

Artigo

Análise de Especificação de Compostos Orgânicos Voláteis Precusores de Ozônio nas Bacias Aéreas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro

Silva, C. M.; da Silva, L. L.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (5), 1887-1909. Data de publicação na Web: 23 de agosto de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Speciation Analysis of Ozone Precursor Volatile Organic Compounds in the Air Basins of the Rio de Janeiro Metropolitan Area

Abstract: In this work the concentration and chemical speciation of volatile organic compounds (VOCs), which are ozone precursors, were determined in Air Basins I, II, III and IV and the South Zone Air Basin, in the Rio de Janeiro Metropolitan Area. VOCs were determined following US EPA Method TO-15, using canisters for the sampling procedure and injecting and analyzing the samples by gas chromatography with mass spectroscopy and termodersorption (GC-ME-TD). A total of 52 VOCs, in the interval C₃-C₁₂, were determined. Average total VOCs concentration values were in the interval 169.32 µg m⁻³, in Air Basin II, to 274.62 µg m⁻³ in Zona Sul Air Basin. The compounds mass distribution, classified by chemical groups, and their reactivity, showed that each air basin has particular characteristics, related to the local emissions sources. Then, in spite of eventual transport of air masses within the air basins, the results suggest that the basins present not also geographical, but also, chemical (air composition) and physical-chemistry (reactivity and ozone forming potential) different characteristics.

Keywords: Atmospheric pollution; TO-15 Method; air basins; volatile organic compounds reactivity; tropospheric ozone.

Resumo

Neste trabalho foram determinadas as concentrações e especificação dos compostos orgânicos voláteis (COVs) precusores de ozônio, na atmosfera das Bacias Aéreas I, II, III e IV e da Microbacia Aérea da Zona Sul, na Região Metropolitana de Rio de Janeiro. Os COVs foram determinados segundo o Método TO-15 da US EPA, usando *canisters* (botijões de aço inox eletropolidos) para a amostragem e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e termodessorção (CG-EM-DT) para injeção e análise química das amostras. Foram determinados 52 COVs, na faixa C₃-C₁₂, estando os valores médios para a concentração total de COVs na faixa de 169,32 µg m⁻³ para a Bacia Aérea II até 274,62 µg m⁻³ para a Microbacia Aérea da Zona Sul. A distribuição mássica dos compostos, classificados por grupos químicos e reatividade dos mesmos, mostram que existem características próprias de cada bacia, relacionadas às fontes de emissão. Assim, mesmo existindo eventual transporte de massas de ar entre as diferentes bacias, os resultados sugerem que as bacias apresentam não só características geográficas diferentes, como, também, características químicas (composição do ar) e físico-químicas (reatividade e potencial formador de ozônio) diferentes.

Palavras-chave: Poluição atmosférica; Método TO-15; bacias aéreas; reatividade de compostos orgânicos voláteis; ozônio troposférico.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, CEP 21941-909 Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

 gracielaig@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20170111](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170111)

Análise de Especificação de Compostos Orgânicos Voláteis Precursores de Ozônio nas Bacias Aéreas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro

Cleyton M. da Silva,^{a,b,c} Luane L. da Silva,^a Sergio M. Corrêa,^b Graciela Arbilla^{a,*}

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, CEP 21941-909 Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Química e Ambiental, CEP 27537-000, Resende-RJ, Brasil.

^c Universidade Veiga de Almeida, Campus de Maracanã, CEP 20271-020 Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* gracielaiq@gmail.com

Recebido em 19 de agosto de 2017. Aceito para publicação em 19 de agosto de 2017

1. Introdução

2. Metodologia

2.1. Locais de estudo

2.2. Coleta e análise das amostras

2.3. Tratamento de dados experimentais

2.4. Potencial formador de ozônio

3. Resultados e Discussão

3.1. Campanhas de amostragem nas Bacias Aéreas

3.2. Potencial formador de ozônio

4. Conclusões

1. Introdução

Em geral, o conceito de bacia aérea geográfica é aplicado a áreas com características similares em termos de topografia, meteorologia e fontes de emissões. Frequentemente uma bacia aérea consiste num vale rodeado de montanhas, mas eventualmente pode ser uma região

mais aberta. Dentro de uma mesma bacia aérea os poluentes emitidos são transportados livremente e em alguns casos pode existir um intercâmbio de massas de ar entre diferentes bacias. Este conceito tem sido usado em algumas regiões para um gerenciamento mais eficiente da qualidade do ar, como aconteceu na Califórnia (Estados Unidos) que foi dividida em 15 bacias aéreas.¹

Em alguns casos tem sido aplicado o conceito de bacias aéreas em termo de áreas com concentrações de poluentes homogêneas. Por exemplo, em Taiwan foram identificadas cinco bacias aéreas em termos de qualidade do ar usando ozônio como referência.²

O Estado do Rio de Janeiro, com uma área total de 43.766,6 km² e 636 km de costa no Oceano Atlântico, situa-se na Região Sudeste de Brasil, a região geoeconômica mais importante do país, respondendo, juntamente com os estados de São Paulo, Minas Gerais e Espírito Santo, por mais de 50% do PIB brasileiro.³

O Estado do Rio de Janeiro está dividido em 92 municípios com uma população estimada em 2016 de 16.635.996 habitantes, sendo o mais urbanizado do país, com 96,7% de seus habitantes vivendo nas cidades de acordo com os resultados do Censo Demográfico de 2010 e projeções do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas.⁴ A população está muito concentrada na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), que é a mais populosa e a mais povoada do Estado, com 11,9 milhões de habitantes, que representam 74% e 5,9% do total do Estado e do país, respectivamente. Já a cidade de Rio de Janeiro é o município pertencente a esta região metropolitana mais populoso, com mais de 6 milhões de habitantes.⁵

Desde 2013, compõem a RMRJ os seguintes municípios: Rio de Janeiro, Belford Roxo, Duque de Caxias, Guapimirim, Itaboraí, Japeri, Magé, Maricá, Mesquita, Nilópolis, Niterói, Nova Iguaçu, Paracambi, Queimados, São Gonçalo, São João de Meriti, Seropédica, Tanguá, Itaguaí, Rio Bonito e Cachoeiras de Macacu, “com vistas à organização, ao planejamento e à execução de funções públicas e serviços de interesse metropolitano ou comum”.³

A RMRJ ocupa uma planície, rodeada pela Serra do Mar, com uma altitude média de 900 metros, onde também se encontram alguns maciços litorâneos, sendo os três mais importantes Tijuca, Pedra Branca e Gericinó-Serra do Mendanha, com altitudes máximas

de 1022, 1024 e 964 metros, respectivamente. A topografia da região impõe restrições ao escoamento atmosférico, reduz a velocidade do vento e impede que a brisa marítima chegue a algumas áreas, contribuindo para a estagnação de poluentes.⁶

A qualidade do ar no estado é monitorada desde 1967, quando foram instaladas as primeiras estações de medição pela Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA), atualmente Instituto Estadual do Ambiente (INEA).⁷ Na década de 1980 foram delimitadas áreas dentro na RMRJ com o objetivo de um melhor gerenciamento da qualidade do ar. Essas áreas foram definidas usando o conceito de bacia aérea geográfica e para seus limites foram utilizadas altitudes de 100 metros nas cartas topográficas.⁸ Como discutido por Martins *et al.* (2014),⁸ durante muitos anos foi utilizado o termo bacia aérea para a gestão da qualidade do ar na RMRJ, onde foram definidas quatro bacias (Bacias I, II, III e IV). Posteriormente foi adotada a nomenclatura sub-regiões, mas mantendo o mesmo conceito.

Utilizando um Sistema de Informação Geográfica e as curvas de nível de 100 metros, foram gerados novos limites para as bacias aéreas existentes (Bacias I, II, III e IV) e propostas outras bacias, denominadas de Bacia Aérea da Zona Sul, Bacia Aérea de Niterói e Bacia Aérea de Maricá.⁸

Em todos os trabalhos publicados foram utilizados critérios relativos à topografia, de forma que as bacias aéreas, tal como apresentadas na literatura, caracterizam-se por topografia e aspectos meteorológicos homogêneos. Alternativamente, as características no uso da terra, atividades econômicas e distribuição da vegetação, podem levar a diferenças na composição do ar em algumas bacias.

Entre os compostos presentes no ar, os compostos orgânicos voláteis (COVs) são de particular importância, por serem precursores de ozônio e outros poluentes secundários.⁹ Estes compostos podem ser

emitidos por fontes antrópicas ou naturais. No caso da RMRJ a principal fonte antrópica são as emissões veiculares enquanto a vegetação dos maciços de Tijuca, Pedra Branca e Gericinó-Serra do Mendanha é uma importante fonte de compostos de origem biogênica, principalmente isopreno.¹⁰ Na atmosfera, os COVs reagem principalmente com radicais hidroxila e seu tempo de vida pode variar de minutos a dias, dependendo do composto.⁹ Assim, torna-se importante a determinação da especiação destes compostos nas diferentes áreas, a qual está relacionada as emissões, processos de transporte e reatividade.¹¹

O objetivo deste trabalho é analisar a composição da atmosfera dessas bacias, quanto às concentrações e especiação dos COVs, permitindo assim verificar se existe dispersão dos poluentes e transporte entre as diferentes sub-regiões ou bacias aéreas, e verificando ainda, o potencial formador de ozônio nas diferentes áreas.

2. Metodologia

2.1. Área de estudo

A Região Metropolitana do Rio de Janeiro concentra capital, infraestrutura e força de trabalho. Nela se encontra a maior parte das indústrias do Estado, formando um parque industrial bastante diversificado. Reúne também serviços altamente especializados nos setores financeiro, comercial, educacional e de saúde, assim como órgãos e instituições públicas, entre outros.

Nas Bacias Aéreas I, III e IV, de maior extensão territorial, foram escolhidos dois pontos de amostragem, já na Bacia Aérea II e na Bacia Aérea da Zona Sul foi selecionado apenas um ponto para cada uma. As Bacias Aéreas de Niterói e de Maricá não foram estudadas neste trabalho. A localização dos pontos de coleta de amostras de ar e as áreas aproximadas das respectivas Bacias Aéreas,

conforme determinadas em estudos anteriores,⁸ estão representadas na Figura 1. Na Tabela 1 são detalhados os pontos e datas das coletas.

Bacia Aérea I:

A Bacia Aérea I compreende bairros dos municípios de Itaguaí, Japeri, Queimados, Rio de Janeiro e Seropédica.¹⁰ Nesta bacia estão localizados trechos das rodovias Presidente Dutra e Rio-Santos, grande parte da Avenida Brasil,⁸ além de expressivos empreendimentos industriais em diversas áreas, tais como siderúrgica, metalurgia e construção, concentrados em sua maioria nos distritos industriais de Campo Grande e Santa Cruz, localizados no Município do Rio de Janeiro.

Entendendo a extensão desta Bacia Aérea, bem como a quantidade de fontes fixas e grande tráfego veicular (caracterizando a importância das fontes móveis para a região) foram escolhidos dois pontos de amostragem, um localizado no bairro de Campo Grande e outro no bairro de Santa Cruz.

O bairro de Campo Grande situa-se na zona oeste da cidade do Rio de Janeiro, entre as serras de Paciência e Inhoaíba, sendo também constituído por terrenos de pequenas elevações em toda a sua extensão, que variam de altitudes entre 15 e 200 m. Neste bairro observa-se que grande parte de seu território é ocupado por áreas antrópicas, com a predominância da categoria de área urbana e porções menores de vegetação arbóreo-arbustiva e vegetação gramíneo-lenhosa. Contudo, apesar da predominância de área urbana, observa-se significativa área de reflorestamento na Serra da Paciência e a presença de fragmentos de vegetação secundária como a única porção de área natural. Pode ser considerado um bairro de expansão urbana, concentrando núcleos habitacionais de média e baixa renda, atividade rural e ainda um importante

polo industrial (distante do ponto de amostragem). A população é de aproximadamente 328.000 habitantes.¹²

O ponto de monitoramento é caracterizado pela proximidade de uma via de tráfego considerada arterial principal do bairro, a Estrada do Mendanha, que liga o

bairro à Avenida Brasil, e início de outra importante via, a Estrada da Posse, que liga a bairros adjacentes. Ainda na proximidade do local de amostragem, é possível observar a existência do principal *shopping* do bairro, um ponto final de ônibus e uma estação de tratamento de esgoto.



Figura 1. Localização dos pontos de coleta das amostras de ar

Tabela 1. Localização dos pontos de coleta nas Bacias Aéreas estudadas e datas das amostragens.

Bacia Aérea	Local de coleta	Coordenadas geográficas		Data da coleta
I	Bairro de Campo Grande	22,8645 S	43,5489 O	09/11/2015
I	Bairro de Santa Cruz	22,9058 S	43,7081 O	09/11/2015
II	Bairro da Barra da Tijuca	22,9949 S	43,3643 O	16/11/2015
III	Praça Saens Peña, Bairro da Tijuca	22,7056 S	43,2744 O	11/11/2015
III	Campos Elíseos (Município de Duque de Caxias)	22,8323 S	43,2744 O	11/11/2015
IV	Porto das Pedras (Município de Itaboraí)	22,7540 S	42,8720 O	18/11/2015
IV	Campus da UERJ (Município de São Gonçalo)	22,8323 S	42,8720 O	18/11/2015
Zona Sul	Praça Cardeal Arco Verde, Bairro de Copacabana	22,9651 S	43,1811 O	16/11/2015

O bairro de Santa Cruz, localizado na zona oeste da cidade de Rio de Janeiro, e também na Bacia Aérea I da RMRJ, é o bairro mais

distante da região central da cidade. Nele se encontram grandes empreendimentos, tais quais a Casa da Moeda do Brasil, indústrias

químicas, metalúrgicas e uma usina térmica, que representam uma das maiores densidades industriais do município e constituem o Distrito Industrial de Santa Cruz, que juntamente com o Distrito Industrial de Campo Grande, é responsável por cerca 25% do valor adicionado fiscal da cidade do Rio de Janeiro.¹³ Tal Distrito Industrial está localizado nos limites entre o Município do Rio de Janeiro e o de Itaguaí, tendo como ponto logístico o Porto de Itaguaí. Já no Município de Itaguaí, ainda neste mesmo Distrito Industrial, encontra-se o maior complexo siderúrgico da América do Sul.

No bairro de Santa Cruz residem cerca de 218.000 habitantes e existe, também, uma significativa ocupação rural com uma taxa de cerca de 25% no uso do solo para agricultura.¹²

As principais vias de acesso para este bairro são a Avenida Brasil, que apresenta permanentes problemas de engarrafamentos e excesso de tráfego, e a ferrovia que liga a Estação Dom Pedro II (Central do Brasil) à Estação de Santa Cruz. Neste bairro foi construído recentemente um corredor expresso do tipo BRT (*Bus Rapid Transit*) (um ônibus articulado com via exclusiva e interligado ao sistema ferroviário) que faz a ligação com o bairro da Barra da Tijuca.

O local de amostragem neste bairro está localizado ao lado do CIEP João XXIII, no conjunto habitacional de mesmo nome, a aproximadamente 5 km do ponto central do Distrito de Santa Cruz e nas proximidades de importantes vias de acesso, como a Avenida Brasil, Rodovia Governador Mario Covas, Estrada do Guandu e Avenida João XXIII.

Bacia Aérea II:

A Bacia Aérea II encontra-se integralmente no Município do Rio de Janeiro, compreendendo as regiões administrativas da Barra da Tijuca e de Jacarepaguá,^{8,10} ambas regiões com aumento

expressivo de crescimento e desenvolvimento urbano e vias de tráfego com um alto potencial de emissão de poluentes, como a Estrada dos Bandeirantes, as avenidas Ayrton Sena e das Américas, e a Linha Amarela. Nesta bacia encontram-se, também, importantes unidades de atividades industriais, sendo de grande expressão as da área farmacêutica.

Esta bacia aérea abrange apenas 182,54 km², para altitude de 100 m.⁸ Desta forma, um único ponto de amostragem, localizado no bairro da Barra da Tijuca, foi escolhido para obtenção de dados para a região.

O bairro da Barra da Tijuca está localizado na zona oeste do Município do Rio de Janeiro, entre o Oceano Atlântico e os maciços da Pedra Branca e Tijuca. Desde a década de 1970, a região que era habitacional rural vem sofrendo constante desenvolvimento urbano, em razão tanto da expansão imobiliária destinada às classes de média e alta renda, quanto do crescimento das áreas onde reside a população de baixa renda. Segundo o Censo Demográfico de 2010,¹² o bairro apresenta uma população de aproximadamente 136.000 habitantes.

O ponto de amostragem está localizado adjacente à Avenida Ayrton Sena, ao lado do Hospital Municipal Lourenço Jorge, uma das vias de maior circulação de veículos no bairro.

Bacia Aérea III:

A Bacia Aérea III abrange bairros dos municípios de Belford Roxo, Duque de Caxias, Magé, Mesquita, Nilópolis, Nova Iguaçu, Rio de Janeiro e São João de Meriti.¹⁰ Nela está localizado o polo industrial de Campos Elíseos, no Município de Duque de Caxias, que concentra grandes indústrias da área de refino de petróleo, estocagem de combustíveis e geração de energia, além de outros tipos de atividade industriais, e apresenta a maior densidade de indústrias não só da RMRJ como também do Estado do

Rio de Janeiro.^{8,10}

Nesta bacia aérea estão localizados trechos das rodovias Washington Luiz e Presidente Dutra, das Linhas Amarela e Vermelha, da Ponte Rio-Niterói e grande parte da Avenida Brasil, todas importantes vias com alto tráfego veicular, tanto de veículos leves quanto de veículos pesados, caracterizando a região como considerável fonte de emissão veicular.⁸

A Bacia Aérea III é considerada a mais crítica quanto a qualidade do ar da RMRJ.¹⁴ Nesta região, foram escolhidos dois pontos de amostragem, com características bem diferentes: a Praça Saens Peña, no bairro da Tijuca (Município do Rio de Janeiro), e o bairro de Campos Elíseos, localizado no Município de Duque de Caxias.

O bairro da Tijuca, localizado na RA-VIII (Região Administrativa VIII) do Município do Rio de Janeiro, possui uma área territorial de 1.006,56 km² e uma população de aproximadamente 165.000 habitantes.¹² A região é cercada por montanhas, que causam uma estagnação do ar e impedem a chegada da brisa marinha, e aproximadamente 30% de sua superfície é ocupada pela cobertura vegetal da Mata Atlântica ou por áreas de reflorestamento desenvolvido pela prefeitura da cidade.

A Praça Saens Peña, onde foram realizadas as coletas de amostras, tem um grande número de estabelecimentos comerciais e de serviços, uma estação de metrô e intenso fluxo de veículos, principalmente veículos leves, particulares e taxis. O fluxo de tráfego de ônibus representa de 7 – 20% da frota total circulante na região, o que depende do horário do dia.¹⁵ Ainda que a atividade econômica desta região seja bem ativa, não possui estabelecimentos industriais ou outras fontes de emissão fixas importantes, sendo as veiculares a única fonte antropogênica significativa.¹⁶

Esta região se encontra a menos de 1 km do Morro do Sumaré, com 700 m de altitude e vegetação da mata Atlântica. Ainda nas proximidades desta região (a uma distância de cerca de 10 km) está localizada uma das

entradas oficiais da Floresta da Tijuca, habitat de centenas de espécies de plantas e animais encontrados somente na Mata Atlântica, muitos deles ameaçados de extinção.

O Município de Duque de Caxias está localizado na Baixada Fluminense e possui limites com a Baía de Guanabara e os municípios de Belford Roxo, Magé, Miguel Pereira, Nova Iguaçu, Petrópolis, Rio de Janeiro e São João de Meriti. Com uma população estimada de 886.917 habitantes em 2016,¹⁷ apresentou expressivo crescimento econômico nos últimos anos, e segundo dados do IBGE,¹⁷ o PIB deste município foi o 28º entre os 92 municípios do Estado do Rio de Janeiro, em 2014.

O município é um dos mais importantes polos petroquímicos do país, com uma refinaria e outras empresas que compõem o complexo industrial nas áreas de gás, química, petroquímica e outras, totalizando 1.984 indústrias e 19.562 estabelecimentos comerciais.¹⁸ Nele está localizado o Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho, que em 2012, ano de seu fechamento recebia aproximadamente sete mil toneladas diárias de resíduos de quatro municípios da Baixada Fluminense – Duque de Caxias, Nilópolis, São João de Meriti e Queimados – além de 85% do lixo produzido no Município do Rio de Janeiro.¹⁸

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

O ponto escolhido para aquisição de dados para este trabalho está localizado no distrito de Campos Elíseos, próximo ao polo petroquímico existente nesta região.

Bacia Aérea IV:

A Bacia Aérea IV abrange os municípios de Itaboraí, São Gonçalo, Magé e Guapimirim.⁸ Nesta região foram escolhidos dois pontos de amostragem, um localizado no distrito de Porto das Caixas, Município de Itaboraí e o outro no bairro de nome Patronato, Município de São Gonçalo.

O Município de Itaboraí encontra-se localizado a 45 km de distância da capital e faz divisa com os municípios de Cachoeiras de Macacu, Guapimirim, Maricá, São Gonçalo e Tanguá, se encontrando ainda às margens da Baía de Guanabara. Apesar de apresentar relevo variado, nele predominam as planícies, onde se concentram os rios que convergem para a Baía de Guanabara, com morros que geralmente não ultrapassam 50 m de altitude, sendo as serras do Barbosão, do Lagarto e de Cassoratiba do Sul, suas maiores altitudes. A vegetação do município é composta basicamente por pastagens, mata de encosta, mangues e brejos.¹⁹

O Município de Itaboraí possui uma população de aproximadamente 231.000 habitantes,²⁰ sendo considerada uma região de baixo Índice de Desenvolvimento Humano (IDH), caracterizando-o como um dos municípios mais pobres do Estado do Rio de Janeiro.¹⁹ Possui atividades econômicas variadas, como manufatura de cerâmica, agricultura, apicultura, pecuária extensiva, comércio e serviços. Devido à importância da manufatura cerâmica para o município, esta se torna a atividade econômica mais importante da região, sendo também responsável por passivos ambientais ligados à degradação dos solos onde existem jazidas de argila, ao assoreamento dos rios e à poluição atmosférica provocada pelo lançamento e poluentes das chaminés.¹⁹ Na região, encontra-se em fase de conclusão de construção um complexo petroquímico que possivelmente, quando em operação, proporcionará mudanças tanto na economia local quanto nas condições de qualidade do ar da região.

O ponto escolhido para aquisição de dados foi o distrito de Porto das Caixas, bairro de histórica importância para região e pela localização estratégica próximo ao Rio Aldeia, com acesso pluvial à Baía de Guanabara e próximo ao polo petroquímico em construção.¹⁹

O Município de São Gonçalo possui como limites os municípios de Itaboraí, Maricá e Niterói, além de ser banhado pela Baía de Guanabara, em seu lado oriental. É atravessado por três grandes vias de acesso: RJ-106 (estrada litorânea – direção Região dos Lagos Fluminenses), RJ-104 (indo até Magé em direção às cidades serranas) e BR-101. Possui uma área total de 248,4 km², correspondentes a 5% da área da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, e uma população de aproximadamente 1.000.000 de habitantes.²¹ Está localizado a cerca de 20 km da cidade do Rio de Janeiro, fazendo ligação deste com importantes áreas turísticas do Estado, tais como a Região dos Lagos.²²

O local de coleta de amostras foi o *campus* da Universidade do Estado de Rio de Janeiro-São Gonçalo, localizado no distrito Patronato, região central do município, o local de amostragem fica às margens da Rua Francisco Portela, importante via para a região, onde há tráfego intenso de automóveis e ônibus.

Microbacia Aérea da Zona Sul:

A Microbacia Aérea da Zona Sul, também conhecida como Microbacia de Copacabana, com aproximadamente 24 km², compreende os bairros do Leblon, Ipanema, Lagoa, Copacabana, Leme e parte dos bairros da Gávea, Humaitá, Botafogo e Urca, todos localizados no Município do Rio de Janeiro.⁸ Os bairros constituintes desta Bacia Aérea, são de importância turística para a cidade e possuem alta densidade demográfica e tráfego veicular intenso, principalmente veículos leves e ônibus, constituindo

importantes fontes de emissões atmosféricas.

O bairro de Copacabana, onde foram realizadas as coletas, é constituído em grande parte pela faixa litorânea da Praia de Copacabana e pelo mar, e em outros quadrantes (noroeste, nordeste e sudoeste) encontram-se áreas de encosta de altas declividades, que definem uma microbacia e que ultrapassam a cota 100 m. No quadrante sudoeste, pode-se encontrar o Morro dos Cabritos que atinge 375 m.¹⁶ Embora existam algumas áreas de vegetação natural, principalmente nas encostas, o uso do solo é predominantemente urbano, com alta densidade populacional, associada a verticalização dos núcleos habitacionais, constituídos por edifícios de oito pavimentos em média e sem afastamento lateral, classificando a região como um “canyon urbano”, que dificulta a dispersão de poluentes atmosféricos, propiciando o acúmulo dos mesmos.

O ponto de amostragem foi localizado na Praça Cardeal Arcoverde, que constitui uma das principais áreas de movimentação do bairro, possuindo uma estação de metrô e grande tráfego de veículos leves e ônibus, com pontos de passageiros nas proximidades, e vias de grande importância para a região, principalmente as ruas Barata Ribeiro e Tonelero.

2.2. Coleta e análise das amostras

Os COVs foram coletados e analisados segundo o Método TO-15,²³ previamente implementado, validado e descrito detalhadamente por Silva e colaboradores.²⁴⁻²⁶ Esse método estabelece os procedimentos gerais para a coleta de COVs usando *canisters*, botijões de aço inox eletropolidos internamente, e sua determinação utilizando a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e termodessorção para injeção das amostras (CG-EM-DT). Antes da coleta, os *canisters* foram limpos e evacuados, conforme o Método TO-15,²³

usando um sistema de limpeza especialmente desenhado para esse fim (*RM Environmental Systems Inc., model 960, CA, USA*).

As coletas foram realizadas, em duplicata, no início da manhã (7:30-9:30 h), já que nesse horário o tráfego veicular é mais intenso e a radiação solar menor, minimizando a decomposição fotoquímica e as reações de fotooxidação dos compostos de interesse. As amostras foram coletadas a uma altura de 1,0 m usando *canisters* de 6 L (*Restek Silonite*[®]) com válvulas TOV-2TM e um restritor de fluxo (*Passive Canister Sampler CS1200E* com um filtro de *Silonite*[®]) para que o tempo de coleta fosse de 120 min.

As amostras foram analisadas no prazo de 3 dias, para garantir sua integridade por CG-EM-DT.²⁴ A transferência das amostras para o cromatógrafo foi realizada através da unidade amostradora com dessorção térmica (*Markes CIA Advanced, OH, USA*). As amostras foram analisadas em um cromatógrafo a gás (modelo GC 7890A, CA, USA) acoplado a um espectrômetro de massas Agilent MS 5975C. Brevemente, 100-500 mL da amostra de ar atmosférica, contidos no *canister*, foi transferido com um fluxo de 20 mL min⁻¹, através de uma *trap* (*Nafion dryer*) para reduzir a umidade. Posteriormente, as amostras foram transferidas a uma *trap* (*Markes U-T3ATX-2S*) a -10°C. Finalmente, os COVs foram dessorvidos termicamente a 300°C e transferidos ao cromatógrafo, no qual foi usada uma coluna de separação DB-624 (60 m × 0.32 mm × 1.80 µm). Foi usado He 5.0 como gás portador, a uma velocidade de fluxo de 3.5 mL min⁻¹. A temperatura do injetor foi mantida a 190°C. A identificação dos analitos foi realizada preliminarmente com auxílio do espectro de massas e, posteriormente, as curvas analíticas foram obtidas utilizando padrão gasoso certificado (*Linde Spectra Restek*), contendo 57 componentes. O espectrômetro de massas operou a 70 eV em modo seletivo de íons. A fim de cobrir todo o intervalo de concentrações foram usados dois padrões de calibração de gases precursores de ozônio:

Restek 34445 (*PAMS Mix*, com concentrações na faixa 20-60 ppbC em nitrogênio) e Restek 26369 (*PAMS Mix*, com concentrações de 100 ppb em nitrogênio). Para todos os compostos as curvas analíticas tiveram $R^2 \geq 0,99$ e apresentaram linearidade no intervalo de trabalho. Todas as análises foram realizadas por triplicata, sendo considerado aceitável uma diferença $\leq 25\%$ (U.S. EPA, 1999).²⁵ Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram ≤ 0.2 ng e ≤ 0.6 ng, respectivamente, para todos os compostos. Como é recomendado neste método, os LD e LQ foram determinados em unidades de massa de cada composto.²⁴ Outros detalhes sobre a implementação do método foram previamente apresentados.²⁴

2.3. Tratamento dos dados experimentais

Os dados experimentais foram tratados usando estatística descritiva para o cálculo dos valores médios e desvio-padrão e, também, apresentados na forma de *box-plots*. As amostras foram comparadas realizando testes não-paramétricos de *Kruskal Wallis*, análise de conglomerados e análise de componentes principais (ACP). Todo o tratamento de dados foi realizado usando códigos na Linguagem R.²⁷

2.4. Potencial formador de ozônio

Os COVs reagem na atmosfera com radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), ozônio e NO_3 , formando radicais. Durante o dia, a principal via de reação é com os radicais $\cdot\text{OH}$.⁹ No entanto, para os compostos com dupla ligação a via de ozonólise também acontece. Como ilustrado na Figura 2, através dessas reações são formados radicais alquila e peroxialquila, que na presença de O_2 e NO , levam a transformação de NO em NO_2 . Este último se decompõe fotoquimicamente, formando átomos de oxigênio que, na presença de O_2 , levam à formação de ozônio, principal poluente secundário em ambientes urbanos.⁹

O potencial dos COVs para formar ozônio pode ser avaliado usando duas escalas de reatividade: cinética e mecanística.^{25,26} A reatividade cinética depende da velocidade da primeira etapa do mecanismo, que é a determinante do processo e é calculada como o produto da concentração de cada um dos COVs e do coeficiente de velocidade de reação (k_{OH}) desse composto com o radical hidroxila, que é a via mais importante de reação desses compostos na atmosfera, tal como indicado na Equação 1:

$$\text{Reatividade cinética} = [\text{COV}_i] \times k_{\text{OH},i} \quad \text{Equação 1}$$

Onde COV_i é a concentração de composto orgânico i e $k_{\text{OH},i}$ é o coeficiente de velocidade para a reação desse composto i com o radical hidroxila.

Os valores obtidos estão relacionados à velocidade de reação e ao tempo de permanência dos compostos na atmosfera. Já a reatividade mecanística reflete a

capacidade de um composto de formar ozônio, através do mecanismo de reação completo. Em geral é calculada através do coeficiente de reatividade incremental (IR), definido como o número de moléculas de ozônio formadas por cada átomo de carbono agregado à mistura de COVs.

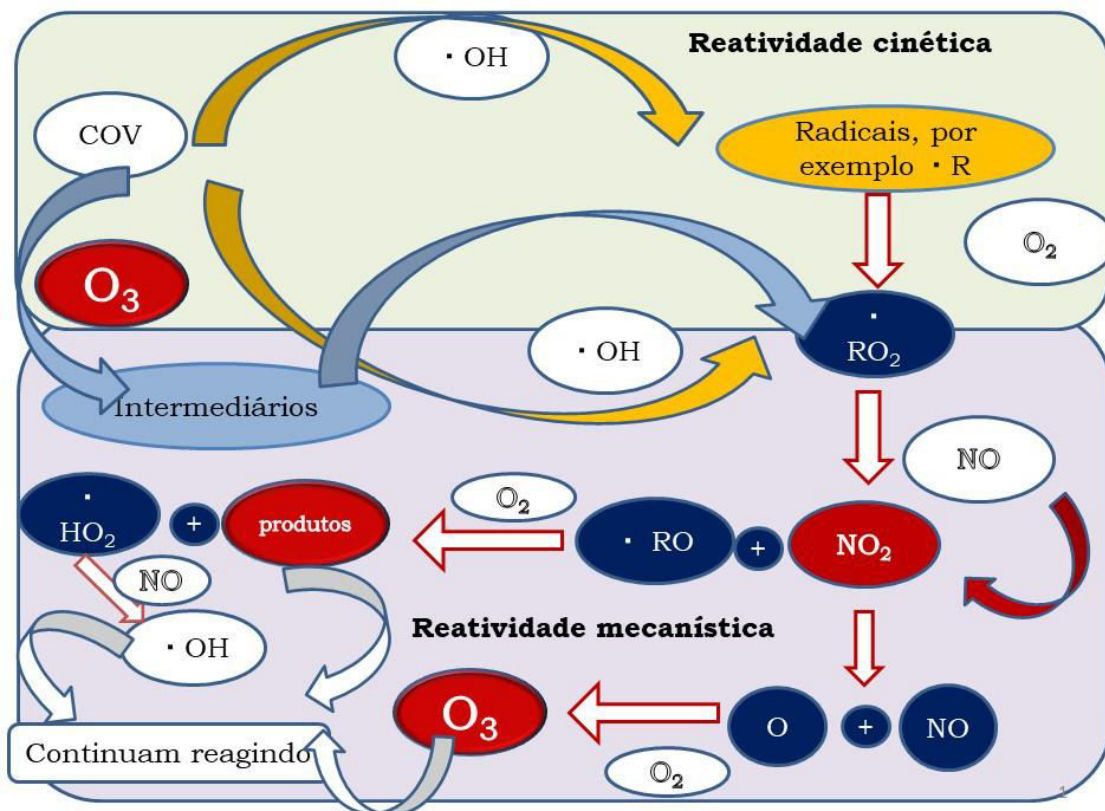


Figura 2. Mecanismo simplificado mostrando as reações dos compostos orgânicos voláteis na atmosfera

Neste trabalho foram usados os coeficientes de máxima reatividade incremental (MIR), propostos por Carter para um cenário urbano típico,^{28,29} em unidades de gramas de O_3 por grama de COV agregado, para condições típicas de ambiente urbano, com concentrações relativamente altas de óxidos de nitrogênio. A reatividade mecanística foi calculada como o produto das concentrações de cada COV ($\mu g m^{-3}$) e o coeficiente MIR (adimensional).

3. Resultados e Discussão

3.1. Campanha de amostragem nas Bacias Aéreas

Em cada Bacia Aérea foram coletados de 2 a 4 *canisters* e, posteriormente levados ao

laboratório, e analisados nas condições descritas. As coletas foram realizadas no mês de novembro de 2015, conforme descrito na Tabela 1.

Os resultados obtidos (valores médios e desvio-padrão) são apresentados na Tabela 2. Foram determinados 52 compostos na faixa C_3 - C_{12} , sendo que o m e p-xilenos coeluem nas condições de análise. O propano, 2,2-dimetilbutano, 1-hexeno, ciclohexano, 2,3-dimetilpentano, isooctano, estireno, 1,3-dietilbenzeno e 1,4-dietilbenzeno se encontraram abaixo do limite de quantificação em todas as amostras.

Como pode ser observado na Tabela 2, os valores médios para a concentração total de COVs obtidos para as Bacias Aéreas variaram na faixa de $169,32 \mu g m^{-3}$, para a Bacia Aérea II, até $274,62 \mu g m^{-3}$ para a Microbacia Aérea da Zona Sul.

Tabela 2. Valores médios e desvios-padrão das concentrações de COVs obtidas para as cinco Bacias Aéreas (BA) estudadas. Valores em $\mu\text{g m}^{-3}$

COV	BA I (09/11/2015)		BA II (16/11/2015)		BA III (11/11/2015)		BA IV (18/11/2015)		MBA ZS (16/11/2015)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
Propano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
isobutano (metil-propano)	14,77	0,91	19,51	0,53	19,24	9,28	19,66	6,57	21,82	6,95
1-buteno (but-1-eno)	14,04	3,14	16,12	4,07	11,65	3,79	16,12	4,56	11,51	2,82
n-butano	39,33	11,42	34,88	8,18	31,15	14,50	38,69	8,22	37,39	5,13
trans-2-buteno	2,24	0,44	7,07	2,37	0,90	0,11	11,26	8,41	15,67	1,64
cis-2-buteno	1,71	0,52	3,84	0,16	1,10	0,15	7,68	4,03	5,99	0,53
isopentano (2-metil-butano)	15,00	4,50	18,93	1,45	10,79	1,59	30,79	3,58	62,15	4,39
1-penteno	0,66	0,20	1,09	0,32	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,89	0,53
n-pentano	11,58	1,95	7,12	1,53	7,21	1,15	34,28	6,04	53,07	8,61
cis-2-penteno	3,54	0,76	5,32	0,79	1,30	0,47	5,29	0,57	13,82	0,17
2-metil-1,3-butadieno (isopreno)	1,15	0,08	1,43	0,16	2,49	0,38	16,76	3,80	2,43	0,04
trans-2-penteno	0,66	0,14	0,88	0,62	0,66	0,38	N.D.	N.D.	2,65	0,06
2,2-dimetilbutano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilbutano	1,51	0,91	N.D.	N.D.	2,80	1,40	2,64	1,36	N.D.	N.D.
2-metilpentano	2,94	0,68	3,47	0,41	1,92	0,21	5,90	2,52	3,71	0,04
3-metilpentano	2,72	1,33	2,23	0,37	1,42	0,23	6,44	0,79	7,43	0,58
1-hexeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-hexano	6,61	1,50	7,29	2,66	5,48	1,22	11,75	7,40	6,21	0,36
2,4-dimetilpentano	1,12	0,15	3,31	0,49	1,87	0,28	7,40	5,56	2,37	0,08
metilciclopentano	1,57	0,21	1,19	0,09	1,21	0,16	6,73	4,08	1,29	0,06
Ciclohexano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metil-hexano	1,35	1,10	N.D.	N.D.	0,96	0,56	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3-dimetilpentano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilhexano	1,36	0,37	N.D.	N.D.	1,17	0,69	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzeno	3,35	1,21	2,66	0,66	4,71	0,54	3,68	0,78	2,88	0,05
isooctano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-heptano	12,12	7,33	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
metilciclohexano	1,34	0,32	2,41	N.D.	N.D.	0,44	4,76	0,66	2,27	0,09
2,3,4-trimetilpentano	N.D.	N.D.	1,76	1,24	0,56	0,33	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-metilheptano	0,88	0,44	N.D.	N.D.	0,77	0,39	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilheptano	0,99	0,50	N.D.	N.D.	1,48	0,74	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tolueno	27,75	23,57	10,34	1,26	46,81	7,33	10,74	0,66	9,32	1,13
n-octano	1,47	0,27	1,36	0,02	1,71	0,18	3,42	0,33	N.D.	N.D.
Etilbenzeno	3,30	2,43	2,93	0,48	16,80	1,61	1,98	0,50	1,76	0,40
m,p-xileno	3,61	1,96	2,98	0,39	14,90	1,25	2,53	0,40	2,28	0,21

n-nonano	0,94	0,53	1,54	0,15	1,46	0,44	2,99	1,11	1,89	0,15
o-xileno	1,62	0,54	1,33	0,14	3,47	0,70	1,20	0,24	1,12	0,19
Estireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
cumeno	1,96	1,16	1,83	0,31	2,44	0,29	1,39	0,58	1,30	0,26
n-propilbenzeno	0,34	0,20	0,22	0,03	0,41	0,09	0,23	0,12	N.D.	N.D.
1-etil,4-metilbenzeno	1,75	0,61	1,15	0,13	1,56	0,13	1,07	0,14	0,93	0,15
1-etil,3-metilbenzeno	0,37	0,23	0,09	0,01	0,33	0,09	0,20	0,02	0,15	0,05
1,2,3-trimetilbenzeno	0,28	0,14	0,60	0,07	0,57	0,18	0,66	0,23	0,34	0,15
n-decano	0,94	0,55	1,21	0,86	1,23	0,26	1,77	0,18	N.D.	N.D.
1-etil,2-metilbenzeno	0,28	0,15	0,24	0,17	0,43	0,11	0,39	0,03	N.D.	N.D.
1,2,4-trimetilbenzeno	1,64	0,48	0,99	0,17	1,58	0,66	1,48	0,19	0,83	0,08
1,3,5-trimetilbenzeno	N.D.	N.D.	0,30	0,21	0,33	0,11	N.D.	N.D.	0,16	0,04
1,3-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,4-dietilbenzeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Undecano	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,39	0,77	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dodecano	1,53	0,92	1,70	1,20	3,86	3,72	1,93	1,00	N.D.	N.D.
Total de COVs em $\mu\text{g m}^{-3}$	190,30	-	169,32	-	210,09	-	261,82	-	274,62	-

Nota: N.D. = valor < LQ

Os maiores valores para COVs totais foram obtidos para a Microbacia Aérea da Zona Sul, o que pode ser atribuído ao local de amostragem, situado numa área de grande densidade demográfica e fluxo veicular, rodeada de prédios altos que dificultam a dispersão de poluentes. Os menores valores para COVs totais foram observados na Bacia Aérea II, seguidos pelos valores obtidos na Bacia Aérea I. Tais pontos de amostragem pertencentes a estas bacias estão localizados na Zona Oeste da cidade do Rio de Janeiro, que apesar de ter um tráfego veicular significativo, estes são consideravelmente menores que os observados em áreas centrais da cidade, tal qual a Praça Saens Peña (Tijuca) e Copacabana. Além disso, a área da Barra da Tijuca (Bacia Aérea II) recebe correntes de ar marinho³⁰ que facilitam a dispersão dos poluentes.

Quanto aos valores determinados para as concentrações de benzeno, estes se encontram entre $2,66 \mu\text{g m}^{-3}$ (Bacia Aérea II) e $4,71 \mu\text{g m}^{-3}$ (Bacia Aérea III). O valor máximo recomendado pela União Europeia (*Ambient Air Quality and Cleaner Air for*

Europe, CAFE Directive 2008/50/EC),³¹ é de $5 \mu\text{g m}^{-3}$ para proteger a saúde humana. Assim os valores médios determinados neste trabalho estão abaixo desse limite.

As concentrações médias de isopreno estão no intervalo $1,15 \mu\text{g m}^{-3}$ (Bacia Aérea I) a $16,76 \mu\text{g m}^{-3}$ (Bacia Aérea IV). Os valores elevados na Bacia Aérea IV podem ser atribuídos a pouca urbanização e abundante vegetação dos locais de coleta, especialmente no *campus* da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (São Gonçalo), onde estava sendo realizado manejo de grama no dia da coleta, o que implica o aumento na emissão de isopreno, devido o aumento de *stress* da vegetação. Além disso, as coletas na Bacia Aérea IV foram realizadas num dia ensolarado, enquanto as coletas na Bacia Aérea I e Microbacia Aérea da Zona Sul, aconteceram em dias nublados. Como observado por Kesselmeier e Staudt,³² a maior incidência de radiação solar sobre a vegetação produz um aumento na emissão de isopreno. Existem poucas determinações das concentrações de isopreno na RMRJ, mas os valores reportados nesses trabalhos são

semelhantes aos obtidos aqui. Em 2012, Martins *et al.*³³ obtiveram um valor médio de $1,39 \mu\text{g m}^{-3}$ para as principais ruas da cidade de Rio de Janeiro. Já no Jardim Botânico de Rio de Janeiro foram obtidos valores no intervalo $3,16\text{-}11,27 \mu\text{g m}^{-3}$ para 24 amostras coletadas no período março a maio de 2015.²⁶

Como pode ser observado na Figura 3, onde estão apresentados os COVs mais

abundantes determinados nas cinco bacias aéreas, agrupados, observa-se uma maior concentração de n-butano, isopentano, n-pentano e tolueno. Como possíveis fontes pode-se destacar o uso de n-butano, constituinte do gás liquefeito de petróleo presente nos botijões utilizados em residências e comércio,³⁴ e o tolueno como um dos compostos majoritários do exausto veicular e industrial.³⁵

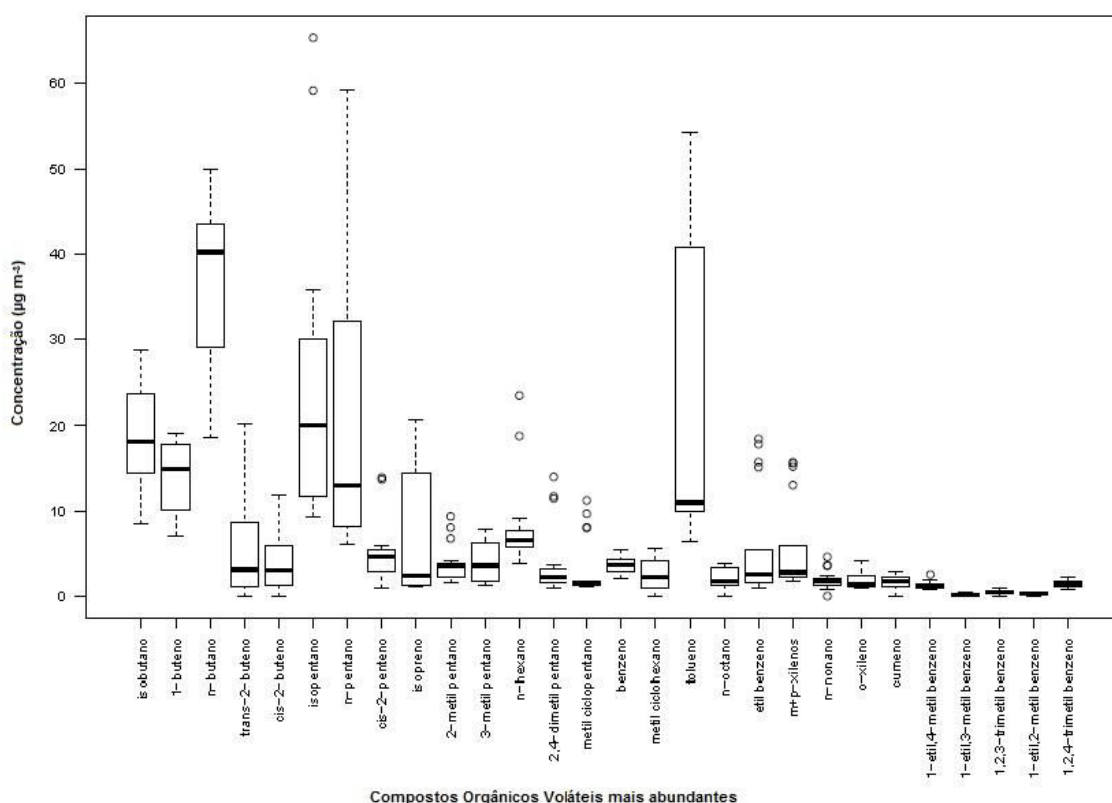


Figura 3. Box plot com as concentrações dos 29 COVs mais abundantes, determinados neste trabalho, agrupando-se as bacias aéreas

Os compostos determinados foram divididos em quatro grupos: alcanos, alcenos, aromáticos e isopreno, a fim de verificar a contribuição de cada grupo à abundância mássica. Os resultados são apresentados na Figura 4.

Em todas as Bacias Aéreas, com exceção à Bacia Aérea III, a contribuição mássica dos alcanos foi majoritária ($\geq 64\%$). Para a Bacia Aérea III tal contribuição foi de 46% igual à

contribuição dos compostos aromáticos. A alta contribuição dos compostos aromáticos na Bacia Aérea III se deu pela elevada concentração dos compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), principalmente do tolueno. É importante ressaltar a existência de refinaria e indústrias petroquímicas localizadas nesta bacia, o que pode contribuir na emissão de tais compostos aromáticos em adição às emissões veiculares, conforme também

discutido por Martins e colaboradores.⁸ No entanto como a amostragem realizada para a avaliação das Bacias Aéreas se deu em um único dia, e consequentemente obtendo

poucas amostras, eventuais variáveis atípicas, não observadas, podem ter tido influência sobre este comportamento.

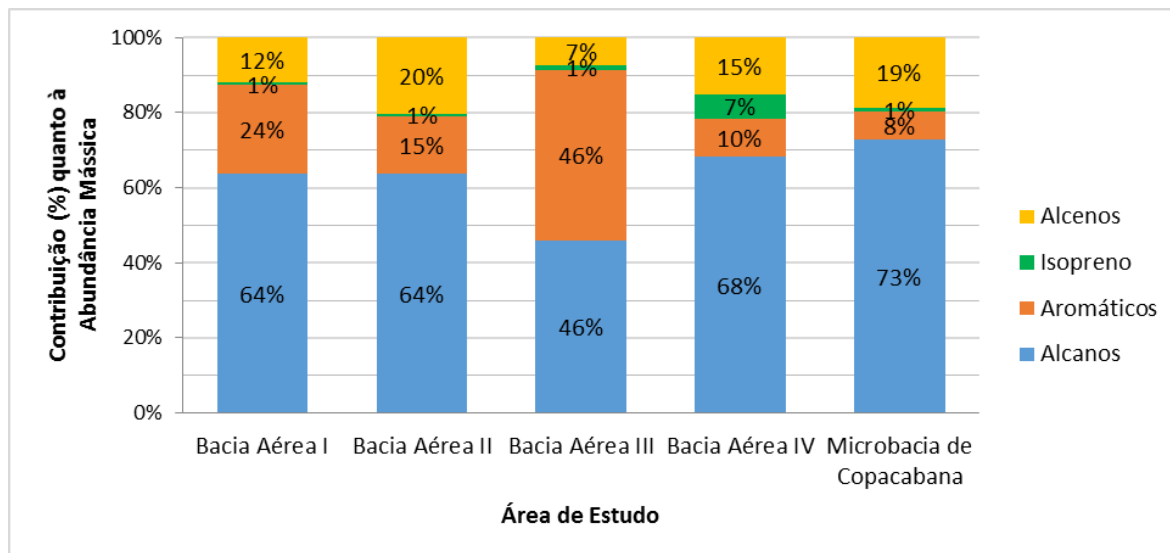


Figura 4. Contribuição dos grupos de COVs, quanto à abundância mássica nas Bacias Aéreas estudadas

Outra Bacia Aérea que apresentou contribuição expressiva de compostos aromáticos é a Bacia Aérea I, que também apresenta forte contribuição de emissões provenientes de fontes fixas, uma vez que existem dois distritos industriais localizados nesta Bacia Aérea (Distritos Industriais de Campo Grande e Santa Cruz). Sugere-se então, que as Bacias Aéreas I e III possuem semelhança quanto à contribuição significativa na abundância de compostos aromáticos em adição das emissões fixas às veiculares.

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

Com o objetivo de comparar os cinco conjuntos de dados foi realizado um teste não paramétrico de *Kruskal Wallis*, obtendo-se o valor de p igual a 0,154. Como geralmente é utilizado o valor de $p = 0,05$ como valor de corte, ou eventualmente $p = 0,10$ para a rejeição de hipótese nula, não

existem razões estatísticas para supor que tais dados são estatisticamente diferentes. Contudo, o valor de p é muito menor que o geralmente obtido para amostras coletadas em um único ponto de amostragem,²⁶ indicando que existem variações importantes entre os distintos locais.

Essas diferenças podem ser verificadas realizando uma análise de fatores com extração por componentes principais. Quando foram consideradas as Bacias Aéreas como variáveis, foi possível representar 90,52 % da variância total dos dados com somente dois fatores, sendo o Fator 1 responsável por 72,07% e o Fator 2 responsável por 18,45%. Uma representação desses dois fatores mostra dois agrupamentos: o das Bacias I e III e o das outras três. O mesmo resultado é obtido quando é realizado uma análise de conglomerados, como apresentado na Figura 5. Nessa figura todas as amostras coletadas nas bacias foram identificadas como BAX.n (onde x indica o nome da bacia e n indica o número da amostra). É possível verificar o agrupamento das amostras coletadas nas

Bacias Aéreas I e III, bem como nas Bacias Aéreas II e a Microbacia Aérea da Zona Sul, e um agrupamento menor entre estas últimas e a Bacia IV, indicando semelhança entre os

componentes de cada agrupamento, o que confirma as semelhanças sugeridas na Figura 4, com respeito a abundância mássica.

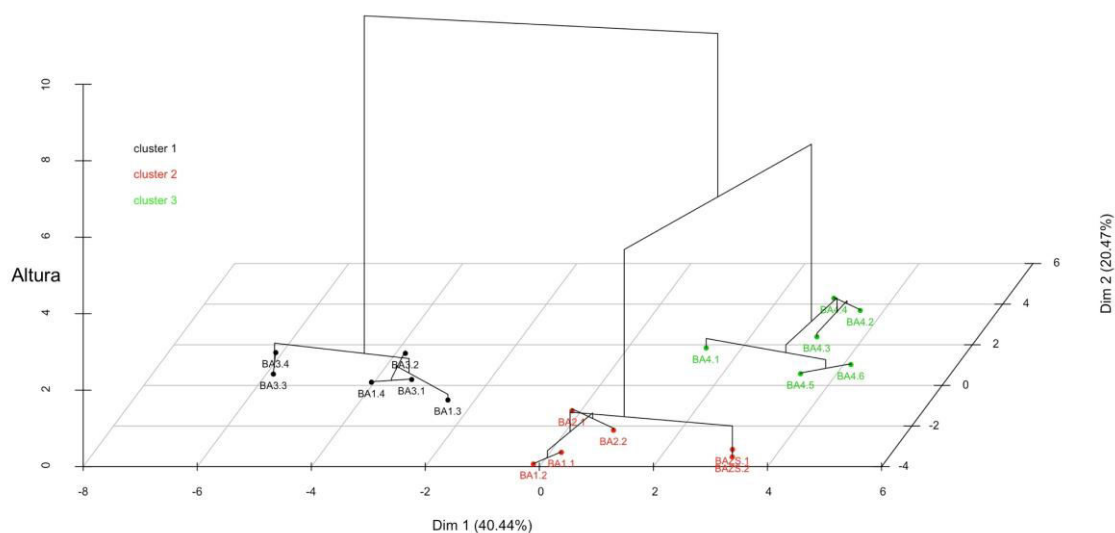


Figura 5. Análise de conglomerados tendo as Bacias Aéreas avaliadas como variáveis

Ao considerar os compostos como variáveis e utilizando 2 fatores, conseguiu-se com estes a representação de 60,90 % da variância total, sendo o Fator 1 responsável por 40,4 % e o Fator 2 responsável por 20,5 %. A não utilização de mais fatores para a representação da variância total dos dados, se deu pelo fato de que os dois fatores que seguiam representavam juntos valor menor que o observado para o Fator 2 (Fator 3, representando 9,94 % e Fator 4, 8,02 %). O resultado da análise é apresentado na Figura 6, onde pode ser observado que não ocorre uma separação efetiva dos compostos avaliados, provavelmente pelo fato de que em uma área urbana a maior fonte de emissão são os veículos. No entanto é possível observar pequenos agrupamentos, com destaque no obtido para os compostos

aromáticos, indicando a relevância destes, outrora observada para as Bacias Aéreas I e III. Porém, nas Bacias Aéreas I e III, ainda que existam instalações industriais e de geração de energia de contribuições significativas, a contribuição veicular também se faz muito importante, uma vez que é alto o fluxo de carros, ônibus e caminhões, muitos dos quais são utilizados nas citadas atividades industriais.

Na Figura 7 é apresentada uma matriz de correlação entre os COVs avaliados. Mais uma vez pode-se observar uma correlação entre os compostos aromáticos, mas não entre estes e os demais compostos. Já os alcanos e alcenos apresentam uma boa correlação indicando uma possível fonte em comum.

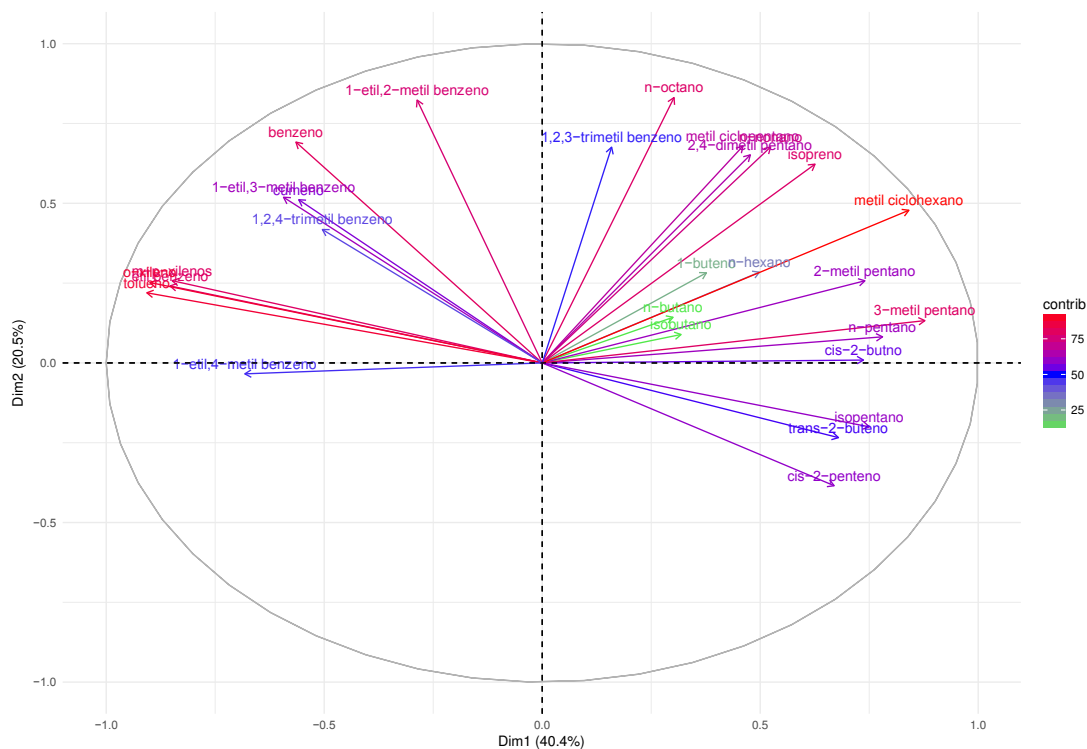


Figura 6. Análise de Componentes Principais tendo os COVs, determinados nas Bacias Aéreas, como variáveis

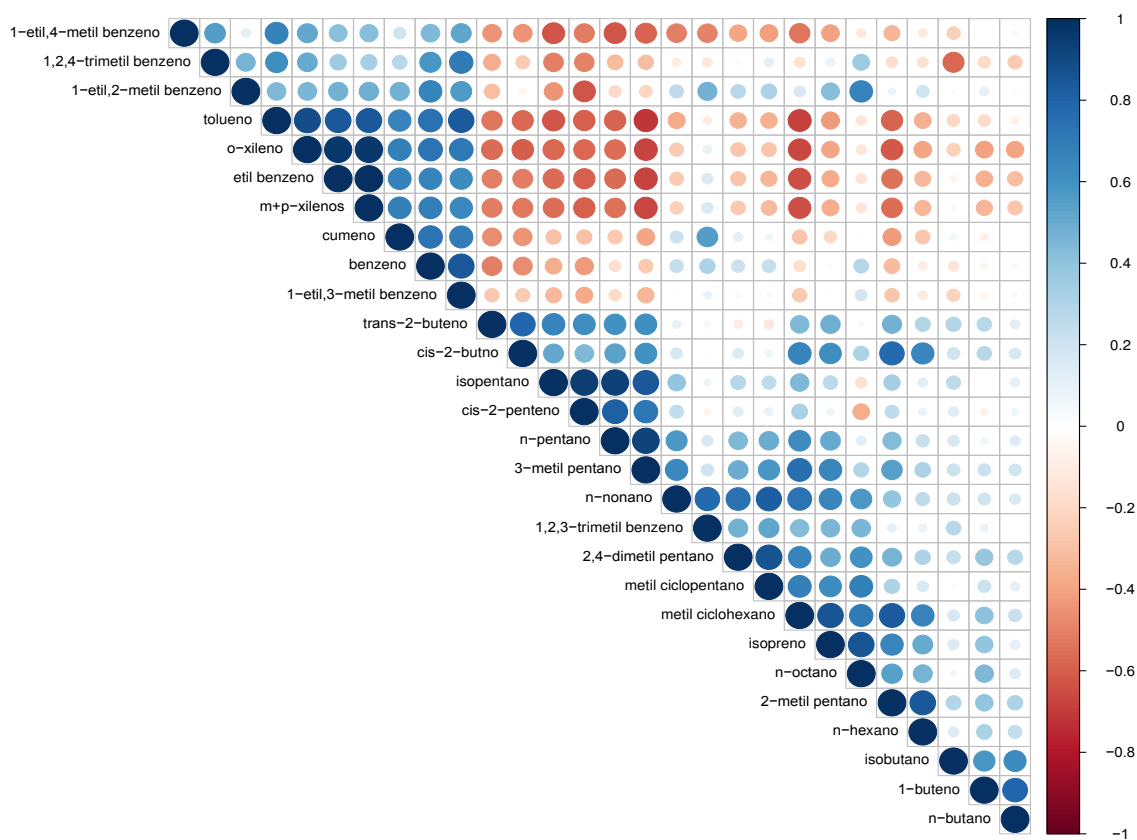


Figura 7. Matriz de correlação entre todos os 29 COVs, mais abundantes, estudados e apresentados na Tabela 1

A distribuição e concentração de compostos orgânicos varia muito em diferentes cidades pelo uso de diferentes combustíveis e as diferenças climáticas e geográficas. Além disso, a comparação com resultados obtidos em outras cidades do Brasil e o mundo deve ser realizada com cautela, considerando que as condições de coleta e análises podem ser eventualmente diferentes e, na maioria dos casos, são reportados apenas os COVs mais abundantes.³⁶ De particular interesse é a

comparação das relações de concentração tolueno/benzeno porque são características das emissões de origem antropogênica.²⁶ Além disso, estes compostos são importantes constituintes da atmosfera urbana, emitidos por exaustão veicular, evaporação de combustíveis e solventes e queima de material orgânico e são depressores do sistema nervoso central.²⁶ Os valores obtidos neste trabalho, assim como dados de literatura, são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Relações tolueno/benzeno (em massa) para os locais estudados e outros reportados na literatura

Local	tolueno/benzeno	Método de coleta	Referência
Bacia Aérea I	8,28	canisters	Este trabalho
Bacia Aérea II	3,89	canisters	Este trabalho
Bacia Aérea III	9,94	canisters	Este trabalho
Bacia Aérea IV	2,92	canisters	Este trabalho
Bacia Aérea da ZS	3,24	canisters	Este trabalho
Praça Saens Peña (2015)	2,78	canisters	Silva et al. ²⁶
Área urbana Rio de Janeiro (2012)	1,43	canisters	Martins et al. ³³
Curitiba (área urbana)	0,98-1,41	cartuchos adsorvedores	Godoi et al. ³⁷
Curitiba (parque urbano)	1,65-1,92	cartuchos adsorvedores	Godoi et al. ³⁷
São Paulo	3,51	canisters	Alvim et al. ³⁶
Londres	2,29	Monitoramento contínuo	Derwent et al. ³⁸
Pequim	1,68	canisters	Liu et al. ³⁹

As relações tolueno/benzeno nas Bacias Aéreas II, IV e da Zona Sul são semelhantes as obtidas previamente na Praça Saens Peña,²⁶ várias ruas e avenidas da cidade do Rio de Janeiro,³³ áreas urbanas de Curitiba³⁷ e São Paulo.³⁶ Esses valores são característicos de áreas onde as emissões são devidas aos veículos. Já os valores para as Bacias Aéreas I e III (>8) indicam outras fontes,

principalmente industriais. Ao comparar as concentrações destes compostos com outras obtidas em cidades olímpicas, pode ser observado que os níveis de benzeno são ligeiramente menores e os de tolueno muito superiores aos valores médios obtidos em Londres, 5,94 e 13,6 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. As concentrações de benzeno são semelhantes as reportadas para Pequim

antes, durante e após os Jogos Olímpicos de 2008, enquanto que as concentrações de tolueno são ≥ 2 vezes o valor determinado em Pequim.^{39,40}

3.2. Potencial formador de ozônio

A distribuição da contribuição dos grupos quanto à reatividade cinética é apresentada na Figura 8, mostrando a importância dos alcenos nos processos cinéticos da atmosfera. Também pode-se observar a elevada contribuição dos compostos aromáticos quanto à reatividade cinética na Bacia Aérea III, sendo consequência da elevada contribuição mássica para este caso. A elevada contribuição do isopreno, apesar de sua abundância mássica reduzida, é devida a alta reatividade deste composto,

característica de todos os isoprenóides, que têm duas duplas ligações na sua estrutura. Essa contribuição é particularmente relevante na Bacia Aérea IV (37%). Ao comparar o processo competitivo das reações do radical hidroxila com os COVs, neste caso, o isopreno contribui aproximadamente igual ao grupo dos alcenos (40%). Analisando os compostos individuais do grupo dos alcenos, poderia ser observado que o isopreno contribui aproximadamente 3 vezes mais que o alceno com maior contribuição (1-buteno).

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

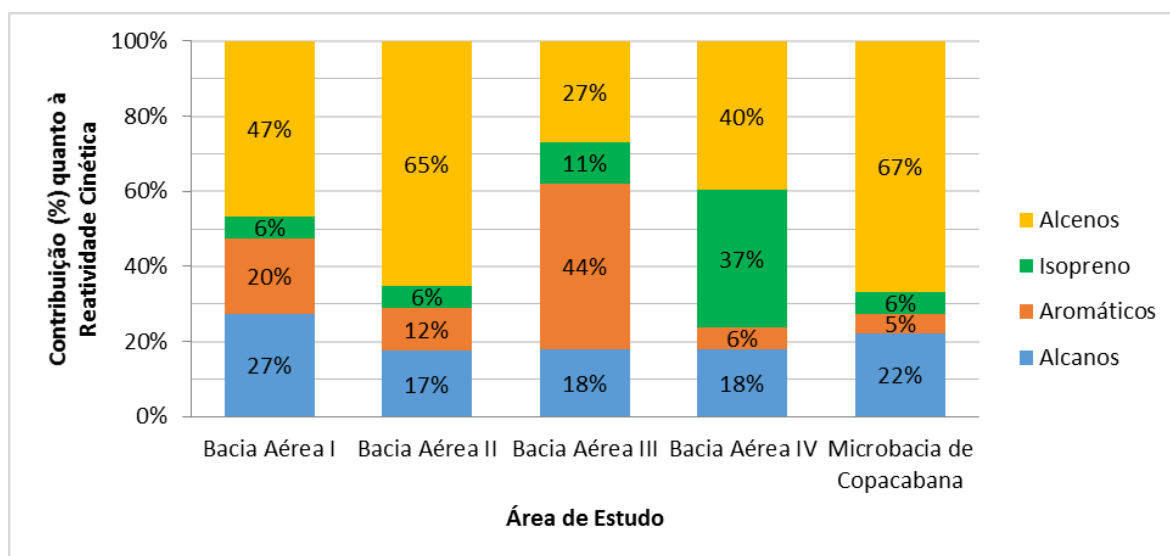


Figura 8. Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade cinética nas Bacias Aéreas

A reatividade mecanística é ilustrada na Figura 9. Observa-se que os alcenos são o grupo químico mais importante quanto à formação de ozônio, sugerindo que em um programa de controle de emissões para a

redução dos níveis de ozônio, é de fundamental importância a redução das emissões deste grupo de compostos, em primeiro lugar, e, em segundo lugar, dos compostos aromáticos.

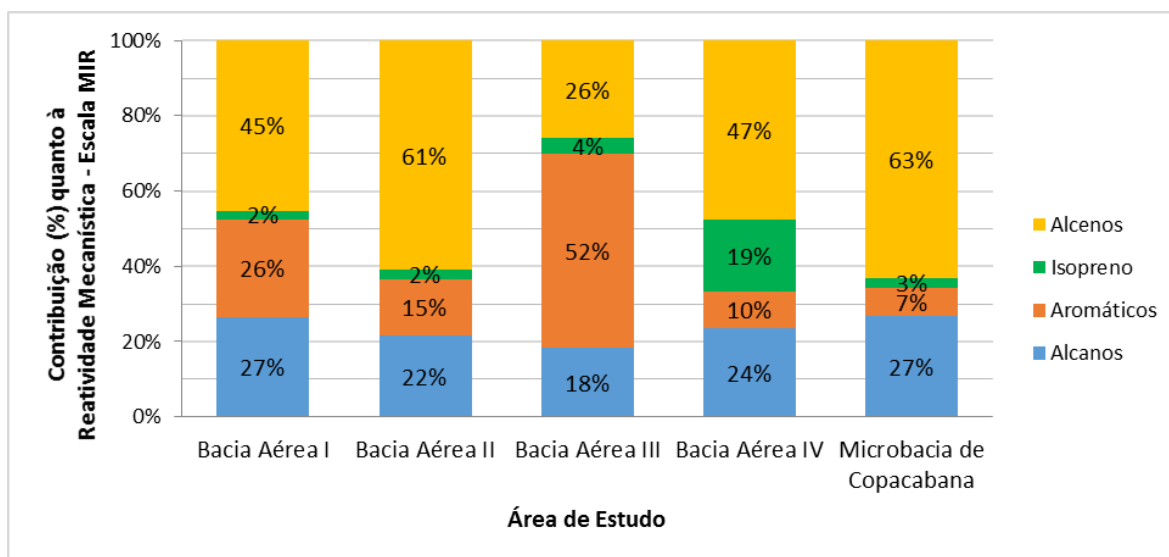


Figura 9. Contribuição dos grupos estabelecidos quanto à reatividade mecânica em termos de escala MIR nas Bacias Aéreas

Finalmente, deve ser notado que o benzeno apesar de sua baixa reatividade, é um composto tóxico e, por tanto, deve ser controlado e monitorado. Quanto ao isopreno, apesar de sua alta reatividade, tem uma contribuição relativamente menor no processo de formação de ozônio em ambientes tipicamente urbanos, por suas menores concentrações e, também, porque ao reagir com o radical hidroxila produz outros compostos secundários menos reativos e, inclusive, reage em forma significativa com ozônio, sendo assim, precursor e sumidouro desse poluente.^{25,27}

4. Conclusões

Neste trabalho são apresentados, em forma preliminar as concentrações de COVs na faixa C₃-C₁₂. Os resultados mostram que a distribuição de COVs nas bacias aéreas da RMRJ refletem as diferentes fontes de emissão de poluentes. Nas Bacias Aéreas I e III são observadas maiores contribuições mássicas dos compostos aromáticos, podendo isto ser atribuído a fontes fixas industriais, além do trânsito veicular. A Microbacia da Zona Sul apresenta as maiores

concentrações de COVs, que são uma consequência do intenso trânsito veicular e a estagnação do ar devida aos edifícios altos e as ruas estreitas. Pelo contrário a Bacia Aérea II apresentou as menores concentrações por ser uma área bem ventilada, com influência da brisa marinha. As concentrações de isopreno, principal composto de origem biogênico, são altas quando comparadas a outras cidades do mundo, especialmente na Bacia Aérea IV, onde os pontos de coleta se encontraram em áreas pouco urbanizadas, com bastante vegetação. Os resultados sugerem que as bacias apresentam não só características geográficas diferentes, como, também, características químicas (composição do ar) e físico-químicas (reatividade e potencial formador de ozônio) diferentes relacionadas ao uso do solo, grau de urbanização e atividades econômicas, não existindo dados suficientes para elucidar se há eventual transporte de compostos químicos entre as diferentes bacias. Um estudo mais aprofundado, incluindo a simulação do transporte das massas de ar, se encontra em andamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação de Amparo a Pesquisa do Rio de Janeiro (FAPERJ), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e o Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello/Petrobras.

Referências Bibliográficas

- ¹ ARB. Air Resources Board. California Environmental Protection Agency. Disponível em: <<https://www.arb.ca.gov/desig/airbasins/airbasins.htm>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ² Yu, T.; Chang L. W. Delineation of air-quality basins utilizing multivariate statistical methods in Taiwan. *Atmospheric Environment* **2001**, *35*, 3155. [CrossRef]
- ³ CEPERJ. Centro de Estatísticas, Estudos e Pesquisas do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.ceperj.rj.gov.br/ceep/info_territorios/divis_regional.html>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ⁴ IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/estadosat/perfil.php?sigla=rj>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ⁵ IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. Estimativas da população dos municípios brasileiros. Nota técnica. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/pdf/analise_estimativas_2014.pdf>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ⁶ Farias, H. S. Bacias Aéreas: Uma proposta metodológica para o estudo da qualidade do ar em áreas influenciadas pelo relevo. *Revista Brasileira de Climatologia* **2013**, *12*, 48. [CrossRef]
- ⁷ FEEMA. Relatório Anual de Qualidade do Ar – 2007. Rio de Janeiro. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Disponível em: <http://200.20.53.3:8081/cs/groups/public/@inter_dimfis_gear/documents/document/zwff/mde3/~edisp/inea_017063.pdf>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ⁸ Martins, E. M.; Fortes, J. D. N.; Ribeiro, G. P.; Pereira, M. F. M. Utilização de Sistema de Informação Geográfica como ferramenta para gestão do monitoramento da qualidade do ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2014**, *19*, 43. [CrossRef]
- ⁹ Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N.; *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments and Applications*. Third Edition. Academic Press: San Diego, 2000.
- ¹⁰ Loureiro, L. N. Panorâmica sobre emissões atmosféricas estudo de caso: avaliação do inventário emissões atmosféricas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro para fontes móveis. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <<http://ppe.ufrj.br/ppes/production/tesis/Inloureiro.pdf>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ¹¹ Templeton, D. M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L.; Muntau, H.; Van Leeuwen, H.; Lobinski, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*, 1453. [CrossRef]
- ¹² RIO, 2016. Diagnóstico Urbano-Ambiental da Cidade do Rio de Janeiro (2014 – 2015). Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/6028774/4158532/DiagnosticoUrbanoCTPD2015.pdf>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ¹³ La Rovere, R. L., Silva, M. Desenvolvimento econômico local da Zona Oeste do Rio de Janeiro e de seu entorno, 2009. Disponível em: <http://www.ie.ufrj.br/oldroot/hpp/intranet/pdfs/diagnostico_socio_economico_zona_oeste_v9_com_anexo.pdf>. Acesso em: 21 maio 2017.
- ¹⁴ INEA. Relatório Anual 2016-Ano Base 2015. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/@inter_dimfis_gear/documents/document/zwew/mtmx/~edisp/inea0131852.pdf>. Acesso em: 29 abril 2017.

- ¹⁵ Martins, E. M.; Arbilla, G.; Gatti, L. V. Volatile organic compounds in a residential and commercial urban area with diesel, compressed natural gas and oxygenated gasoline vehicular fleet. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2010**, *84*, 175. [CrossRef]
- ¹⁶ SMAC. Secretaria Municipal de Meio Ambiente. Qualidade do Ar na Cidade do Rio de Janeiro. 2016. Relatório da Rede MonitorAr-Rio 2011-2012. Rio de Janeiro. 2013. Disponível em: <<http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/3252594/4114836/RelatorioMonitorar20112012.pdf>>. Acesso em 29 abril 2017.
- ¹⁷ IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. Duque de Caxias, RJ. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/v4/brasil/rj/duque-de-caxias/panorama>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ¹⁸ Milani, C. R. S.; Loureiro, J. C. S. Cooperação internacional e desenvolvimento: análise da atuação de agências internacionais em Duque de Caxias (Rio de Janeiro). *Cadernos Ebape.br*, **2013**, *11*, 234. Disponível em: <<http://bibliotecadigital.fgv.br/ojs/index.php/cadernosebape/article/view/9214/8310>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ¹⁹ Prefeitura de Itaboraí. Disponível em: <<http://www.itaborai.rj.gov.br/>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ²⁰ IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. Itaboraí, RJ. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/v4/brasil/rj/itaborai/panorama>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ²¹ IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. São Gonçalo, RJ. <<http://www.cidades.ibge.gov.br/v4/brasil/rj/sao-goncalo/panorama>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ²² Prefeitura de São Gonçalo. Disponível em: <<http://www.saogoncalo.rj.gov.br/>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ²³ U.S. EPA. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-15, Second Edition. 1999. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ²⁴ Silva, C. M.; Souza, E. C. C. A.; da Silva, L. L.; Oliveira, R. L.; Arbilla, G.; Corrêa, S. M. Avaliação da eficiência do Método TO-15 para determinação de compostos orgânicos voláteis em condições típicas de ambiente urbano. *Quimica Nova* **2016**, *39*, 1245. [CrossRef]
- ²⁵ Silva, C. M.; da Silva, L. L.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G. Kinetic and mechanistic reactivity. Isoprene impact on ozone levels in an urban area near Tijuca Forest, Rio de Janeiro. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2016**, *97*, 781. [CrossRef]
- ²⁶ Silva, C. M.; Souza, E. C. C. A.; da Silva, L. L.; Oliveira, R. L.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G. Volatile organic compounds in the atmosphere of the Botanical Garden of the City of Rio de Janeiro. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2016**, *97*, 653. [CrossRef]
- ²⁷ R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em: <<https://www.r-project.org/>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ²⁸ Carter, W. P. L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. *Atmospheric Environment* **2010**, *44*, 5324. [CrossRef]
- ²⁹ Carter, W. P. L. SAPRC Atmospheric chemical mechanism and VOC reactivity scales. Disponível em: <<http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ³⁰ Pimentel, L. C. G.; Marton, E.; Silva, M. S. D.; Jourdan, P. Characterization of surface wind regime in the Metropolitan Area of Rio de Janeiro. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, **2014**, *19*, 121. [CrossRef]
- ³¹ EU AQS. Air Quality Standards. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>>. Acesso em: 29 abril 2017.
- ³² Kesselmeier, J.; Staudt, M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1999**, *33*, 23. [CrossRef]

- ³³ Martins, E. M.; Nunes, A. C. L.; Correa, S. M. Understanding ozone concentrations during weekdays and weekends in the urban area of the City of Rio de Janeiro. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2015**, *26*, 1967. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁴ Barletta, B.; Meinardi, S.; Simpson, I. J.; Khwaja, H. A.; Blake, D. R.; Rowland, F. S. Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmospheric Environment* **2002**, *36*, 3429. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁵ Lee, S. C.; Chiu, M. Y.; Ho, K. F.; Zou, S. C.; Wang, X. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere* **2002**, *48*, 375. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁶ Godoi, A. F. L.; Godoi, R. H. M.; Azevedo, R.; Maranhão, L. T. Poluição e a densidade de vegetação: BTEX em algumas áreas públicas de Curitiba-PR, Brasil. *Química Nova* **2010**, *33*, 827. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁷ 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 Sanitaria e Ambiental* **2011**, *16*, 189. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁸ Derwent, R. G.; Davis, T. J.; Delaney, M.; Dollard, G. J.; Field, R. A.; Dumitream, P.; Nason, P. D.; Jones, B. M. R.; Pepler, S. A. Analysis and interpretation of the hourly continuous monitoring data for 26 C2-C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmospheric Environment* **2000**, *34*, 297. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁹ Liu, J.F.; Mu, Y.J.; Zhang, Y.J.; Zhang, Z.M.; Wang, X.K.; Liu, Y.J.; Sun, Z.Q. Atmospheric levels of BTEX compounds during the 2008 Olympic Games in the urban area of Beijing. *Science of Total Environment* **2009**, *408*, 109. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁰ Wang, T.; Nie, W.; Gao, J.; Xue, L. K.; Gao, X. M.; Wang, X. F.; Qiu, J.; Poon, C. N.; Meinardi, S.; Blake, D.; Wang, S. L.; Ding, A. J.; Chai, F. H.; Zhang, Q. Z.; Wang, W. X. Air quality during the 2008 Beijing Olympics: secondary pollutants and regional impact. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 7603. [\[CrossRef\]](#)