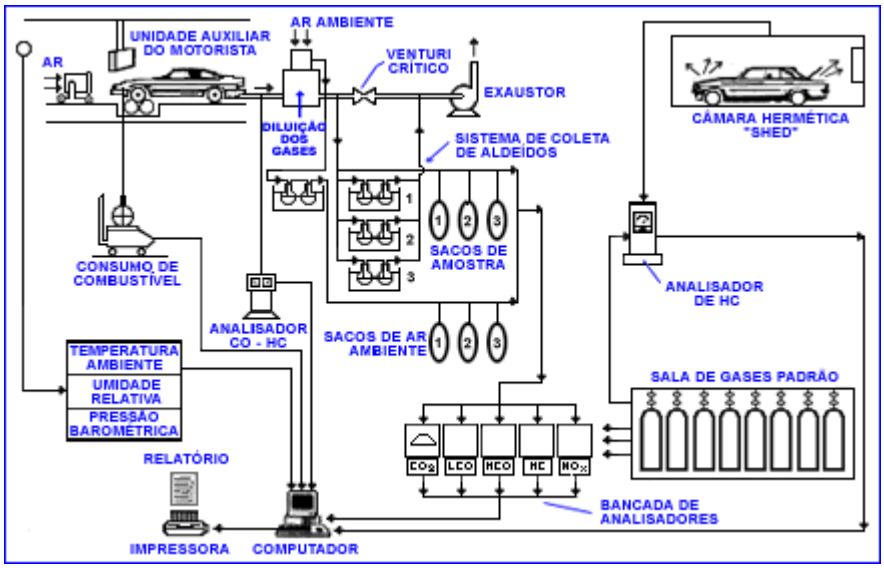


FIGURA 17 - Diagrama de teste dos veículos, mostrando os pontos de coleta. Fonte: (CETESB, 2012).

Os veículos a etanol, gasolina e diesel foram testados conforme Norma brasileira ABNT/ NBR 6601, cujo ciclo de condução é idêntico ao procedimento americano de teste USEPA FTP-75. Este procedimento de teste padronizado simula as condições urbanas de dirigir e é dividido em três fases:

1ª Fase ou Fase Fria – inclui a partida com motor frio, tem duração de 505s e um percurso de 5,7 km, velocidade média de 41 km h^{-1}.

2ª Fase ou Fase estabilizada – duração de 866 segundos e um percurso de 6,2 km, velocidade média de 26 km h^{-1}.

Entre a segunda e a terceira fases ocorre um intervalo de 10 minutos, quando o veículo em teste fica parado com o motor desligado. Não há amostragem de gás nesse período.

3ª Fase ou Fase quente – inclui uma partida com motor aquecido e é similar à primeira fase.

O ensaio de emissão da motocicleta foi realizado apenas com a primeira fase, duração de 1171,4 s e um percurso de 5,9 km, velocidade média de 18 km h^{-1}.

Dentre as variáveis que podem interferir nos resultados de um ensaio de veículo, está a regulagem do motor e o combustível, razão pela qual as normas de ensaios especificam a utilização de combustível padronizado, com a finalidade de reduzir alterações nos resultados em função da qualidade e variabilidade do combustível ofertado ao consumidor. Isso é realizado principalmente em ensaios de homologação de veículos que busca avaliar exclusivamente o veículo, sendo que a repetibilidade do combustível se faz necessária. Para tanto, foi utilizado óleo diesel, etanol e gasolina padronizados para ensaios. Os veículos foram testados sem nenhum tipo de regulagem prévia para caracterizar a quantidade efetiva de COV, CO e NO_x lançados na atmosfera. Como indicado na FIG.17, os gases do escapamento foram amostrados após serem misturados e homogeneizados com o ar ambiente, de acordo com as recomendações do método CFR 40.

Foi utilizado sistema amostrador de volume constante por Venturi crítico (Horiba CVS-CFV, modelo 20A) com túnel de diluição total. Esse túnel de diluição era composto por duto de aço inoxidável, cujo diâmetro promovia a vazão em regime turbulento para homogeneizar a mistura das emissões com ar ambiente. Uma câmara de mistura de ar ambiente também foi utilizada, com ar de diluição previamente filtrado por dois filtros para partículas e um para compostos orgânicos (hidrocarbonetos). Essa câmara foi posicionada o mais próximo possível dos veículos, a fim de evitar a condensação de água no sistema de amostragem. O

ponto de amostragem foi posicionado após o separador ciclônico, no centro, voltado à montante, conforme FIG.17. Os gases legislados CO e NO_x foram determinados pelo próprio analisador do dinamômetro, além da determinação do CH_4. As amostragens dos COV foram realizadas em botijões (canisters) de aço inoxidável eletropolido internamente de volume 6 litros, retirados dos sacos de amostragem apresentados na FIG.17, foram amostrados as três fases, além do ar diluente. Os canisters foram limpos por um sistema comercial da Xontech modelo 960, que utiliza uma limpeza aquecimento (120°C), alto vácuo, e vapor d'água com ciclos alternados.

4.6.2 Análises e Quantificação dos Gases

Os gases CO, NO_x, COVNM e CH_4 foram medidos por analisadores automáticos (ONO SOKKI), utilizando a técnica de infravermelho não dispersivo, quimiluminescência, cromatografia gasosa com detector por ionização de chama, respectivamente.

A metodologia de amostragem dos hidrocarbonetos (HC) utilizada neste trabalho foi baseada nos métodos do TO-14 e TO-15 (U.S.EPA, 1999a; 1999b) já descrita no item 4.2.2.

A concentração de cada COVNM, HCNM, CH_4 em ppbv foi transformada para mg km^{-1}, CO e NO_x em ppm foram transformados para g km^{-1} utilizando o cálculo da emissão de escapamento conforme NBR 6601. Para o cálculo do fator de emissão veicular a concentração das foram convertidas em g km^{-1}.

$$Mg = Vamostrado \times dg \times \left(Cg / 1000\right) \qquad (12)$$

Mg: massa emitida do gás em cada fase

V_a: volume amostrado do gás em cada fase nos sacos de coleta na FIG.17.

d_g: densidade do gás

C_g: concentração do gás

Sendo:

$$Cg = Cd - Ca \times (1 - 1/DF) \quad (13)$$

C_d: concentração do gás diluído, C_a: concentração do ar de diluição e DF: fator de diluição.

Onde:

$$Mtg = \left\{ \left[0{,}43 \times \left(\frac{Mg_1 + Mg_2}{D_1 + D_2} \right) \right] + \left[0{,}57 \times \left(\frac{Mg_3 + Mg_2}{D_3 + D_2} \right) \right] \right\} \quad (14)$$

M_G: massa Total do gás

Mg_1, Mg_2, Mg_3: massa em miligrama das fases 1, 2, 3.

D_1, D_2, D_3: distância em km percorrida em cada fase.

No ensaio de emissão de motocicleta, foi considerada a massa total do gás divido por 5,9 km.

Para calcular os principais precursores de ozônio emitidos por carros a etanol, gasolina, motocicleta e diesel, foi utilizado o incremento de reatividade (IR). Este cálculo foi realizado empregando-se o modelo de trajetórias OZIPR em conjunto com o mecanismo SAPRC, detalhado no trabalho de Orlando et al. (2010), onde multiplica-se o IR de cada COV pelo respectivo fator de emissão (mg km^{-1}).

5 Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta as concentrações dos compostos orgânicos voláteis e potencial de formação de ozônio na região metropolitana de São Paulo. Neste trabalho foram realizados ensaios de emissões veiculares, simulando veículos a gasolina C (gasool), etanol e diesel e uma motocicleta no percurso urbano, para determinar os fatores de emissão de COV, NO_x e CO. Também foram realizados estudos na atmosfera urbana com medidas das concentrações de COV durante duas campanhas de inverno na estação CETESB Cerqueira César nos anos de 2006 e 2008, horário das 6:00 às 18:00 h e mais duas campanhas no ano de 2006 e 2011/2012, 7:00 às 9:00 h, com duração de um ano de amostragens na estação CETESB IPEN/USP, na cidade de São Paulo, para obter o conhecimento dos COV analisados, quais são mais importantes para a formação do O_3 na cidade de São Paulo, de modo a embasar políticas públicas de controle dos precursores deste poluente.

5.1 Estudo na estação CETESB IPEN/ USP em 2006 e 2011/2012

Na TAB.13 são apresentadas as concentrações médias em ppbv de 74 hidrocarbonetos e suas incertezas associadas referentes às 78 amostragens realizadas neste estudo na Estação CETESB Cerqueira César, Cidade Universitária, separadas pelas estações do ano de janeiro a dezembro de 2006.

TABELA 13 – Concentração média (ppbv) dos hidrocarbonetos, durante as estações do ano, referentes às amostras coletadas no ano de 2006 na Estação CETESB IPEN/USP

Compostos	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Eteno	4,89±0,13	5,20±0,14	10,7±0,29	4,17±0,11
Propano	3,56±0,05	3,92±0,05	9,14±0,12	3,40±0,04
Butano	3,72±0,01	3,41±0,01	6,37±0,03	2,93±0,01
Etano	3,09±0,16	2,92±0,15	6,37±0,34	2,78±0,15
Isobutano	4,88±0,03	4,67±0,03	2,99±0,02	1,48±0,01
2-metilbutano	3,48±0,05	3,1±0,05	5,58±0,08	1,29±0,02
but-1-eno	2,7±0,06	2,28±0,05	5,25±0,13	3,43±0,08
Propeno	2,94±0,02	2,26±0,01	5,88±0,04	1,46±0,01
tolueno	2,62±0,11	2,35±0,1	4,84±0,2	2,27±0,09
Hexano	2,78±0,08	4,72±0,14	1,37±0,04	1,96±0,06
Pentano	2,29±0,05	1,65±0,03	2,57±0,05	1,52±0,03
1,3-butadieno	-	-	1,02±0,02	2,17±0,05

continua

continuação

TABELA 13 - Concentração média (ppbv) dos hidrocarbonetos, durante as estações do ano, referentes às amostras coletadas no ano de 2006 na Estação CETESB IPEN/USP

Compostos	Verão	Outono	Inverno	Primavera
2-metilpentano	1,48±0,04	1,17±0,03	1,95±0,05	1,03±0,03
3-metilpentano	1,36±0,04	1,29±0,04	1,36±0,04	1,22±0,03
Metilciclopentano	0,62±0,02	1,57±0,05	0,89±0,03	1,55±0,05
p-xileno	0,68±0,06	0,82±0,07	1,84±0,17	0,98±0,09
2-metilbut-2-eno	0,83±0,02	0,82±0,02	1,18±0,03	0,86±0,02
Etilbenzeno	0,61±0,02	0,64±0,02	1,4±0,04	1,01±0,03
1,1-dimetilciclopropano	0,76±0,02	0,78±0,02	1,33±0,03	0,72±0,02
trans-but-2-eno	0,79±0,02	0,73±0,02	1,52±0,04	0,55±0,01
Benzeno	0,68±0,02	0,63±0,02	1,2±0,03	0,9±0,03
1-etil-4-metilbenzeno	-	-	0,86±0,03	0,71±0,03
cis-but-2-eno	0,72±0,02	0,61±0,02	1,33±0,03	0,48±0,01
trans-pent-2-eno	0,59±0,02	0,69±0,02	1,12±0,03	0,66±0,02
pent-1-eno	1,13±0,03	0,66±0,02	0,76±0,02	0,43±0,01
Isopreno	0,84±0,02	0,54±0,01	0,64±0,02	0,64±0,02
Cicloexano	0,48±0,02	0,64±0,02	0,88±0,03	0,57±0,02
Heptano	0,62±0,02	0,47±0,02	0,90±0,03	0,48±0,02
1,3,5-trimetilbenzeno	-	-	0,57±0,02	0,58±0,02
o-xileno	0,33±0,01	0,36±0,01	0,83±0,02	0,52±0,01
1-metilciclopenteno	0,42±0,01	0,39±0,01	0,71±0,02	0,42±0,01
metilcicloexano	0,41±0,02	0,39±0,02	0,71±0,03	0,36±0,01
hex-1-eno	0,51±0,01	0,42±0,01	0,50±0,01	0,42±0,01
cis-pent-2-eno	0,38±0,01	0,34±0,01	0,69±0,02	0,45±0,01
2,3-dimetilbutano	0,48±0,01	0,43±0,01	0,49±0,01	0,42±0,01
ciclopenteno	0,38±0,01	0,45±0,01	0,60±0,01	0,34±0,01
2-metilpent-1-eno	0,42±0,01	0,4±0,01	0,43±0,01	0,52±0,01
m-xileno	0,28±0,01	0,34±0,02	0,69±0,03	0,42±0,02
hex-2-eno	0,42±0,01	0,39±0,01	0,5±0,01	0,40±0,01
3-metilexano	0,3±0,01	0,33±0,01	0,63±0,02	0,36±0,01
1,2,3-trimetilbenzeno	0,47±0,03	0,20±0,01	0,44±0,03	0,48±0,03
naftaleno	-	-	0,28±0,01	0,47±0,02
ciclopentano	0,34±0,01	0,31±0,01	0,54±0,01	0,36±0,01
2-metilexano	0,35±0,01	0,15±0,01	0,53±0,02	0,29±0,01
1-etil-3-metilbenzeno	0,19±0,01	0,17±0,01	0,42±0,02	0,37±0,01
1-etil-2-metilbenzeno	-	-	0,30±0,01	0,27±0,01
octano	0,26±0,02	0,23±0,01	0,39±0,02	0,21±0,01
nonano	0,21±0,01	0,19±0,01	0,37±0,01	0,34±0,01
decano	0,14±0,01	0,13±0,01	0,32±0,02	0,43±0,02
undecano	0,11±0,01	0,09±0,01	0,23±0,03	0,50±0,06
propilbenzeno	-	-	0,23±0,01	0,22±0,01
isopropilbenzeno	0,26±0,01	0,34±0,01	0,11±0,01	0,09±0,01
Estireno	0,08±0,01	0,14±0,01	0,38±0,01	0,10±0,01
cis-1, 2-dimetilciclopentano	0,14±0,01	0,10±0,01	0,24±0,01	0,16±0,01
1,3-dimetilciclopentano	0,16±0,01	0,14±0,01	0,21±0,01	0,09±0,01
trans-1,2-dimetilciclopentano	0,15±0,01	0,14±0,01	0,18±0,01	0,07±0,01
etilciclopentano	0,09±0,01	0,1±0,01	0,2±0,01	0,10±0,01
2,3-dimetilpentano	0,10±0,01	0,10±0,01	0,18±0,01	0,09±0,01
etilcicloexano	0,07±0,01	0,08±0,01	0,19±0,01	0,13±0,01
Dodecano	0,04±0,01	0,03±0,01	0,09±0,01	0,33±0,04

continua

conclusão

TABELA 13 - Concentração média (ppbv) dos hidrocarbonetos, durante as estações do ano, referentes às amostras coletadas no ano de 2006 na Estação CETESB IPEN/USP

Compostos	Verão	Outono	Inverno	Primavera
2-metileptano	0,05±0,01	0,05±0,01	0,24±0,01	0,11±0,01
trans-1,3-dimetilcicloexano	0,08±0,01	0,09±0,01	0,2±0,01	0,07±0,01
Limoneno	0,09±0,01	0,06±0,01	0,19±0,01	0,11±0,01
1,1,3-trimetilcicloexano	0,09±0,01	0,07±0,01	0,15±0,01	0,12±0,01
Indano	0,05±0,01	0,07±0,01	0,18±0,01	0,10±0,01
3-metileptano	0,05±0,01	0,05±0,01	0,17±0,01	0,06±0,01
2,4-dimetilpentano	0,06±0,01	0,06±0,01	0,08±0,01	0,08±0,01
2,2,4-trimetilpentano	0,05±0,01	0,05±0,01	0,10±0,01	0,06±0,01
1,2-dimetilcicloexano	0,06±0,01	0,06±0,01	0,09±0,01	0,05±0,01
1,2,4-trimetilpentano	0,05±0,01	0,05±0,01	0,09±0,01	0,05±0,01
cis-1,3-dimetilcicloexano	0,09±0,01	0,05±0,01	0,05±0,01	0,05±0,01
1,1,3-trimetilciclopentano	0,07±0,01	0,06±0,01	0,05±0,01	0,05±0,01
1,3,5-trimetilcicloexano	0,06±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01
HC totais	58,2±0,02	56,9±0,02	96,3±0,03	52,9±0,02

A coluna utilizada no cromatógrafo durante as estações do verão e outono não possibilitava a identificação desses compostos devido a problemas de co-eluição, com a troca da coluna por uma coluna do mesmo modelo, porém nova foi possível realizar a identificação destes compostos.

Na TAB.14 são apresentadas as concentrações médias em ppbv de 54 COV referente às 66 amostragens realizadas neste estudo na Estação CETESB IPEN/USP separadas pelas estações do ano e referente a setembro de 2011 a agosto de 2012.

TABELA 14 **–** Concentração média dos COV (ppbv), durante as estações do ano, referentes às amostras coletadas nos anos de 2011/2012 na Estação CETESB IPEN/USP

Compostos	Primavera	Verão	Outono	Inverno
Etanol	30,7	44,6	22,4	47,4
acetaldeído	35,6	27,6	23,4	23,4
formaldeído	26,3	19,8	17,7	17,2
acetona	7,74	11,8	11,7	12,4
propano	4,82	4,87	5,69	6,86
eteno	4,88	4,18	4,76	5,56
etano	4,43	1,72	1,63	4,15
butano	2,55	2,91	3,06	3,24
1-etil-4-metilbenzeno	3,15	3,09	2,62	2,56
1,2,4-trimetilbenzeno	2,40	2,41	2,44	2,49
propionaldeído	1,71	2,54	2,43	2,89
1,3,5-trimetilbenzeno	2,31	2,31	2,40	2,32
1-etil-3-metilbenzeno	2,34	2,35	2,30	2,32
1,2,3-trimetilbenzeno	2,29	2,27	2,27	2,34
1-etil-2-metilbenzeno	2,29	2,28	2,28	2,30
propilbenzeno	2,28	2,19	2,19	2,26
butiraldeído	1,68	2,23	2,05	2,06
tolueno	2,26	1,78	1,51	2,35

continua

conclusão

TABELA 14 - Concentração média dos COV (ppbv), durante as estações do ano, referentes às amostras coletadas nos anos de 2011/2012 na Estação CETESB IPEN/USP

Compostos	Primavera	Verão	Outono	Inverno
Isopentano	1,46	1,65	1,68	2,34
p-xileno	1,61	1,60	1,60	1,74
but-1-eno	1,67	1,45	1,48	1,71
o-xileno	1,62	1,48	1,50	1,54
m-xileno	1,46	1,44	1,48	1,57
Propeno	1,16	1,55	1,34	1,70
etilbenzeno	1,45	1,27	1,35	1,50
isobutano	1,21	1,18	1,02	1,32
acroleína	0,53	1,06	1,16	1,47
pentano	0,73	0,97	0,83	1,12
2-metileptano	0,79	1,00	0,79	0,82
octano	0,85	0,86	0,81	0,84
decano	0,81	0,81	0,80	0,84
undecano	0,87	0,73	0,70	0,78
benzaldeído	0,56	0,60	0,60	1,29
trans-but-2-eno	0,47	0,60	0,69	0,71
cis-but-2-eno	0,44	0,52	0,45	0,63
benzeno	0,45	0,46	0,31	0,59
hexano	0,35	0,52	0,30	0,56
hex-3-eno	0,34	0,30	0,32	0,49
heptano	0,32	0,33	0,34	0,41
2-metilpentano	0,27	0,32	0,25	0,41
metilcicloexano	0,28	0,33	0,30	0,34
2-metilexano	0,27	0,28	0,25	0,34
cicloexano	0,36	0,17	0,23	0,36
3-metilexano	0,26	0,27	0,25	0,35
cis-1,3-dimetilciclopentano	0,20	0,24	0,18	0,21
2,3-dimetilpentano	0,21	0,20	0,17	0,23
penteno	0,08	0,16	0,08	0,21
1,1-dimetilciclopropano	0,06	0,09	0,08	0,10
1,2-dimetilciclopropano	0,08	0,08	0,07	0,09
isopreno	0,06	0,08	0,06	0,06
trans-pent-2-eno	0,07	0,05	0,06	0,07
3-metilpentano	0,05	0,06	0,05	0,07
cis-pent-2-eno	0,05	0,06	0,05	0,05
Ciclopentano	0,04	0,06	0,05	0,05
COV Totais	172	164	135	171

Verifica-se na TAB.13 que os hidrocarbonetos de maior concentração no ano de 2006 foram também os compostos de maior porcentagem tipicamente encontrados nos gases de exaustão de automóveis, verificados em amostras coletadas no Túnel Jânio Quadros no ano de 2004, que foram: m,p–xileno, pentano, tolueno, butano, benzeno, but-1-eno, isobutano e pentano (Pretto, 2004). Estes são compostos representativos não somente na exaustão veicular, mas também na evaporação da gasolina, e suas concentrações são elevadas (Na e Kim, 2001).

O isopreno apresentou concentração média 26% maior durante a estação do verão no ano de 2006 e em 2011/2012, quando comparado às outras estações, porém não é possível afirmar que este aumento foi devido a evaporação da gasolina. Na campanha realizada em maio de 2011 no Túnel Jânio Quadros não foi encontrado isopreno nas amostras analisadas, então provavelmente a maior concentração do isopreno durante a estação do verão está relacionado a maior emissão deste composto pelas plantas, devido ao aumento da temperatura, além da sua emissão por fontes antropogênicas (Hewitt, 1999).

Na TAB.15 é apresentada a comparação entre as concentrações dos 15 compostos mais abundantes encontrados dentro do Túnel Jânio Quadros, nos dias 23, 24 e 25 de março de 2004, no horário das 8h-18h, com os compostos encontrados fora do Túnel Jânio Quadros e na Cidade Universitária, IPEN, durante o ano de 2006.

TABELA 15 – Concentrações médias em ordem dos 15 hidrocarbonetos mais abundantes referentes às amostras coletadas dentro do Túnel Jânio Quadros no ano de março de 2004, as concentrações médias em ppbv destes compostos fora do Túnel Jânio Quadros e na Estação CETESB IPEN/USP durante o ano de 2006

Compostos	Dentro[a]	Fora[a]	IPEN/USP[b]
m,p-xileno	27,8	7,80	1,50
pentano	22,3	5,00	2,00
tolueno	19,6	8,60	3,00
butano	18,7	4,70	4,10
benzeno	16,4	2,80	0,90
but-1-eno	16,0	4,70	3,40
2-metilpentano	11,8	2,10	1,40
hexano	10,4	2,30	2,70
o-xileno	9,39	2,60	0,50
etilbenzeno	9,39	3,20	0,90
heptano	6,71	1,80	0,60
1-etil-4-metilbenzeno	5,32	2,10	0,40
isobutano	5,03	1,00	3,50
octano	3,78	0,90	0,30
pent-1-eno	3,65	0,30	0,70
HC totais	186	49,9	25,9

a: Pretto (2004); b: neste estudo.

Na TAB.16 são apresentadas as concentrações médias em ppbv dos 47 hidrocarbonetos encontrados dentro do Túnel Jânio Quadros, nos dias 04 e 11 de

maio de 2011, no horário das 8:00 às 21:00 h e o estudo para hidrocarbonetos, na Estação CETESB IPEN/USP, durante o ano de 2011/2012.

TABELA 16 – Concentrações médias em ordem crescente em ppbv dos 47 hidrocarbonetos mais abundantes referente às amostras coletadas dentro do Túnel Jânio Quadros em maio de 2011 e as concentrações médias destes compostos na Estação CETESB IPEN/USP durante o ano de 2011/2012

Compostos	Dentro	IPEN/USP
eteno	46,7	4,84
etano	17,9	2,98
isopentano	14,7	1,79
pentano	8,25	0,91
propeno	7,66	1,44
butano	7,48	2,94
tolueno	7,34	1,97
but-1-eno	6,44	1,58
benzeno	5,04	0,45
propano	4,41	5,56
1,2,4-trimetilbenzeno	4,15	2,43
2-metilpentano	3,65	0,31
p-xileno	3,64	1,64
1-etil-4-metilbenzeno	3,54	2,85
m-xileno	2,78	1,49
o-xileno	2,77	1,54
1,2,3-trimetilbenzeno	2,75	2,29
1-etil-3-metilbenzeno	2,74	2,33
hexano	2,60	0,43
propilbenzeno	2,59	2,23
1,3,5-trimetilbenzeno	2,59	2,34
1,1-dimetilclopropano	2,58	0,08
1-etil-2-metilbenzeno	2,53	2,29
etilbenzeno	2,40	1,40
indano	2,40	0,77
isopropilbenzeno	2,38	-
hex-3-eno	2,29	0,36
isobutano	2,21	1,18
trans-pent-2-eno	2,20	0,06
octano	1,87	0,84
heptano	1,72	0,35
trans-but-2-eno	1,70	0,62
3-metilpentano	1,63	0,06
2-metilexano	1,58	0,29
metilcicloexano	1,54	0,31
3-metilexano	1,41	0,28

continua

conclusão

TABELA 16 - Concentrações médias em ordem crescente em ppbv dos 47 hidrocarbonetos mais abundantes referente às amostras coletadas dentro do Túnel Jânio Quadros em maio de 2011 e as concentrações médias destes compostos na Estação CETESB IPEN/USP durante o ano de 2011/2012

Compostos	Dentro	IPEN/USP
cis-but-2-eno	1,36	0,51
2-metileptano	1,28	0,85
Decano	1,03	0,81
cis-1,3-dimetilciclopentano	0,53	0,21
Limoneno	0,52	-
Ciclopentano	0,27	0,05
cis-pent-2-eno	0,19	0,06
Penteno	0,11	0,13
1-metilciclopenteno	0,10	-
2,3-dimetilbutano	0,05	-
HC Totais	196	55,9

Comparando os valores apresentados na TAB.15 entre o percentual encontrado na atmosfera com os dados de dentro do túnel, onde a emissão majoritária é veicular, alguns compostos como m, p-xileno, tolueno, butano, but-1-eno, hexano, etilbenzeno, o-xileno, 1-etil-4-metil-benzeno e estireno, verificou-se que no ano de 2006 a maior fonte emissora desses compostos para a atmosfera da RMSP foi a queima incompleta de combustíveis fósseis e biocombustíveis provenientes da exaustão veicular. Em maio de 2011 foi realizada outra campanha no Túnel Jânio Quadros e os compostos de maior abundância apresentados na TAB.16 foram eteno, etano, isopentano, pentano, propeno, butano, tolueno, but-1-eno, benzeno e propano, estes compostos também foram encontrados entre os 20 hidrocarbonetos de maior concentração na estação CETESB IPEN/USP no ano de 2011/2012 com exceção do benzeno, mantendo as mesmas características das comparações entre as campanhas no túnel em 2004 com a estação CETESB IPEN/USP em 2006.

Para verificar os valores percentuais das emissões dos compostos apresentados na RMSP é necessário fazer outros estudos como: análises de COV emitidos diretamente da exaustão veicular do motor, da evaporação do cárter e do abastecimento, além de estudos para determinar fatores de emissão por fontes biogênicas e antropogênicas de compostos como isopreno, que estava entre os 5

principais precursores de O_3 no estudo realizado por Orlando et al. (2010) no ano de 2006.

Etanol, acetaldeído, formaldeído e acetona foram os COV encontrados em maior concentração no de 2011/2012, em 2006 não foram realizadas análises destes compostos. De acordo com as estimativas globais de emissões, as plantas liberam três vezes mais etanol do que as fontes antropogênicas. No entanto, considerando a atmosfera da RMSP, as emissões veiculares são superiores as naturais. O etanol na atmosfera é convertido em acetaldeído, reações 31 e 32, composto altamente reativo para formação de ozônio e considerado tóxico para a saúde humana. Em um estudo realizado em Miami, da razão isotópica de $^{13}C/^{12}C$, mostra que 74,9% das emissões de etanol na atmosfera são provenientes da utilização deste composto como combustível (Giebel et al., 2011). Na RMSP provavelmente a contribuição é ainda maior.

Na FIG.18 são apresentadas as médias mensais em ppbv de etanol, acetaldeído, formaldeído, acetona, acroleína e hidrocarbonetos totais.

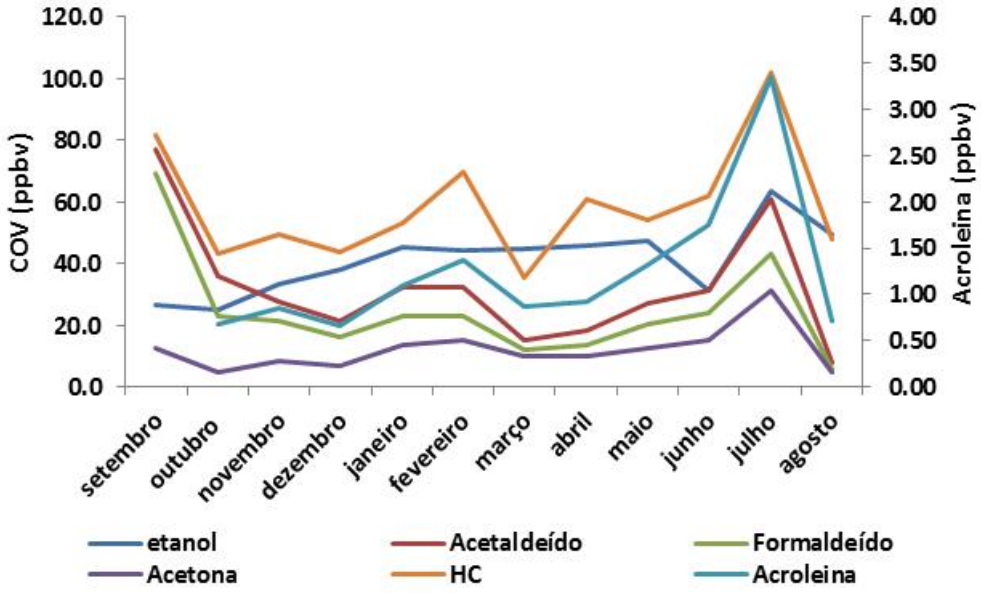


FIGURA 18 - Concentração (ppbv) de etanol, acetaldeído, formaldeído, acetona, acroleína e hidrocarbonetos na estação IPEN/USP da CETESB durante o ano de 2011/2012.

Observa-se na FIG.18 que de maneira geral as concentrações foram correlacionadas. Em dezembro, fevereiro, março, maio e junho observa-se que as

concentrações de etanol não são proporcionais aos demais compostos, provavelmente deve está mais relacionado ao consumo deste combustível.

Formaldeído e acetaldeído foram os COV encontrados em maior quantidade depois do etanol. Veículos a etanol emitem mais aldeídos do que veículos a gasolina conforme verifica-se na TAB.35, onde serão apresentados os fatores de emissão, em mg km^{-1}, dos ensaios veiculares que foram realizados para veículos a gasolina, etanol e diesel. Os dados de emissão de aldeídos para veículos a diesel foram utilizados do estudo de Abrantes et al. 2005. A razão de formaldeído/acetaldeído encontrada neste estudo foi de 0,75, não ocorrendo variação significativa durante as diferentes estações do ano. Esta foi a razão mais baixa encontrada para RMSP, quando comparada aos trabalhos realizados anteriormente por Vasconcellos et al., 2005 e nos estudos que serão apresentados no capítulo 5.4 realizados no ano de 2006 e 2008 na Estação CETESB Cerqueira César. A razão baixa ocorre devido ao consumo de etanol como combustível, pois na queima do etanol ocorre maior emissão de acetaldeído do que formaldeído. Este resultado mostra que aumentou o consumo de etanol como combustível do ano de 2006 até 2011, pois atualmente na RMSP a maior parte das vendas de automóveis é composta por veículos "*flex-fuel*" que segundo Branco (2011) utilizam preferencialmente etanol no período da safra e é reduzido a 30% o consumo, na entressafra (comunicação pessoal). O fato de nossa gasolina já ter 25% de álcool anidro garante uma parcela bastante significativa de seu consumo anual.

Verifica-se também na TAB.13 que a concentração de todos os compostos, são maiores no inverno do que no verão no ano de 2006, com exceção de alguns compostos como: hexano, isobutano, metilciclopentano, pent-1-eno, isopreno, decano, isopropilbenzeno. Na TAB.14 observa-se que as concentrações médias de etanol, acetona, acroleína e hidrocarbonetos também são maiores no inverno. Já o grupo dos aldeídos, exceto a acroleína, apresentam concentrações maiores durante a primavera e não ocorrem variações significativas durante as outras estações. Durante o inverno, o clima na RMSP é predominantemente influenciado pela formação de camadas de inversão a baixas altitudes como 200, 400 e 600 metros, o rompimento da camada noturna tardia e pela passagem rápida de frentes frias provenientes do sul do continente. Esta estação é caracterizada não só pela

diminuição da precipitação, mas também pela diminuição das temperaturas e ocorrência de períodos de grande estabilidade atmosférica, proporcionando com isso condições extremamente desfavoráveis à dispersão dos poluentes na atmosfera, como CO e COV (CETESB, 2007, 2012).

Relacionando as diferentes estações do ano, observa-se que houve variabilidade significativa nas concentrações dos hidrocarbonetos durante as estações do inverno, quando comparada as demais estações do ano de 2006, observando a média de alguns compostos durante as estações do verão, outono e primavera e comparando com o inverno, verificou-se um aumento de 72,3% de estireno, 70,3% de 2-metileptano, 67,8% de 3-metileptano, 62,2% de propeno e 60,3% de propano.

Calculando a média das outras estações do ano e comparando com o inverno no estudo realizado no ano de 2011/212, somente os compostos (acetaldeído, formaldeído, 1-etil-4-metilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1-etil-3-metilbenzeno, 2-metileptano, octano, isopreno e cis-pent-2-eno) apresentaram concentrações médias maiores nas outras estações do que no inverno.

Na FIG.19 são apresentadas as concentrações médias mensais de hidrocarbonetos totais (ppbv) e a precipitação acumulada durante o ano de 2006 e na FIG.29 são apresentadas as concentrações médias mensais de COV totais (ppbv), hidrocarbonetos totais (ppbv) e a precipitação acumulada durante o ano de 2011/2012.

Observa-se na FIG.19 que as concentrações de hidrocarbonetos totais sofreram mudanças significativas ao longo do ano de 2006. Obtendo menor concentração no mês de março, 47,3 ppbv, e maior concentração no mês de julho, 114,2 ppbv, isto mostra um aumento de 141% nas concentrações de hidrocarbonetos, ao longo do ano, na atmosfera. No mês de julho de 2006 a maior concentração de hidrocarbonetos na atmosfera está diretamente relacionada com parâmetros meteorológicos, pois este mês apresentou a maior porcentagem de calmaria, o maior número de inversões térmicas na altura de 0 a 200 m, 18

inversões, e o maior número de dias desfavoráveis à dispersão dos poluentes, 19 dias, quando comparado aos demais meses, conforme verifica-se na TABELA 17.

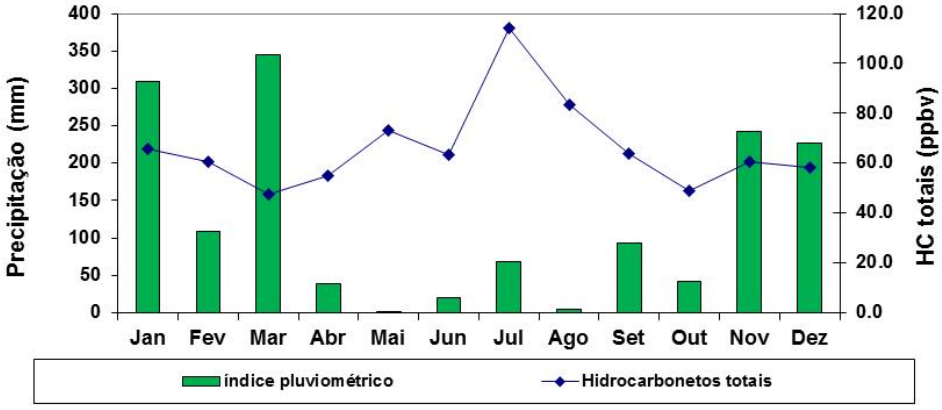


FIGURA 19 - Concentração (ppbv) de hidrocarbonetos totais encontrados na estação IPEN/USP CETESB e índice pluviométrico da estação meteorológica do Instituto de Astronomia e Geofísica na Cidade Universitária durante o ano de 2006.

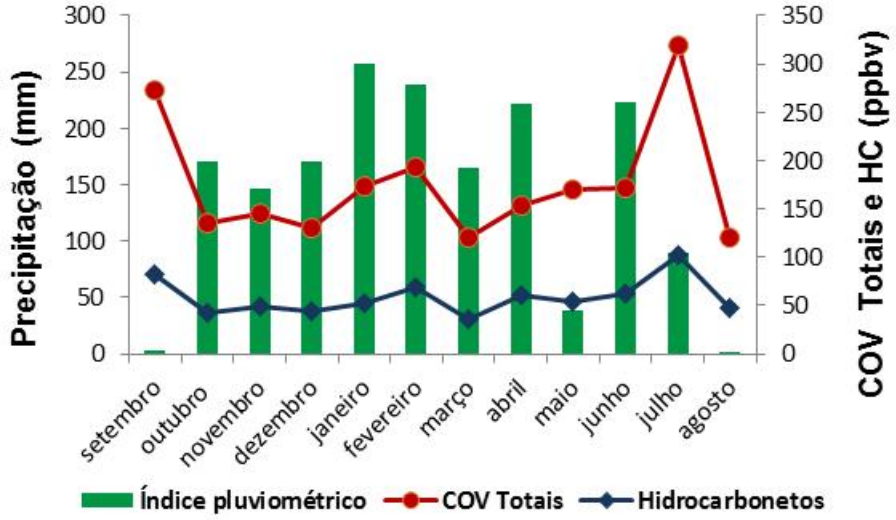


FIGURA 20 - Concentração (ppbv) de COV totais e hidrocarbonetos encontrados na estação IPEN/USP CETESB e índice pluviométrico da estação meteorológica do IPEN na Cidade Universitária durante o ano de 2011/2012.

Nos meses de julho, agosto e maio do ano de 2006 foram observados que as maiores médias de concentrações totais dos hidrocarbonetos analisados em ppbv, 114; 83,6 e 73,3 estão relacionadas com os períodos de mais baixos índices médios de precipitação, maiores números de inversões térmicas, maior incidência de

calmaria e maior número de dias desfavoráveis à dispersão dos poluentes na RMSP conforme verifica-se na TAB.17 e FIG.19

TABELA 17 - Frequência de Inversões Térmicas, por faixa, Aeródromo Campo de Marte, porcentagem média de calmaria e velocidade média do vento (m s^{-1}) e distribuição mensal de dias favoráveis e desfavoráveis à dispersão dos poluentes na atmosfera, na RMSP, no ano de 2006

Mês	Alt (m 0-200	Alt (m) 201-400	Alt (m) 401-600	Total	CALM (%)	VEL ($m.s^{-1}$)	nº de dias Favoráveis	nº de dias Desfavoráveis
Jan	-	2	5	7	14	1,7	31	0
Fev	-	5	1	6	11,9	1,7	28	0
Mar	4	4	7	15	9,5	1,7	31	0
Abr	1	9	2	12	11,2	1,8	30	0
Mai	3	4	3	10	14,2	1,6	29	2
Jun	7	5	7	19	17,3	1,7	19	11
Jul	18	9	-	27	26,4	1,5	12	19
Ago	10	9	3	22	16,6	1,8	18	13
Set	5	5	5	15	9,8	2,0	26	4
Out	-	4	8	12	7,2	1,8	31	0
Nov	1	5	1	7	8,4	2,0	30	0
Dez	1	1	4	6	4,5	2,0	31	0

Fonte: (CETESB, 2007)

Verifica-se na FIG.19 que o mês de março foi o período de menor concentração de hidrocarbonetos totais analisados, 47,3 ppbv. Este valor está relacionado com o maior número de dias com chuva, 21 dias, e o índice médio mais alto de precipitação para o ano de 2006. As nuvens convectivas agem na dispersão dos poluentes, retirando o ar que está abaixo delas e levando-o para cima e em contrapartida trazendo ar de cima mais limpo para baixo, outro processo é o da remoção de poluentes pela interação das partículas com o vapor d'água, quando as substâncias são dissolvidas ou agregadas aos pingos de chuva.

Verifica-se na FIG.20, relativa ao ano de 2011/2012, que a menor concentração de hidrocarbonetos analisados ocorreu no mês de setembro de 2011, 81,8 ppbv, somando os outros COV analisados (aldeídos, cetona e etanol) foi observado o menor valor no mês de agosto de 2012, 120,5 ppbv e o segundo menor de hidrocarbonetos, 106,8 ppbv. A maior concentração de COV ocorreu no mês de julho, em concordância com o observado em 2006. Meses como janeiro, fevereiro, abril e junho de 2012 de maior índice pluviométrico estavam com concentrações médias de hidrocarbonetos e das outras espécies de COV analisadas durante outros períodos do ano, não observando valores menores de concentração quando a

precipitação era maior conforme ocorreu no ano de 2006. No mês de agosto de 2012, que praticamente não choveu, as concentrações médias das espécies estudadas foram baixas.

Benzeno, etilbenzeno, n-hexano, tolueno, xileno (meta, para e orto) e 1,3-butadieno estão na lista de compostos tóxicos urbanos (*Urban Air Toxics*) da lei do ar limpo nos Estados Unidos, alterada em 1990. No Brasil, os padrões de qualidade do ar ainda não foram definidos para os poluentes orgânicos. No entanto, a média da concentração do benzeno neste estudo durante o ano de 2006 foi de 0,85 ppbv (2,7 μg m^{-3}) e no ano de 2011/2012 de 0,45 ppbv (1,9 μg m^{-3}) não excedendo o limite regulamentado em vários países de 3,1 ppbv (10 μg m^{-3}) máxima (U.S. EPA, 2000). Harrison (1998) assegurou que seis pessoas em uma população de um milhão podem desenvolver leucemia quando expostas em sua vida a uma concentração do benzeno de 1 μg m^{-3}. O Benzeno é carcinogênico e o tolueno, etilbenzeno e xilenos são mutagênicos, provavelmente carcinogênicos. O tolueno foi o 9.º hidrocarboneto de maior concentração encontrado no ano de 2006, das espécies analisadas, e o 12.º entre os hidrocarbonetos no ano de 2011/2012, o benzeno foi o 28.º em 2006 e o 36.º no ano de 2011/2012.

Na FIG.21 e FIG.22 são apresentadas as concentrações médias de tolueno e xilenos (ppbv), referentes as amostragens realizadas na Cid. Universitária, durante o ano de 2006 e 2011/2012.

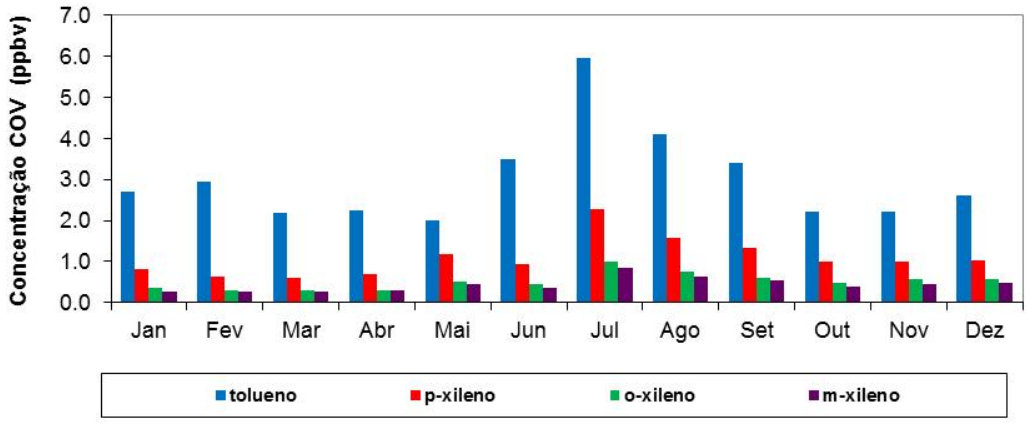


FIGURA 21 - Concentração (ppbv) de tolueno, p-xileno, o-xileno, m-xileno encontrados na Estação CETESB IPEN/USP, durante o ano de 2006.

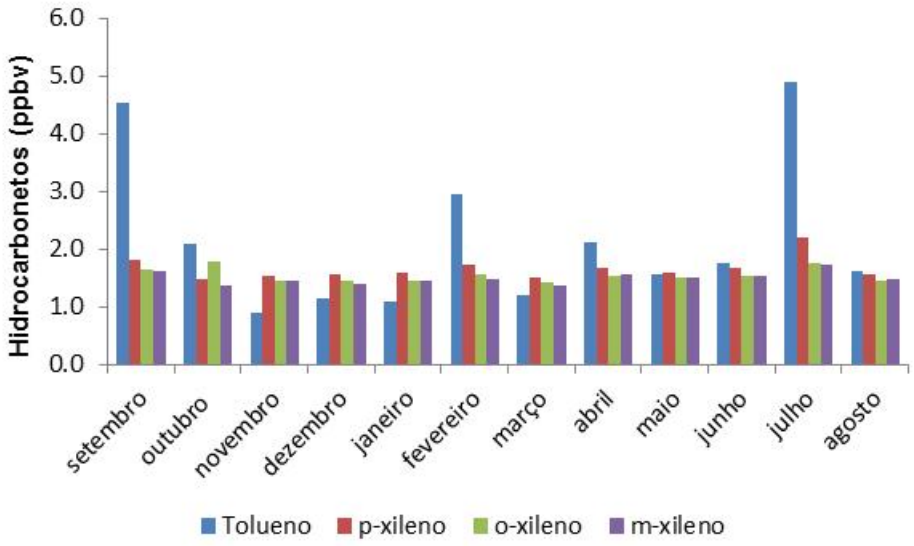


FIGURA 22 - Concentração (ppbv) de tolueno, p-xileno, o-xileno, m-xileno encontrados na Estação CETESB IPEN/USP, durante o ano de 2011/2012.

O tolueno apresentou concentração maior que os xilenos durante todo o ano de 2006, FIG.21 e em 2011/2012, FIG.22, observou-se concentrações maiores deste poluente nos meses de setembro e outubro de 2011, fevereiro, abril, junho, julho e agosto de 2012. Isto ocorre devido ao tolueno ter maior tempo de vida na atmosfera e ser menos reativo que os xilenos. Considerando a escala MIR, observa-se a seguinte ordem para o índice de reatividade destes compostos na formação de ozônio: tolueno (3,97), p-xileno (4,25), o-xileno (7,49) e m-xileno (10,6). Foi estimado o tempo de vida para estes compostos na atmosfera, de 2,4 dias para tolueno e menos de 24 horas para xilenos (Carter, 2000).

Observa-se na FIG.21 que quanto maior a reatividades destes compostos na atmosfera menor a concentração (Carter (2000), Alves e Tomé (2007)). Na campanha realizada dentro do túnel Jânio Quadros, no ano de 2004, no trabalho de Pretto (2004), o tolueno foi o terceiro composto de maior abundância para hidrocarbonetos maiores que quatro carbono e na campanha de túnel de 2011 foi o quarto mais abundante. Considerando os HC maiores de dois carbonos ele foi o sétimo composto. No ensaio de emissão veicular, que será apresentado no item 5.3, o tolueno foi o 2.º hidrocarboneto mais abundante encontrado na emissão de motocicleta, o 3.º mais importante na emissão de veículos a gasolina C (25% etanol

anidro), o 3.º hidrocarboneto de maior abundância em veículos a diesel e o 9.º para veículos a etanol. O estudo aqui apresentado de emissão veicular tem uma grande limitação quanto a sua representatividade, pelo número reduzido de veículos amostrados para representar a frota paulistana. Porém em estudos realizados nos túneis há uma representação melhor da frota, pelo menos características daquele local da RMSP.

Durante o ano de estudo realizado em 2006, na Estação CETESB IPEN/USP, as distribuições das massas de hidrocarbonetos, por classe de compostos, mostrou que os alcanos representaram 54,8% do total, os alcenos 29,2%, aromáticos 13,6% e dienos 2,4%. Sendo que neste ano não foram determinados os oxigenados. No ano de 2011/2012 foram analisadas algumas espécies de COV oxigenados devido a reatividade e importância destes compostos como precursores de O_3.

No ano de 2011/2012 os aldeídos representaram 35,3% dos COV analisados, seguido pelo etanol com 22,6%, aromáticos 15,7%, alcanos 13,5%, acetona 6,8% e alcenos 6,0%, alcadienos menor que 0,1%. Observou-se no ano de 2011/2012 um aumento percentual de aromáticos, sendo que este grupo é o segundo mais reativo para formação de ozônio.

5.1.1 Principais COV precursores de ozônio nos estudos de 2011/2012

O modelo OZIPR foi executado separadamente para cada estação climática e foi alimentado com a média das concentrações de CO, NO_x (dados Estação CETESB IPEN/USP) e COV (IPEN/LQA) para o período das 07:00 h às 09:00 h, correspondente ao período do ano 2011/2012. Também foram colocados os dados horários, no período das 06:00 h às 18:00 h, de temperatura, umidade relativa da Estação Meteorológica do IPEN. Os dados de concentração de COV utilizados para a especiação no modelo foram os resultados das amostragens realizadas durante um ano na estação CETESB IPEN/USP na Cidade Universitária, de setembro de 2011 até agosto de 2012. Foram realizadas 66 amostragens de hidrocarbonetos, analisados no LQA/IPEN, 62 de aldeídos e 42 de etanol, analisados na UERJ em Resende.

As emissões horárias de CO, COV e NO_x foram baseadas em informações do inventário da CETESB e do inventário de fontes móveis: análise prospectiva e retrospectiva dos benefícios do PROCONVE para a qualidade do ar desde 1980 a 2030, considerando a distribuição horária de quilômetros de lentidão, que é proporcional ao tráfego de veículos (Branco e Branco, 2007; CETESB, 2012; CET, 2012).

Os dados de concentrações iniciais de CO, NO_x (CETESB) e COV (IPEN/LQA) para as estações da primavera, verão, outono e inverno de 2011/2012, estão apresentados na TAB.18, para o período das 7:00 h às 9:00 h.

TABELA 18 - Concentrações iniciais de COV, NO_x e CO durante a primavera na Estação CETESB IPEN/USP

Composto	Primavera	Verão	Outono	Inverno
COV	0,74 ppmC	0,74 ppmC	0,67 ppmC	0,79 ppmC
NO_x	0,04 ppm	0,06 ppm	0,04 ppm	0,07 ppm
CO	0,47 ppm	0,36 ppm	0,30 ppm	0,45 ppm

Dados meteorológicos de temperatura e umidade relativa do ar foram obtidos da estação meteorológica do IPEN, localizada no mesmo local das amostragens dos COV, apresentados na TAB.19 e TAB.20.

TABELA 19 - Valores de temperatura para estações do ano de 2011/2012 medidos na estação meteorológica do IPEN

Hora	Temperatura (ºC)			
	Primavera	Verão	Outono	Inverno
6:00	17,2	19,6	16,9	14,4
7:00	18,1	20,3	17,1	14,3
8:00	19,3	21,5	18,0	15,5
9:00	20,7	22,7	19,1	16,8
10:00	22,1	24,1	20,4	18,4
11:00	23,2	25,3	21,6	19,9
12:00	24,1	26,1	22,5	21,3
13:00	24,6	26,7	23,2	22,1
14:00	24,6	26,6	23,5	22,6
15:00	23,7	26,0	23,5	22,6
16:00	22,7	24,8	22,6	22,2
17:00	21,7	23,8	21,1	21,1
18:00	20,6	22,8	19,7	19,5

TABELA 20 - Valores de umidade relativa (%) para estações do ano de 2011/2012 medidos na estação meteorológica do IPEN

Hora	Umidade Relativa (%)			
	Primavera	**Verão**	**Outono**	**Inverno**
6:00	90	92	96	92
7:00	87	90	92	92
8:00	82	85	95	87
9:00	76	78	87	81
10:00	70	72	81	75
11:00	66	67	76	68
12:00	62	64	72	62
13:00	76	62	68	58
14:00	62	63	67	55
15:00	66	66	68	56
16:00	70	72	72	59
17:00	74	78	79	64
18:00	78	81	85	71

Os valores da altura da CLP para o período das 6:00 as 18:00 h, inseridos no modelo OZIPR, para as estações do ano de 2011/2012, foram modificadas a partir das informações de Orlando et al. (2010), porém o máximo da CLP foi elevado para 2000 m, utilizando observações do Laboratório de Aplicações Ambientais de Lasers – IPEN, que utiliza o sistema de sensoriamento Lidar (*Light Detection and Ranging*). No ajuste foram consideradas as características de cada estação do ano, com suas variações de temperatura, conforme pode-se observar na TAB.21.

TABELA 21 - Valores de altura da camada de mistura (m) para estações do ano de 2011/2012

Hora	Camada de Mistura (m)			
	Primavera	**Verão**	**Outono**	**Inverno**
6:00	300	425	350	350
7:00	400	550	400	400
8:00	400	600	400	400
9:00	550	700	450	450
10:00	1000	850	900	750
11:00	1350	1450	1500	1350
12:00	1600	1700	1750	1500
13:00	1700	1900	1800	1600
14:00	1750	1950	1850	1650
15:00	1650	1950	1850	1700
16:00	1550	1800	1650	1450
17:00	1150	1600	1350	1150
18:00	750	1400	950	800

Os valores de emissões para CO, NO_x e COV foram inseridos no modelo usando-se a unidade kg km^{-2} h^{-1}. Para a obtenção destes valores foi tomado como base a estimativa de emissão anual de CO divulgada pela CETESB, no Relatório de Qualidade do Ar de 2012. Segundo este relatório são emitidos por ano 160.610 toneladas de CO na RMSP. Segundo o IBGE (2011), a RMSP possui uma área urbanizada de 2209 km^2. Para se determinar as emissões horárias, para alimentar o modelo, foram considerados 304 dias, descontando-se os domingos e feriados, pelo fato de haver nestes dias baixa circulação de veículos. Foram consideradas 16 horas diárias com efetiva circulação de veículos, conforme pode-se observar na equação 15.

$$160.610\frac{ton}{ano}x\frac{1000kg}{1ton}x\frac{1}{2.209km^2}x\frac{1ano}{304dias}x\frac{1dia}{16h}=15kg.km^{-2}.h^{-1} \quad (15)$$

O método utilizado para determinar as emissões horárias de COV e NO_x foi o mesmo de CO, onde a emissão anual de COV foi de 35.370 toneladas na RMSP, segundo o relatório da CETESB de 2012. E para a emissão horária de NO_x não foi utilizada a informação do relatório da CETESB, uma vez que o modelo com tal informação, não reproduzia a concentração medida, ficando a concentração simulada inferior a metade da observada, para o respectivo período. Sendo assim, foi utilizado o valor do INVENTÁRIO DE FONTES MÓVEIS: análise prospectiva e retrospectiva dos benefícios do PROCONVE para a qualidade do ar desde 1980 a 2030. A partir dos dados deste relatório foi projetada a emissão anual de NO_x para 2011, onde foi utilizado o valor de 139.216 toneladas como emissão anual (Branco e Branco, 2007, CETESB, 2012).

A distribuição das emissões de CO, COV e NO_x foram realizadas de acordo com a quilometragem de congestionamento de veículos da RMSP fornecido pela CET no período de campanha. Na TAB.22 são mostrados os valores de km de congestionamento e distribuição de CO, NO_x e COV, foram utilizadas as mesmas emissões para as diferentes estações do ano.

Após carregar o modelo OZIPR e ajustá-lo com todos os dados citados anteriormente, foi gerado um arquivo com as concentrações horárias, das 06:00 h às

18:00 h, dos poluentes CO, NO_x e O_3. Estes resultados obtidos pelo simulador foram comparados com a média dos valores medidos, para as estações do ano de 2011/2012, na Estação CETESB IPEN/USP.

TABELA 22 - Distribuições das emissões de CO, NO_x e COV (kg km^{-2} h^{-1}) e quilômetros de congestionamento no ano de 2011/2012

Hora	km de congestionamento	CO	NO_x	COV
6:00	2,0	3	4	1,0
7:00	4,3	5	7	1,5
8:00	10,1	14	11	2,8
9:00	17,6	25	15	4,0
10:00	20,1	23	16	4,5
11:00	15,7	15	14	3,7
12:00	12,4	12	13	2,8
13:00	8,5	12	12	1,8
14:00	7,2	12	12	1,6
15:00	8,0	13	13	1,6
16:00	9,3	15	14	1,9
17:00	12,4	18	15	2,4
18:00	16,1	23	17	3,2
	Média	15	13	3,0

A FIG.23 mostra os resultados dos valores simulados, comparados com a média dos valores medidos de CO (ppm) na Estação CETESB IPEN/ USP, para as diferentes estações do ano de 2011/2012.

Depois de realizado o ajuste do perfil de CO simulado com os dados experimentais médios, ajustou-se o perfil do NO_x e O_3. Nesta etapa foi realizado um ajuste nas emissões horárias de NO_x e COV, de modo a reproduzir resultados mais próximos dos valores medidos, porém, sempre mantendo constante a média diária de 13 e 3,0 kg km^{-2} h^{-1}, para NO_x e COV, respectivamente, e utilizando as mesmas distribuições durante as diferentes estações do ano. Também foram realizados ajustes nas taxas de deposição de NO_x, ácido nítrico (HNO_3) e O_3. A FIG.24 e a FIG.25 mostram os resultados dos valores simulados comparados com a média dos valores medidos para o período em questão de NO_x e O_3.

Após os ajustes das concentrações simuladas dos poluentes CO, NO_x e O_3 foram realizadas simulações onde as emissões horárias de CO, COV e NO_x foram diminuídas em 5, 10, 20 e 30% independente e simultaneamente, para verificar o

que ocorreria com a concentração de ozônio diminuindo as emissões destes outros poluentes na atmosfera da RMSP, nas diferentes estações do ano, apresentados na TAB.23, TAB.24, TAB.25 e TAB.26.

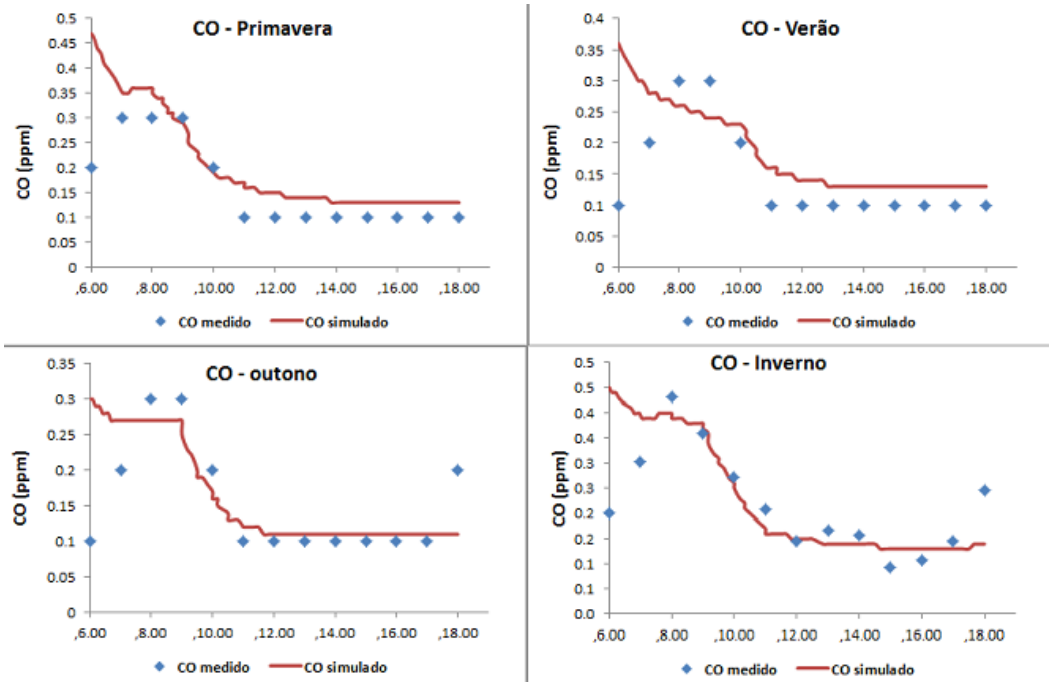


FIGURA 23 - Comparação das concentrações de CO (ppm) dos valores medidos na Estação CETESB IPEN/USP com os valores simulados no modelo OZIPR para as diferentes estações do ano de 2011/2012.

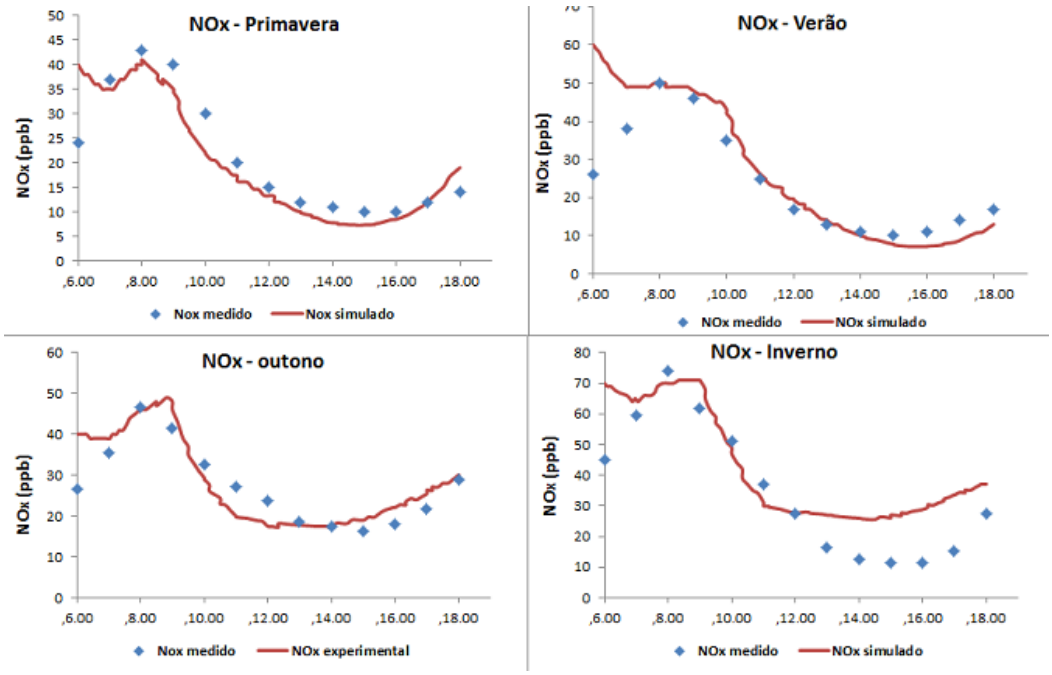


FIGURA 24 - Comparação das concentrações de NO_x (ppm) dos valores medidos na Estação CETESB IPEN/USP com os valores simulados no modelo OZIPR para as diferentes estações do ano de 2011/2012.

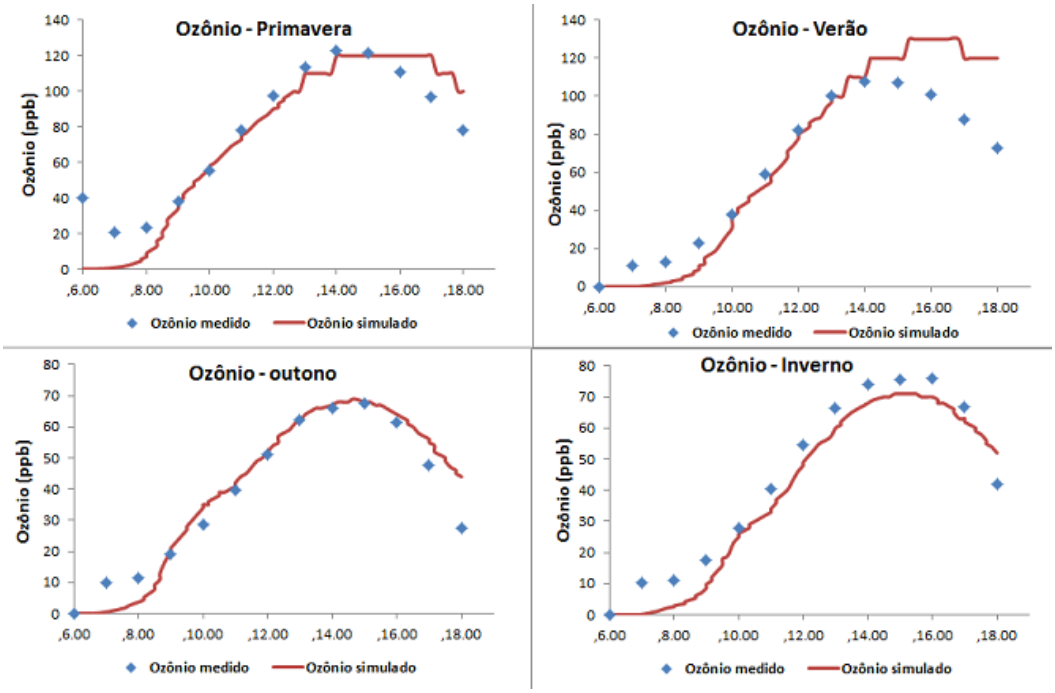


FIGURA 25 - Comparação das concentrações de O_3 (ppb) dos valores medidos na Estação CETESB IPEN/USP com os valores simulados no modelo OZIPR para as diferentes estações do ano de 2011/2012.

TABELA 23 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de CO, COV totais e NO_x para o período de período da primavera no ano de 2011 na Estação CETESB IPEN/USP

Diminuição das Emissões	Variação de O_3 (%)					
	CO	COV	NO_x	CO e COV	CO e NO_x	COV e NO_x
5%	0,2	-1,4	3,2	-0,3	3,0	3,3
10%	-2,3	-2,6	3,8	-2,4	3,8	2,0
20%	-1,2	-5,0	7,5	-5,8	7,0	3,5
30%	-0,7	-6,5	9,2	-7,3	7,9	6,0

TABELA 24 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de CO, COV totais e NO_x para o período de período do verão no ano de 2011 na Estação CETESB IPEN/USP

Diminuição das Emissões	Variação de O_3 (%)					
	CO	COV	NO_x	CO e COV	CO e NO_x	COV e NO_x
5%	0,2	0,8	2,9	0,4	3,1	3,1
10%	-3,9	0,1	3,9	-0,4	3,7	2,8
20%	-0,3	-3,2	6,8	-3,5	6,6	4,1
30%	-0,7	-3,0	7,3	-3,6	6,9	5,1

TABELA 25 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de CO, COV totais e NO_x para o período de período do outono no ano de 2012 na Estação CETESB IPEN/USP

Diminuição das Emissões	Variação de O_3 (%)					
	CO	**COV**	**NO_x**	**CO e COV**	**CO e NO_x**	**COV e NO_x**
5%	-0,01	-0,8	4,7	-1,0	3,9	3,9
10%	-4,3	-0,1	6,4	-1,0	6,5	5,2
20%	-0,9	-4,3	13,8	-4,5	14,3	11,4
30%	-0,4	-5,3	19,7	-5,2	19,3	17,1

TABELA 26 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de CO, COV totais e NO_x para o período de período do outono no ano de 2012 na Estação CETESB IPEN/USP

Diminuição das Emissões	Variação de O_3 (%)					
	CO	**COV**	**NO_x**	**CO e COV**	**CO e NO_x**	**COV e NO_x**
5%	-0,3	-0,8	4,8	-0,7	5,3	4,4
10%	-3,9	-1,5	6,8	-1,3	6,5	5,0
20%	0,1	-3,8	14,8	-3,9	14,7	11,6
30%	-0,6	-4,8	21,9	-5,1	21,0	18,3

Observa-se de maneira geral, para as 4 estações do ano, que a alternativa para a diminuição do ozônio na atmosfera seria reduzir a emissão de COV. No entanto, verifica-se que uma diminuição de até 30% de COV reduziria apenas de 3 a 7% do O_3. Já uma redução de CO e COV simultaneamente seria uma alternativa um pouco mais eficaz, sendo que a diminuição de 30% de COV e CO, mantendo os atuais níveis de NO_x, reduziria a concentração de O_3 em torno de 4 a 7%. Os resultados destas simulações mostram que uma diminuição nas taxas de emissão de NO_x não seria eficaz para a redução dos níveis de ozônio, pelo contrário, esta redução acarretaria numa elevação das concentrações de ozônio.

Diminuindo de maneira geral os COV não houve uma redução significativa da concentração do O_3, optou-se em retirar a classe dos aldeídos mais importantes na formação do ozônio para estudar sua diminuição. Iniciando com o cenário da primavera, ao reduzir o acetaldeído a uma concentração desprezível na atmosfera, obteve-se uma concentração de ozônio 16% menor. Fazendo o mesmo processo com acetaldeído e formaldeído, sua redução foi de 22%, e reduzindo todos os

aldeídos a diminuição de ozônio foi de 26%. Efetuando-se a redução de todos os aldeídos para as demais estações obteve-se uma diminuição na concentração de ozônio de 30% no verão, 28% no inverno e 25% no outono.

Com os dados de saída do simulador foi possível construir gráficos de isopletas de ozônio para as estações do ano. A FIG.26. reforça os resultados acima, mostrando que na região onde se encontra a concentração de ozônio nestas simulações, um aumento dos COV proporcionaria um aumento de ozônio e uma diminuição deste ocorreria diminuição do ozônio também.

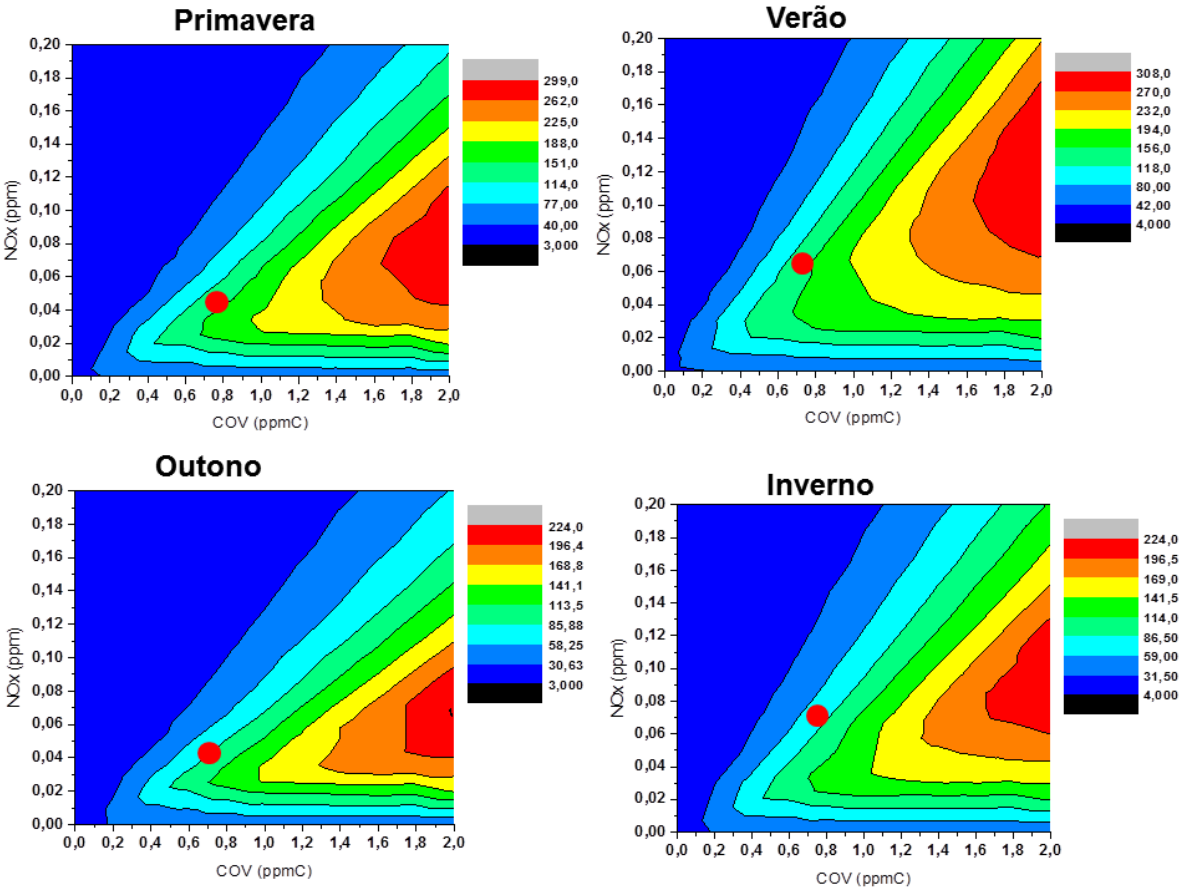


FIGURA 26 - Isopletas de ozônio (em ppb) para diversas concentrações de COV (ppmC) e NO_X (ppm) para a campanha realizada no ano de 2011/2012 na estação CETESB IPEN/USP.

A FIG.26 mostra que a diminuição da concentração de COV na RMSP levará a redução de ozônio. As razões de COV/NO_x encontradas durante este estudo para estação da primavera, verão, outono e inverno foram 4, 3, 3 e 2 respectivamente. Em locais com relativa abundância de NO_x em relação aos COV a razão COV/NO_x é baixa e a formação do ozônio será dependente da concentração dos COV. Na

literatura razões de 8 a 15, caracterizam locais intermediários, onde tanto o controle de COV, quanto NO_x são efetivos na diminuição do O_3 e razões acima de 15 são considerados NO_x–limitante (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000. A TAB.27 apresenta o incremento de reatividade dos COV encontrados ordenados pelo potencial de formação de ozônio.

TABELA 27 - Resultados do cálculo do incremento de reatividade (IR) em ppb de O_3/ppbC de COV para as amostragens de COV realizadas na Estação CETESB IPEN/USP

Compostos	Primavera	Verão	Outono	Inverno
but-1-eno	0.4218	0.0883	0.4359	0.1135
butanal	0.4184	0.1970	0.3539	0.0567
propionaldeído	0.4252	0.2208	0.2683	0.1072
acetaldeído	-0.0748	0.3906	0.2347	0.2018
propeno	0.2313	0.2615	-0.0484	0.2301
n-heptano	0.5714	0.0374	0.1080	-0.2837
3-metilexano	0.5714	0.0374	0.1080	-0.2837
metilcicloexano	0.5714	0.0374	0.1080	-0.2837
benzeno	0.3129	0.1800	-0.2273	0.0883
1,2,4-trimetilbenzeno	0.3163	-0.0679	0.0484	0.0536
1,2,3-trimetilbenzeno	0.3163	-0.0679	0.0484	0.0536
1,3,5-trimetilbenzeno	0.3163	-0.0679	0.0484	0.0536
c9 benzeno dissubstituido	0.3163	-0.0679	0.0484	0.0536
n-propilbenzeno	0.1905	-0.1834	0.1714	0.0378
2-metilexano	0.3367	0.0374	0.1080	-0.2837
eteno	0.3095	0.1698	-0.2198	-0.0631
isopreno	0.0816	0.0476	0.0931	-0.0599
tolueno	0.0238	-0.0136	0.1118	0.0315
etilbenzeno	0.0000	0.0272	-0.0522	0.0788
cicloexano	-0.0272	0.0102	0.1006	-0.1198
1,3-dimetilciclopentano	0.1156	0.0374	-0.0633	-0.1482
cis-but-2-eno	0.2177	-0.2412	-0.1639	0.0914
trans-but-2-eno	0.2177	-0.2412	-0.1639	0.0914
p-xileno	-0.2789	0.1427	-0.1118	0.1135
o-xileno	-0.2789	0.1427	-0.1118	0.1135
m-xileno	-0.2789	0.1427	-0.1118	0.1135
isobutano	0.1905	-0.0408	-0.2161	-0.1702
n-butano	0.1905	-0.0408	-0.2161	-0.1702
ciclopropano ramificado	-0.2891	0.2751	-0.2645	-0.0126
2-metilpentano	0.2857	-0.0034	-0.3614	-0.2144
n-hexano	0.2857	-0.0034	-0.3614	-0.2144
3-metilpentano	-0.0442	0.1562	-0.2459	-0.1797

continua

conclusão

TABELA 27 - Resultados do cálculo do incremento de reatividade (IR) em ppb de O_3/ppbC de COV para as amostragens de COV realizadas na Estação CETESB IPEN/USP

Compostos	Primavera	Verão	Outono	Inverno
trans-hex-3-eno	-0.5544	0.0442	0.0298	0.0631
ciclopentano	-0.3741	0.2072	-0.2645	-0.0126
2,3-dimetilpentano	-0.3192	0.1732	-0.0633	-0.2837
isopentano	-0.1735	0.0849	-0.4173	-0.0032
n-pentano	-0.1735	0.0849	-0.4173	-0.0032
acetona	-0.3129	-0.0849	-0.2012	0.0441
trans-pent-2-eno	-0.8027	0.2683	0.0335	-0.1009
pent-1-eno	0.1531	0.1970	-0.9970	0.0032
n-decano	-0.4898	-0.1800	-0.1006	0.0158
trans-pent-2-eno	-0.8027	0.2683	0.0335	-0.1009
pent-1-eno	0.1531	0.1970	-0.9970	0.0032
n-decano	-0.4898	-0.1800	-0.1006	0.0158
etano	-0.5510	0.2004	-0.1565	-0.2648
2-metilleptano	-0.1156	-0.2004	-0.2943	-0.1702
n-octano	-0.1156	-0.2004	-0.2943	-0.1702
etanol	-0.5510	-0.0306	-0.0708	-0.1702
formaldeído	-0.4218	-0.7711	0.0931	0.2333
acroleína	-0.5510	0.0476	-0.1565	-0.2806
cis-pent-2-eno	-0.8027	-0.0815	0.0335	-0.1009
benzaldeído	-0.4218	-0.0442	-0.2757	-0.2491
propano	-0.5510	-0.0306	-0.1565	-0.2648
n-undecano	-1.1054	-0.1393	0.2906	-0.1293

Observa-se na TAB.27 que os compostos são mais reativos nas estações do verão e da primavera devido a maior incidência de luz. No verão foram encontrados 29 compostos com incremento de reatividade positivo para formação de ozônio, 26 na primavera, 23 no inverno e 21 no outono. O inverno teve um maior número de compostos que contribuíram para a formação de ozônio do que o outono devido a maior concentração de COV na atmosfera nesta estação do ano. Considerando apenas a média dos incrementos de reatividade positivos o grupo dos aldeídos representaram 32,7% da capacidade de formação de ozônio, aromáticos 25,4%, alcenos, 22,5%, alcanos 17,5% e alcadienos (isopreno) 1,9%. O incremento de reatividade para o etanol foi negativo e acetona teve IR positivo somente no inverno.

A FIG.27 apresenta as médias dos incrementos de reatividade positivos para as 4 estações do ano, obtendo-se uma media anual dos 19 COV precursores de ozônio encontrados neste estudo.

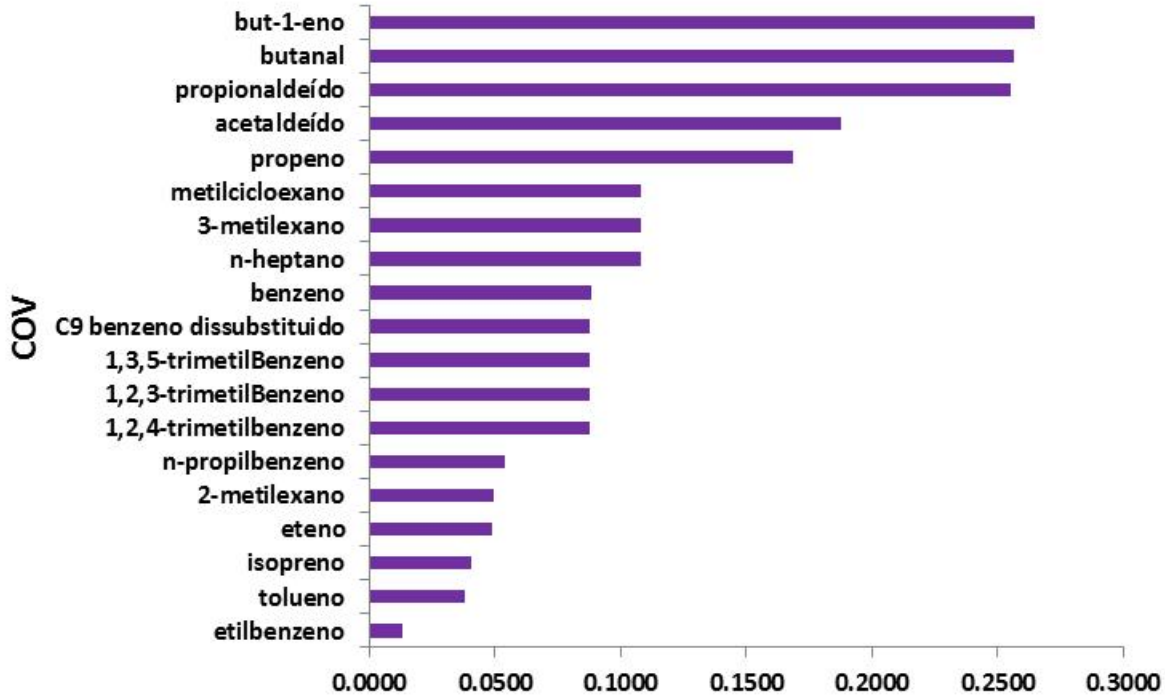


FIGURA 27 – Incremento de reatividade (ppbv de O_3/ppbC de COV) para os 19 principais precursores de ozônio na atmosfera da RMSP – Estação CETESB IPEN/USP.

Considerando a capacidade de formar ozônio (IR), para este estudo no ano de 2011/2012, os cinco principais compostos foram: but-1-eno, butanal, propionaldeído, acetaldeído, propeno e metilcicloexano. No entanto, quando é considerada sua capacidade de formar ozônio, multiplicado por sua concentração na atmosfera, resulta o papel real que cada espécie desempenhou na formação de ozônio, TAB.28.

Considerando a abundância dos COV analisados e o incremento de reatividade determinado através do modelo OZIPR, mostrado na TAB.26, o acetaldeído foi responsável pela formação de 61,2% do ozônio na atmosfera da RMSP no ano de 2011/2012. Este resultado é importante para apontar quais medidas seriam eficientes no controle da formação de ozônio na atmosfera. Os aldeídos foram responsáveis por 74% da formação de ozônio na atmosfera, seguido dos aromáticos 14,5%, os alcenos 10,2%, os alcanos 1,3% e alcadienos (isopreno) 0,03%. Apesar dos alcanos representarem 13,5 % em termos de massa na

atmosfera, foram responsáveis pela formação de apenas 1,3% do ozônio, devido a sua baixa reatividade. Isto mostra que é importante trabalhar com o cenário local para a determinação do incremento de reatividade. Na queima incompleta do etanol, são emitidos vários gases, tais como, o próprio, que é pouco reativo para formação de ozônio quando comparado aos aldeídos e várias outras espécies de hidrocarbonetos insaturados, que também são produtos da combustão do etanol.

TABELA 28 - Papel de cada COV na formação de ozônio no ano de 2011/212 na Estação CETESB IPEN/USP

Compostos	Conc. x IR	% Formação de O_3
acetaldeído	5,40	61,2
propionaldeído	0,61	6,92
butanal	0,52	5,85
1-buteno	0,42	4,74
C9 benzeno dissubstituido	0,40	4,59
propeno	0,24	2,75
eteno	0,24	2,70
1,2,4-trimetilbenzeno	0,21	2,41
1,3,5-trimetilbenzeno	0,20	2,32
1,2,3-trimetilbenzeno	0,20	2,27
n-propilbenzeno	0,12	1,37
tolueno	0,08	0,86
benzeno	0,04	0,45
n-heptano	0,04	0,43
metilciclohexano	0,03	0,38
3-metilexano	0,03	0,34
etilbenzeno	0,02	0,21
2-metilexano	0,01	0,16
isopreno	0,003	0,03

Compostos como propano, octano, 2-metileptano estão relacionados a diminuição do ozônio. Isto ocorre pelo fato destes compostos serem saturados e, portanto, pouco reativos. O entendimento do mecanismo SAPRC faz supor que essa diminuição nos níveis de O_3 ocorre não pelo fato destes compostos interferirem na produção deste poluente, mas sim pelo fato de que um aumento na concentração de um composto faz diminuir a fração relativa aos grupos mais reativos e esta diminuição é que leva à queda nas concentrações de O_3.

Na análise dos resultados das simulações foi observado que a redução nas emissões de NO_x e/ou COV em conjunto com os dados das isopletas produzidas para a RMSP mostrou que a alternativa para reduzir os níveis de O_3 nesta região é a redução de COV e pelo estudo do papel de cada espécie na produção de ozônio, conclui-se que a medida mais eficaz para a redução deste poluente seria a redução da emissão dos aldeídos. As simulações indicam que a redução de 30% nas emissões de COV totais resultaria na redução de 3 % a 6,5% na concentração de O_3, dependendo da estação do ano. Reduzindo compostos como, acetaldeído e formaldeído, a um concentração desprezível na atmosfera, a redução do O_3 para estação da primavera seria de 22%, diminuindo os demais poluentes da classe dos aldeídos ocorreria uma diminuição de 26% do O_3 na atmosfera da RMSP. Por outro lado, diminuir em 30% as emissões de NO_x faria aumentar as concentrações de O_3 de 7 a 22%, dependendo da estação do ano.

5.2 Estudo de COV na estação CETESB Cerqueira César em 2006 e 2008

Observa-se, na FIG.28 e FIG.29, a correlação entre as concentrações médias de CO e COV totais para as 36 amostragens realizadas em agosto e setembro de 2006 e 43 amostragens em julho e agosto de 2008, na estação CETESB Cerqueira César, localizada na Av Dr. Arnaldo, no período das 6 às 18 horas, a cada 2 horas de amostragem.

As concentrações médias dos COV totais variaram de 57,1 ppbv (mínimo: 12:00 h às 14:00 h) a 96,7 ppbv (máximo: 6:00 h às 8:00 h), apresentando 41% de diminuição no período da manhã ao meio dia no ano de 2006 e no ano de 2008 observou-se um máximo de 126,7 (6:00 às 8:00 h) e 53,7 ppbv mínimo de COV totais (14:00 h às 16:00 h) apresentando 58% de diminuição. Observando as concentrações de CO em 2006, ocorreu uma variação de 1,14 ppmv (12:00 h às 14:00 h) a 1,78 ppmv (8:00 h às 10:00 h) e em 2008 1,12 ppmv (14:00 h às 16:00 h) a 2,53 ppmv (8:00 h às 10:00 h). Em 2008 ocorreram 60 dias desfavoráveis à dispersão e em 2006 48 dias. Sendo assim, as condições de acúmulo de poluentes na atmosfera foram mais favorecidas em 2008 do que em 2006.

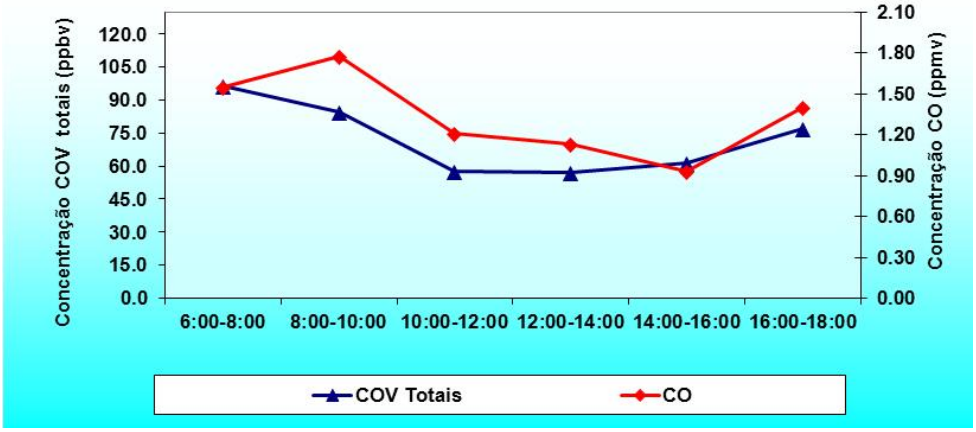


FIGURA 28 - Concentração média dos compostos orgânicos voláteis (COV) totais (ppbv) e monóxido de carbono (CO) (ppmv) amostrados durante os oito dias de campanha deste estudo, a cada duas horas, das 6 às 18 horas, na estação CETESB Cerqueira César no ano de 2006.

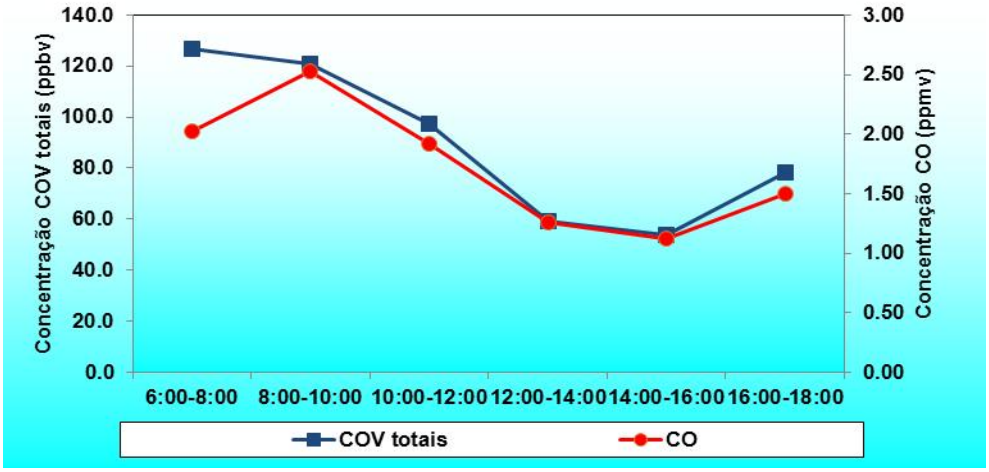


FIGURA 29 - Concentração média dos compostos orgânicos voláteis (COV) totais (ppbv) e monóxido de carbono (CO) (ppmv) amostrados durante os oito dias de campanha deste estudo, a cada duas horas, das 6 às 18 horas, na estação CETESB Cerqueira César no ano de 2008.

Observa-se na FIG.28 e FIG.29 entre a primeira coleta (6:00 h às 8:00 h) e a segunda (8:00 às 10:00 h), que enquanto a concentração de COV totais diminuiu, a concentração de CO aumentou. Neste período a velocidade dos veículos diminui, pois aumenta o congestionamento, acarretando uma diferença no regime do motor. Também no segundo horário, em função do aquecimento do motor e eficiência do catalisador é provável que seja mais favorecida a formação de CO do que de COV.

A covariância entre as concentrações dos COV e as de CO determina que a principal fonte de COV no local estudado também é a emissão veicular, com o coeficiente de correlação de 0,67 e 0,87 entre estes dois poluentes, conforme pode ser verificado na FIG.28 e FIG.29, pois tanto o CO como os COV são produtos da queima incompleta de combustíveis. Segundo inventário da CETESB de 2011, a principal fonte de COV é o tubo de escapamento de veículos (produto de queima incompleta de combustíveis) representando 48,7% da sua emissão, seguido por 28,4 % pela emissão do cárter e evaporativa, 9,6% base de combustível líquido e 13,3% da operação de processo industrial.

A FIG.30 e FIG.31 mostram a média das concentrações dos cinco principais COV (ppbv) e CO (ppmv), no horário das 6 às 18 horas, e o valor médio de quilômetros de congestionamento, na região da zona oeste cidade de São Paulo, local que abrange a Avenida que foi realizada as amostragens, medido pela CET.

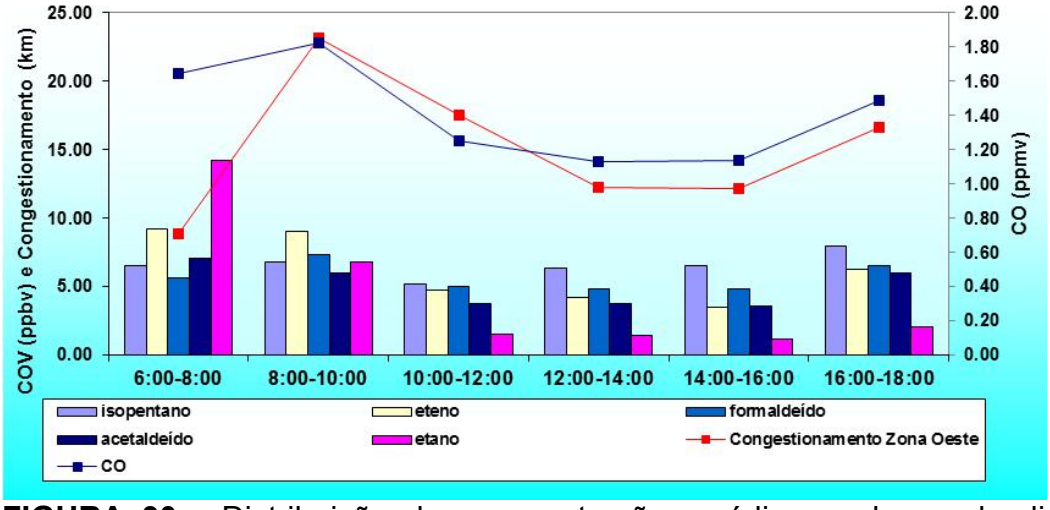


FIGURA 30 - Distribuição das concentrações médias ao longo do dia para CO (ppmv), dos COV (ppbv) mais abundantes registrados na estação CETESB Cerqueira César e quilômetros de congestionamento (km) médio na região da zona oeste da cidade de São Paulo, medido pela CET, no ano de 2006.

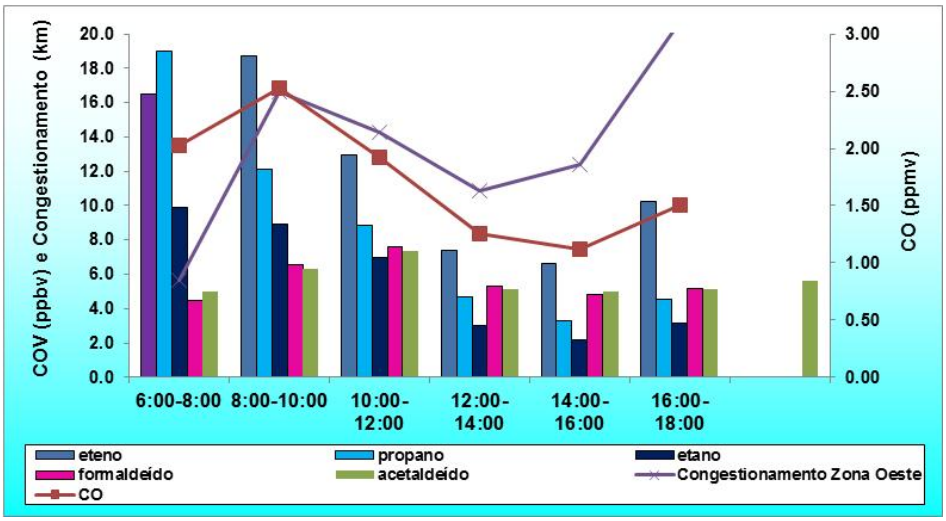


FIGURA 31 - Distribuição das concentrações médias ao longo do dia para CO (ppmv), dos cinco COV (ppbv) mais abundantes registrados na estação CETESB Cerqueira César e quilômetros de congestionamento (km) médio na região da zona oeste da cidade de São Paulo, medido pela CET, no ano de 2008.

No ano de 2006 o congestionamento estava com maior média durante o período estudado de 11% a mais do que em 2008, porém nos horários das 06:00 h até 12:00 h em 2006 o trânsito estava mais congestionado em 27% em relação a 2008, apesar do congestionamento maior em 2006 do que 2008, as concentrações dos compostos tantos de COV e CO são respectivamente 22% e 27% maiores no ano de 2008, no horário das 06:00 h até 12:00 h, do que em 2006, outros fatores como altura da camada limite e parâmetros meteorológicos podem estar relacionados com as maiores concentrações no ano de 2008 do que em 2006 para este período.

Na TAB.29 são apresentados 70 compostos identificados no ano de 2006 e 69 compostos no de 2008, respectivamente em ordem decrescente de concentrações médias em ppbv destes compostos e suas incertezas associadas referentes às médias das 36 amostragens realizadas em 2006 e 43 em 2008.

TABELA 29 - Concentração média (ppbv) dos 70 compostos identificados na campanha de 2006 e 69 compostos na de 2008 na estação CETESB Cerqueira César

Compostos	Conc. ppbv (2006)	Compostos	Conc. ppbv (2008)
isopentano	6,55±0,10	Eteno	12,2±0,65
Eteno	6,48±0,34	Propano	8,83±0,11
Formaldeído	5,58±0,01	Etano	5,76±0,15
Etano	5,29±0,14	Formaldeído	5,70±0,01
Acetaldeído	5,04±0,01	Acetaldeído	5,64±0,01
Butano	3,90±0,01	Butano	4,71±0,02
Propano	3,40±0,04	Tolueno	4,40±0,18
Tolueno	3,38±0,14	Isopentano	4,19±0,06
but-1-eno	2,99±0,07	Pentano	2,90±0,06
Pentano	2,60±0,05	Propeno	2,77±0,02
propeno	2,00±0,01	Isobutano	2,26±0,01
isobutano	1,87±0,01	but-1-eno	1,55±0,04
2-metilpentano	1,77±0,04	Hexano	1,54±0,04
p-xileno	1,59±0,14	1-metilciclopenteno	1,49±0,04
1,1-dimetilciclopropano	1,49±0,03	2-metilpentano	1,49±0,04
metilciclopentano	1,35±0,04	p-xileno	1,40±0,13
hexano	1,34±0,04	Etilbenzeno	1,15±0,03
2-metil-but-2-eno	1,27±0,03	3-metilpentano	1,12±0,03
trans-pent-2-eno	1,21±0,03	1,1-dimetilciclopropano	1,00±0,02
etilbenzeno	1,20±0,03	trans-pent-2-eno	0,95±0,02
3-metilpentano	1,17±0,03	trans-3-metil-pent-2-eno	0,93±0,03
benzeno	1,09±0,03	1,2,4-trimetilbenzeno	0,88±0,03
trans-but-2-eno	1,06±0,03	2-metil-but-2-eno	0,87±0,02
cis-but-2-eno	0,95±0,02	Cicloexano	0,87±0,03
pent-1-eno	0,86±0,01	Heptano	0,82±0,03
1-etil-4-metilbenzeno	0,85±0,03	Benzeno	0,81±0,02
cicloexano	0,78±0,02	Metilcicloexano	0,77±0,03
o-xileno	0,77±0,02	3-metilexano	0,68±0,02
heptano	0,77±0,03	m-xileno	0,65±0,03
isopreno	0,76±0,02	o-xileno	0,63±0,01
cis-pent-2-eno	0,75±0,02	trans-but-2-eno	0,63±0,02
buta-1,3-dieno	0,72±0,02	Isopreno	0,62±0,01
m-xileno	0,66±0,03	cis-pent-2-eno	0,60±0,01
metilcicloexano	0,65±0,02	1-etil-4-metilbenzeno	0,58±0,02
1-metilciclopenteno	0,64±0,02	pent-1-eno	0,54±0,01
ciclopenteno	0,62±0,01	cis-but-2-eno	0,52±0,01
1,3,5-trimetilbenzeno	0,62±0,02	Ciclopentano	0,51±0,01
3-metilexano	0,62±0,02	2-metilexano	0,49±0,02
2-metilexano	0,51±0,02	buta-1,3-dieno	0,45±0,01
ciclopentano	0,49±0,01	Octano	0,42±0,02
1-etil-3-metilbenzeno	0,38±0,01	2,3-dimetilbutano	0,41±0,01

continua

conclusão

TABELA 29 - Concentração média (ppbv) dos 70 compostos identificados na campanha de 2006 e 69 compostos na de 2008 na estação CETESB Cerqueira César

Compostos	Conc. ppbv (2006)	Compostos	Conc. ppbv (2008)
2,3-dimetilbutano	0,37±0,01	Hexeno	0,41±0,01
1,2,3-trimetilbenzeno	0,37±0,02	ciclopenteno	0,40±0,01
octano	0,36±0,02	2-metil-pent-1-eno	0,40±0,01
hex-2-eno	0,35±0,01	Nonano	0,36±0,11
nonano	0,32±0,10	1,3,5-trimetilbenzeno	0,34±0,01
2-metileptano	0,29±0,01	2-metileptano	0,33±0,01
naftaleno	0,28±0,01	1-etil-3-metilbenzeno	0,30±0,01
3,3-dimetil-but-1-eno	0,27±0,01	cis-1,2-dimetil-ciclopentano	0,30±0,01
hexeno	0,27±0,01	Decano	0,28±0,01
decano	0,26±0,01	Estireno	0,27±0,01
1-etil-2-metilbenzeno	0,24±0,01	1,2,3-trimetilbenzeno	0,25±0,01
2-metil-pent-1-eno	0,22±0,01	2,3-dimetilpentano	0,23±0,01
undecano	0,19±0,02	1,3-dimetilciclopentano	0,21±0,01
propilbenzeno	0,19±0,01	1-etil-2-metilbenzeno	0,20±0,01
trans-1,2-dimetilciclopentano	0,16±0,01	1,3-dimetilcicloexano	0,19±0,01
1,3-dimetilciclopentano	0,16±0,01	trans-1,2-dimetilciclopentano	0,19±0,01
1,3-dimetilcicloexano	0,15±0,01	3-metileptano	0,18±0,01
2,3-dimetilpentano	0,15±0,01	propilbenzeno	0,17±0,01
estireno	0,14±0,01	etilcicloexano	0,17±0,01
3-metileptano	0,14±0,01	undecano	0,15±0,02
dodecano	0,13±0,01	Indano	0,15±0,01
etilcicloexano	0,13±0,01	etilciclopentano	0,15±0,01
etilciclopentano	0,12±0,01	1,1,3-trimetilcicloexano	0,14±0,01
cis-1,2-dimetil-ciclopentano	0,12±0,01	1-etil-3-metil-ciclopentano	0,13±0,01
indano	0,11±0,01	2,4-dimetilpentano	0,11±0,01
2,4-dimetilpentano	0,10±0,01	1-metil-3-propilbenzeno	0,11±0,01
1,1,3-trimetilcicloexano	0,1±0,01	limoneno	0,09±0,01
2,2,4-trimetilpentano	0,07±0,01	1,4-dimetilcicloexano	0,08±0,01
Limoneno	0,05±0,01		
COV Totais	81,8±0,03	COV Totais	91,0±0,03

Os dez COV mais abundantes encontrados na campanha realizada em 2006 representaram 55% em massa e em 2008 63% quando comparados aos 69 compostos quantificados, levando-se em conta as médias das concentrações no período das 6 às 18 horas. A concentração dos COV totais em 2006 foi 82 ppbv e em 2008 foi de 91 ppbv, apresentando um aumento de 11%. Esta diferença deve-se principalmente aos dez mais abundantes COV que em 2006 somaram 45 ppbv e em

2008 57 ppbv, apresentando uma diferença de 12 ppbv. Os demais compostos, com concentrações mais baixas, não apresentaram diferenças significativas.

Na campanha de 2006 a velocidade média do vento foi de 1,63 m s^{-1} e em 2008 de 0,85 m s^{-1}, a precipitação acumulada durante os dias de amostragem foi de 60 mm em 2006 e em 2008 de 41 mm. Nos meses de agosto e setembro/2006 ocorreram 15 inversões térmicas abaixo de 200 m da superfície e 20 inversões em julho e agosto/2008. Nos meses de agosto e setembro/2006 ocorreram 14,6% dos dias com calmaria, velocidade do vento em superfície inferior a 0,5 m s^{-1}, e em julho e agosto de 2008, 21,5%.

Durante o estudo de 2006 e 2008 na estação CETESB Cerqueira César, as distribuições de massa de COV por classe de compostos mostrou que os alcanos representaram 50% e 49% do total dos COV, os alcenos 26% e 28%, aromáticos 16% e 14%, alcadienos 2 % e 1% e aldeídos 7% e 7%, respectivamente.

Os aldeídos são importantes constituintes da troposfera urbana na RMSP (terceiro e quarto em concentração), pois contribuem em uma importante fração na totalidade dos COV. Segundo a *International Agency for Research on Cancer* (IARC) (1998), o formaldeído é um composto classificado como classe 1A (provavelmente carcinogênico) e o acetaldeído como 2B (possivelmente carcinogênico). Eles são emitidos diretamente na atmosfera por fontes biogênicas e antropogênicas, além de poderem ser formados a partir de reações fotoquímicas.

Neste trabalho, encontrou-se uma razão média de 1,2 de formaldeído/acetaldeído para o ano de 2006 e 1,0 para 2008, com a menor razão de 0,8 em 2006 e 0,9 em 2008 no horário das 6:00 h às 8:00 h. Neste horário, a luz solar é baixa e o formaldeído é apenas emitido pela fonte veicular na região estudada, não ocorrendo sua formação por meio das reações fotoquímicas. No ano de 2006 a maior razão de 1,4 foi encontrada no horário das 14:00 h às 16:00 h, e em 2008 razão de 1,1 nos horários das 10 às 12 horas e 12 às 14 horas, pois nestes horários há a contribuição primária (emissão veicular) e secundária (fotoquímica). A importância de comparar as razões formaldeído/acetaldeído no Brasil com outros países é devido à adição de etanol no combustível utilizado no Brasil. No Brasil, esta

razão é baixa diferentemente de outros lugares, devido ao consumo de etanol como combustível, pois na queima do etanol ocorre maior emissão de acetaldeído do que formaldeído (CETESB, 2010). Na queima da gasolina sem adição de etanol, é emitido mais formaldeído do que acetaldeído. Para a frota veicular de 2006, o consumo de etanol como combustível veicular representava 47,5% e em 2008 56,9%, mostrando que esta situação típica brasileira promove uma alteração na razão formaldeído/acetaldeído (CETESB, 2007, 2009). Em cidades como Ozaka (Japão), Burbank e Lenox (EUA), foram encontradas razões superiores de formaldeído/acetaldeído de 7,2; 6,2 e 32,2, respectivamente (ANDRADE et al., 2002).

No trabalho de Vasconcellos et al. (2005), foram encontradas razões de 0,8 a 2,8 para amostras coletadas na Avenida Juscelino Kubitschek e razões de 0,24 a 0,91 foram encontradas para amostras coletadas nas proximidades do complexo viário Maria Maluf, na cidade de São Paulo, para medidas realizadas a cada duas horas, a partir das 8 até 16 horas, em 2001.

Harrison (1998) concluiu em seu estudo que, numa população de um milhão de pessoas, seis podem desenvolver leucemia quando expostas a uma concentração do benzeno de 0,31 ppbv durante sua vida. O nível médio de benzeno encontrado em 2006 foi de 1,09 ppbv e em 2008 0,81 ppbv. Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) são grandes constituintes da composição atmosférica, emitidos por exaustão veicular, evaporação de combustíveis e solventes, queima de material orgânico etc. Estes hidrocarbonetos monoaromáticos são poderosos depressores do sistema nervoso central. O benzeno é considerado carcinogênico humano, classe 1, por diversas organizações, tais como a IARC (1998) e a USEPA (1993). Os demais são classificados como provavelmente carcinogênicos, mutagênicos. O tolueno é o oitavo e sétimo composto de maior concentração encontrado e o benzeno é o 22º e 26º nos estudos de 2006 e 2008 respectivamente, cuja fonte majoritária é veicular.

A TAB.30 mostra a comparação das concentrações de 15 compostos a partir de C2 mais abundantes em seis metrópoles no globo, incluindo os resultados deste estudo.

TABELA 30 - Os 15 hidrocarbonetos (ppbv) mais abundantes em cada uma de seis cidades metropolitanas, utilizando a ordem decrescente de São Paulo[a]

	São Paulo[a]	São Paulo[b]	Cid. do México[c]	Taiwan[d]	Dallas[e]	Seul[f]	Londres[g]
i-pentano	6,5	4,2	19,4	-	6,1	2,3	4,1
Eteno	6,5	12,2	21,6	7,2	2,8	5,9	3,5
Etano	5,3	5,8	14	9,7	9,5	3,8	3,4
n-butano	3,9	4,7	70,3	-	4,6	3,8	4,9
Propano	3,4	8,8	158	6,8	8,5	7,8	2,6
Tolueno	3,4	4,4	21	7,3	6	6,4	3,6
1-buteno	3,0	1,5	2,1	2,1	-	-	-
n-pentano	2,6	2,9	14,4	2,6	3	1,3	0,9
Propeno	2,0	2,8	-	5,5	-	1,8	2,1
m + p-xileno	2,2	2,0	-	-	2,8	2,3	2,1
i-butano	1,9	2,3	33	2,6	2,1	1,5	2,6
2 e 3-metilpentano	1,8	1,5	13,4	-	-	0,9	1,7
1,1-dim-ciclopropano	1,5	1,0	-	-	-	-	-
metilciclopentano	1,3	-	-	-	-	-	-
Hexano	1,3	1,5	12,2	-	1,8	1	-
2 e 3-metil-1 e 2-buteno	-	-	-	8,9	-	-	-
Etino	-	-	31,5	10,5	2,4	3,4	7,0
Benzeno	-	-	4,6	-	1,4	-	1,9
n-heptano	-	-	3,3	-	-	-	-
i-buteno	-	-	1,8	-	-	-	-
isopropilbenzeno	-	-	-	3,2	-	-	-
Nonano	-	-	-	2,9	-	0,6	-
2-metileptano	-	-	-	2,6	-	-	-
1,2,4-tmb	-	-	-	2,6	1,1	-	-
1,3,5-tmb	-	-	-	2,5	-	-	-
2+3-metilpentano	-	-	-	-	-	-	1,7
o-xileno	-	-	-	-	-	-	0,8
Etilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-
2,2,4-tmpentano	-	-	-	-	1,6	-	-
Isopreno	-	-	-	-	1,1	-	-
2,3-dimetilbutano	-	-	-	-	-	0,5	-

a: este estudo em 2006; b: este estudo em 2008 na Estação CETESB Cerqueira Cesar; c: Blake e Rowland, 1995; d: Hsieh e Tsai, 2003; e: Qin *et al.,* 2007; f: Na e Kim, 2001; g: Derwent *et al.,* 2000.

As distinções entre as cidades apresentadas ocorreram devido à diferença de composição no combustível utilizado em cada localidade, tipo de veículos, além de fatores climáticos, geográficos etc. As espécies majoritárias foram compostas por COV variando de C2 a C9. O tolueno aparece como um dos oito principais compostos em todas as cidades apresentadas. Meta e para-xileno estão entre os 15 compostos mais abundantes em São Paulo, Dallas, Seul e Londres. Em todas as cidades, os alcanos foram a classe de compostos emitidos em maior abundância.

Em vários trabalhos, foram apontadas as fontes como: evaporação da gasolina, emissão de gás liquefeito do petróleo (GLP) e gás natural e a queima incompleta de combustíveis. Os hidrocarbonetos aromáticos, tolueno e m-p-xileno são provenientes tanto de emissão dos veículos como da utilização de solventes.

Na cidade de São Paulo, a frota veicular é responsável por 97% das emissões de hidrocarbonetos (HC). A cidade do México, localizada em um vale e com pouca ventilação, apresentou concentrações de COV 11 vezes superior à da cidade de São Paulo, dez vezes em relação à Seul e Londres, oito vezes em relação à Dallas e cinco vezes em relação a Taiwan. Gases como propano, i-butano e n-butano na cidade do México foram relacionados com o uso do GLP (Blake; Rowland, 1995; Derwent et al., 2000; Hsieh e Tsai, 2003; Na e Kim, 2001; Qin et al., 2007).

5.2.1 Principais COV precursores de ozônio nos estudos de 2008

Após carregar o simulador com todos os dados citados na metodologia 4.5, foi feito o ajuste nas emissões horárias de CO, NO_x e COV, sendo as concentrações totais para o período de estudo em 2008 apresentadas na TAB.31. Foram utilizados parâmetros como a altura de camada de mistura e taxa de deposição de NO_x e O_3 e estes parâmetros foram ajustados para que o modelo reproduzisse as concentrações reais de CO, NO_x e O_3 medidas pelo monitor automático na estação CETESB Cerqueira Cesar durante as amostragens. A razão de se escolher o CO para este ajuste deve-se à sua baixa reatividade, logo, um poluente essencialmente primário, caracterizando-se assim as emissões. É importante lembrar que os dados de emissões obtidos são valores médios e que as emissões variam muito ao longo do dia, em função, principalmente, da variação do número de veículos na RMSP e das condições meteorológicas.

A FIG.32 mostra o resultado dos valores simulados de CO comparado com a média dos valores medidos para o período em questão após os ajustes citados.

Depois de realizado o ajuste do perfil de CO simulado com os dados experimentais médios, ajustou-se o perfil do NO_x. Nesta etapa foi realizado um ajuste nas emissões horárias de modo a reproduzir as medidas reais, porém,

sempre mantendo constante a média diária. Um pequeno ajuste nas taxas de deposição deste poluente também foi realizado. A FIG.33 e FIG.34 mostram os resultados dos valores simulados comparados com a média dos valores medidos para o período em questão de NO_x e O_3.

TABELA 31 - Concentrações iniciais de COV, NO_x e CO medidas em 2008 na estação CETESB Cerqueira César

Compostos	Concentração Inicial
COV	1,55 ppmC
NO_x	0,27 ppm
CO	2,04 ppm

Na estação Cerqueira César não foram realizadas medidas da concentração de ozônio, então efetuou-se uma comparação entre os valores médios de concentração das estações Pinheiros e Parque D. Pedro II que estão localizadas em vias com características semelhantes à estação Cerqueira César, apresentado na FIG.34.

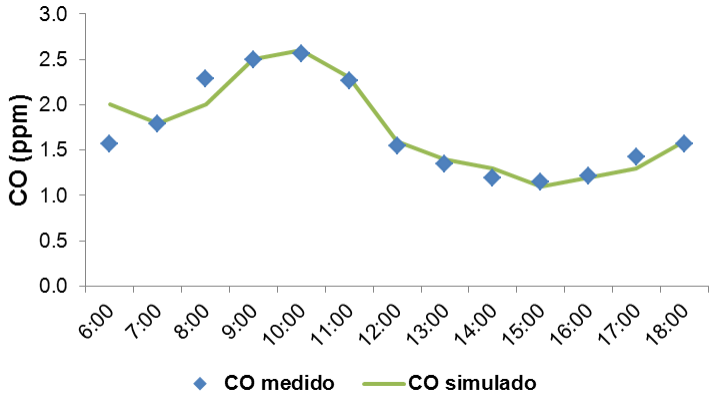


FIGURA 32 - Comparação dos valores simulados com os valores médios obtidos para a concentração de CO para período em questão na Estação Cerqueira César.

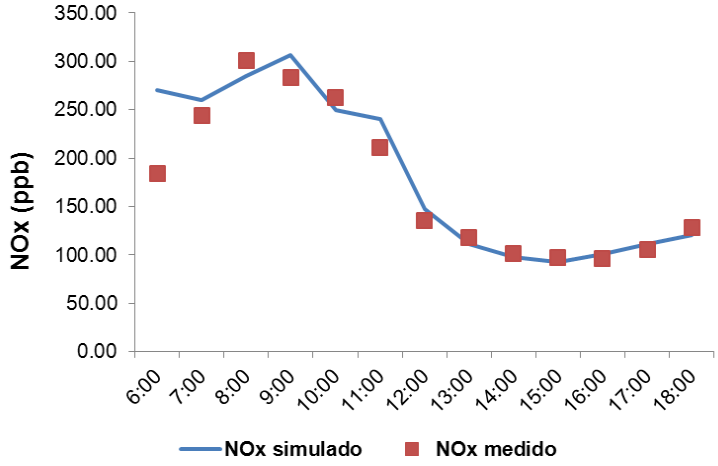


FIGURA 33 - Comparação dos valores simulados com os valores médios obtidos para a concentração de NO_x no período estudado na Estação Cerqueira César.

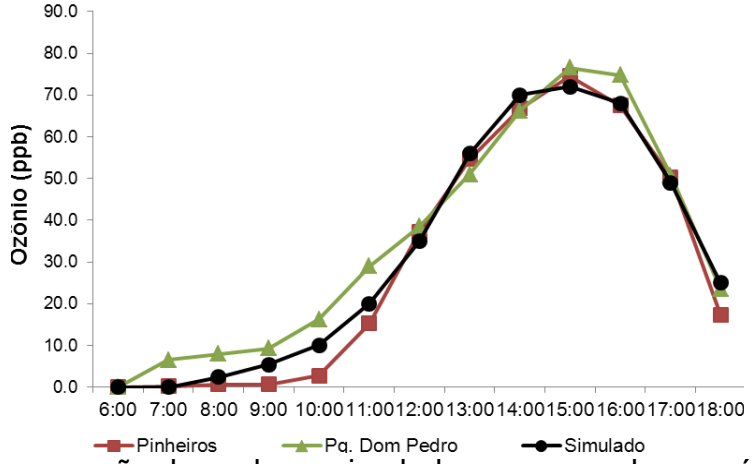


FIGURA 34 - Comparação dos valores simulados com os valores médios obtidos para a concentração de O_3 no período de julho e agosto de 2008 para duas estações da RMSP.

Após os ajustes das concentrações simuladas dos poluentes CO, NO_x e O_3 foram realizadas simulações onde as emissões horárias de COV e NO_x foram diminuídas em 5, 10, 20 e 30% independente e simultaneamente, na TAB.32.

Conforme observado na TAB.32, os resultados destas simulações mostraram que uma diminuição nas taxas de emissão de NO_x não seria eficaz para a redução dos níveis de ozônio, pelo contrário, esta redução acarretaria numa elevação das concentrações de ozônio, sendo que uma redução em 30% representaria um aumento de 20% nos níveis de ozônio. A diminuição de NO_x e COV simultaneamente também não seria uma alternativa muito eficaz, embora ocorra a diminuição da concentração de ozônio. Já uma redução somente nas emissões de

COV, se mostra uma alternativa mais efetiva, sendo que uma diminuição de 5% dos COV, mantendo os atuais níveis de NO_x, levaria a uma redução em torno de 6% na concentração de ozônio e para se conseguir uma redução de 35% nos níveis de ozônio, seria necessária uma diminuição na faixa de 30% nas taxas de emissão dos COV.

TABELA 32 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de COV totais e NO_x para o período de julho e agosto de 2008 na Estação Cerqueira César

Diminuição das emissões	**Variação de O_3 (%)**		
	(COV)	**(NO_x)**	**(COV e NO_x)**
5%	- 6,1	+ 4,1	- 2,8
10%	- 13,5	+ 6,1	- 7,9
20%	- 25,4	+ 14,3	- 12,5
30%	- 34,8	+ 20,4	- 19,0

Com os dados de saída do simulador foi possível também construir um gráfico de isopletas para ozônio, FIG.35, que reforça os resultados acima, mostrando que na região onde se encontra a concentração de ozônio nestas simulações, um aumento dos COV proporciona um aumento de ozônio e uma diminuição dos COV, diminuição no ozônio. Em Andrade et al. (2006), onde foi utilizado o modelo eureliano de qualidade do ar CIT (*California Institute of Technology)* para simular situações de redução de COV também foi encontrado semelhante conclusão quanto à medida que possibilitaria a redução nas concentrações de ozônio.

Na FIG.36 são apresentados os valores de incrementos de reatividades positivos para os 30 principais COV precursores de ozônio encontrados neste estudo.

Observa-se que o formaldeído apresenta um potencial de formação de ozônio em torno de três vezes maior que o segundo composto estudado.

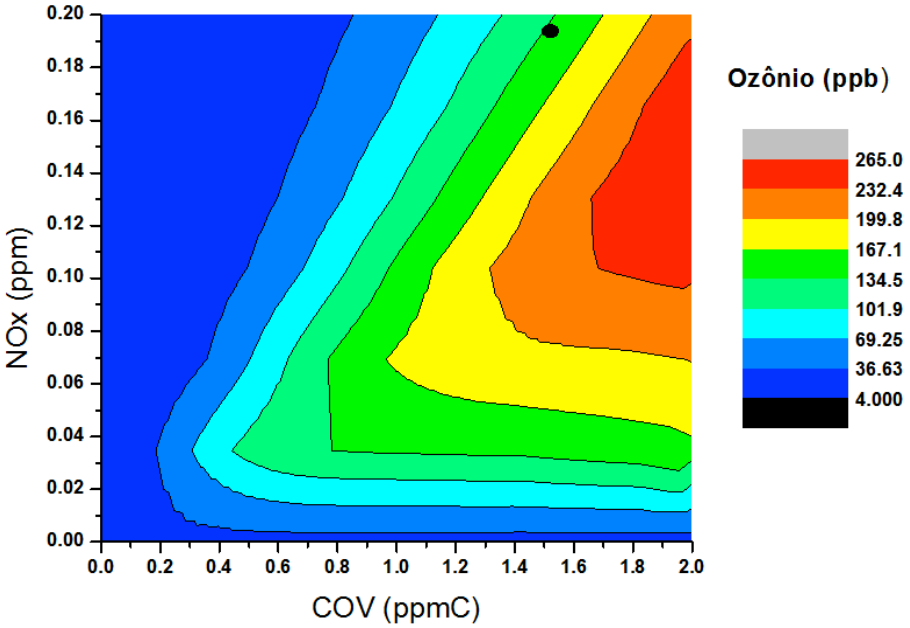


FIGURA 35 - Isopletas de ozônio (em ppb) para diversas concentrações de COV (ppmC) e NO_X (ppm) para a campanha realizada em 2008 na estação CETESB Cerqueira César.

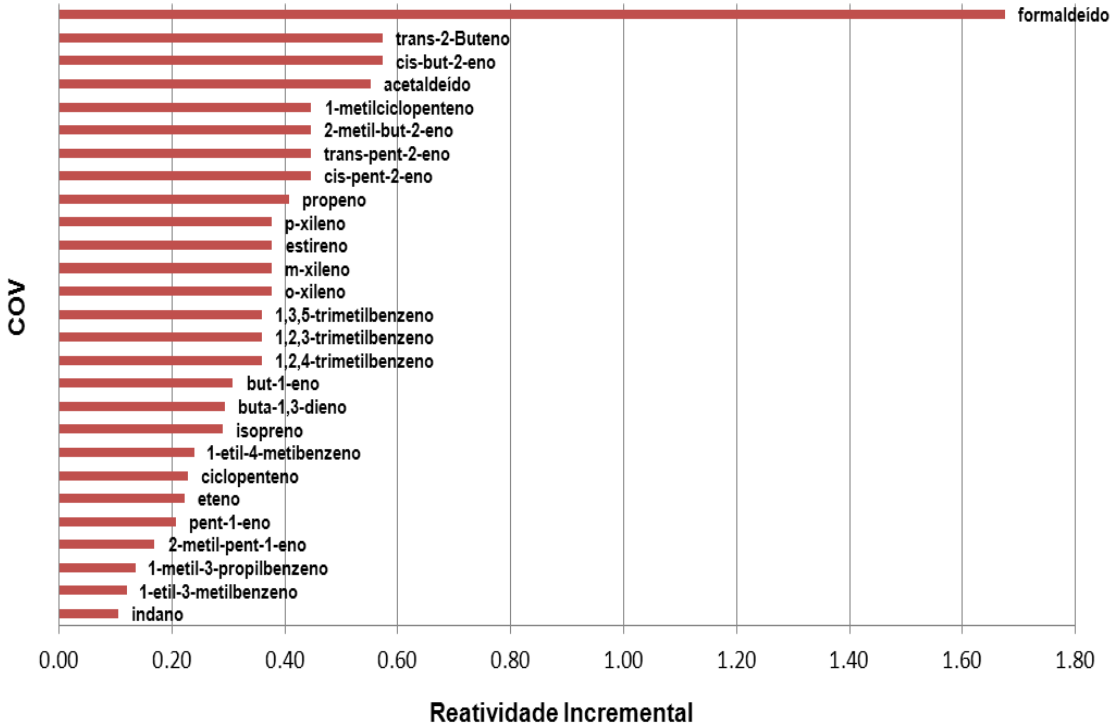


FIGURA 36 – Incremento de Reatividade (ppbv de O_3/ppbC de COV) para os 30 principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo no inverno de 2008 – Estação Cerqueira César.

Considerando a capacidade de formar ozônio (IR), para este estudo no inverno de 2008, utilizando o modelo OZIPR, os cinco primeiros compostos foram:

formaldeído, trans-but-2-eno, cis-but-2-eno, acetaldeído e 1-metilciclopenteno. Neste trabalho foram realizadas análise apenas de duas espécies de aldeídos (formaldeído e acetaldeído). No entanto, quando é considerada sua capacidade de formar ozônio multiplicado por sua concentração na atmosfera resulta o papel real que cada espécie desempenhou na formação de ozônio, TAB.33.

Neste cenário o formaldeído foi responsável pela formação de 43% e o acetaldeído 14% do ozônio na atmosfera. Juntos ambos foram responsáveis por 57% do ozônio na atmosfera de São Paulo. As classes seguintes de compostos em importância na formação do ozônio são os alcenos que foram responsáveis pela formação de 32% do ozônio na atmosfera seguido dos aromáticos 10% da formação e por último os alcadienos que formaram 1%. Os alcanos que representaram 46% em massa na atmosfera foram responsáveis pela formação de 0,03% do ozônio na atmosfera, devido a sua baixa reatividade.

TABELA 33 - Papel de cada COV estudado na formação de ozônio (FO) no estudo realizado no inverno de 2008 na Estação CETESB Cerqueira César

Compostos	Conc. x IR	% FO	Compostos	Conc. x IR	% FO
Formaldeído	9,549	42,81	buta-1,3-dieno	0,131	0,59
Acetaldeído	3,108	13,93	1,3,5-trimetilbenzeno	0,122	0,55
Eteno	2,717	12,18	pent-1-eno	0,110	0,49
Propeno	1,129	5,06	Estireno	0,102	0,46
1-metilciclopenteno	0,663	2,97	trans-3-metil-pent-2-eno	0,098	0,44
p-xileno	0,528	2,37	ciclopenteno	0,091	0,41
but-1-eno	0,477	2,14	1,2,3-trimetilbenzeno	0,090	0,40
trans-pent-2-eno	0,422	1,89	2-metil-pent-1-eno	0,067	0,30
2-metilbut-2-eno	0,388	1,74	1-etil-3-metilbenzeno	0,036	0,16
trans-but-2-eno	0,360	1,62	hex-1-eno	0,028	0,13
Toluene	0,333	1,49	1-etil-2-metilbenzeno	0,024	0,11
1,2,4-trimetilbenzeno	0,316	1,42	Indano	0,016	0,07
cis-but-2-eno	0,297	1,33	1-metil-3-propilbenzeno	0,015	0,07
cis-pent-2-eno	0,266	1,19	Limoneno	0,008	0,04
m-xileno	0,245	1,10	Benzene	0,005	0,02
o-xileno	0,238	1,07	Heptano	0,003	0,01
Isopreno	0,180	0,81	3-metilexano	0,002	0,01
1-etil-4-metilbenzeno	0,140	0,63	2-metilexano	0,002	0,01

5.3 Determinação dos Fatores de Emissão Veicular

Na TAB.34 são apresentados os fatores de emissão determinados para NO_x, CO, COVNM totais, CH_4, aldeídos e HCNM dos ensaios realizados. Para os veículos a diesel e motocicleta, os aldeídos não foram determinados. Para estudo comparativo foram utilizados resultados de outro estudo publicado em veículos a diesel. Os valores de emissão dos COV analisados de todos os veículos testados variaram de 12,7 a 0,01 mg km^{-1} para veículos a etanol e a gasolina, 4,3 a 0,01 mg km^{-1} para veículos a diesel e 13,5 a 0,02 mg km^{-1} para motocicleta, pois não foram realizadas análises de aldeídos em veículos a diesel e motocicleta.

TABELA 34 - Fatores de emissão em mg km^{-1} de NO_x, CO, COVNM totais, CH_4, aldeídos, HCNM totais e HCNM encontrados em veículos a etanol, gasolina, diesel e moto

Emissão (mg km^{-1})	Etanol	Gasolina	Diesel	Moto
NO_x	80	640	780	70
CO	460	2650	450	720
COVNM	80,7	219	96,0	180
CH_4	37,0	32,0	5,2	16,0
Formaldeído +Acetaldeído	12,6	6,2	-	-
HCNM	5,65	108	7,24	75,0

Observa-se na TAB.34 que a emissão de NO_x é maior para veículos a diesel e gasolina, de acordo com dados da CETESB referente ao relatório da qualidade do ar de 2009 (CETESB, 2009), veículos a gasolina são responsáveis pela emissão anual de 42,4 mil toneladas de NO_x, veículos a etanol mais a frota flex 14 mil toneladas, 3,1 mil toneladas para motocicletas e veículos a diesel 300,6 mil toneladas, considerando que os veículos a diesel representam apenas 5,3% da frota. Nas emissões de CO verifica-se na TAB.34 que o carro a gasolina emite cinco vezes a mais CO do que carro a etanol e diesel, quanto maior a emissão de CO maior emissão de COVNM e HCNM, sendo estes dois poluentes produtos da queima incompleta de combustíveis. Veículos movidos à gasolina emitem dezessete vezes mais HCNM do que veículos movidos a etanol e a diesel e 1,45 vezes mais HCNM do que as motocicletas, no caso da comparação com as motocicletas deve se considerar que o deslocamento volumétrico da motocicleta deste estudo é de apenas 0,13 litros e dos veículos variam de 1,0 a 1,6 litros.

Comparando os valores da TAB.34 com os dados do relatório de emissões veiculares no estado de São Paulo de 2011, onde os veículos bicombustíveis (etanol/gasolina) com fabricação em 2007 foram encontrados fatores de emissão para veículos flex-gasolina C de 480 mg km^{-1} de CO, 100 mg km^{-1} de COVNM, 50 mg km^{-1} de NO_x e 3 mg km^{-1} de aldeídos, estes valores são cinco vezes menores para CO, duas vezes menores para COVNM, 13 vezes menores para NO_x e duas vezes menores para aldeídos do que os resultados obtidos neste estudo. No relatório de emissões veiculares foram encontrados, para veículos flex-etanol, fatores de emissão de 470 mg km^{-1} de CO, 110 mg km^{-1} de COVNM, 70 mg km^{-1} de NO_x e 14 mg km^{-1} para aldeídos estes valores estão muito próximos dos fatores de emissão encontrados neste trabalho para os ensaios realizados com cinco veículos flex-etanol.

Comparando a emissão de aldeídos para veículos a etanol e a gasolina, os veículos a etanol emitem o dobro de aldeídos. Não foram realizadas análises de aldeídos para veículos a diesel e motocicleta, por esta razão foram utilizados resultados de um estudo realizado por Abrantes et al. (2005), também com testes em dinamômetro no laboratório de emissão veicular da CETESB com 4 veículos a diesel de 1995, 1997 e 1998, onde o fator de emissão para aldeídos variou de 22,4 a 160 mg km^{-1} e para motocicletas considerou-se o mesmo valor emitido por veículos a gasolina. Os valores do estudo de Abrantes et al. (2005) de emissão de aldeídos para veículos a diesel são relativamente maiores do que encontrados neste estudo para veículos a etanol e gasolina.

Desde 1992, a legislação brasileira, pelo Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), passou a exigir dos veículos leves de passageiros novos do ciclo Otto, o limite de emissão da soma de aldeídos de 150 mg km^{-1}. Em 1997, esse limite foi reduzido para 30 mg km^{-1}, ou seja, redução de 80% e no ano de 2009 foi reduzido 20 mg km^{-1}. Os carros utilizados neste estudo a etanol e a gasolina estão com valores abaixo do limite estabelecido. No Brasil ainda não foram estabelecidos limites de emissão para aldeídos por veículos a diesel.

Na TAB.35 são apresentados os fatores de emissão médios para os 64 compostos identificados nos veículos a etanol, 89 compostos nos veículos a

gasolina, 54 compostos nos veículos a diesel, 83 compostos em motocicleta em ordem decrescente para veículos a gasolina. Em virtude dos ensaios dos veículos a diesel não terem determinado os aldeídos, para este estudo foram utilizados os resultados de formaldeído e acetaldeído encontrados em trabalho publicado por Abrantes et al. (2005), referente à média de ensaio de 4 veículos a diesel.

TABELA 35 - Médias dos fatores de emissão (mg km^{-1}) de HCNM e aldeídos para veículos a etanol, gasolina, diesel e uma motocicleta

Compostos	Etanol mg km^{-1}	Gasolina mg km^{-1}	Diesel mg km^{-1}	Moto mg km^{-1}
Aldeídos				
formaldeído	1,97	1,55	43,1	-
acetaldeído	10,7	4,85	15,5	-
Hidrocarbonetos				
isopentano	0,80	10,33	0,15	4,56
pentano	0,38	7,37	0,01	4,16
tolueno	0,16	6,08	0,44	7,39
hexano	0,29	5,49	-	2,25
benzeno	0,15	5,31	1,74	4,12
2-metil-pentano	0,35	5,00	-	2,24
1-buteno	0,10	3,43	0,78	2,93
metilciclopentano	0,24	3,31	-	0,82
p-xileno	0,19	3,15	0,16	1,56
heptano	0,13	2,92	0,02	0,97
3-metil-pentano	0,19	2,90	-	1,45
1,2,4-trimetilbenzeno	0,16	2,41	-	2,30
butano	0,09	2,40	-	0,62
1-etil-4-metilbenzeno	0,09	2,22	0,23	1,73
3-metil-hexano	0,11	2,09	-	0,83
2-metil-hexano	0,10	1,86	-	0,70
metilcicloexano	0,01	1,84	0,03	0,49
octano	0,05	1,84	0,10	0,42
o-xileno	0,12	1,80	0,11	1,14
propeno	0,07	1,79	0,24	6,75
m-xileno	0,11	1,77	0,10	0,93
ciclohexano	0,08	1,51	-	0,28
nonano	0,07	1,43	0,10	0,92
etilbenzeno	0,09	1,40	0,16	0,04
1,1-dimetilciclopropano	0,06	1,28	0,03	0,26
1,3,5 -trimetilbenzeno	0,08	1,23	0,20	1,05
2-metil-heptano	0,04	1,15	0,03	0,28
1-etil-3-metilbenzeno	0,06	1,07	0,14	0,90
cis-2-buteno	0,04	1,02	0,05	0,31

continua

continuação

TABELA 35 - Médias dos fatores de emissão (mg km^{-1}) de HCNM e aldeídos para veículos a etanol, gasolina, diesel e uma motocicleta

Compostos	Etanol mg km^{-1}	Gasolina mg km^{-1}	Diesel mg km^{-1}	Moto mg km^{-1}
trans-2-buteno	0,00	1,01	0,10	0,39
trans-2-penteno	0,04	0,98	0,04	0,22
cis-1,3-dimetilciclopentano	0,05	0,93	-	0,29
1-etil-2-metilbenzeno	0,05	0,78	0,14	0,68
2,3-dimetilbutano	0,04	0,74	-	0,46
cis-1,2-dimetilciclopentano	0,02	0,73	-	-
4-metil-octano	0,02	0,73	-	0,22
trans-1,3-dimetilciclopentano	0,04	0,72	-	0,20
trans-1,4-dimetilciclohexano	0,02	0,72	0,04	0,18
1-penteno	0,01	0.70	0,12	0,02
3-metil-heptano	0,02	0,69	0,01	0,18
etilciclopentano	0,02	0,68	-	0,62
ciclopentano	0,03	0,66	-	0,33
1,1,3-trimetilcicloexano	0,02	0,66	0,06	0,26
isopropilbenzeno	0.05	0,66	0,09	0,18
etilcicloexano	0,01	0,64	0,07	0,19
2-metil-2-buteno	0,02	0,63	0,03	0,31
2,3-dimetilpentano	0,04	0,62	-	0,39
decano	0,07	0,59	0,22	1,33
1,2,3-trimetilbenzeno	0,06	0,58	0,27	0,67
etano	0,15	0,53	0,04	3,74
2,2-dimetilbutano	-	0,52	-	0,28
propilbenzeno	0,06	0,50	0,15	0,42
cis-pent-2-eno	0,01	0,50	0,01	0,13
isobutano		0,43	0,03	0,06
indano	0,05	0,41	0,11	0,35
1,2,4-trimetilcicloexano	0,01	0,40	0,03	0,12
1-metil-3-propilbenzeno	0,05	0,39	0,27	0,44
4-metil-2-penteno	-	0,34	-	0,34
1,2,4-trimetilciclopentano	0,01	0,30	-	0,07
3-hexeno	-	0,28	0,01	0,11
undecano	0,01	0,28	0,25	0,83
1-metilciclopenteno	-	0,26	-	0,10
trans-1-etil,4-metilcicloexano	-	0,24	0,04	0,19
1-propenil-ciclohexano	0,01	0,23	-	-
ciclopenteno	-	0,22	0,03	0,10
1,2,3-trimetilpentano	-	0,21	-	-
1,3-butadieno	0,03	0,21	-	0,75
1-etil-2-metilcicloexano	-	0,18	-	0,23
cis-1,4-dimetilciclohexano	-	0,18	0,00	0,05

continua

conclusão

TABELA 35 - Médias dos fatores de emissão (mg km^{-1}) de HCNM e aldeídos para veículos a etanol, gasolina, diesel e uma motocicleta

hexeno	-	0,18	0,22	0,26
1,1,3-trimetil-ciclopentano	-	0,16	-	0,03
estireno	0,01	0,15	-	0,23
3-metil-1-buteno	-	0,14	0,02	0,10
cis-1-etil-4-metilcicloexano	-	0,12	0,02	0,11
2-metil-1-penteno	-	0,09	-	0,04
1,1-dimetilciclopentano	-	0,09	-	0,02
3-metil-ciclopenteno	-	0,08	-	0,07
trans-3-metil-pent-2-eno	-	0,08	-	0,06
3-metil-3-hexeno	-	0,07	-	-
propano	-	0,07	-	0,11
cis-3-metil-pent-2-eno	-	0,05	-	0,09
4-metil-ciclopenteno	-	0,04	-	0,02
isopreno	0,04	0,01	-	-
3-etil-ciclopenteno	0,11	-	-	-
eteno	-	-	-	13,5
etino	-	-	-	5,84
1,3-dimetilciclohexano	-	-	0,01	-
2,6-dimetilheptano	0,01	-	-	0,10
2-hexeno	-	-	-	-
2,2,3,3-tetrametilbutano	-	-	0,01	-
1-octeno	-	-	0,07	-
1-etil-3-metil-ciclopentano	-	-	0,01	-
3-octeno	-	-	0,00	-
4-octeno	-	-	0,00	-
noneno	-	-	0,06	-
1-metil-4-propilbenzeno	-	-	0,05	-
butilciclohexano	-	-	-	0,30
p-dietil-benzeno	-	-	0,14	-
m-dietil-benzeno	-	-	0,12	-

Considerando todos os COV analisados e quantificados neste estudo, verifica-se que nos veículos a etanol e a diesel os principais compostos emitidos foram os aldeídos representando 69% dos compostos encontrados em veículos a etanol e 88% em veículos a diesel. Os aldeídos são importantes constituintes da troposfera urbana na RMSP 2º e 3º em massa, pois contribuem em uma importante fração na totalidade de COV. Segundo a IARC (International Agency for Research on Cancer) o formaldeído é um composto classificado como 1A (provavelmente carcinogênico) e o acetaldeído como 2B (possivelmente carcinogênico). Eles são

emitidos diretamente na atmosfera por fontes biogênicas e antropogênicas, sendo esta última estacionária e móvel, além de poderem ser formados a partir de reações fotoquímicas.

Os compostos com maiores concentrações encontrados nos veículos a gasolina foram os alcanos, aromáticos, alcenos e aldeídos. O acetaldeído tem maior concentração tanto na emissão de veículos a etanol quanto na emissão de veículos a gasolina, quando comparado ao formaldeído. Já no trabalho realizado por Abrantes et al. (2005) em veículos a diesel, a emissão de formaldeído é maior do que acetaldeído. A maior emissão de acetaldeído do que formaldeído em veículos a etanol e a gasolina (mistura 22% de etanol e 78%) é devido à queima do etanol. Como a frota que utiliza etanol como combustível é significativa no Brasil e não é encontrado outro país com este cenário, a razão formaldeído/acetaldeído, quando comparado com outros países é menor (CETESB, 2000). No trabalho de Vasconcellos et al. (2005), foram encontradas razões de 0,8 a 2,75 para amostras coletadas na Av. Juscelino Kubitschek e razões de 0,24 a 0,91 foram encontradas para amostras coletadas nas proximidades do complexo viário Maria Maluf, na cidade de São Paulo para medidas realizadas no ano de 2001, onde existia um milhão de veículos a etanol e seis milhões gasool (CETESB, 2002). No trabalho de Alvim et al. (2011) realizado no ano de 2006, na RMSP, encontrou-se razões de 0,8 a 1,7 de formaldeído/acetaldeído, Em cidades como Osaka (Japão), Burbank e Lenox (EUA) foram encontradas razões de formaldeído/acetaldeído de 7,2; 6,23 e 32,2, respectivamente (Andrade et al., 2002).

Considerando o número de veículos de cada classe no ano de 2010, segundo o relatório da CETESB de 2010, aproximadamente 3 milhões de veículos a gasolina, 2 milhões e 300 mil a etanol, 348 mil a diesel e 778 mil motocicletas, multiplicando estes valores pelos fatores de emissão (mg km^{-1}) de cada espécie de COV analisado e separando as espécies por grupos, alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e aldeídos, observou-se que 87% dos alcanos foram provenientes da emissão de veículos a gasolina, seguido de 10% de motocicletas, 2,8% de veículos a etanol e 0,2% do diesel. O grupo dos alcenos foi emitido 64% por veículos a gasolina e 34% por motocicletas, considerando que os veículos a gasolina representaram 54% da frota e motocicletas 13%, veículos a etanol e diesel foram

responsáveis por 1% cada na emissão de alcenos. A emissão de dienos por motocicletas foi de 51%, seguido de 42% para veículos a gasolina e 7% etanol. Os veículos a gasolina emitiram 80% dos compostos aromáticos, motocicletas 17%, etanol 2% e diesel 1%. Compostos aromáticos como tolueno, benzeno e os xilenos foram os 15 principais COV emitidos nos veículos a etanol, gasolina, diesel e motocicleta, conforme observa-se na TAB.35. Os aromáticos, alcadienos e alcenos são compostos insaturados (com duplas ligações) mais reativos que os alcanos e tem alto potencial na formação de ozônio.

Considerando as emissões da classe dos aldeídos, dentre os compostos desta classe, o acetaldeído foi o principal composto precursor de ozônio na RMSP, os veículos a etanol representaram 32% da emissão de aldeídos, seguido por 31% gasolina, 29% diesel e 8% motocicletas, considerando que na RMSP a frota a etanol representa 28% dos veículos e a diesel apenas 5% (CETESB, 2010). A emissão de aldeídos nos veículos a etanol encontrada foi de 12,6 mg km^{-1}, a gasolina de 6,4 mg km^{-1} e nos a diesel 58,7 mg km^{-1}. O equilíbrio nas emissões totais de aldeídos se deve ao tamanho da frota veicular de cada classe de veículos (2.686.900 veículos a etanol, 5.199.200 veículos a gasolina e 514.100 veículos a diesel). Como a tendência é o aumento dos veículos a etanol a emissão desta classe de compostos deve aumentar também. Mas o pior cenário seria um aumento dos veículos a diesel, que apesar de ser a classe com menor número de veículos, são os que percorrem maiores distâncias e é o segundo tipo de combustível veicular mais consumido na RMSP.

Neste trabalho foi estudada a emissão de COV de cada fase dos ensaios veiculares. Na FIG.37 é apresentado o percentual de emissão de COV em cada fase dos ensaios para veículos a etanol, gasolina, diesel, o ensaio de emissão da motocicleta foi realizado apenas para fase 1.

Nos veículos etanol foram emitidos em média 78% dos compostos orgânicos na fase 1. As condições do veículo na fase 1 são semelhantes à fase 3, porém a fase 3 o motor do carro está quente enquanto que na fase 1 o motor está frio, pois a condição do teste é o veiculo permanecer parado por 12 horas para realização do ensaio de emissão veicular. Sendo assim o catalisador ainda está frio nesta fase,

emitindo uma quantidade de COV maior na fase 1 do que na fase 2 e 3 para veículos a etanol.

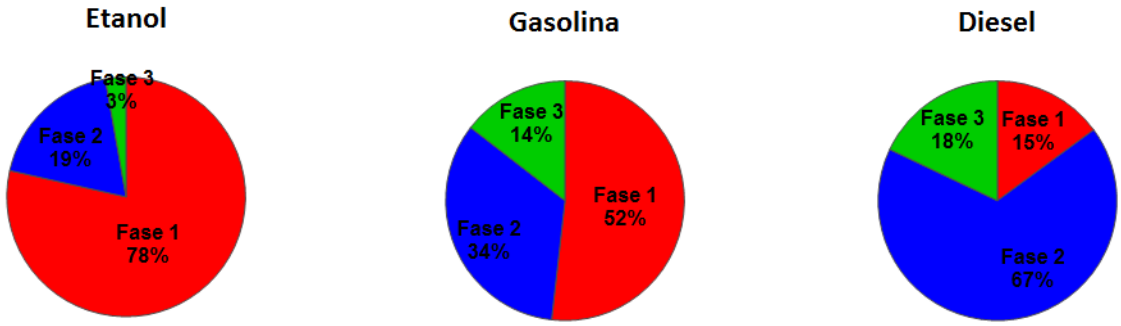


FIGURA 37 - Percentual de emissão por fase de COV para os 3 tipos de combustíveis/veículos estudados, etanol, gasolina e diesel.

Nos cinco veículos a diesel estudados observa-se que mais da metade dos compostos são emitidos na fase 2, para os cinco veículos a média da emissão nas fases 1 e 3 foram 15% e 18%, respectivamente. Este tipo de veiculo não apresenta catalisador e a fase 2 é realizada com velocidade 63% menor que a fase 1 e 3.

Os 2 veículos a gasolina apresentaram a média de 67% da emissão na fase 2. Este estudo de maneira geral tem uma representatividade muito limitada, pois o número de veículos ensaiados é muito restrito para representar a frota. Portanto este estudo é apenas um exercício para entender o quanto cada classe de veículos estaria contribuindo nas emissões. No entanto aponta claramente uma direção para a execução de um estudo mais elaborado.

5.3.1 Contribuição relativa de cada tipo de veículo/combustível na formação de ozônio

Utilizando o incremento de reatividade (IR) determinado no estudo de Orlando et al. (2010) foi calculado o potencial de formação de ozônio para veículos a etanol, gasolina, motocicleta e diesel, multiplicando o valor do fator de emissão pelo IR para cada composto. A emissão por classe de veículos levou em consideração a frota veicular da RMSP que apresenta 9,7 milhões de unidades, sendo composta por 53,6% veículos a gasolina (mistura 22% de etanol e 78%), conforme cálculos realizados para emissão veicular no relatório da CETESB somam-se os 9,9% e 17,8% de veículos movidos a etanol hidratado e do tipo "*flex-fuel*" (bicombustível)

respectivamente, representando então 27,7% da frota a etanol, 13,4% de motos e 5,3% da frota a diesel (DETRAN, 2010, CETESB, 2010).

Na FIG.38 é apresentada a contribuição de cada classe de veículos na formação de O_3 na RMSP, considerando os compostos emitidos, seu potencial na formação do O_3 e a frota veicular.

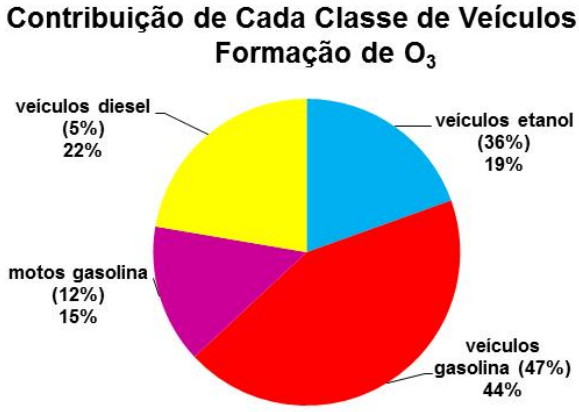


FIGURA 38 - Percentual por classe de veículos na formação de ozônio.

Observa-se na FIG.38 as emissões dos COV por veículos a gasolina contribuem com metade da formação de ozônio. Apesar dos veículos a diesel representarem apenas 5% da frota, este tipo de veículo é responsável por 12% da formação de ozônio, devido a maior emissão de formaldeído, do que veículos a etanol e gasolina. Veículos a diesel emitem em média 25 vezes mais formaldeído do que veículos a etanol e a gasolina, conforme observa-se na TAB.35 As motos contribuem em 15% para formação de ozônio. Como não foi realizada análise de aldeídos para o ensaio de emissão da motocicleta, considerou-se o mesmo valor do FE (mg km^{-1}) que veículos a gasolina.

Na FIG.39 são apresentados os principais COV precursores de ozônio, considerando a emissão de cada composto e o número de veículos de cada classe estudada neste trabalho.

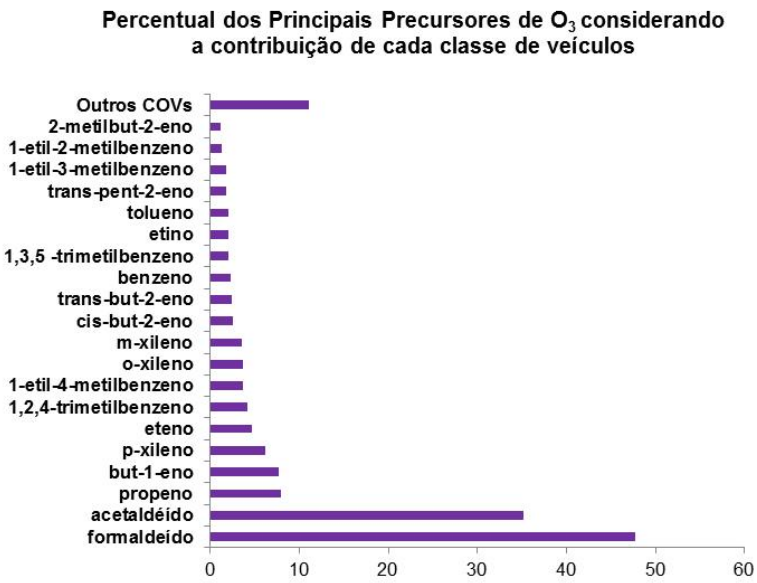


FIGURA 39 - Percentual dos principais precursores de ozônio considerando a contribuição de cada classe de veículos.

Os aldeídos foram os principais precursores de O_3 representando 55,6% na formação de O_3, os aromáticos representam 22,8%, seguido por alcenos 18,1%, alcanos 3,1% e alcadienos 0,4%. Os veículos a diesel contribuíram com 59% do formaldeído para a formação de ozônio. Na frota a etanol o composto que mais contribuiu como precursor deste poluente é o acetaldeído, representando 42%.

A estratégia de redução da formação do O_3 está restrita a redução da emissão de COV e nos ensaios veiculares as espécies mais importantes de serem reduzidas são os aldeídos seguidos dos aromáticos e alcenos. Também pode-se concluir que um aumento nas emissões de COV, seja pelo aumento da frota linear ou de um segmento específico como as motocicletas que emitem muito COV, pode levar a um aumento considerável de O_3, pois este aumento de COV se somaria a níveis já elevados de NO_x.

5.4 Avaliação da evolução do cenário de concentração dos poluentes na atmosfera, consumo de combustível, emissões de poluentes, frota e área urbanizada

Na TAB.36 são apresentadas as concentrações de CO, NO_x medidos no ano de 2006 na Estação CETESB Pinheiros e 2011/2012 medidos na Estação IPEN/USP, hidrocarbonetos medidos na Estação IPEN/USP em 2006 e 2011/2012, aldeídos medidos na Estação Cerqueira César em 2006 e na Estação IPEN/USP em 2011/2012, emissões em toneladas por ano de CO, NO_x e COV, consumo de combustíveis em litros e área urbanizada da RMSP (SSE, 2008, IBGE, 2011, CETESB, 2012).

TABELA 36 - Concentrações de CO (ppm), NO_x (ppb), COV (ppb) das Estações CETESB Pinheiros, Cerqueira César e IPEN/USP, emissões de CO, NO_x e COV (toneladas/ano), consumo em litros de gasool, etanol e diesel, número de veículos e área urbanizada na RMSP

Concentração	2006	2011/2012
CO (ppm)	1.17[a]	0.40[b]
NO_x (ppb)	0.12[a]	0.05[b]
alcanos (ppb)	36.8 [b]	21.6 [b]
alcenos (ppb)	19.7 [b]	9.59 [b]
alcadienos (ppb)	2.4 [b]	0.07 [b]
aromáticos (ppb)	10.0 [b]	25.2 [b]
acetaldeído (ppb)	6.5[c]	32.3 [b]
formaldeído (ppb)	6.0[c]	24.5 [b]
outros aldeídos (ppb)	-	6.7 [b]
cetonas (ppb)	-	12.1 [b]
etanol (ppb)	414[d]	41.2
COV total (ppmC)	1.38	0.74
Emissões		
CO (t/ano)	1.503.000[g]	160.610[e]
NOx (t/ano)	137.529[g]	139.216[f]
COV (t/ano)	373.294[g]	35.370[e]
Consumo		
gasolina (L)	2.849.767.333[h]	3.517.460.111[i]
etanol (L)	1.152.939.645[h]	1.893.911.067[i]
diesel (L)	1.949.145.150[h]	2.430.476.53 [i]

continua

conclusão

N.° de veículos		
Gasolina[h]	6.000.000[g]	2.861.781[e]
Flex[h]	445.300[g]	2.423.887[e]
Diesel[h]	430.000[g]	348.405[e]
Motocicletas[h]	870.000[g]	778.426[e]
area urbanizada (km^2)[j]	1747	2209

a: Medidos na Estação CETESB Pinheiros; b: Medidos na Estação CETESB IPEN/USP; c: Estação CETESB Cerqueira César; d: Colón et al. (2001); e: Relatório da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo 2011; f: Inventário de fontes móveis: análise prospectiva e retrospectiva dos benefícios do PROCONVE para a qualidade do ar desde 1980 a 2030; g: Relatório da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo 2006; h: Anuário estatístico de energéticos por município no Estado de São Paulo de 2007; i: Anuário estatístico de energéticos por município no Estado de São Paulo de 2011; j: IBGE, 2011. h: Estimativa da frota circulante da RMSP em dezembro de 2010, calculada de acordo com a nova metodologia utilizada pela CETESB, baseada no 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários.
*Veículos a gasolina, diesel e motocicletas representaram um número menor em 2011 quando comparado a 2006 devido a mudança na metodologia para o cálculo da frota pela CETESB.

Entre os estudos de 2006, 2008 e 2011/2012 foi observado que a composição da atmosfera na RMSP mudou bastante. O consumo de etanol aumentou 64%, o de gasolina 23% e o de diesel aumentaram 25%. As concentrações de COV, CO e NO_x na atmosfera dependem da qualidade dos combustíveis, da tecnologia dos veículos que implicarão diretamente na eficiência da queima dos combustíveis e de outros fatores. Um aspecto negativo é o aumento dos aromáticos na atmosfera que deve está relacionado ao aumento desta classe na composição da gasolina, que segundo a portaria 309/01 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o teor de aromáticos para gasolina C comum e premium (gasool) é de 45%, e especificamente para benzeno é de 1% para gasolina C comum e 1,5% para gasolina premium. No caso do aumento do uso de etanol observou-se um aumento nas concentrações de 409% de aldeídos que são os principais precursores de ozônio. Outro aspecto importante é a predominância dos veículos flex que não são otimizados nem para utilizarem gasolina e nem para etanol e isto implica em uma perda de eficiência de queima nos dois casos. Verifica-se uma diminuição nas concentrações de CO. Apesar das controvérsias a respeito dos fatores de emissão de CO, uma vez que hoje, segundo relatório da CETESB, sua emissão anual é em torno de 10% do que era considerado em anos anteriores, como em 2006 e 2008, foi observado que sua concentração na atmosfera é hoje um terço da concentração de 2006, conforme a TAB.36, no entanto, as concentrações

de 2006 são referentes a estação Pinheiros e sua diminuição pode realmente ser maior, uma vez que esta estação está mais próxima de via de grande fluxo de veículos. O NO_x diminuiu 58%, apesar do consumo de diesel ter aumentado 25%, mostrando que houve uma melhoria significativa na tecnologia dos motores e talvez do próprio combustível.

Diante deste cenário foi observado que as concentrações das espécies de COV, como os aldeídos e aromáticos, que são importantes precursores de ozônio, aumentaram na atmosfera e a concentração de ozônio também aumentou. No entanto, os resultados mostraram que uma alteração na composição da atmosfera altera o papel que cada espécie química exerce na formação de ozônio, e isto indica que a tarefa de diminuir a emissão deste poluente na atmosfera da RMSP é complexa. Um exemplo disto, é que em 2006 o principal precursor de ozônio era o formaldeído, representando em torno de 38% de sua formação, em 2008 36% e atualmente com todas as alterações nas concentrações das espécies na atmosfera, ele tem um papel muito pequeno na sua formação do O_3. Se o formaldeído fosse suprimido da atmosfera a concentração de ozônio diminuiria 4% apenas, ao passo que hoje o acetaldeído ocupa o principal papel na sua formação do O_3 representando mais de 50%. Em face deste cenário, onde as alterações nas concentrações das espécies também significam alteração no papel que cada espécie desempenha na formação de ozônio, verifica-se que existe um denominador comum em apontar os aldeídos como os principais precursores de ozônio. Se fosse possível retirar o acetaldeído da emissão veicular a concentração de O_3 seria em torno de 30% menor.

6 Conclusões

Os 10 COV mais abundantes na atmosfera encontrados no estudo realizado no ano de 2011/2012, na estação CETESB IPEN/USP, foram: etanol, acetaldeído, formaldeído, acetona, propano, eteno, etano, butano, 1-etil-4-metilbenzeno e 1,2,4-trimetilbenzeno. No ano de 2011/2012 os aldeídos representaram 35,3% dos COV analisados, seguido pelo etanol com 22,6%, aromáticos 15,7%, alcanos 13,5%, acetona 6,8%, alcenos 6,0% e alcadienos menor que 0,1%.

Os principais precursores de ozônio encontrados no estudo de 2011/2012 pertencem à classe dos aldeídos que foram responsáveis por 74% da formação de ozônio na atmosfera, seguido dos aromáticos 14,5%, os alcenos 10,2%, os alcanos 1,3% e alcadienos (isopreno) 0,03%. Estes resultados são importantes para apontar quais medidas seriam eficientes no controle da formação de ozônio na atmosfera.

Reduzindo todos os aldeídos quantificados neste estudo a uma concentração desprezível na atmosfera ocorre uma redução nas concentrações de ozônio em torno de 26% na primavera, de 30% no verão, 28% no inverno e 25% no outono.

O estudo das emissões veiculares mostrou que os aldeídos representaram 69% dos COV emitidos em veículos a etanol em termos de massa (mg km^{-1}) e 88% nos veículos a diesel. Os alcanos foram a principal classe de compostos emitidos em carros a gasolina e motocicletas representando 59% e 34% do total, respectivamente. Os aldeídos foram a principal classe de compostos precursores de ozônio, representando mais da metade da formação deste poluente. Este resultado está em coerência com a informação da CETESB de que 97% dos COV são provenientes de fonte veicular. Este cenário ocorre com as emissões dos veículos a etanol e a gasolina que estão quase 50% menor do que o limite de emissão permitido de 20 mg km^{-1}. A redução do limite estabelecido de emissão para aldeídos das fontes veiculares contribuirá significativamente para a diminuição das concentrações de O_3.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

Realizar mais estudos testando outros cenários de emissão e verificar o quanto isto altera os resultados obtidos pelo modelo OZIPR.

Realizar mais campanhas de amostragens de COV em outros pontos da cidade de São Paulo e outras localidades da RMSP como: Guarulhos, São Bernardo do Campo, Santo André, Osasco e Mauá.

Utilizar o modelo de trajetórias OZIPR (*Ozone Isopleth Package for Research*) para identificar os principais compostos precursores deste poluente em outras regiões da região metropolitana de São Paulo.

Realizar um número maior de ensaios veiculares para investigar quais são os tipos combustíveis que mais contribuem na emissão dos principais COV precursores de ozônio, realizando análises de hidrocarbonetos, etanol e principalmente de aldeídos para todos os tipos de combustíveis (gasolina C, etanol, diesel), veículos leves, pesados e motocicletas.

ANEXO 1 – Publicações de artigos durante o doutorado

1. GARCIA, L.F.A.; CORRÊA, S.M.; PENTEADO, R.; DAEMME, L.C.; GATTI, L.V.; ALVIM, D.S. Measurements of emissions from motorcycles and modeling its impact on air quality. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 24, p. 375-384, 2013.

2. ALVIM, D.S.; Gatti, L.V.; Santos M.H.; Yamazaki, A. Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.16, p.1 - 8, 2011.

3. Orlando, J.P.; ALVIM, D.S.; Yamazaki, A.; MACHADO, S.C.; Gatti, L. V. Ozone precursors for the São Paulo Metropolitan Area. Science of the Total Environment, v. 408, p. 1612-1620, 2010.

4. de Brito, J.M. ; Belotti, L. ; Toledo, A.C. ; Antonangelo, L. ; Silva, F.S. ; ALVIM, D.S.; Andre, P.A. ; Saldiva, P.H.N. ; Rivero, D.H.R.F. . Acute cardiovascular and inflammatory toxicity induced by inhalation of diesel and biodiesel exhaust particles. Toxicological Sciences, p. 67-78, 2010.

ANEXO 2 – Arquivos do Modelo OZIPR referente as simulações da primavera, médias dos meses de setembro, outubro e dezembro de 2011

Nome do Arquivo: boundary.rea

```
BOUNDARY >
REACTIVITY=
!       especies ou grupo fracao (soma=1) aloft VOC transported
        VOC
!       ALK1  =  0.0121   0.0000   ,   0.016853,

!       ALK2  =  0.0197   0.0000   ,   0.023871,

        ALK3  =  0.0205   0.0000   ,   0.026410,

        ALK4  =  0.0216   0.0000   ,   0.033844,

        ALK5  =  0.0595   0.0000   ,   0.017935,

        OLE1  =  0.0144   0.0000   ,   0.010832,

        OLE2  =  0.0085   0.0000   ,   0.011956,

        ARO1  =  0.0689   0.0000   ,   0.012992,

        ARO2  =  0.2320   0.0000   ,   0.016424,

        RCHO=    0.2383   0.0000   ,   0.002811,

        BALD  =  0.0053   0.0000   ,   0.000000,

        MEK   =  0.0000   0.0000   ,   0.001097,

        TERP  =  0.0000   0.0000   ,   0.000697,

        CH4   =  0.0000   0.0000   ,   0.000163,

        HCHO=    0.0435   0.0000   ,   0.007923,

        MEOH=    0.0144   0.0000   ,   0.000000,

        CCHO=    0.1105   0.0000   ,   0.004773,

        ETHENE=  0.0133   0.0000   ,   0.013463,

        ACET  =  0.0316   0.0000   ,   0.003086,

        PROD2=   0.0000   0.0000   ,   0.001097,
```

ISOP = 0.0004 0.0000 , 0.001299,

ETOH = 0.0835 0.0000 , 0.002811;

Nome do Arquivo: deposita.dat

```
BOUNDARY >
DEPOSITION [13] =   {Deposition Rate Profile em cm/s, no maximo 10 especies}
 NO2  = 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8,
 NO   = 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2,
 O3   = 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 2.1, 2.1, 2.1,
 HNO3 = 4.7, 4.7, 4.7, 4.7, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0,
 HO2H = 1.8, 1.9, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 1.9, 1.8, 1.7, 1.7, 1.7,
 PAN  = 0.3, 0.3, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.3, 0.3, 0.3,
 CO   = 0.2, 0.2, 0.3, 0.3, 0.4, 2.5, 3.5, 3.5, 2.6, 2.6, 2.7, 2.8, 2.7;
!
!Valores min e max de deposicao segundo Pitts, em cm/s:
!NO2  0.30 a 0.80
!NO   0.10 a 0.20
!O3   0.10 a 2.10
!PAN  0.14 a 0.30
!HNO3 1.0 a 4.7
!

!CONSTANT DEPOSITION RATE = {cm/s, no maximo 10 especies, pode ser usada
junto com o DEPOSITION}
! 1ª especie = valor,
! 2ª especie = valor,
! nª especie = valor;

IFRACTION = 0.38;   {razao NO2/NOx no nício da simulacao}
EFRACTION = 0.05;   {razao NO2/NOx ao longo da simulacao}

TRANSPORT = {controle das conc. iniciais sujeitas a transp na superficie e na
camada superior}
  O3SURFACE  =  0.000,
  O3ALOFT    =  80, 0.005, {1ª altitude (m), 1ª conc. (ppm) - pode colocar outras
alturas}
  VOCSURFACE =  0.000,
  VOCALOFT   =  0.001,
  NOXSURFACE =  0.000,
  NOXALOFT   =  0.002,
  COALOFT    =  0.010;
<
```

Nome do Arquivo: emissoes.dat

```
MASS [13] > {1º valor= concentracao inicial, demais valores = emissões em kg.Km-2.h-1}
  VOC [14.50] =   0.74, {usando uma relacao VOC/CO de 0.6 - estimativa RJ}
      1, 1.5, 2.8, 4, 4.5, 3.7, 2.8, 1.8, 1.6, 1.6, 1.9, 2.4, 3.2,
  NOX [46.00] =   0.04, {usando uma relacao NOX/CO de 0.15 - media do Brasil}
      4, 7, 11, 15, 16, 14, 13, 12, 12, 13, 14, 15, 17,
  CO  [28.00] =  0.47,
      3, 5, 14, 25, 23, 15, 12, 12, 12, 13, 15, 18, 23;
!podem ser colocadas atá 10 especies emissoras. [massa molecular] opcional para VOC, NOX e CO
<
```

Nome do Arquivo: entrada.inp

```
! Arquivo principal de entrada dos dados

!
! {arquivo com o mecanismo}
@saprc05.mec
! {arquivo para calcular as constantes fotoquímicas}
@saprc05.zen
! {arquivo com as especiações}
@boundary.rea
! {arquivo com as deposições e transporte}
@deposita.dat
! {arquivo com a meteorologia}
@meteorol.dat
! {arquivo com as emissões}
@emissoes.dat
! {arquivo para calculos EKMA}
!@ekma.dat
! {arquivo para calculo da isopleta 11x11}
!@isopleta.dat
! {arquivo para calculos MIR}
!@mir.dat

!ISOP >
!VOCMAX = 2.0,
!NOXMAX = 0.4,
!CO = 0.88,
!<
TITLE > PUC RJ < {ate 72 caracteres}
IRR = TIME;
!O comando IRR coloca no arquivo de saida as taxas de reacao horarias, entradas,
emissões,
!deposicoes, Conc inicial e final, produzido, consumido de cada especie

!CMP; {gera um arquivo *.cmp com o mecanismo fotoquimico}

!PA_OUTPUT; {gera um arquivo com balancos de O3, O, NOy e radicais}

MODIFY>
   WIDTH = 80;         {numero de colunas para o arquivo de saida}
   ACCURACY = 0.003;    {toleancia da rotina Gear de integracao}
   TENSION = 0.1;        {fator para as funcoes de ajuste hiperbolico}
<
PLACE>
  CITY       = Sao Paulo SP; {ate 24 caracteres}
  LATITUDE   = -23.566, {latidude em graus norte}
  LONGITUDE  = 46.737, {longitude em graus oeste}
  TZone      = 2.1, {fuso de Greenwich}
  YEAR       = 2011,
```

```
  MONTH      = 11,
  DIA        = 3;
<
TIME> 0600, 1800  {inicio e fim da simulacao}
<
CALCULATE>
  VOC = 0.74;  {conc inicial de VOC em ppmC}
  NOX = 0.04;  {conc inicial de NOx em ppm}
  CO  = 0.47;  {conc inicial de CO em ppm}
  FILE[4] = O3, NO, NO2, CO;
!existem diversos outros comandos que podem ser obtidos no manual
<
ISOP >
VOCMAX = 2.0,
NOXMAX = 0.2,
CO = 2.04,
<
END.
```

Nome do Arquivo: entrada.irr

* Parte do arquivo, apenas como exemplo, das espécies, suas reações e suas constantes de velocidade, este arquivo tem todas as espécies do modelo, interações entre espécies e suas constantes de velocidade.

```
Time =     1.
!"Rxn No      Int Rate"
{  1}     7.393892E-07
{  2}     7.412959E-07
{  3}     2.556274E-17
{  4}     1.483601E-11
{  5}     3.344975E-11
{  6}     6.625873E-12
{  7}     7.118966E-06
.
.
.
{204}     3.087653E-12
{205}     2.506235E-10
{206}     2.422872E-09
{207}     1.100574E-11
{208}     6.190164E-12
{209}     0.000000E+00
{210}     0.000000E+00
{211}     0.000000E+00
{212}     0.000000E+00
;
!"Species"       "Net Entrain"          "Emis"          "Tot Emis"          "Deposition"
"Final Conc"          "InitConc"          "ChemProd"          "ChemLoss"
"NO2          "          -7.285464E-05          5.732522E-06          5.755146E-06
2.417247E-05          1.511582E-02          1.520000E-02          7.353881E-06
-7.488997E-07
"NO           "          -1.372270E-04          1.089179E-04          1.093478E-04
9.880347E-06          2.475475E-02          2.480000E-02          7.394228E-07
-7.346611E-06
"O3P          "          -8.204387E-16          0.000000E+00          0.000000E+00
0.000000E+00          2.715268E-13          0.000000E+00          7.413615E-07
-7.413612E-07
"O2           "          0.000000E+00          0.000000E+00          0.000000E+00
0.000000E+00          2.094600E+05          2.094600E+05          0.000000E+00
-8.422058E-07
"O3           "          2.762861E-05          0.000000E+00          0.000000E+00
2.348173E-09          2.075297E-05          0.000000E+00          7.412959E-07
-7.131612E-06
"NO3          "          -4.186342E-14          0.000000E+00          0.000000E+00
0.000000E+00          1.335273E-11          0.000000E+00          7.770283E-09
-7.756665E-09
```

"N2O5 " -4.857575E-13 0.000000E+00 0.000000E+00
0.000000E+00 1.774113E-10 0.000000E+00 2.691119E-10
-1.065888E-10
"H2O " 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
0.000000E+00 1.724708E+04 1.723727E+04 0.000000E+00
-5.974574E-13
"HNO3 " -1.190704E-12 0.000000E+00 0.000000E+00
2.014683E-12 4.533933E-10 0.000000E+00 4.279040E-10
-1.755486E-19
Nome do Arquivo: entrada.prn
*arquivo de saída com as concentrações de O3, NO, NO2 e CO

Number Species= 4
"Time" "O3 " "NO " "NO2 " "CO " "
1.0E-10 2.8E-12 2.5E+01 1.5E+01 4.7E+02
5.6E+00 5.2E-02 2.4E+01 1.5E+01 4.6E+02
1.2E+01 7.1E-02 2.4E+01 1.4E+01 4.4E+02
1.9E+01 1.0E-01 2.4E+01 1.4E+01 4.3E+02
2.5E+01 1.5E-01 2.3E+01 1.4E+01 4.1E+02
3.2E+01 2.3E-01 2.3E+01 1.3E+01 4.0E+02
3.9E+01 3.4E-01 2.3E+01 1.3E+01 3.9E+02
4.6E+01 4.8E-01 2.3E+01 1.2E+01 3.8E+02
5.1E+01 6.2E-01 2.3E+01 1.2E+01 3.7E+02
5.6E+01 7.9E-01 2.3E+01 1.2E+01 3.6E+02
6.2E+01 9.6E-01 2.3E+01 1.2E+01 3.5E+02
6.7E+01 1.2E+00 2.3E+01 1.2E+01 3.5E+02
7.3E+01 1.4E+00 2.4E+01 1.2E+01 3.5E+02
8.0E+01 1.8E+00 2.5E+01 1.2E+01 3.6E+02
8.6E+01 2.2E+00 2.5E+01 1.2E+01 3.6E+02
9.3E+01 2.8E+00 2.5E+01 1.3E+01 3.6E+02
1.0E+02 3.6E+00 2.5E+01 1.4E+01 3.6E+02
1.1E+02 4.6E+00 2.4E+01 1.5E+01 3.6E+02

Nome do Arquivo: entrada.out

*Arquivo extenso sem o inicio do arquivo, somente com as informações principais.

SINGLE TRAJECTORY CALCULATION

Initial levels of species subject to control:
VOC = 0.7400 ppb
NOx = 0.0400 ppb
CO = 0.4700 ppb

PHOTOLYTIC Rate Constants Calculated for

Sao Paulo SP

Latitude -23.566
Longitude 46.737
Time Zone 2

Date 11 3 2011
Time 600 TO 1800 Local Daylight Time

DILUTION Determined from the Following

Inversion Heights (at the Beginning of each Hour)

Hour	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	9	10	11	12					
Height	300.0	400.0	400.0	550.0	1000.0	1350.0	1600.0	1700.0	1750.0
	1650.0	1550.0	1150.0	750.0					

TEMPERATURE (at the Beginning of each Hour)

Hour	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	9	10	11	12					
TEMP	290.4	291.2	292.4	293.9	295.2	296.4	297.2	297.8	297.8
	296.9	295.9	294.9	293.8					

PRESSURE 1.00 Atmosphere

WATER Concentrations (at the Beginning of each Hour)

Hour	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	9	10	11	12					
ppm	17237.	17616.	17871.	18029.	18056.	18168.	17992.	22706.	18524.
	18710.	18709.	18638.	18392.					

RELATIVE HUMIDITY (at the Beginning of each Hour)

Hour 0 1 2 3 4 5 6 7 8
9 10 11 12
RH (%) 90.0 87.0 82.0 76.0 70.0 66.0 62.0 76.0 62.0
66.0 70.0 74.0 78.0

VOC REACTIVITY Fractions

VOC	Initial Emitted	Transport Aloft	Transport Surface
ALK3	0.021	0.026	0.000
ALK4	0.022	0.034	0.000
ALK5	0.060	0.018	0.000
OLE1	0.014	0.011	0.000
OLE2	0.009	0.012	0.000
ARO1	0.069	0.013	0.000
ARO2	0.232	0.016	0.000
RCHO	0.238	0.003	0.000
BALD	0.005	0.000	0.000
CH4	0.000	0.000	0.000
MEK	0.000	0.001	0.000
TERP	0.000	0.001	0.000
PROD	0.000	0.001	0.000
HCHO	0.043	0.008	0.000
MEOH	0.014	0.000	0.000
CCHO	0.111	0.005	0.000
ETOH	0.083	0.003	0.000
ETHE	0.013	0.013	0.000
ACET	0.032	0.003	0.000
ISOP	0.000	0.001	0.000

NO2/NOx Ratios:

Initial emitted surface mix = 0.38
Transported surface mixture = 1.00
Transported aloft mixture = 1.00
Hourly emissions = 0.05

TRANSPORTED CONCENTRATIONS

SURFACE O3 = 0.000 VOC = 0.000 NOX = 0.000 CO = 0.000 PPM

ALOFT VOC = 0.001 NOX = 0.002 CO = 0.010 PPM

Height	O3 Aloft
80.	0.0050

EMISSIONS Fractions
(Ratioed to initial concentrations for INITIAL MIXING HEIGHT and 298.15 K)

Hour 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

```
              11    12    13
Species   M.W.

  VOC    14.50 0.008 0.011 0.021 0.030 0.034 0.028 0.021 0.014 0.012 0.012
           0.014 0.018 0.024
  NOX    46.00 0.177 0.310 0.487 0.664 0.709 0.620 0.576 0.532 0.532 0.576
           0.620 0.664 0.753
  CO     28.00 0.019 0.031 0.087 0.155 0.142 0.093 0.074 0.074 0.074 0.081
           0.093 0.111 0.142

MASS EMISSIONS
  (kg/km**2 at 298.15 K)

        Hour     1     2     3     4     5     6     7     8     9    10
              11    12    13
Species

  VOC           1.0   1.5   2.8   4.0   4.5   3.7   2.8   1.8   1.6   1.6
             1.9   2.4   3.2
  NOX           4.0   7.0  11.0  15.0  16.0  14.0  13.0  12.0  12.0  13.0
            14.0  15.0  17.0
  CO            3.0   5.0  14.0  25.0  23.0  15.0  12.0  12.0  12.0  13.0
            15.0  18.0  23.0

SURFACE DEPOSITION Rates (cm/sec)

 Species  Hour     1     2     3     4     5     6     7     8     9    10
              11    12    13    14
  NO2     Rate 0.800 0.800 0.800 0.800 0.800 0.800 0.800 0.800 0.800 0.800
            0.800 0.800 0.800 0.000
  NO      Rate 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200
            0.200 0.200 0.200 0.000
  O3      Rate 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100
            2.100 2.100 2.100 0.000
  HNO3    Rate 4.700 4.700 4.700 4.700 1.000 1.000 1.000 1.000 1.000 1.000
            1.000 1.000 1.000 0.000
  HO2H    Rate 1.800 1.900 2.000 2.000 2.000 2.000 2.000 2.000 1.900 1.800
            1.700 1.700 1.700 0.000
  PAN     Rate 0.300 0.300 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200
            0.300 0.300 0.300 0.000
  CO      Rate 0.200 0.200 0.300 0.300 0.400 2.500 3.500 3.500 2.600 2.600
            2.700 2.800 2.700 0.000

================================================================
==============
  REFERENCE PHOTOLYSIS RATES
      Temperature is:  298.15 K
      Pressure is:       1.00 atm.
================================================================
==============
```

RXN NAME Zenith Angle (deg.)
No. 0 10 20 30 40
50 60 70 78 86

1 NO2 5.60E-01 5.56E-01 5.42E-01 5.18E-01 4.81E-01
4.21E-01 3.28E-01 1.94E-01 7.44E-02 2.90E-03
.
.
.
.
.
.
.
184 DCB3 2.09E-01 2.07E-01 2.00E-01 1.87E-01 1.68E-01
1.40E-01 9.94E-02 4.93E-02 1.40E-02 2.95E-04

The Initial TEMPERATURE is: 290.4 Degrees Kelvin
The PRESSURE is: 1.0 Atmospheres
The Initial MIXING HEIGHT is: 300.0
The ERROR TOLERANCE is: 3.0E-03

Instant Concentrations (ppb)

TIME (LDT)	VOC Total	NO Total	NO2	O3
600.	715.0	24.8	15.2	0.0
700.	540.6	22.7	11.6	0.9
800.	525.8	21.9	18.9	7.6
900.	338.3	9.6	25.2	37.4
1000.	154.8	5.0	16.9	57.1
1100.	91.5	3.3	13.4	74.6
1200.	60.5	2.3	10.7	89.8
1300.	44.0	1.5	8.5	105.0
1400.	34.7	1.1	6.7	115.6
1500.	31.2	1.0	6.4	122.4
1600.	30.1	1.0	7.5	124.2
1700.	31.3	1.2	11.0	115.2
1800.	35.2	1.0	18.6	99.1

Maximum AVERAGE Concentrations

Maximum 1 hour ave O3 = 123.91 ppb centered at 1546. LDT

Multiple Calculations Performed for ISOPLETH Diagram
All Calculations use initial CO = 2.040 ppm

PHOTOLYTIC Rate Constants Calculated for

Sao Paulo SP

Latitude -23.566
Longitude 46.737
Time Zone 2

Date 11 3 2011
Time 600 TO 1800 Local Daylight Time

DILUTION Determined from the Following

Inversion Heights (at the Beginning of each Hour)

Hour	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Height	300.0	400.0	400.0	550.0	1000.0	1350.0	1600.0	1700.0	1750.0	1650.0	1550.0	1150.0	750.0

TEMPERATURE (at the Beginning of each Hour)

Hour	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
TEMP	290.4	291.2	292.4	293.9	295.2	296.4	297.2	297.8	297.8	296.9	295.9	294.9	293.8

PRESSURE 1.00 Atmosphere

WATER Concentrations (at the Beginning of each Hour)

Hour	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ppm	17237.	17616.	17871.	18029.	18056.	18168.	17992.	22706.	18524.	18710.	18709.	18638.	18392.

RELATIVE HUMIDITY (at the Beginning of each Hour)

Hour	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
RH (%)	90.0	87.0	82.0	76.0	70.0	66.0	62.0	76.0	62.0	66.0	70.0	74.0	78.0

VOC REACTIVITY Fractions

VOC	Initial Emitted	Transport Aloft	Transport Surface
ALK3	0.021	0.026	0.000
ALK4	0.022	0.034	0.000
ALK5	0.060	0.018	0.000
OLE1	0.014	0.011	0.000

OLE2 0.009 0.012 0.000
ARO1 0.069 0.013 0.000
ARO2 0.232 0.016 0.000
RCHO 0.238 0.003 0.000
BALD 0.005 0.000 0.000
CH4 0.000 0.000 0.000
MEK 0.000 0.001 0.000
TERP 0.000 0.001 0.000
PROD 0.000 0.001 0.000
HCHO 0.043 0.008 0.000
MEOH 0.014 0.000 0.000
CCHO 0.111 0.005 0.000
ETOH 0.083 0.003 0.000
ETHE 0.013 0.013 0.000
ACET 0.032 0.003 0.000
ISOP 0.000 0.001 0.000

NO2/NOx Ratios:

Initial emitted surface mix = 0.38
Transported surface mixture = 1.00
Transported aloft mixture = 1.00
Hourly emissions = 0.05

TRANSPORTED CONCENTRATIONS

SURFACE O3 = 0.000 VOC = 0.000 NOX = 0.000 CO = 0.000 PPM

ALOFT VOC = 0.001 NOX = 0.002 CO = 0.010 PPM
Height O3 Aloft
80. 0.0050

EMISSIONS Fractions
(Ratioed to initial concentrations for INITIAL MIXING HEIGHT and 298.15 K)

Hour 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
11 12 13
Species M.W.

VOC 14.50 0.008 0.011 0.021 0.030 0.034 0.028 0.021 0.014 0.012 0.012
0.014 0.018 0.024
NOX 46.00 0.177 0.310 0.487 0.664 0.709 0.620 0.576 0.532 0.532 0.576
0.620 0.664 0.753
CO 28.00 0.019 0.031 0.087 0.155 0.142 0.093 0.074 0.074 0.074 0.081
0.093 0.111 0.142

MASS EMISSIONS
(kg/km**2 at 298.15 K)

Hour 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

11 12 13
Species

VOC 1.0 1.5 2.8 4.0 4.5 3.7 2.8 1.8 1.6 1.6
1.9 2.4 3.2
NOX 4.0 7.0 11.0 15.0 16.0 14.0 13.0 12.0 12.0 13.0
14.0 15.0 17.0
CO 3.0 5.0 14.0 25.0 23.0 15.0 12.0 12.0 12.0 13.0
15.0 18.0 23.0

SURFACE DEPOSITION Rates (cm/sec)

Species Hour 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
11 12 13 14
NO2 Rate 0.800 0.800 0.800 0.800 0.800 0.800 0.800 0.800 0.800 0.800
0.800 0.800 0.800 0.000
NO Rate 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200
0.200 0.200 0.200 0.000
O3 Rate 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100
2.100 2.100 2.100 0.000
HNO3 Rate 4.700 4.700 4.700 4.700 1.000 1.000 1.000 1.000 1.000 1.000
1.000 1.000 1.000 0.000
HO2H Rate 1.800 1.900 2.000 2.000 2.000 2.000 2.000 2.000 1.900 1.800
1.700 1.700 1.700 0.000
PAN Rate 0.300 0.300 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200 0.200
0.300 0.300 0.300 0.000
CO Rate 0.200 0.200 0.300 0.300 0.400 2.500 3.500 3.500 2.600 2.600
2.700 2.800 2.700 0.000
0.00000 0.00000 0.00000 3.008E-02
0.00000 0.02000 0.00000 5.713E-03
0.00000 0.04000 0.00000 4.238E-03
0.00000 0.06000 0.00000 3.863E-03
0.00000 0.08000 0.00000 3.730E-03
0.00000 0.10000 0.00000 3.674E-03
0.00000 0.12000 0.00000 3.641E-03
0.00000 0.14000 0.00000 3.636E-03
0.00000 0.16000 0.00000 3.635E-03
0.00000 0.18000 0.00000 3.641E-03
0.00000 0.20000 0.00000 3.643E-03
0.20000 0.00000 0.00000 4.315E-02
0.20000 0.02000 10.00000 4.827E-02
0.20000 0.04000 5.00000 2.019E-02
0.20000 0.06000 3.33333 1.211E-02
0.20000 0.08000 2.50000 8.994E-03
0.20000 0.10000 2.00000 7.190E-03
0.20000 0.12000 1.66667 6.119E-03
0.20000 0.14000 1.42857 5.401E-03
0.20000 0.16000 1.25000 4.905E-03
0.20000 0.18000 1.11111 4.566E-03
0.20000 0.20000 1.00000 4.306E-03

```
    0.40000  0.00000    0.00000    4.594E-02
    0.40000  0.02000   20.00000    1.114E-01
    0.40000  0.04000   10.00000    5.639E-02
    0.40000  0.06000    6.66667    3.136E-02
    0.40000  0.08000    5.00000    2.063E-02
    0.40000  0.10000    4.00000    1.505E-02
    0.40000  0.12000    3.33333    1.191E-02
    0.40000  0.14000    2.85714    9.872E-03
    0.40000  0.16000    2.50000    8.548E-03


 Integrated OH Conc (ppm) =    0.000E+00

  End time = 04/25/** 08:52:28


Nome do Arquivo: meteorol.dat

! Meteorologia

METEOROLOGY>
  DILUTION =
    MHINIT  = 300, {altura inicial da camada de mistura, m}
    MHFINAL = 2000, {altura final da camada de mistura, m}
    TINIT   = 0600, {hora em que a camada de mistura inicia}
    TFINAL  = 2000; {hora em que a camada de mistura finaliza}
  TEMPERATURE                                    [13,C]                                    =
17.2,18.1,19.3,20.7,22.1,23.2,24.1,24.6,24.6,23.7,22.7,21.7,20.6;
  PRESSURE [ATM] =  1.00;
! WATER = 20000; {concentracao horaria da agua em ppm, ou valor medio}
  RH[13] = 90,87,82,76,70,66,62,76,62,66,70,74,78; {umidade}
  MIXING [13] = 300,400,400,550,1000,1350,1600,1700,1750,1650,1550,1150,750;
 {camada de mistura}
<
```

Nome do Arquivo: saprc05.mec
***** Arquivo muito extenso, apenas algumas partes do arquivo como exemplo.

```
MECH [CM] {CMS units} >
! SAPRC-99 Fixed Parameter Mechanism
! ATUALIZADO POR SERGIO MACHADO CORREA EM JUNHO DE 2009
! 204 reacoes
! 83 especies
! 9 espécies constantes
! 12 espécies inorganicas reativas
! 23 operadores e radicais reativos
! 23 espécies explicitas
! 5 espécies pouco reativas
! 12 agrupamentos

CNUM =

!ALK1 =     2.0000      ,
!ALK2 =     3.0000      ,
ALK3  =     4.0000      ,
ALK4  =     5.2533      ,
ALK5  =     8.6817      ,
OLE1  =     3.7083      ,
OLE2  =     4.7452      ,
ARO1 =      7.9862      ,
ARO2 =      8.7800      ,
RCHO=       6.0381      ,
BALD =      7.0000      ,
CH4   =     1.0000      ,
MEK   =     4.0000      ,
TERP =      10.0000     ,
PROD2=      3.0000      ,
HCHO=       1.0000      ,
MEOH=       1.0000      ,
CCHO=       2.0000      ,
ETOH =      2.0000      ,
ETHENE=     2.0000      ,
ACET =      3.0000      ,
ISOP  =     5.0000      ;
!BDIE =     4.0000      ,

!colocar as demais espécies explicitas presentes na especiação

!ESPÉCIES CONSTANTES
!O2          Oxigênio
!M           Ar
!H2O         Água
!H2          Molécula de Hidrogênio
!HV          Luz
!ESPÉCIES INORGÂNICAS REATIVAS
```

!O3 Ozonio
!NO Oxido nitrico
!NO2 Dióxido de nitrogenio
!NO3 Radical nitrato
!N2O5 Pentóxido de nitrogênio
!HONO Acido nitroso
!HNO3 Acido nitrico
!HNO4 Acido peroxido nitrico
!HO2H Peróxido de hidrogênio
!CO Monóxido de carbono
!SO2 Dioxido de enxofre
!OPERADORES E RADICIAIS ATIVOS
!HO. Radical Hidroxil
!HO2. Radical hidroperoxido
!C_O2. Radical metil peroxido
!RO2_R. Operador metil peroxido (NO a NO2 --> com HO2)
!R2O2. Operador metil peroxido (NO a NO2 --> sem HO2)
!RO2_N. Operador radical peroxi (consumo do NO --> nitrato organico)
!CCO_O2. Radicais acetil peroxi
!RCO_O2. Radicais propionil peroxi e maiores que acilperoxi
!BZCO_O2. Radical Peroxiacil a partir de aldeidos aromaticos
!MA_RCO3. Radical peroxiacil a partir de methacroleina e outras acroleinas
!Steady State Radical Species
!O3P Atomo de oxigenio no estado fundamental
!O1D2 Atomo de oxigenio excitado
!TBU_O. Radical t-butoxi
!BZ_O. Radical fenoxi
!BZNO2_O. Radical fenoxi nitro-substituído
!HOCOO. Radical formado pelo HCHO com HO2
!PAN Nitrato de peroxi acetila
!PAN2 PPN - PAN alquilas
!PBZN PAN analgos formados de aldeidos aromaticos
!MA_PAN PAN analogos formados da metacroleina
!ESPECIES ORGANICAS REATIVAS E MOLECULAS AGRUPADAS
!HCHO Formaldeido
!CCHO Acetaldeido
!RCHO Aldeidos > C3
!ACET Acetona
!MEK Cetonas e outros não aldeídos oxigenados que regaem com OH < 5x10-12 cm3.molec-2.sec-1
!MEOH Metanol
!ETOH Etanol
!COOH Metil hidroperoxido
!ROOH Hidroperoxidos organicos superiores agrupados
!GLY Glioxal
!MGLY Metil glioxal
!BACL Biacetil
!PHEN Fenol
!CRES Cresol
!NPHE Nitrofenois

!BALD Aldeídos aromáticos
!ACRO Acroleina
!METHACRO Metacroleina
!MVK Metil vinil cetona
!ISOPROD Produtos do isopreno agrupados
!PRODUTOS AGRUPADOS
!PROD2 Cetonas e outros produtos não-aldeidos oxigenados que regae com OH > 5x10-12.cm3.molec-2.sec-1
!RNO3 Nitratos organicos agrupados
!PRODUTOS DE FRAGMENTACAO AROMATICA REATIVOS NAO CARACTERIZADOS
!DCB1 Produtos de fragmentação aromática reativos que não sofrem fotodecomposicao significante em radicais
!DCB2 Produtos de fragmentação aromatica reativos que fotolizam com alfa-dicarbonil-similares
!DCB3 Produtos de framentacao arometica reativos que fotolizam com acroleina
!ESPÉCIES NÃO REATIVAS
!CO2 Dioxido de carbono
!XC Carbono solto
!XN Nitrogenio solto
!SULF Sulfatos (SO3 ou H2SO4)
!ESPECIES POUCO REATIVAS OU PRODUTOS DESCONHECIDOS
!H2 Hidrogenio
!HCOOH Acido formico
!CCO_OH Acido acetico
!RCO_OH Acidos orgânicos superiores
!CCO_OOH Acido peroxi acetico
!RCO_OOH Acidos peroxi aceticos superiores
!C2O3 ???
!NROG Carbono nao reativo não especificado
!ORGANICOS PRIMARIOS REPRESENTADOS EXPLICITAMENTE
!CH4 Metano
!ETHENE Eteno
!ISOP Isopreno
!BDIE 1,3 butadieno
!HIDROCARBONETOS AGRUPADOS
!ALK1 Alcanos e outros não-aromaticos com kOH < 5x102 ppm-1.min-1
!ALK2 Alcanos e outros não-aromaticos com kOH entre 5.0x102 e 2.5x103 ppm-1.min-1
!ALK3 Alcanos e outros não-aromaticos com kOH entre 2.5x103 e 5.0x103 ppm-1.min-1
!ALK4 Alcanos e outros não-aromaticos com kOH entre 5.0x103 e 1 x 104 ppm-1.min-1
!ALK5 Alcanos e outros não-aromaticos com kOH > 1 x 104 ppm-1.min-1
!ARO1 Aromaticos com kOH < 2x104 ppm-1 min-1.
!ARO2 Aromaticos com kOH > 2x104 ppm-1 min-1.
!OLE1 Alquenos com kOH < 7x104 ppm-1 min-1.

!OLE2 Alquenos com kOH > 7x104 ppm-1 min-1.
!TERP Terpenos

REACTIONS =

[R1] NO2 = NO + O3P # 1.0 /L1;
[R2] O3P + O2 + M = O3 # 5.68e-34^-2.80;
[R3] O3P + O3 = # 8.00e-12@2060;
[R4] O3P + NO + M = NO2 # 1.00e-31^-1.60;
.
.
.
[.] ….....

Nome do Arquivo: saprc05.zen

ENI>
! Photo Rates at OZIPR Zenith Angles from HEJs JSPECTRA and FLX2RATE programs.
! SAPRC 1999
! Created by Flux2JTable Version C1.0.02 Built on build on Dec 23 1999 06:57:33
! JRates are for Stdzamed.fts Thu Dec 30 11:55:18 1999
! CSQY Source is c:/backup/Projects/EPA-Mechs/jvalues/UNC/Csqy/ for NO2, NO3, O3, HONO, H2O2, HCHO
! CSQY Source is c:/backup/Projects/EPA-Mechs/jvalues/SAPRC/Csqy/ for all other species
!
!zenith angles 0 10 20 30 40 50 60 70 78 86
L1 {NO2_to_O3P}: 0.5604, 0.5560, 0.5421, 0.5182, 0.4806, 0.4211, 0.3276, 0.1939, 0.0744, 0.0029;
L2 {NO3_to_NO}: 1.05850, 1.05480, 1.0454, 1.0289, 1.0039, 0.9644, 0.8949, 0.7670, 0.5831, 0.2417;
L3 {NO3_to_NO2}: 12.8027, 12.7536, 12.6260, 12.4013, 12.0585, 11.511, 10.5474, 8.7929, 6.352, 2.1738;
L4 {HONO_to_OH}: 0.1076, 0.1067, 0.1040, 0.0991, 0.0914, 0.0793, 0.0603, 0.0339, 0.0116, 0.0003;
L5 {HONO_to_NO2}: 0.0139, 0.0137, 0.0132, 0.0124, 0.0112, 0.0093, 0.0066, 0.0032, 0.0009, 0.0001;
L6 {O3_to_O1D*1000}: 3.0544, 2.9464, 2.6481, 2.1872, 1.6046, 0.9795, 0.4305, 0.0999, 0.0113, 0.0001;
L7 {O3_to_O3P*1000}: 30.4793, 30.3114, 29.8659, 29.1036, 27.9694, 26.2878, 23.6872, 19.6263, 14.6048, 6.0885;
L8 {H2O2_to_OH*1000}: 0.4753, 0.4665, 0.4420, 0.4015, 0.3432, 0.2649, 0.1680, 0.0696, 0.0158, 0.0003;
L9 {COOH}: 0.3479, 0.3419, 0.325, 0.2969, 0.2562, 0.2008, 0.1306, 0.0567, 0.0138, 0.0002;
L10 {C2CHO}: 1.2995, 1.2666, 1.1768, 1.0324, 0.8346, 0.5912, 0.3276, 0.1087, 0.0185, 0.0002;
L11 {HCHO_to_HO2*1000}: 2.1272, 2.084, 1.9645, 1.7683, 1.4869, 1.1152, 0.6711, 0.2501, 0.048, 0.0006;
L12 {HCHO_to_H2*1000}: 2.9062, 2.8659, 2.7491, 2.5507, 2.2509, 1.8176, 1.2267, 0.5528, 0.1359, 0.0024;
L13 {CCHO_R*1000}: 0.3906, 0.3796, 0.3496, 0.3018, 0.2376, 0.1613, 0.0832, 0.0242, 0.0034, 0.0001;
L14 {BZCHO*1000}: 53.4333, 52.8496, 51.1108, 48.1359, 43.5396, 36.6435, 26.5777, 13.7544, 4.1935, 0.0974;
L15 {ACETONE*1000}: 0.0400, 0.0387, 0.0351, 0.0294, 0.0222, 0.0141, 0.0067, 0.0017, 0.0002, 0.0001;
.
.
L25 {MGLY_ADJ*1000}: 9.3927, 9.2950, 9.0028, 8.5092, 7.7627, 6.6506, 5.0291, 2.8806, 1.0742, 0.0389;

Referências Bibliográficas

ABRANTES R.; ASSUNÇÃO J. V.; HIRAIA E. Y. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo diesel. ***Rev. de Sau.de Pub.***, v. 39, n. 3, p. 479-85, 2005.

AGÊNCIA NACIONAL do PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS. Portaria ANP Nº 314, DE 27.12.2001 - DOU 28.12.2001. 2001. Disponível em: < http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/dezembro/panp%20314%20-%202001.xml>. Acesso em: 15 fev. 2013.

AHRENS, C.D. ***Essentials of Meteorology: An Invitation to the Atmosphere.*** New York: Brooks Cole, 6.ª ed., 2011.

ALVES, C.; TOMÉ M. Assessment Of Air Quality In Viana Do Castelo, Portugal, In The Scope Of The Polis Programme. ***Quim. Nova***., v. 30, n. 7, p. 1555-1562, 2007.

ALVIM D. S.; GATTI L. V.; SANTOS M. H.; YAMAZAKI A. Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. ***Rev. de Eng. San. e Amb.***, v. 16, p. 1-8, 2011.

AMARAL, D. J.; PIUBELI, F.A. A Poluição Atmosférica Interferindo na Qualidade de Vida da Sociedade. In: X Simpósio de Engenharia de Produção, dezembro 10-12, 2003. ***Anais eletrônicos...*** Bauru: UNESP, 2003. Disponível em: <http://www .amda.org.br/objeto/arquivos/110.pdf>. Acesso em: 09 nov. 2010.

AMES, J.; HAYES, S.R.; MYERS, T.C.; WHITNEY, D.C. ***SAI Airshed model operational manuals - System manual***, EPA-600/8-85-007b, Research Triangle Park, NC 2771, 1985.

ANDRADE, M.F.; SÁNCHEZ-CCOYLLO, O.R.; YNOUE, R.Y.; MARTINS, L.D. Impacts of ozone precursor limitation and meteorological variables on ozone concentration in São Paulo, Brazil. ***Atmos. Environ.***, v.40. p. S552-S562, 2006.

ANDRADE, M.V.A.S.; PINHEIROS, H.L.C.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. Compostos Carbonílicos Atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. ***Quim. Nova.***, v. 25, n. 6b, p. 1117-1131, 2002.

APEL, E.C.; EMMONS, L.K.; KARL, T.; FLOCKE F.; HILLS, A. J.; MADRONICH S.; LEE, J.T.; FRIED, A.; WEIBRING, P.; WALEGA, J.; RICHTER, D.; TIE, X.; MAULDIN, L.; CAMPOS, T.; WEINHEIMER, A.; KNAPP, D.; SIVE, B.; KLEINMAN, L.; SPRINGSTON, S.; ZAVERI, R.; ORTEGA, J.; VOSS, P.; BLAKE, D.; BAKER, A.; WARNEKE, C.; WELSH, D.B.; GOUW, J.; ZHENG, J.; ZHANG, R.; RUDOLPH, J.; JUNKERMANN, W.; RIEMER, D.D. Chemical evolution of volatile organic compounds in the outflow of the Mexico City Metropolitan area. ***Atmos. Chem. Phys.***, n. 10, p. 2353–2376, 2010.

BÁEZ A.; PADILLA H.; GARCÍA R.; TORRES M. C.; ROSAS, I.; BELMONT, R. Carbonyl levels in indoor and outdoor air in Mexico City and Xalapa, Mexico. ***The Sci. of the Tot. Environ***., n. 302, p. 211–226, 2003.

BAKEAS, E. B.; ARGYRIS, D.I.; SISKOS, P.A. Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece. ***Chemos.***, n. 52, p. 805–813, 2003.

BLAKE, D.R.; ROWLAND, F.S. Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality. ***Sci.,*** v. 269, p. 953-956, 1995.

BRAGA, A.; PEREIRA, L.A.; SALDIVA; P.N. Poluição Atmosférica e seus Efeitos na Saúde Humana. In: SUSTENTABILIDADE NA GERAÇÃO E USO DE ENERGIA, 2002. ***Anais eletrônicos...*** Campinas: UNICAMP, 2002. Disponível em: < libdigi.unicamp.br/document/?down=1039>. Acesso em: 09 nov. 2010.

BRAGA, A.; BOHM, G. M.; PEREIRA, L.A.; SALDIVA, P. N. Poluição Atmosférica e Saúde Humana. ***Rev. da USP.***, p. 58-71, 2001.

BRANCO, G.M.; BRANCO, F.C. I**nventário de fontes móveis: análise prospectiva e retrospectiva dos benefícios do PROCONVE para a qualidade do ar desde 1980 a 2030.** 2007.

BRASSEUR, G.P.; ORLANDO J.J.; TYNDALL, G.S. ***Atmospheric Chemistry and Global Change***. Oxford University Press, 1999.

BRAZIL, C. Combustível é renovável, mas há dúvidas sobre impacto ambiental. Disponível em: < http://noticias.uol.com.br/economia/ultnot/2007/03/08/ult4294u282.jhtm>. Acesso em: 12 mar. 2012.

BYUN, D.W.; CHING, J.K.S. Science algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system. U. S. Environmental Protection Agency Rep. EPA-600/R-99/030. Washington DC: EPA, 1999. 727 p.DENNIS, R. L. et al. The next generation of integrated air quality modeling: EPA's Models-3. ***Atmos. Environ.4***, v. 30, p. 1925-1938, 1996.

CAI, C.; GENG, F.; TIE, X.; YU, Q.; AN J. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China. ***Atmos. Environ.***, n. 44. p. 5005-5014, 2010.

CARBONE, S. Modelagem De Ozônio Troposférico Em Regiões Urbanas - Aperfeiçoamento Do Módulo Químico No Modelo CIT. 2008. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

CARTER, W. P. L. A detailed mechanism for the gas-phases atmospheric reactions of organic compounds. ***Atmos. Environ***., n. 24 A, 481-518, 1990.

CARTER, W. P. L. Documentation Of The Saprc-99 Chemical Mechanism For VOC Reactivity Assessment. Final Report to California Air Resources Board Contract n.º 92-329, and (in part) 95, 2000.

CARTER, W.P.L. The Saprc-99 Chemical Mechanism And Updated VOC Reactivity Scales. 2003. Disponível em: <http://pah.cert.ucr.edu/~carter/reactdat.htm> Acesso em: 09 de jun. 2011.

CARVALHO, J.P.F. A Árvore no Espaço Urbano. IV Jornadas do Ambiente. Junho 19, 2009. **Anais eletrônicos**... C.M. Vila Pouca de Aguiar: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2009. Disponível em: <http://repositorio.utad.pt/bitstream/10348/1516/1/JCarvalho.pdf> Acesso em: 09 nov. 2012.

CIOCCO, A.T.; THOMPSON, D.J. A Follow up of Donora ten years after: methodolody and findings. ***Am J Public Health.**, v.* 51, p. 155-164, 1961.

COLÓN, M.; PLEIL, J.D.; HARTLAGE, T.A.; GUARDANI, M. L.; MARTINS, M.H. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. ***Atmos. Environ.***, v.35. p. 4017-4031, 2001.

COMPANHIA DE ENGENHARIA DE TRÁFEGO (CET). Publicação eletrônica. Mensagem recebida por <deborasalvim@yahoo.com> em 4 out. 2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2006 séries ISSN 0103-4103, 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2007, série ISSN 0103-4103, 2008.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2009 série ISSN 0103-4103, 2010.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2011, série ISSN 0103-4103, 2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). OPERAÇÃO INVERNO – 2012 QUALIDADE DO AR, 2013.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Site da CETESB traz os novos padrões para classificar a qualidade do ar em São Paulo. DE nº 59113/2013. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/noticia/514,Noticia> Acesso em: 25 abr. 2013.

CONAMA 003/1990. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução de 28 de junho de 1990.* Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port /conama/res/res90 /res0390.html> Acesso em: 09 nov. 2010.

CORRÊA, S.M. Qualidade do ar da Cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre Simulação e Monitoramento. 2003. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CORRÊA, S.M.; ARBILLA, G.; MARTINS, E.M.; QUITÉRIO, S.L.; GUIMARÃES, C.S.; GATTI L. V. Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area - Brazil. ***Atmos. Environ.***, n. 44, p. 2302-2308, 2010.

DAMILANO, D. C. R. ***Estudo da Influência da Poluição Atmosférica e das Condições Meteorológicas na Saúde em São José dos Campos*.** Relatório Final de Projeto de Iniciação Cientifica. São José dos Campos, (Brasil): INPE Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, jul. 2006.

DE ANDRADE, J.B.; PINHEIRO, H.L.C.; PEREIRA, P.A.P; DE ANDRADE, M.V. Compostos Carbonílicos Atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. ***Quim. Nova.***, v. 25, n. 6B, p. 1117-1131, 2002.

DERWENT, R.G***. Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere***. In: Hester, R. E. & Harrison, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Issues in Environ. Sci. &Technol., Royal Society of Chemistry, UK, v. 4, p. 1-15, 1995.

DERWENT, R.G.; DAVIES, T.J.; DELANEY, M.; DOLLARD, G.J; FIELD, R.A.; DUMITREAN, P.; NASON, P.D.; JONES, B.M.R.; PEPLER, S.A. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C2-C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. ***Atmos. Environ***., v. 34, p. 297-312, 2000.

DETRAN/PRODESP (Depto. de Análises) Arquivo: Frota Circulante- 2009, São Paulo, 2010.

EMPLASA. **Por Dentro da Região Metropolitana de São Paulo.** 2011. Disponível em: < http://www.emplasa.sp.gov.br/emplasa/RMSP/rmsp.pdf> Acesso em: 01 dez. 2012.

FINLAYSON-PITTS, B.J; PITTS, J.N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere.** San Diego: Academic Press, 2000.

FIRKET J. The cause of the symptoms found in the Meuse Valley during the fog of december. ***Bull. Acad. R. Med. Belg.***, v. 11, p. 683-741,1931.

FISCHLOWITZ B. Poluição atmosférica mata três vezes mais que o trânsito. **Eco 21.**, Rio de Janeiro. v. 13, n.7 5, p. 28-30, fev. 2003.

GERAQUE, E. A. Perigo no ar. ***Scientific American Brasil.***, n. 54, nov. 2006. Não paginado. Disponível em: <http://www2.uol.com.br/sciam/reportagens/perigo_ no _ ar.> Acesso em: 01 dez. 2010.

GERY, M.W.; CROUSE, R.R. User's Guide for Executing OZIPR, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., EPA-9D2196NASA, 1990.

GERY, M. W.; WHITTEN, G. Z.; KILLUS, J. P. "Development and Testing of the CBM-IV for Urban and Regional Modeling." Prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina by Systems Applications International, San Rafael, California (SYSAPP-88/002), 1988.

GERY, M. W., WHITTEN, G. Z., KILLUS, J. P., DODGE, M. C. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. ***J. Geophys. Res***., 94(D10):12,925-12,956, 1989.

GIEBEL, B. M; SWART, P. K.; RIEMER, D.D. New insights to the use of ethanol in automotive fuels: a stable isotopic tracer for fossil- and bio-fuel combustion inputs to the atmosphere. ***Environ. Sci. Technol***., v.45 (15), p. 6661–6669, 2011.

GROSJEAN, D. Atmospheric Chemistry of Alcohols. ***J. Braz. Chem. Soc.***, v. 8, n. 4, p. 433-442, 1997.

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

GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.; GUNAWARDENA, R.; RASMUSSEN, R.A. Ambient concentrations of ethanol and methyl tert-butyl ether in Porto Alegre, Brazil,1996 March 1997– April. ***Environ. Sci. and Technol***. v.32, p. 736–742, 1998.

HARRISON, R.M. In Air Pollution and Health, Issues in Environmental Science and Technology. ***The R. Soc. of Chem.***, p. 57-73, 1998.

HOSHI, J.; AMANO, S.; SASAKI, Y.; KORENAGA, T. Investigation and estimation of emission sources of 54 volatile organic compounds in ambient air in Tokyo. ***Atmos. Environ.***, n. 42, p. 2383–2393, 2008.

HSIEH, C.C.; TSAI, J.H. VOC concentration characteristics in Southern Taiwan. **Chemos.,** v. 50, p. 545-556, 2003.

IBGE. Censo Demográfico 2010, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2011.

INMETRO. ***Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (GUM).*** Terceira edição brasileira em língua portuguesa. Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, p; 120 2003.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). ***Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans*****.** France, v. 45, 1998.

JACOBSON, M.Z. ***Atmospheric Pollution: History, Science, and Regulation*****.** 1. ed. New York: Cambridge University Press, 2006.

LEIBROCK, E.; SLEMR, J. Method for measurement of volatile oxygenated hydrocarbons in ambient air. ***Atmos. Environ.***, n. 31, v. 20, p. 3329-3339, 1997.

LENZI, E.; FAVERO, L.O.B. ***Introdução a Química da Atmosfera: Ciência, Vida e Sobrevivência***. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

LOGAN, W.P.D. Mortality in the London fog incident, 1952. ***Lancet***, n. 1, p. 336-338, 1953.

MANAHAN, S.E. ***Fundamentals of environmental***. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. p. 884.

MANAHAN, S.E. ***Environmental Chemistry***. Monterrey/Califórnia: Brooks/Cole Publishing Company, 1984. p. 612.

MARTINS, E.M.; ARBILLA, G.; GATTI, L.V. Volatile Organic Compounds in a Residential and Commercial Urban Area with a Diesel, Compressed Natural Gas and Oxygenated Gasoline Vehicular Fleet. ***Bull. Environ. Contam Toxicol.,*** n. 84, p. 175–179, 2010.

MARTINS, L.D. ***Sensibilidade da Formação de Ozônio Troposférico às Emissões Veiculares na Região Metropolitana de São Paulo***. 2007. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.

MCRAE, G. J.; RUSSEL, A.G.; HARLEY, R.A. ***CIT Photochemical Airshed Model – Systems Manual.*** Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA and California Institute of Technology, Pasadena, CA, 1992.

MEIRA, L.; DUCATI, J.R; TEIXEIRA, E.C. AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA RESOLUÇÃO ESPACIAL DE MODELOS DIGITAIS DE ELEVAÇÃO SOBRE A ESTIMATIVA DE FORMAÇÃO DE OZÔNIO SUPERFICIAL USANDO MODELS-3. ***Rev. Bras. de Met.***, v.24, n.4, p. 390-398, 2009.

MENDES, F.E. ***Avaliação de programas de controle de poluição atmosférica por veículos leves no Brasil.*** 2004. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MIGUEL, S. Efeitos São Mais Dramáticos em População Carente. **Jornal da USP**, São Paulo, 25 nov. a 01 dez. 2002. Nacional, ano XVIII, n. 623. Disponível em: <http://www.usp.br/jorusp/arquivo/2002/jusp624/pag05.htm> Acesso em: 01 dez. 2010.

MIGUEL, S. Os agressivos ares da metrópole. **Jornal da USP**, São Paulo, 25 nov. a 01 dez. 2002. Nacional, ano XVIII, n. 623. Disponível em: <http://www.usp.br/jorusp/arquivo/2002/jusp624/pag04.htm> Acesso em: 01 dez. 2010.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por veículos automotores rodoviários. 2011.

MONTEIRO, M.C.S. Poluição atmosférica na região de Aveiro: modelação de mesoscala e sua validação. 2003. Dissertação (Mestrado). Universidade de Aveiro. Aveiro, Portugal.

MOORE, J.W.; MOORE, E.A. ***Environmental chemistry***. Nova Iorque: Academic Press, 1976. p. 500.

MOREIRA, D.; TIRABASSI, T. Modelo matemático de dispersão de poluentes na atmosfera: um instrumento técnico para a gestão ambiental. ***Ambient. Soc***. v. 7, n. 2, p. 159-172, 2004.

MOUSSA, S.G.; EL-FADEL, M.; SALIBA, N.A. Seasonal, diurnal and nocturnal behaviors of lower carbonyl compounds in the urban environment of Beirut, Lebanon. ***Atmos. Environ.*** n. 40, p. 2459–2468, 2006.

MOZETO, A.A. Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças. ***Cad. Tem. de Quim. Nova na Escola.***, p. 41-49, 2001.

NA, K.; KIM, Y.P. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul. ***Atmos. Environ***. v. 35, p. 2603-2614, 2001.

NGUYEN, H. T-H.; TAKENAKA, N.; BANDOW, H.; MAEDA, Y.; OLIVA, S.T.; BOTELHO, M.M. F., TAVARES, T.M. Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka,Japan and in Sao Paulo, Brazil. ***Atmos. Environ.***, n. 35, p. 3075-3083, 2001.

NOBRE, C.; YOUNG A.F.; SALDIVA P.; MARENGO J.; NOBRE A.D.; SINÉSIO A.J.; SILVA, G.C.M; LOMBARDO, M. **Vulnerabilidades das Megacidades Brasileiras às Mudanças Climáticas: Região Metropolitana de São Paulo.** 2010. Disponível em:<http://mudancasclimaticas.cptec.inpe.br/~rmclima/pdfs/publicacoes/2010/SumarioExecutivo_megacidades.pdf> Acesso em: 05 out. 2012.

NYSDEC. NEW YORK STATE DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL CONSERVATION. **Volatile Organic Compounds Monitoring. Report Section VI 2003 Data Summary.** Disponível em: <http://www.dec.ny.gov/chemical/23762.html> Acesso em: 31 out. 2011.

ORLANDO, J.P.; ALVIM, D.S.; YAMAZAKI, A.; CORREA, S.M.; GATTI, L.V. Ozone precursors for the São Paulo Metropolitan Area. ***Sci. of the Tot. Environ.***, n. 408, p. 1612-1620, 2010.

PANG, X; MU, Y. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air. ***Atmos. Environ.***, n. 40, p. 6313–6320, 2006.

PEREIRA, P.A.P.; DE ANDRADE, J.B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. ***Quim. Nova.***, n. 21, v.6, p. 744-754, 1998.

PEREIRA, P.A.P.; SANTOS, E.T.S.; FERREIRA, T. F.; Andrade, J.B. Determination of methanol and ethanol by gas chromatography following air sampling onto florisil cartridges and their concentrations at urban sites in the three largest cities in Brazil. ***Talanta.***, n. 49, p. 245-252, 1999.

PINHEIRO, A.L.F.B.; PILEGGI, G.C.F.; FORTES, R.M. Custos humanos das emissões veiculares: uma contribuição à sustentabilidade das políticas de transporte. In: Congresso de Infra-estrutura de Transportes, junho 19-22, 2007. ***Anais eletrônicos...*** São Paulo, 2007. Congresso de Infra-estrutura de Transportes CONINFRA 2007. SÃO PAULO: ANDIT, 2007. n. 1, p. 0184-R.

POSSANZINI, M.; DI PALO, V.; CECINATO, A. Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air. ***Atmos. Environ***., n. 36, p. 3195–3201, 2002.

PREFEITURA DE SÃO PAULO. Atlas Ambiental do Município de São Paulo. *Mapa - Clima Urbano Temperatura Aparente da Superfície Alvo de Registro do ano de*1999. 2002.

PRETTO, A***. O estudo do comportamento dos gases-traço O_3, NO_x, CO, SO_2 e de COV na atmosfera da cidade de São Paulo. 2004***. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

QIN, Y.; WALK, T.; GARY, R.; YAO, X.; ELLES, S. C2-C10 nonmethane hydrocarbons measured in Dallas, USA—Seasonal trends and diurnal characteristics. ***Atmos. Environ.***, v. 41, p. 6018-6032, 2007.

SALDIVA, P.H.N. A Grande SP perde R$ 2,4 bi por ano com poluição do ar. **Jornal Destak**, São Paulo, 16 jul. 2008. Disponível em: <http://www.nossasaopaulo. org.br/portal/node/836>. Acesso em: 03 ago. 2011.

SCHNEIDEMESSER E.V.; MONKS P.S.; DUELMER, C.P. Global comparison of VOC and CO observations in urban areas. ***Atmos. Environ.***, n. 44, p. 5053-5064, 2010.

SE. Secretária de Energia do Estado de São Paulo. ***Anuário estatístico de energéticos por município no Estado de São Paulo de 2011***, 2012.

SE. Secretária de Energia do Estado de São Paulo. ***Anuário estatístico de energéticos por município no Estado de São Paulo de 2007***, 2008.

SEINFELD, J.H. e PANDIS, S.P. ***Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change.*** New York, USA: John Wiley & Sons Inc., 2006.

SEINFELD, J.H. e PANDIS, S.P. ***Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change.*** New York, USA: John Wiley & Sons Inc., 1998.

SOUZA, L.S. ***Implementação e Avaliação de um Sistema Combinado de Modelagem Meteorológica, de Emissões Atmosféricas e da Qualidade do ar para a Previsão da Formação de Oxidantes Fotoquímicos no Brasil****.* 2010. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SRIVASTAVA A.; JOSEPHA A.E.; DEVOTTAB S. Volatile organic compounds in ambient air of Mumbai – India. ***Atmos. Environ.***, n. 40, p. 892–903, 2006.
STULL, R.B. Mean Boundary Layer Characteristics. In: An Introduction to Boundary Layer Meteorology. Boston, EUA: Kluwer Academic Publishers, 1991. cap.1, p. 2-26.

SZWARCFITER, L. ***Opções para o aprimoramento do controle de emissões de poluentes atmosféricos por veículos leves no Brasil: uma avaliação do potencial de programas de inspeção e manutenção e de renovação acelerada***

***da frota*.** 2004. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

TAO, Z.; LARSON, S.M; WILLIANS, A.; CAUGHEY, M.; WUEBBLES, D. Area, mobile, and point source contributions to ground level ozone: a summer simulation across the continental USA. ***Atmos. Environ.***, v. 39, p. 1869-1877, 2005.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. ***Urban air pollution in megacities of the world: earthwatch : global environment monitoring system.*** Oxford: World Health Organization and United Nations Environment Programme by Blackwell Reference, 1992.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION AND WORLD HEALT ORGANIZATION; **Concise international chemical assessment document; 40**, Geneva, 2002, p. 6-11.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY COMPENDIUM METHOD TO-11. **Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]**. Jan., 1999. (EPA/625/R-96/010b).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY COMPENDIUM METHOD TO-14A. **Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas**. Jan., 1999. (EPA/625/R-96/010b).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY COMPENDIUM METHOD TO-15. **Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)**. Jan., 1999. (EPA/625/R-96/010b).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Integrated Risk Information System (IRIS) on Benzene.** Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment. Office of Research and Development, Cincinnati, OH, 1993.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Guideline for regulatory application of the Urban Airshed Model.** Research Triangle Park, N.C.: Office of Air Quality Planning and Standards; EPA report nrs. EPA-450/4-91-013, 1991.

VASCONCELLOS, P.C.; CARVALHO, L.R.F.; POOL, C.S. Volatile Organic Compounds Inside Urban Tunnels of São Paulo City, Brazil. ***J. Braz. Chem. Soc.***, v. 16, p. 1210-1216, 2005.

VAZ, J.L.L. ***Estudo da Dispersão da Particulado na Atmosfera Considerando-se Meio Florestal e sua Topografia***. 2008. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VILLALOBOS, L.D.C.. MÉTODO PRÁTICO USADO EM SISTEMAS DE CONTROLE DE POLUENTES EMITIDOS POR VEÍCULOS MOTORIZADOS. In: III Encontro de Sustentabilidade em Projeto do Vale do Itajaí, 2009. ***Anais eletrônicos...*** Balneário Camboriú: UNIVALI, 2009. Disponível em: <http://www.revistafotografia.com.br/wp-content/uploads/2010/01/M%C3%89TODO-PR%C3%81TICO-USADO-EM SISTEMAS-DE-CONTROLE-DE-POLUENTES-EMITIDOS-POR-VE%C3%8DCULOS-MOTORIZADOS.pdf>. Acesso em: 03 jan. 2011.

WALLACE, J.M.; HOBBS, P.V. **Atmospheric Science: an introductory survey.** 2. ed. California: Academic Press, Elsevier Inc, 2000.