

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

GUILHERME DE SOUSA DANTAS

**ESTUDO DA QUALIDADE DA ATMOSFERA NO BAIRRO DE COPACABANA E  
DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS**

RIO DE JANEIRO

2018

GUILHERME DE SOUSA DANTAS

**ESTUDO DA QUALIDADE DA ATMOSFERA NO BAIRRO DE COPACABANA E  
DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Graciela Arbilla de Klachquin

Co-Orientador: Prof. Cleyton Martins da Silva

RIO DE JANEIRO

2018

GUILHERME DE SOUSA DANTAS

**ESTUDO DA QUALIDADE DA ATMOSFERA NO BAIRRO DE COPACABANA E  
DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química.

Aprovado em 23 de fevereiro de 2018.

---

Prof. Dr. Júlio Carlos Afonso

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Simone Lorena Quitério

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Graciela Arbilla de Klachquin

RIO DE JANEIRO

2018

## AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, em especial Andréa Gomes de Sousa, Joaneete Gomes de Sousa, Cyro de Sousa e Luis Gustavo de Sousa Pereira pelos ensinamentos básicos e apoio e em minhas escolhas de carreira e companhia em momentos difíceis. Sem vocês eu não chegaria onde estou.

Aos meus orientadores, Graciela Arbilla de Klachquin e Cleyton Martins da Silva. A orientação de vocês me fez voltar a ter prazer em ser Químico. O compromisso de vocês com meus estudos, a preocupação e as palavras de incentivo, por mais que pareçam pequenos detalhes, fizeram com que eu me sentisse acolhido e querido. Sou muito orgulhoso de ser orientado por vocês.

Aos colegas do laboratório de Química Atmosférica da UFRJ, em especial André Braga por sua paciência no manuseio do HPLC e na coleta.

Ao Bruno Siciliano, não só um parceiro de laboratório, como da vida. Vivenciar minha carreira acadêmica e pessoal junto a você foi uma jornada fantástica. Eu sempre serei agradecido pela sua companhia, conversas e horas quebrando cabeça resolvendo questões de coleta.

Ao professor Sérgio Correa pelo auxílio nos problemas com as bombas amostradoras.

Agradeço a colaboração da Secretaria Municipal de Meio Ambiente que forneceu os dados de monitoramento obtidos na estação Cardeal Arcoverde, durante o período de estudo.

Aos professores do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) que engradeceram minha formação acadêmica. Aos meus orientadores ao longo da graduação, Sérgio Machado, Márcio Contrucci, Paula Aguiar e Graciela Arbilla. A dedicação e o respeito sempre estarão em minhas memórias.

Aos amigos que cultivei durante a graduação, pelos momentos de alegria, dor, raiva, concentração e tensão que passamos juntos. Todos esses momentos estão em minha memória e me acompanham pela vida toda.

A Rafael Hasslocher, Renato Dutra, Luis Augusto Guedes, Bernardo Heredia, Barbara Machado, Cristina Barchi e Yasmin Paes. O carinho, o conselho e o amor que emana de vocês me fizeram ter forças para encarar isso tudo.

A Thadeu Durando, Maíra Nuddelman e Rafael Campos, amigos que não estão mais presentes, mas foram fundamentais na formação de quem em sou hoje, academicamente e espiritualmente. Queria que vocês tivessem aqui pra poder agradecer pessoalmente. Sinto muita saudade de vocês.

Aos amigos de Franco e Zaccarias e internet que desenvolvi nos últimos 10 anos. A minha parte adolescente ainda vive por conta de vocês. Um agradecimento especial à Ricardo Braga, amigo de conversas, risadas e de banda, e que me auxiliou na escrita deste TCC.

A Júlia Maia Galvão de Queiroz. Viver ao seu lado é minha maior alegria. Você é um exemplo de companheirismo e caráter, e me despertou um amor dentro de mim que eu não sabia que existia. Hoje sou um homem mais completo e maduro por tudo que passamos juntos. O seu sorriso me incentiva todos os dias a seguir em frente. Te amo.

*“O maior bem do homem é uma mente inquieta”*

(Isaac Asimov)

## RESUMO

### Projeto de Curso – IQWX01

TÍTULO: ESTUDO DA QUALIDADE DA ATMOSFERA NO BAIRRO DE COPACABANA E DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS

ALUNO: Guilherme de Sousa Dantas

ORIENTADORA: Graciela Arbilla de Klachquin, DFQ – Instituto de Química – UFRJ; Cleyton Martins da Silva, UVA

A qualidade atmosférica pode ser caracterizada pelas concentrações dos poluentes presentes no ar. Destacam-se, em área urbana, compostos provenientes de combustíveis. Neste trabalho, foi realizado um estudo na Praça Cardeal Arcoverde, Copacabana, para avaliar a composição atmosférica do bairro. Usando o Método TO11-A, foram determinadas as concentrações de aldeídos, no período de 19 de setembro a 2 de novembro de 2017, quantificando os compostos por cromatografia líquida de alta eficiência com um detector ultravioleta de arranjo de diodos. Para o mesmo período, foram analisados os dados coletados, pela estação de monitoramento da Secretaria Municipal de Meio Ambiente, para os poluentes legislados. Os valores de concentração de formaldeído e acetaldeído encontrados foram abaixo do esperado para um ambiente urbano de alto tráfego. Dois poluentes legislados foram investigados como possíveis interferentes na coleta, o material particulado de até 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ) e os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ). O  $\text{MP}_{10}$  apresentou alta concentração, o que interfere no fluxo de amostragem. Os  $\text{NO}_x$  não são medidos nessa estação, porém uma análise cinética sugere que possivelmente as concentrações sejam elevadas. Os  $\text{NO}_x$  em concentrações elevadas são interferentes na determinação de aldeídos pelo Método TO11-A. Os valores encontrados para monóxido de carbono e ozônio foram dentro dos padrões de qualidade estabelecidos pelo CONAMA. A comparação com outras estações de monitoramento da qualidade do ar com características semelhantes, mostrou que Copacabana foi a que apresentou pior perfil de qualidade de ar nos dias monitorados, com 63% dos dias em nível regular

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Formação de aldeído a partir de metano. A reação representada com linha pontilhada é menos importante. Fonte: de ANDRADE et al., 2002 .....	21
Figura 2: Isopleta de ozônio. Fonte: (SILVA, 2016).....	26
Figura 3: Bairro de Copacabana. Fonte: (SMAC, 2018a).....	28
Figura 4: Imagem aérea do bairro de Copacabana e Praça Cardeal Arcoverde ao centro. Fonte: (SMAC, 2018a).....	29
Figura 5: Mapa com a localização da Praça Cardeal Arcoverde. Fonte: (GOOGLE, 2018) .....	29
Figura 6: Estação de Monitoramento de Ar de Copacabana. Fonte: o autor. ....	30
Figura 7: Cartucho SKC (C18) para a coleta de compostos carbonílicos no ar. Fonte: o autor. ....	31
Figura 8: Reação de formação de hidrazonas. Fonte: o autor. ....	31
Figura 9: Scrubber de Ozônio e Cartucho de DNPH acoplados. Fonte: o autor. ....	32
Figura 10: Bomba de amostragem de baixo volume. Fonte: o autor .....	33
Figura 11: Luxímetro modelo THAL-300. Fonte: o autor. ....	33
Figura 12: Sistema de Amostragem montado. Fonte: o autor. ....	34
Figura 13: Sistema de cromatografia a líquido de alta eficiência, modelo 1100 Series (Agilent Technologies). Fonte: o autor. ....	36
Figura 14: Cromatograma do padrão obtido com a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência no equipamento Agilent 1100 Series. ....	37
Figura 15: Cromatograma de uma amostra obtido com a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência no equipamento Agilent 1100 Series.....	37
Figura 16. Boxplot com as concentrações de acetaldeído e formaldeído, em unidades de $\mu\text{g m}^{-3}$ , determinadas na Praça Cardeal Arcoverde, para o período estudado. Fonte: o autor. ....	43
Figura 17. Emissão de aldeídos por tipo de combustível. Fonte: (SMCQ, 2011). ....	46
Figura 18. Evolução da frota de automóveis no Brasil por tipo de combustível. Fonte: (SMCQ, 2011). ....	46
Figura 19. Concentrações de formaldeído e acetaldeído determinadas entre 2004 e 2009 no Centro do Rio de Janeiro. Fonte: CORRÊA et al., 2010.....	48



Figura 20. Razão formaldeído/acetaldeído entre 2004 e 2009 no Centro do Rio de Janeiro. Fonte: CORRÊA et al., 2010. ....	48
Figura 21. Boxplot das concentrações de CO (ppm) ao longo do dia para o período de de 19 de Setembro a 2 de Novembro de 2017. Fonte: o autor, a partir de dados da SMAC. ....	50
Figura 22. Concentrações de CO (ppm) e sua relação com IQA e a qualidade do ar. Fonte: o autor. ....	51
Figura 23. Emissões de CO por tipo de combustível Fonte: SMCQ, 2011. ....	52
Figura 24. Boxplot das concentrações de O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> ) ao longo do dia para o período de 19 de Setembro a 2 de Novembro de 2017. Fonte: o autor, a partir de dados da SMAC. ....	53
Figura 25. Concentrações de O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> ) e sua relação com IQA e a qualidade do ar. Fonte: o autor. ....	53
Figura 26. Boxplot das concentrações de MP <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> ) ao longo do dia para o período de 19 de Setembro a 2 de Novembro de 2017. Fonte: o autor, a partir de dados da SMAC. ....	55
Figura 27. Concentrações de MP <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> ) e sua relação com IQA e a qualidade do ar. Fonte: o autor. ....	55
Figura 28. Emissão de MP <sub>10</sub> por tipo de combustível Fonte: (SMCQ, 2011). ....	57
Figura 29. Emissões de NO <sub>x</sub> por tipo de combustível. ....	58
Figura 30. Isopleta de Ozônio. Fonte: Silva (2016), manuscrito em preparação. ....	60
Figura 31: Estações de Monitoramento da SMAC estudadas: Copacabana (1), Tijuca (2), Centro (3), São Cristóvão (4), Irajá (5), Bangu (6) e Campo Grande (7). Fonte: Adaptado de (GOOGLE, 2018). ....	61
Figura 32. IQAs determinados entre Setembro e Novembro de 2017, nas Estações de Monitoramento Automático da SMAC: Centro, Copacabana, São Cristóvão. Tijuca, Irajá, Bangu e Campo Grande. Fonte: SMAC (2018a) ....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Equações de reta relativas às curvas de calibração para cada analito. ....	39
Tabela 2: Índices de qualidade do ar no Brasil e suas implicações na saúde (SMAC, 2018b). .....	41
Tabela 3. Concentrações dos analitos em cada uma das amostras, em $\mu\text{g m}^{-3}$ , coletadas nos dias 19 de setembro, 25 de outubro e 2 de novembro de 2017 .....	42
Tabela 4. Mínimo, máximo e média (em parênteses) de concentrações de formaldeído e acetaldeído (em $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e a razão entre eles (F/A) para N amostras. Valores obtidos em locais no Rio de Janeiro entre 1985 e 2017.....	44
Tabela 5. Padrões de Qualidade para o CO no Brasil e outros países (média de 8 horas em ppm) .....	51
Tabela 6. Padrões de Qualidade de Ar para O <sub>3</sub> no Brasil e outros países e valor recomendado pela Organização Mundial da Saúde (média de 8 horas).....	54
Tabela 7. Limite de Qualidade de MP <sub>10</sub> no ar para Brasil e outros locais internacionais (média de 24 horas). .....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AQS</b>	<i>Air Quality Standards</i> (Padrões de Qualidade do Ar)
<b>BTEX</b>	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>COVs</b>	Compostos Orgânicos Voláteis
<b>DNPB</b>	<i>2,4-dinitrophenylhydrazine</i> (2,4-dinitrofenilhidrazina)
<b>GNV</b>	Gás Natural Veicular
<b>IQA</b>	Índice de Qualidade do Ar
<b>LQ</b>	Limite de Quantificação
<b>MMA</b>	Ministério do Meio Ambiente
<b>MP<sub>2,5</sub></b>	Material Particulado de até 2,5 µm de diâmetro
<b>MP<sub>10</sub></b>	Material Particulado de até 10 µm de diâmetro
<b>NAAQS</b>	<i>National Air Quality Standards</i> (Padrão de Qualidade do Ar Nacional)
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de Nitrogênio
<b>SMAC</b>	Secretaria Municipal do Meio Ambiente
<b>SMCQ</b>	Secretaria de Mudanças Climáticas e Qualidade Ambiental
<b>UFRJ</b>	Universidade Federal do Rio de Janeiro
<b>WHO</b>	<i>World Health Organization</i> (Organização Mundial de Saúde)

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	15
3	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	16
3.1	ATMOSFERA.....	16
3.2	POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	17
3.3	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs) .....	18
3.3.1	<b>Hidrocarbonetos</b> .....	19
3.3.2	<b>Aldeídos</b> .....	19
3.4	POLUENTES LEGISLADOS.....	21
3.4.1	<b>Monóxido de carbono (CO)</b> .....	22
3.4.2	<b>Material particulado de até 10 µm (MP<sub>10</sub>)</b> .....	22
3.4.3	<b>Dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>)</b> .....	23
3.4.4	<b>Ozônio (O<sub>3</sub>)</b> .....	24
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	28
4.1	DETERMINAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM 28	
4.2	PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM.....	30
4.2.1	<b>Materiais de Coleta</b> .....	30
4.2.2	<b>Condições de Coleta</b> .....	34
4.3	PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE .....	35
4.3.1	<b>Extração da amostra</b> .....	35
4.3.2	<b>Procedimento cromatográfico</b> .....	36
4.3.3	<b>Curva de calibração</b> .....	38
4.3.4	<b>Cálculo das concentrações de compostos carbonílicos no ar</b> .....	39
4.4	TRATAMENTO DE DADOS DE ESTAÇÕES DE MONITORAMENTO QUALIDADE DO AR .....	40
4.4.1	<b>Análise dos dados de concentrações de poluentes legislados</b> ....	40

4.4.2	<b>Análises dos índices de qualidade do ar (IQA)</b> .....	40
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
5.1	DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONILADOS.....	42
5.2	ANÁLISE DOS DADOS DE CONCENTRAÇÕES DE POLUENTES LEGISLADOS DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO .....	50
5.2.1	<i>Monóxido de carbono</i> .....	50
5.2.2	<i>Ozônio</i> .....	52
5.2.3	<i>Material particulado com diâmetro inferior a 10 µm (MP<sub>10</sub>)</i> .....	54
5.2.4	<i>Óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>)</i> .....	57
5.3	ANÁLISE DOS ÍNDICES DE QUALIDADE DO AR.....	60
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	65
7	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	67
8	<b>APÊNDICE</b> .....	71

## 1 INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) têm um papel central na produção de ozônio (ATKINSON, 2000). Esses compostos podem ser de origem natural, de animais, plantas, gases vulcânicos, ou de origem antrópica, principalmente associados a atividades de queima de combustíveis fósseis. Em ambientes urbanos a principal fonte de emissão são os veículos, tanto leves como pesados (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). Entre os principais COVs gerados, destacam-se os hidrocarbonetos e os aldeídos. A utilização de etanol como combustível está relacionada ao aumento das concentrações de aldeídos, especialmente acetaldeído, na atmosfera, uma vez que é poluente primário desta fonte. A utilização de gás natural veicular (GNV) como combustível a partir do início século XXI culminou num aumento na emissão de formaldeído, que só diminuiu com a evolução tecnológica de *kits*, desenvolvimento de injeção eletrônica e uso de catalisadores (CORRÊA *et al.*, 2010).

Com o intuito de um melhor entendimento e gerenciamento de qualidade do ar, a Região Metropolitana de Rio de Janeiro foi dividida em bacias aéreas. Essas áreas foram definidas usando conceitos geográficos e são caracterizadas pelo aspecto meteorológico similar e topografia. Silva *et al.* (2017) indicaram em trabalho recente que as bacias aéreas apresentam diferenças na composição de atmosfera e sugeriram um estudo mais aprofundado de cada uma das áreas.

A Microbacia Aérea da Zona Sul, também conhecida como Microbacia de Copacabana, com aproximadamente 24 km<sup>2</sup>, 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. As bacias foram divididas em sub-regiões (MARTINS *et al.*, 2014). Os bairros constituintes da Microbacia Aérea da Zona Sul 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 antrópicas.

O bairro de Copacabana 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 (SMAC, 2018a).

## **2 OBJETIVOS**

O objetivo geral deste projeto é estudar a composição da atmosfera num local representativo do bairro de Copacabana, analisando os poluentes principais legislados, aldeídos e qualidade do ar local.

Os objetivos específicos são:

Utilizar o Método TO11-A para determinação de aldeídos, usando um sistema amostrador, formado por bomba a vácuo e cartuchos de C18 impregnados com 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH), e quantificar por cromatografia líquida de alta resolução com detecção por ultravioleta de arranjo de diodos (EPA, 1999).

Determinar as concentrações de aldeídos na Praça Cardeal Arcoverde, bairro de Copacabana.

Analisar estatisticamente os dados experimentais de poluentes legislados (CO, MP<sub>10</sub> e O<sub>3</sub>) obtidos pela estação de monitoramento da Secretaria Municipal de Meio Ambiente, SMAC, no mesmo período.

Comparar os índices de qualidade do ar para sete estações de monitoramento (Copacabana, Centro, São Cristóvão, Tijuca, Irajá, Bangu e Campo Grande) no mesmo período.

### 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 ATMOSFERA

A atmosfera pode ser vista como uma camada de gases, que contém líquidos e partículas sólidas em suspensão, correspondendo a aproximadamente 1% do raio do planeta Terra. A atmosfera permite a passagem de radiação proveniente do Sol com comprimentos de onda entre 300 e 800 nm (BARRY e CHORLEY, 2009). Assim, metade da luz que chega à atmosfera alcança a superfície, 20% são absorvidos por nuvens e outras moléculas e 30% são refletidas de volta (SILVA, 2008). A absorção de radiação proveniente tanto do sol como a reemitida pelo planeta causa o efeito estufa, que distribui o calor e a umidade pela superfície da Terra, balanceando e realizando a manutenção de energia na Terra (SPIRO e STIGLIANI, 2009). Outra função da atmosfera é a dispersão de poluentes.

A atmosfera como um todo é composta de 78% de N<sub>2</sub>, 21% O<sub>2</sub> e 1% de outras substâncias como argônio (0,94%) e CO<sub>2</sub> (0,04%). Há ocorrências de substâncias traço como O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, He, Ne, Kr, Xe, entre outros (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

Segundo Barry e Chorley (2009) e Rocha *et al.* (2009) a atmosfera pode ser dividida em zonas, com relação à sua altitude, com característica diferentes de variação da temperatura:

- Troposfera: primeira camada, que está compreendida entre a superfície da Terra e 15 km de altura aproximadamente. Contém 75% de toda a massa atmosférica. É a zona onde ocorrem os principais efeitos climáticos, como ventos, chuvas, etc. Nesta zona, à medida que a altitude aumenta a temperatura diminui.
- Estratosfera: segunda camada, localiza-se aproximadamente entre 15 km e 50 km de altitude. Contém 10% da massa atmosférica. Nesta zona à medida que a altitude aumenta a temperatura aumenta.
- Mesosfera: terceira camada, está localizada entre 50 km e 85 km. Esta zona tem influência direta na quantidade e distribuição espectral de energia solar e nos raios solares que alcançam camadas inferiores. Nesta zona, à medida que a altitude aumenta a temperatura diminui.



- Termosfera: quarta camada, que está compreendida entre 85 km e 400 km. A interação desta zona com o vento solar gera as auroras boreal e austral. Nesta zona, à medida que a altitude aumenta a temperatura aumenta.
- Exosfera: Compreende o espaço além de 400 km. Não há variação significativa de temperatura nesta zona por conta do vácuo.

### 3.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A qualidade do ar na atmosfera está diretamente relacionada às emissões de poluentes, provenientes de combustíveis, indústrias, solventes, entre outros. Assim, lugares com maior atividade humana estão mais propensos a uma má qualidade do ar atmosférico (SILVA, 2016).

Os poluentes podem ser classificados de diversas formas: com relação à sua fonte (poluentes primários e secundários), estado físico e quanto à sua regulamentação (legislados e não legislados).

Com relação à fonte, as substâncias emitidas diretamente pelas fontes são chamadas de poluentes primários. Fontes diretas de combustíveis e de fábricas industriais são exemplos. Os poluentes secundários são substâncias que são formadas a partir de reações químicas de outras substâncias, estas sendo poluentes ou não. O ozônio é um exemplo de poluente secundário. Alguns poluentes, como o formaldeído e o acetaldeído, são primários e secundários, porque são emitidos diretamente na atmosfera e, também, formados através de reações fotoquímicas e de fotooxidação (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000)

No que diz respeito à sua regulamentação, os poluentes podem ser classificados como legislados ou não legislados. Não legislados são poluentes que, apesar de causar danos ao meio ambiente e à saúde pública, não possuem uma norma ou regulamentação clara. Compostos orgânicos voláteis (COVs) são um exemplo importante de poluentes não legislados. Já para os poluentes legislados existe um padrão (concentração máxima) a ser respeitado e seguido por empresas, órgãos e indivíduos. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através de uma resolução (CONAMA 3/90) especifica os padrões de qualidade do ar no Brasil para partículas totais em suspensão, partículas inaláveis, SO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e fumaça. Há também normas estabelecidas por órgãos internacionais que

apresentam seus padrões, para prevenção do meio ambiente e saúde humana, como o Padrão de Qualidade do Ar Nacional (NAAQS) dos Estados Unidos, o Padrão de Qualidade do Ar (AQS) da União Europeia, além das orientações da Organização Mundial de Saúde (WHO) (TSURUTA *et al.*, 2017). Todos serão estudados neste trabalho.

A diferença entre os padrões de comportamento e os padrões legais de concentração entre os poluentes levou à necessidade de maneiras simplificadas de divulgação desta informação. A resposta obtida para essa questão foi a criação do Índice de Qualidade do Ar (IQA), um indicador sintético usado para simplificar o processo de divulgação desses dados ao público em geral. Na cidade de Rio de Janeiro, a Secretaria Municipal do Meio Ambiente (SMAC), através do programa MonitorAr-Rio, optou por divulgar os resultados através dos IQA. As estações de monitoramento, instaladas em diversos pontos do município, medem concentrações de CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e MP<sub>10</sub> (ou alguns destes poluentes). A divulgação é realizada diariamente para cada estação a partir de Boletins de Qualidade do Ar (SMAC, 2018b). Como os valores e unidades de medição apresentam diferenças, cada um é relacionado a um índice definido por uma escala de intervalos relacionados ao nível de qualidade do ar, utilizando em parte os critérios da Resolução CONAMA número 3 (CONAMA, 1990). A divulgação da qualidade do ar é efetivada a partir do índice mais elevado do poluente, num período de 24 horas (SMAC, 2018a).

### 3.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)

Existem diferentes definições para os compostos orgânicos voláteis, mas para os estudos de qualidade do ar, geralmente são considerados os compostos que contém carbono e participam de reações na atmosfera, com exceção de CO, CO<sub>2</sub>, carbeto metálico, ácido carbônico e carbonato de amônio (EPA, 2003).

Os COVs podem ser emitidos naturalmente, a partir de animais, plantas, via processos de degradação e respiração. Em oceanos geralmente há uma concentração de COVs grande, geradas por plantas (de ANDRADE *et al.*, 2002). Em meios urbanos, geralmente são emitidos a partir de queima de combustíveis, processos industriais e utilizações de solventes.

Alguns COVs têm um papel fundamental na formação de ozônio. Assim, na presença de NO<sub>x</sub> e radiação solar, podem, através de um mecanismo bastante

complexo, levar à formação de O<sub>3</sub> (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). Por sua abundância e reatividade, destacam-se os hidrocarbonetos e os aldeídos.

### 3.3.1 Hidrocarbonetos

Por sua abundância mássica, os hidrocarbonetos são os principais COVs na atmosfera. Em ambientes urbanos destacam-se as olefinas e os hidrocarbonetos aromáticos. As olefinas são os compostos mais reativos, experimentando reações com radicais hidroxila (HO•) e O<sub>3</sub>, durante o dia, e com NO<sub>3</sub>, durante o período noturno. Através dessas reações são formados radicais que reagem com NO, formando NO<sub>2</sub>, que por sua vez fotolisa, formando O + O<sub>2</sub>. Os átomos de O recombinam com O<sub>2</sub>, formando O<sub>3</sub> (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). Já os compostos aromáticos são importantes pelos efeitos negativos em animais e pessoas (ALVES *et al.*, 2006). Os principais compostos aromáticos emitidos em ambientes urbanos são benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Todos estes compostos são gerados pelos veículos, evaporação de solvente, queima de material orgânico e postos de gasolina (ALVIM *et al.*, 2011). O principal composto emitido pelas plantas é o isopreno.

### 3.3.2 Aldeídos

Depois dos hidrocarbonetos, os aldeídos são as substâncias orgânicas mais abundantes na atmosfera. Dentre os mais abundantes, destacam-se o formaldeído e o acetaldeído (GRAEDEL, 1986).

Entre os efeitos principais de aldeídos à saúde, destacam-se a irritação das mucosas dos olhos, do nariz, e das vias respiratórias em geral. Ainda podem causar crises asmáticas e são potenciais cancerígenos (MMA, 2018).

De uma maneira geral as principais fontes de aldeídos são a emissão direta a partir de veículos, pela combustão incompleta de combustível, biomassa, e a partir de reações de compostos orgânicos presentes na atmosfera (BETTERTON, 1992).

Em geral, apesar dos aldeídos serem formados, também, por plantas, em ambientes urbanos eles são devidos principalmente as fontes antrópicas.

Em ambientes remotos e de florestas os principais precursores destes compostos são os hidrocarbonetos de origem natural. Animais, plantas em mecanismos de respiração e degradação, gases vulcânicos, combustão espontânea

de florestas e gases que escapam da terra. O isopreno, emitido pelas plantas, decompõe formando metacroleína, metil vinil cetona e formaldeído (KESSELMEIER *et al.*, 2000).

Já em áreas urbanas as principais fontes de emissão são os combustíveis, indústrias, incineração de lixo, queima de madeira e de biomassa. As indústrias que mais emitem são as refinarias, petroquímicas, de tratamento de esgoto, indústria de plásticos e de tintas e vernizes. Os processos de emissão em indústrias incluem a queima de combustível, os efluentes industriais, armazenamento e transporte de produto, além de possíveis escapamentos de linha na operação. A queima de combustível é a principal fonte de aldeídos em áreas de tráfego intenso, atividades comerciais e de serviço (CORRÊA, 2003). As emissões dependem do tipo de combustível, o uso de catalisadores e as condições de tráfego.

Em meados da década de 70 iniciou-se a utilização de álcool como combustível, e assim ocorreu uma maior emissão de aldeídos na atmosfera, principalmente do acetaldeído, uma vez que este é produto direto da oxidação do etanol. A partir da década de 90 o álcool representa mais de 20% de composição da gasolina, e com isso a quantidade de aldeídos permaneceu relativamente alta. A partir do século XXI o GNV foi amplamente difundido entre os transportes individuais no Brasil, e um dos seus produtos, o gás metano é um dos precursores do formaldeído. Assim, a razão formaldeído/acetaldeído teve um aumento entre 1980 e 2004. A evolução da tecnologia dos *kits*, a utilização de injeção eletrônica e uso de catalisadores, assim como mudanças no uso e formulação dos combustíveis, causou uma diminuição na emissão de aldeídos a partir de 2004 (CORRÊA *et al.*, 2010).

Processos, como a fotooxidação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, através de reações com radicais hidroxila são importantes na formação de aldeídos. A modo de exemplo, a Figura 1 apresenta as reações de formação de formaldeído a partir de metano, principal gerador de formaldeído em áreas rurais, e importante precursor em áreas urbanas onde é utilizado GNV.

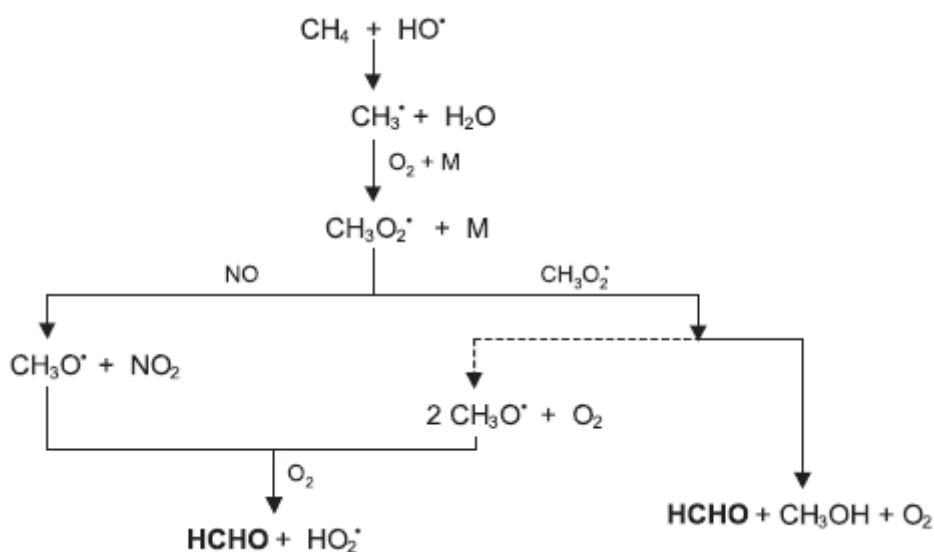


Figura 1: Formação de aldeído a partir de metano. A reação representada com linha pontilhada é menos importante. Fonte: de ANDRADE *et al.*, 2002

Geralmente há uma competição entre as vias de reação do radical  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$  com  $\text{NO}$  e sua recombinação. Em áreas continentais, onde há predominância de  $\text{NO}_x$ , a reação com  $\text{NO}$  é a principal via na formação de aldeídos. Em oceanos, onde as concentrações de  $\text{NO}_x$  são baixas, a recombinação do  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$  é o principal caminho para a formação de formaldeído. De uma forma geral, as reações de formação de compostos carbonílicos geralmente dependem da formação de radicais livres ( $\text{R}^\bullet$ ,  $\text{RO}^\bullet$  e  $\text{RO}_2^\bullet$ ) a partir de compostos orgânicos na atmosfera. Esses radicais são formados a partir de ataques de espécies reativas, como  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_3$ , e  $\text{NO}_x$  em compostos orgânicos, como alcanos, alcenos e compostos aromáticos (de ANDRADE *et al.*, 2002).

### 3.4 POLUENTES LEGISLADOS

Poluentes legislados são compostos que interferem na química e qualidade atmosférica e são regulamentadas por órgãos e normas nacionais e internacionais. Entre os compostos legislados no Brasil e o resto do mundo, destaca-se o  $\text{CO}$ ,  $\text{MP}_{10}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$ .

### **3.4.1 Monóxido de carbono (CO)**

O CO é um gás incolor e inodoro, formado no processo de combustão incompleta de materiais ricos em carbono. Condições não ideais, em que não há oxigênio suficiente para realizar a queima total do combustível geram esse poluente. A alta concentração encontrada em ambientes urbanos é proporcional ao volume de tráfego. Porém os processos industriais, as queimadas, ambientes fechados como garagens e os incêndios florestais são fontes de emissão deste composto. Este gás possui alta afinidade com a hemoglobina, funcionando como um antimetabólito do oxigênio, assim quando aspirado a nível pulmonar, acopla-se com a hemoglobina reduzindo o nível de oxigênio no sangue, reduzindo a alimentação deste ao cérebro, coração e o resto de corpo no processo de respiração. Assim causando debilidade de percepção, dor de cabeça, sonolência, náusea e ataque cardíaco. Em baixa concentração causa fadiga e dor no peito e em altas concentrações pode causar até morte (MMA, 2018; SMAC, 2018a).

### **3.4.2 Material particulado de até 10 µm (MP<sub>10</sub>)**

De uma forma geral, o material particulado é uma mistura de sólidos ou líquidos em que seus componentes apresentam características químicas e físicas diversas. Em geral, para os fins de monitoramento, este é classificado de acordo com o diâmetro das partículas, devido a relação entre o diâmetro e a possibilidade de penetração no sistema respiratório, em material particulado total (ou partículas totais em suspensão), material inalável (partículas menores que 10 µm ou PM<sub>10</sub>) e partículas respiráveis (menores que 2,5 µm ou MP<sub>2,5</sub>). Os tamanhos podem variar, mas ainda devem permanecer pequenos o suficiente para estar em suspensão na atmosfera. As poeiras são desintegrações mecânicas de substâncias orgânicas ou inorgânicas e não tendem a dispersar, sedimentam por gravidade; a fumaça é composta por partículas sólidas finas de carbono e outras matérias provenientes de combustão incompleta de material orgânico; o fumo é formado por partículas sólidas geradas por condensação de vapores de metais fundidos, formam pequenos flocos no ar; as cinzas são partículas sólidas não combustíveis provenientes de combustão de carvão; névoas são aerossóis compostos por partículas de condensação de vapores (SMAC, 2018a).

As principais fontes de  $MP_{10}$  são a combustão na geração de vapor, no uso veicular, aquecimento em afazeres domésticos, processos industriais (fábricas de cimento) e alguns processos metalúrgicos. O diesel utilizado em veículos de transporte coletivo é um emissor importantes deste poluente. O material particulado mais grosso é geralmente devido a processos de ressuspensão de poeira, aerossóis marinhos, atividades mineradoras, desgaste de pneus e freios de automóveis e queimadas de agricultura e lixo (MMA, 2018).

Os efeitos deste poluente ao meio ambiente e saúde humana estão relacionados principalmente com o diâmetro do poluente. Materiais mais finos podem passar pelo trato respiratório e assim são distribuídos para o corpo humano. No geral, podem causar câncer respiratório, arteriosclerose, inflamação de pulmão, agravamento de asma, e podem levar à morte. O material particulado também provoca redução de visibilidade e corrosão de metais. Danificam a vegetação, o solo e vida aquática em lagos (MMA, 2018; SMAC, 2018a).

### **3.4.3 Dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ )**

Os processos de combustão levam a geração de  $NO_x$  em motores a combustão interna, fornos, caldeiras, estufas, indústrias químicas e incineradores. O diesel em veículos de transporte coletivo é um precursor importante deste poluente. Na atmosfera urbana os COVs reagem com radicais hidroxila e  $O_3$ , na presença de  $O_2$ , transformando o NO em  $NO_2$ . Na presença de radiação solar ( $\lambda \geq 420$  nm), o  $NO_2$  decompõe formando O, que recombina com  $O_2$ . Essa reação é a principal fonte de formação de  $O_3$  na troposfera (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

A relação de concentrações  $NO_x$ /COVs geralmente é maior em centros urbanos com alto fluxo de veículos e menor em áreas de subúrbio ou áreas industriais. Assim, geralmente, e como será explicado no próximo item, em centros urbanos com trânsito e ocupação humana intensos, os COVs são os agentes limitantes na formação de ozônio, e em áreas rurais ou *downwind*, o  $NO_x$  é o limitante nesta reação (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

O  $NO_2$  apresenta alta toxicidade, cheiro e gosto desagradáveis, e é muito irritante aos olhos e mucosas nasais, podendo se transformar em substâncias cancerígenas no pulmão. Este poluente geralmente está atrelado às infecções

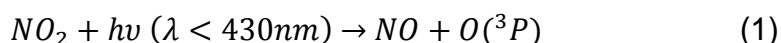
respiratórias. Além disso reage com a água presente no ar formando um componente da chuva ácida, o ácido nítrico (MMA, 2018; SMAC, 2018a).

#### 3.4.4 Ozônio (O<sub>3</sub>)

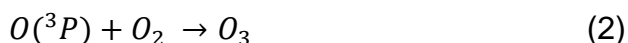
O ozônio é um poluente secundário, ou seja, não é emitido diretamente por fontes, é formado a partir de outras substâncias (poluentes ou não). É encontrado naturalmente na estratosfera, onde tem a função de absorver parte da radiação solar, impedindo que grande parte dos raios ultravioletas cheguem a superfície terrestre. Por outro lado, é altamente nocivo na troposfera, sendo assim um gás poluente por sua ação oxidante. O agravamento de asma, deficiência respiratória, doenças pulmonares estão entre seus efeitos à saúde. Longo tempo de exposição pode ocasionar em desenvolvimento de asma redução de capacidade pulmonar e na expectativa de vida. O ozônio troposférico é um dos poluentes que mais contribuem para degradação de qualidade de ar em grandes centros urbanos. O meio ambiente contribui para diminuição da visibilidade, redução da eficiência da fotossíntese e danificação de tintas, borrachas e tecidos (MMA, 2018; SMAC, 2018a).

As fontes principais de ozônio troposférico são óxidos de nitrogênio e COVs. Em dias ensolarados e sob altas temperaturas a formação de ozônio é favorecida.

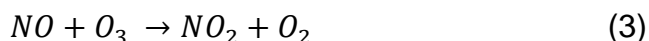
O processo de formação de O<sub>3</sub>, se inicia com a fotólise de NO<sub>2</sub> formando um átomo de O(<sup>3</sup>P):



O átomo de oxigênio gerado reage com uma molécula de oxigênio, formando ozônio:



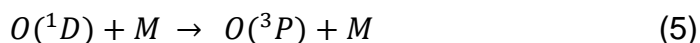
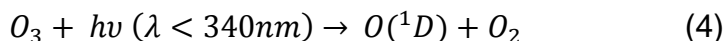
Em atmosferas limpas o ozônio reage rapidamente com o NO, fechando um ciclo.



A fotólise de O<sub>3</sub> mantém os níveis relativamente baixos de O<sub>3</sub> na troposfera, formando O(<sup>3</sup>P). Há, também, a formação de O(<sup>1</sup>D), mas é minoritária na troposfera.



Estes se estabilizam, formando  $O(^3P)$  ou radicais  $OH\cdot$  (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000)

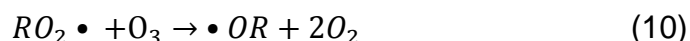
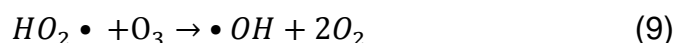


O radical hidroxila formado é a espécie química reativa mais importante, pois reage com grande parte dos gases minoritários da troposfera, principalmente os COVs. A reação pode gerar os radicais  $R\cdot$ ,  $RO_2\cdot$  e  $RO\cdot$  (ATKINSON, 2000).

O equilíbrio de ozônio na troposfera é afetado por esses radicais gerados, pois eles convertem NO em  $NO_2$ :



Em concentrações suficientemente baixas de NO, o  $O_3$  reage com os radicais  $HO_2\cdot$  e  $RO_2\cdot$ , contribuindo para a degradação do ozônio troposférico.



Pode-se afirmar então que a concentração de ozônio na troposfera depende da concentração de  $NO_x$  e COVs, presentes nesta camada, e das relações COVs/ $NO_x$ . No entanto a relação entre os precursores e o ozônio não é linear. As relações podem ser apresentadas através de isopletras, que são curvas de igual concentração máxima de  $O_3$ , calculadas a partir de diferentes concentrações iniciais dos precursores, para uma dada especiação (distribuição de espécies) de COVs, emissão dos poluentes e condições meteorológicas de temperatura, umidade e radiação solar (SILVA, 2016).

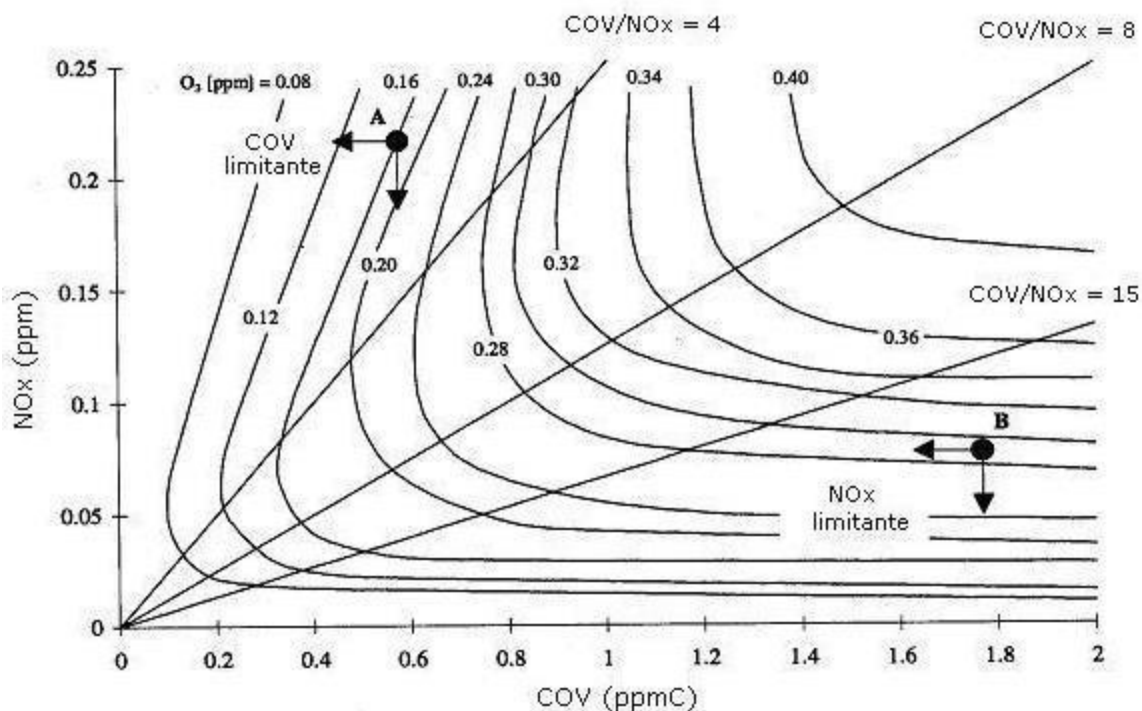


Figura 2: Isopleta de ozônio. Fonte: SILVA, 2016

A Figura 2 apresenta isopletas de ozônio típicas. A região na direita do gráfico, na parte inferior, representa altas concentrações de COVs e baixas de NO<sub>x</sub>, características de áreas rurais ou *downwind*. Neste caso o NO<sub>x</sub> atua como um limitante para a formação de ozônio e a redução de NO<sub>x</sub> é a maneira mais efetiva de controlar O<sub>3</sub> (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000)

Áreas urbanas com alta poluição veicular, são caracterizadas por altas concentrações de NO<sub>x</sub> e baixas de COVs, a área superior à esquerda do gráfico. Os processos químicos nessas condições são limitados pela concentração e especiação de COVs. Uma diminuição de NO<sub>x</sub> não acarretará necessariamente numa diminuição de ozônio, pelo contrário, aumentará a concentração para a isopleta apresentada (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000)

Essas limitações são explicadas pela competição pelos radicais OH•. Em altas razões COVs/NO<sub>x</sub> o radical OH• reage principalmente com COVs e o ozônio é controlado por sua reação com NO. Já para baixas razões COVs/NO<sub>x</sub>, o radical OH• reage predominantemente com NO<sub>2</sub>, enquanto o O<sub>3</sub> é consumido por sua reação com NO. E, nesse caso, a concentração de O<sub>3</sub> depende do processo de formação por COVs (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

A área estudada neste trabalho, com alto fluxo veicular, especialmente de ônibus, se encontra em condições de baixas razões COVs/NO<sub>x</sub>, que levam a concentrações de O<sub>3</sub> relativamente baixas, em comparação com regiões industriais e de subúrbio, mas condições de qualidade do ar regular ou má, devido as altas concentrações de óxidos de nitrogênio ou, eventualmente, de material particulado, como será discutido ao longo deste trabalho.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 DETERMINAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM

O bairro de Copacabana (Figura 3) é um dos principais pontos turísticos do Rio de Janeiro. A praia de Copacabana compõe grande parte dos quadrantes sudeste e sudoeste do bairro. Ao nordeste, noroeste e sudeste as áreas de encoste de maior inclinação formam a microbacia da Zona Sul. A principal extensão do seu solo é composta por área modificada por ação humana, embora existam áreas de vegetação e reflorestamento protegidas por unidades de conservação. A alta densidade populacional em conjunto à presença de edifícios com oito pavimentos em média e a verticalização de edifícios prejudicam a dissipação de poluentes atmosféricos (SMAC, 2018a).



Figura 3: Bairro de Copacabana. Fonte: SMAC, 2018a

As amostragens foram realizadas na Praça Cardeal Arcoverde (Figura 4), um dos principais centros de movimento e comércio do bairro. Possui uma estação de metrô, construída em Julho de 1998, que foi um dos pontos centrais de acesso ao local e aos pontos turísticos próximos, como o hotel Copacabana Palace, a praia de Copacabana e a Praça da Chacrinha, até a construção da estação Siqueira Campos, inaugurada em 2002 (METRO RIO, 2018).



Figura 4: Imagem aérea do bairro de Copacabana e Praça Cardeal Arcoverde ao centro. Fonte: SMAC, 2018a

A praça está posicionada entre duas das vias de maior tráfego do bairro, Rua Barata Ribeiro e Rua Toneleiros (Figura 5). A primeira contém quatro faixas de trânsito veicular, sendo duas dessas exclusivas para ônibus, em dias úteis. A presença de um ponto de ônibus na praça e um posto de gasolina a 100 metros geram paradas constantes de veículos, o que aumenta as contribuições de poluentes atmosféricos.



Figura 5: Mapa com a localização da Praça Cardeal Arcoverde. Fonte: GOOGLE, 2018

A praça abriga uma estação fixa automática de monitoramento de qualidade do ar do programa MonitorAr-Rio (Figura 6), controlado pela Secretaria Municipal do



Meio-Ambiente (SMAC) que mede temperatura, umidade, precipitação, radiação solar, direção e velocidade dos ventos e concentração de alguns dos poluentes legislados (CO, material particulado até 10  $\mu\text{m}$  (MP<sub>10</sub>), O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>), e fornece dados para o cálculo do Índice de Qualidade do Ar diário, acessível ao público (SMAC, 2018b).



Figura 6: Estação de Monitoramento de Ar de Copacabana. Fonte: O autor.

## 4.2 PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM

### 4.2.1 Materiais de Coleta

A amostragem dos compostos carbonílicos foi efetuada com base no Método TO-11A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1999), que consiste em passar um fluxo de ar por um cartucho recheado com um polímero impregnado com um reagente derivatizante dos compostos de interesse. Neste trabalho foram utilizados cartuchos de C18 (octadecilsílica), que são hidrofóbicos e relativamente inertes, impregnados com 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH). Os cartuchos utilizados foram do tipo *Sep-Pak* das empresas Supelco e *Waters*. Um exemplo do cartucho está apresentado na Figura 7.



Figura 7: Cartucho SKC (C18) para a coleta de compostos carbonílicos no ar. Fonte: o autor.

À medida que os compostos presentes no ar passam pelo cartucho na coleta, eles reagem com a DNPH via substituição eletrofílica, formando as hidrazonas correspondentes de cada composto. A Figura 8 apresenta a reação entre os compostos carbonílicos e a hidrazina, formando hidrazonas.

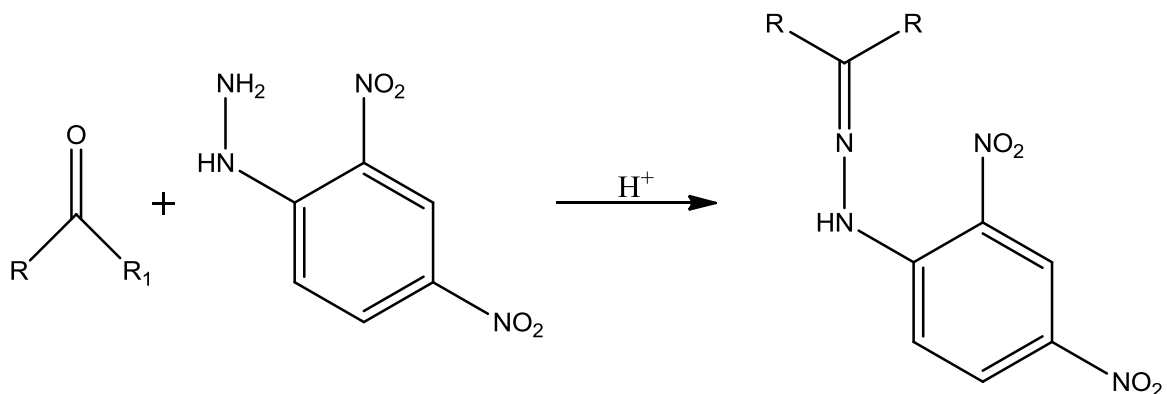


Figura 8: Reação de formação de hidrazonas. Fonte: o autor.

Altas concentrações de ozônio podem interferir negativamente reagindo com o DNPH e as hidrazonas no cartucho. A solução apresentada pelo método foi a remoção do ozônio antes da amostra passar pelo cartucho. *Scrubbers* de ozônio

foram utilizados. Estes recipientes são cartuchos tipo *Sep-Pak* preenchidos com KI granular. São eficientes e não geram perda significativa de compostos carbonílicos. Na coleta os cartuchos são colocados em série, com o ar passando primeiramente pelo *scrubber* e, depois, pelo cartucho com o polímero. O encaixe dos cartuchos pode ser observado na Figura 9.



Figura 9: *Scrubber* de Ozônio e Cartucho de DNPH acoplados. Fonte: o autor.

A exposição ao sol de cartuchos de DNPH com amostra pode produzir erros devido à decomposição dos compostos. Este erro foi evitado cercando os cartuchos com papel alumínio e colocando-os à sombra.

Para o controle da vazão, uma bomba amostradora foi conectada aos cartuchos por um tubo de silicone. O amostrador foi construído no laboratório a partir de uma bomba da marca KNF (modelo UNM P830 KTI) e um controlador de fluxo *Dwyer Instruments, Inc* (modelo MMA – 20), operado a bateria. A Figura 10 apresenta a bomba amostradora utilizada na coleta.

Para medir a luminosidade, porcentagem de umidade relativa, intensidade de ventos e temperatura utilizou-se um Termo-Higro-Anemômetro luxímetro digital portátil, modelo THAL-300, comercializado por *Instrutherm*, Instrumentos de Medição LTDA. A Figura 11 exemplifica um modelo. Como as medidas foram realizadas ao



lado de uma Estação de Monitoramento do Ar que também mede esses parâmetros, quando necessário foram usados os dados fornecidos por essa estação.



Figura 10: Bomba de amostragem de baixo volume. Fonte: o autor



Figura 11: Luxímetro modelo THAL-300. Fonte: o autor.

#### 4.2.2 Condições de Coleta

O sistema de amostragem é constituído pelo cartucho com KI granular acoplado ao cartucho com DNPH, os dois envoltos por papel alumínio. Os dois foram mantidos a uma distância do chão de 1 metro e 20 centímetros. Um tubo de silicone conecta esse sistema à bomba de amostragem que manteve fluxo de 1000 mL min<sup>-1</sup>. O esquema do sistema está apresentado na Figura 12.



Figura 12: Sistema de Amostragem montado. Fonte: o autor.

As amostragens foram realizadas no período de 19 de setembro a 2 de novembro de 2017, em dias úteis e ensolarados em que o movimento veicular é maior. O horário de coleta ocorreu entre 9 e 13 horas (horário padrão). Os cartuchos

com DNPH foram identificados por horário e data. Estes foram trocados a cada hora de amostragem. Um cartucho a mais foi utilizado como branco por uma hora em cada dia de amostra. O branco consistiu em tirar as tampas do cartucho por uma hora ao sol e depois trata-las como um cartucho de amostra. Os cartuchos utilizados foram lacrados com as tampas e teflon, envolvidos em papel alumínio e mantidos em refrigeração em gelo. O transporte dos cartuchos entre o local de amostragem e o laboratório foi realizado em uma bolsa térmica com gelo. Após a coleta, os cartuchos foram mantidos em freezer pelo tempo máximo de 15 dias para extração e análise cromatográfica. Por cada cartucho passou uma média de 60 litros de ar. Foram coletadas 25 amostras ao total.

Entre os cuidados tomados durante a amostragem foram de fundamental importância a distância entre o ponto de coleta e possíveis fatores de interferência na coleta. O sistema de amostragem foi posicionado na grade da estação de tratamento de ar, a mais de 20 metros da estação de ônibus, movimentos de carros e áreas de fumantes. A incidência de luminosidade solar foi um fator decisivo para a localização do sistema, que foi posicionado sob a sombra de árvores. Com a mudança da posição de sol ao longo da coleta, o sistema foi realocado para continuar sem incidência direta de luz.

A presença de feiras às terças-feiras dos meses não culminou em diferença significativa na amostragem, por conta da presença de vendas de roupas e acessórios turísticos. Não houve venda de alimentos que utilizassem óleos quentes e frituras, que poderiam interferir nas medidas.

## 4.3 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE

### 4.3.1 Extração da amostra

A extração da amostra do cartucho foi realizada com o auxílio de uma seringa de vidro, rinsada com acetonitrila. O volume de 5,00 mL de acetonitrila (grau HPLC) foram passados, gota a gota, pelo cartucho. A acetonitrila com os compostos extraídos foi recolhida em balão volumétrico de 5,00 mL até a marca de aferição. A amostra foi transferida do balão para um *vial* de 2 mL, identificada e levada para análise cromatográfica.

#### 4.3.2 Procedimento cromatográfico

A análise de compostos carbonílicos foi realizada pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta com arranjo de diodos no comprimento de onda de 360 nm, modelo 1100 series, fabricado pela *Agilent Technologies* (Figura 13).

A coluna cromatográfica utilizada para a separação foi a *Zorbax Eclipse XDB* com 4,6 mm de diâmetro interno, 15 mm de comprimento e com tamanho de partícula de 5  $\mu\text{m}$ , fabricado pela *Agilent*.

A temperatura do termostato durante a corrida foi definida como 30°C. A vazão foi de 1,2 mL min<sup>-1</sup> e o volume de injeção estabelecido foi de 10  $\mu\text{L}$ . A fase móvel apresentou 65% v/v de Acetonitrila (grau HPLC) e 35% v/v de água nos oito primeiros minutos de corrida e 100% de acetonitrila nos dois minutos seguintes. O condicionamento ocorreu por 2 minutos com 65% v/v de acetonitrila.

Todas as injeções de amostras foram realizadas em triplicata.



Figura 13: Sistema de cromatografia a líquido de alta eficiência, modelo 1100 Series (*Agilent Technologies*). Fonte: o autor.

A Figura 14 apresenta um cromatograma típico para o padrão e a Figura 15 apresenta um exemplo de cromatograma para uma amostra.

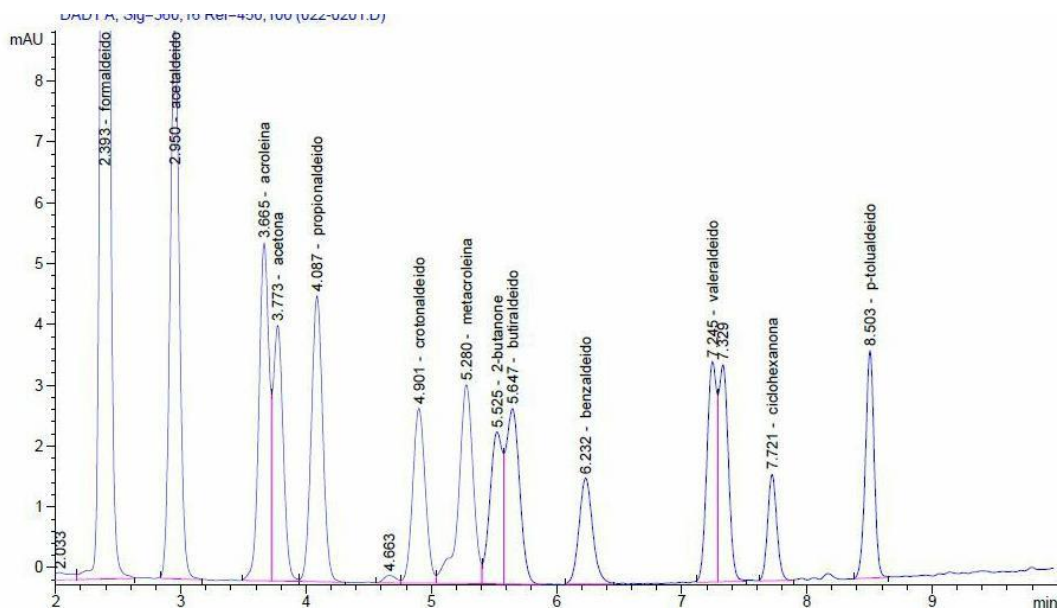


Figura 14: Cromatograma do padrão obtido com a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência no equipamento *Agilent 1100 Series*.

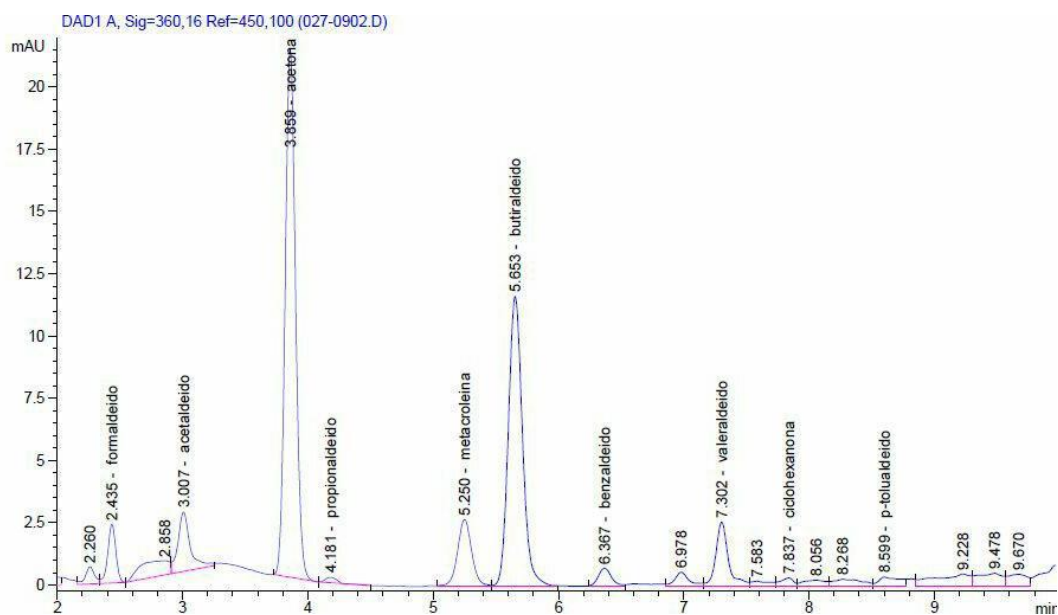


Figura 15: Cromatograma de uma amostra obtido com a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência no equipamento *Agilent 1100 Series*.

A identificação foi realizada de acordo com o tempo de retenção, ordem de eluição e pelo espectro de absorção, por comparação com um padrão certificado, descrito no próximo item. A quantificação dos compostos foi realizada com o auxílio do *Chemstation*, software desenvolvido pela própria empresa. O método cromatográfico tinha sido previamente otimizado no laboratório. Nas condições de



análise a acetona co-eluiu com a acroleína e o butiraldeído, coeluiu com a 2-butanona.

#### 4.3.3 Curva de calibração

A quantificação das hidrazonas foi realizada através do método da padronização externa. As curvas analíticas foram construídas a partir de soluções provenientes do padrão comercial considerando as áreas dos picos cromatográficos em função da concentração variável (**Apêndice A**). O padrão utilizado continha derivados das respectivas hidrazonas de formaldeído ( $4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ); acetaldeído, acroleína, acetona, propionaldeído, crotonaldeído, metacroleína, 2-butanona, butiraldeído, benzaldeído, valeraldeído, p-tolualdeído ( $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e ciclohexanona ( $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). O padrão utilizado possui numeração CRM47671, lote LCO6210V, dentro da validade, obtido na empresa SUPELCO.

Cinco diluições foram realizadas para a construção da curva de calibração, gerando concentrações variando  $0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$  a  $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$  para o formaldeído,  $0,0125 \mu\text{g mL}^{-1}$  a  $0,375 \mu\text{g mL}^{-1}$  para a ciclohexanona e  $0,005 \mu\text{g mL}^{-1}$  a  $0,150 \mu\text{g mL}^{-1}$  para os outros compostos. Como as concentrações originais no padrão eram diferentes, foram geradas faixas diferentes de concentrações nas curvas de calibração. A curva analítica foi calculada através de regressão linear de mínimos quadrados. As equações provenientes das curvas podem ser observadas na Tabela 1. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados. O LD foi definido como sendo a menor quantidade que pode ser detectada acima do ruído com um nível de confiança. Já para o LQ foi usado o primeiro ponto da curva analítica, considerado como o menor ponto que poderia ser quantificado com um nível de confiança de 95% (RIBANI *et al.*, 2004). Nas condições de coleta e análise, os LQ foram de  $0,83 \mu\text{g m}^{-3}$  para o formaldeído,  $1,0 \mu\text{g m}^{-3}$  para a ciclohexanona e  $0,42 \mu\text{g m}^{-3}$  para os outros compostos.

Assim, a área do pico da hidrazona referente ao analito da amostra foi comparada com a curva analítica, possibilitando relacionar a área de cada pico da amostra com a concentração da amostra, contida no *vial*, e analisada no cromatógrafo.

**Tabela 1: Equações de reta relativas às curvas de calibração para cada analito.**

Analito	Equação da reta	R <sup>2</sup>
Formaldeído	A = 0,3287 C + 1,983	0,9982
Acetaldeído	A = 0,2339 C + 0,4881	0,9983
Acreoleína	A = 0,1671 C + 0,4185	0,9977
Acetona	A = 0,1583C + 0,6299	0,9983
Propionaldeído	A = 0,1606 C + 0,2609	0,9999
Crotonaldeído	A = 0,0961 C + 0,0809	0,9975
Metacroleína	A = 0,0968 C + 0,1211	0,9953
2-butanona	A = 0,0953 C + 0,3523	0,9977
Butiraldeído	A = 0,0884 C + 0,4685	0,9969
Benzaldeído	A = 0,0511 C + 0,2018	0,9942
Valeraldeído	A = 0,2568 C + 0,9733	0,9986
Ciclohexanona	A = 0,0170 C + 0,1125	0,9865
p-tolualdeído	A = 0,0941 C + 0,1410	0,9975

A=área do pico no cromatograma. C= concentração no *vial* em ppb.

#### 4.3.4 Cálculo das concentrações de compostos carbonílicos no ar

Após as injeções cromatográficas das amostras concentradas, os valores de concentração dos *vials* foram obtidos a partir da curva de calibração de cada reta. A conversão das concentrações dos *vials* para concentrações no ar foi estabelecida em função do volume de ar amostrado (60000 mL para cada cartucho) e do volume de solvente utilizado para extração do derivado (5 mL de acetonitrila). A equação abaixo apresenta como foram tratados os dados obtidos após a utilização da curva de calibração. .

$$C_{ar(em\ \mu g.m^{-3})} = \frac{C_{vial} \times VE}{VA} \times 10^3$$

onde:

C<sub>ar</sub> → Concentração do composto carbonílico no ar atmosférico em μg m<sup>-3</sup>;

C<sub>vial</sub> → Concentração do composto no vial obtido a partir da curva de calibração em ppb;

VE → Volume de solvente usado na extração dos derivados do cartucho em mL;

VA → Volume de ar amostrado na atmosfera no período de 60 minutos em mL;

## 4.4 TRATAMENTO DE DADOS DE ESTAÇÕES DE MONITORAMENTO QUALIDADE DO AR

### 4.4.1 Análise dos dados de concentrações de poluentes legislados

A partir dos dados obtidos na Estação de Monitoramento e cedidos pela SMAC (2018b), tratamentos estatísticos foram realizados para as concentrações dos compostos CO, material particulado < 10 µm (MP<sub>10</sub>) e O<sub>3</sub>, para o período de 19 de setembro a 2 de novembro de 2017 na Estação de Monitoramento de Copacabana. Utilizou-se figuras do tipo *boxplot* construídas em linguagem R (R STUDIO, 2018). Os valores foram comparados com a faixa de concentrações de poluentes de acordo com SMAC (2018a). A ausência de dados relevantes dos óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) para estudos de simulação e interpretação de dados foi discutida.

### 4.4.2 Análises dos índices de qualidade do ar (IQA)

Foi realizada uma comparação entre os IQA informados para as estações de monitoramento pelo MonitorAr da Secretaria Municipal do Meio-Ambiente (SMAC) nos meses de setembro, outubro e novembro. O IQA pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$I_p = \frac{I_f - I_i}{C_f - C_i} (C - C_i) + I_i$$

onde:

$I_p$  → Índice para o poluente  $p$

$I_f$  → valor do IQA máximo da faixa onde o poluente  $p$  se encontra

$I_i$  → valor do IQA mínimo da faixa onde o poluente  $p$  se encontra

$C_f$  → valor máximo da faixa de concentração onde o poluente  $p$  se encontra

$C_i$  → valor mínimo da faixa de concentração onde o poluente  $p$  se encontra

$C$  → concentração média do poluente  $p$

O valor de  $I_p$  é calculado para cada poluente e a qualidade do ar é classificada a partir do poluente que possuir maior índice. A partir do valor de IQA, a classificação do ar é verificada a partir da Tabela 2:



**Tabela 2: Índices de qualidade do ar no Brasil e suas implicações na saúde (SMAC, 2018b).**

IQA	Nível de Poluição do Ar	Implicações na saúde
0-50	Boa	Praticamente não há riscos à saúde.
51-100	Regular	Pessoas de grupos sensíveis podem apresentar tosse e cansaço.
101-200	Inadequada	Todos podem apresentar problemas de saúde; pessoas sensíveis podem apresentar efeitos mais sérios.
201-300	Má	Todos podem apresentar agravamento de sintomas; efeitos mais graves em grupos sensíveis.
> 300	Péssima	Toda a população pode apresentar problemas cardiovasculares e doenças respiratórias. Morte prematura em grupos sensíveis.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONILADOS

Foram analisadas 11 amostras no período de 19 de setembro a 2 de novembro de 2017. A Tabela 3 apresenta as concentrações dos compostos carbonilados nas amostras analisadas.

**Tabela 3. Concentrações dos analitos em cada uma das amostras, em  $\mu\text{g m}^{-3}$ , coletadas nos dias 19 de setembro, 25 de outubro e 2 de novembro de 2017**

Analito	19 de Setembro				25 de Outubro				2 de Novembro		
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3
Formaldeído	1,04	1,58	0,72	<LQ	0,95	2,66	10,47	0,74	0,34	0,39	0,33
Acetaldeído	1,41	1,00	0,42	ND	1,14	1,37	1,43	0,68	0,61	0,45	0,59
Propionaldeído	0,30	0,39	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metacroleína	6,06	>LQ	5,67	3,05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-butanona + Butiraldeído	ND	ND	ND	ND	0,78	1,00	1,11	1,10	0,79	0,54	0,49
Valeraldeído	0,74	2,93	0,56	<LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Notas: ND = Não detectado; <LQ = Abaixo do limite de quantificação. As amostras 1, 2, 3 e 4 foram coletadas de 9:30 as 10:30h, 10:30 as 11:30h, 11:30 as 12:30h e 12:30 as 13:30h, respectivamente (horário de inverno).

O formaldeído e acetaldeído se encontraram em concentrações maiores que o LQ em 10 amostras. A acetona e acroleína coeluem nas condições de análise e não foram quantificados porque os níveis de contaminação dos cartuchos e do laboratório foram altos em comparação com as concentrações das amostras. O propionaldeído, a metacroleína e o valeraldeído foram detectados apenas em amostras coletadas no dia 19 de setembro de 2017. O butiraldeído e a 2-butanona coeluíram e foram detectados apenas nos dias 25 de outubro e 2 de novembro de 2017. O crotonaldeído, o benzaldeído, a ciclohexanona e o p-tolualdeído não foram detectados em nenhuma amostra.

Os aldeídos podem aparecer no ambiente como fonte primária, por emissão direta de veículos, predominante no horário da manhã, ou como fonte secundária, por fotooxidação de compostos orgânicos voláteis, predominante no final da tarde

(ARBILLA *et al.*, 2002). Como as coletas ocorreram na parte da manhã, com final às 13:30h, a principal fonte de aldeídos foi o processo de combustão veicular.

Em simulações e cálculos realizados em outros trabalhos (CORRÊA *et al.*, 2003; CORRÊA *et al.*, 2010), há indicações que o formaldeído e o acetaldeído são precursores importantes na formação de ozônio no Rio de Janeiro. Ambos os compostos experimentam decomposição fotoquímica e reagem com radicais hidroxila na presença de óxidos de nitrogênio. Porém, o tempo de vida do formaldeído com respeito à decomposição fotoquímica é de apenas 6-8 horas, enquanto para o acetaldeído de 3,3 a 5 dias. Já para a reação com radicais hidroxila, as reações são relativamente lentas, e os tempos de vida são de 1,3 dias e 17 horas para formaldeído e acetaldeído, respectivamente (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). No processo de decomposição fotoquímica ou por reação com radicais hidroxila, são formados radicais que convertem NO em NO<sub>2</sub>, que conseqüentemente levam à formação de O<sub>3</sub>. Sendo assim, ambos os compostos são precursores de ozônio, com maior destaque para o formaldeído.

Por conta da importância desses aldeídos, e sua maior abundância mássica em relação aos outros compostos carbonilados, o estudo foi destacado para estes dois analitos. A Figura 16 apresenta em forma de *boxplots* as concentrações determinadas para estes aldeídos.

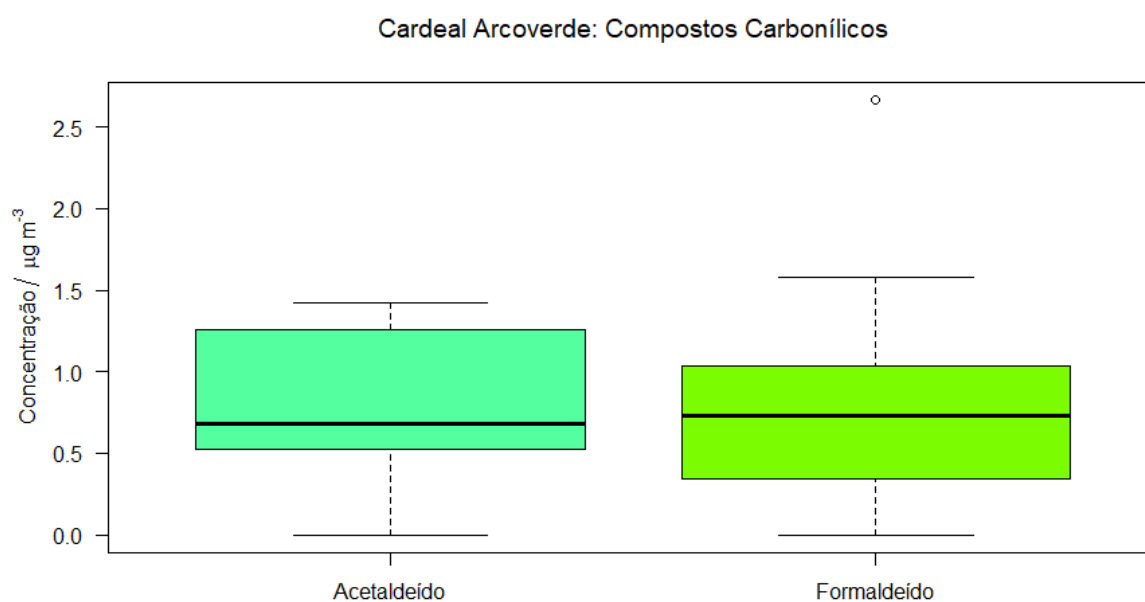


Figura 16. *Boxplot* com as concentrações de acetaldeído e formaldeído, em unidades de  $\mu\text{g m}^{-3}$ , determinadas na Praça Cardeal Arcoverde, para o período estudado. Fonte: o autor.

Para a determinação dos parâmetros estatísticos, a concentração de 10,47  $\mu\text{g m}^{-3}$  do formaldeído foi desconsiderada por conta de ser um *valor extremo*, o que prejudicaria a representatividade dos dados. Ainda com essa eliminação o conjunto de dados do formaldeído apresentou um valor discrepante (*outlier*), porém este não afetou de maneira significativa os parâmetros dos dados.

As concentrações médias de formaldeído e acetaldeído foram  $0,97 \pm 0,75$  e  $0,91 \pm 0,41$ , respectivamente. As concentrações de formaldeído e acetaldeído apresentaram gráficos parecidos, com variância similar, apesar do *outlier*. Os valores, no entanto, se encontram abaixo do esperado. O motivo é discutido neste item e nos itens subsequentes.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta os valores obtidos, neste trabalho e em diversos locais, para as concentrações de formaldeído e acetaldeído entre 1985 e 2017.

**Tabela 4. Mínimo, máximo e média (em parênteses) de concentrações de formaldeído e acetaldeído (em  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e a razão entre eles (F/A) para N amostras. Valores obtidos em locais no Rio de Janeiro entre 1985 e 2017**

Local	Data	Formaldeído	Acetaldeído	F/A	N	Referência
Vila Isabel	07/1985	24,6-44,2 (32,4)	43,2-99,1 (66,8)	0,48	15	(TANNER <i>et al.</i> , 1988)
Gávea	07/1985	1,5-3,0 (2,2)	3,4-9,7 (6,7)	0,33	10	(TANNER <i>et al.</i> , 1988)
Tún. Santa Bárbara	04/1985	*	*	0,60	8	(TANNER <i>et al.</i> , 1988)
Manguinhos	12/1995	7,1-21,0 (14,5)	8,8-27,8 (17,0)	0,85	11	(BRICKUS <i>et al.</i> , 1998)
Av. Presidente Vargas	05- 11/2000	$10,8 \pm 4,0$	$10,4 \pm 4,7$	1,04	15	(GROSJEAN <i>et al.</i> , 2002)
Av. Presidente Vargas	12/1998	12,8-32,4 (23,9)	15,2-50,5 (38,3)	0,62	4	(CORRÊA <i>et al.</i> , 2003)
Av. Presidente Vargas	08/1999	1,87-6,4 (4,2)	4,25-15,7 (8,8)	0,48	15	(CORRÊA <i>et al.</i> , 2003)
Av. Presidente	08-	10,9-37,4	12,84-55,0	0,75	6	(CORRÊA <i>et al.</i> ,

Vargas	11/2000	(20,7)	(27,6)			2003)
Av. Presidente Vargas	01/2001	58,0-66,7 (62,9)	70,2-82,2 (74,4)	0,84	3	(CORRÊA <i>et al.</i> , 2003)
Praça Saens Peña	04/2002- 02/2003	116,7-331,6 (185,5)	21,6-99,1 (54,0)	3,44	86	(MARTINS <i>et al.</i> , 2007)
Praça Saens Peña	01- 07/2008	3,2-35,7 (12,8)	2,04-15,17 (7,7)	1,66	40	(CUSTÓDIO <i>et al.</i> , 2010)
Pico da Bandeira	01- 08/2008	0,05-6,2 (2,9)	<LD-7,4 (2,0)	1,45	40	(CUSTÓDIO <i>et al.</i> , 2010)
Parque da Tijuca	01- 08/2008	<LD-5,93 (1,92)	<LD-2,3 (1,2)	1,60	40	(CUSTÓDIO <i>et al.</i> , 2010)
Entrada do Parque da Tijuca	01- 08/2008	0,29-14,4 (5,4)	0,6-10,1 (3,2)	1,69	40	(CUSTÓDIO <i>et al.</i> , 2010)
Praça Cardeal Arcoverde	09- 11/2017	0,97 ± 0,75	0,91 ± 0,41	1,07	11	Este trabalho
Praça Saens Peña	09- 10/2017	3,09 ± 1,60	2,78 ± 0,91	1,11	16	(SICILIANO, em andamento)**
Floresta da Tijuca	09- 1/2017	1,02 ± 1,00	0,93 ± 1,05	1,10	24	(BRAGA, em andamento)***

Notas: \* = Os valores de concentração não foram apresentados, apenas a razão F/A.

\*\* Siciliano, Bruno. Trabalho de Conclusão de Curso, IQ/UFRJ, 2018.

\*\*\* Braga, Andre. Monografia de Conclusão de Pós-Graduação, UVA, 2018.

Para a análise da Tabela 4 é necessário realizar uma avaliação da história dos combustíveis e seus efeitos na emissão dos aldeídos no Brasil. Na Figura 17 são apresentados dados sobre as emissões de aldeídos relacionadas ao consumo de gás natural veicular (GNV), etanol hidratado e gasolina, para o período 1980 a 2009 e previsões até o ano 2020. Os dados, publicados pela Secretaria de Mudanças Climáticas e Qualidade Ambiental do Ministério do Meio Ambiente, mostram uma previsão de aumento do valor de aldeídos e da parcela de álcool responsável por essas emissões (SMCQ, 2011). Na prática os valores obtidos apresentaram uma diminuição nas emissões após 2009.

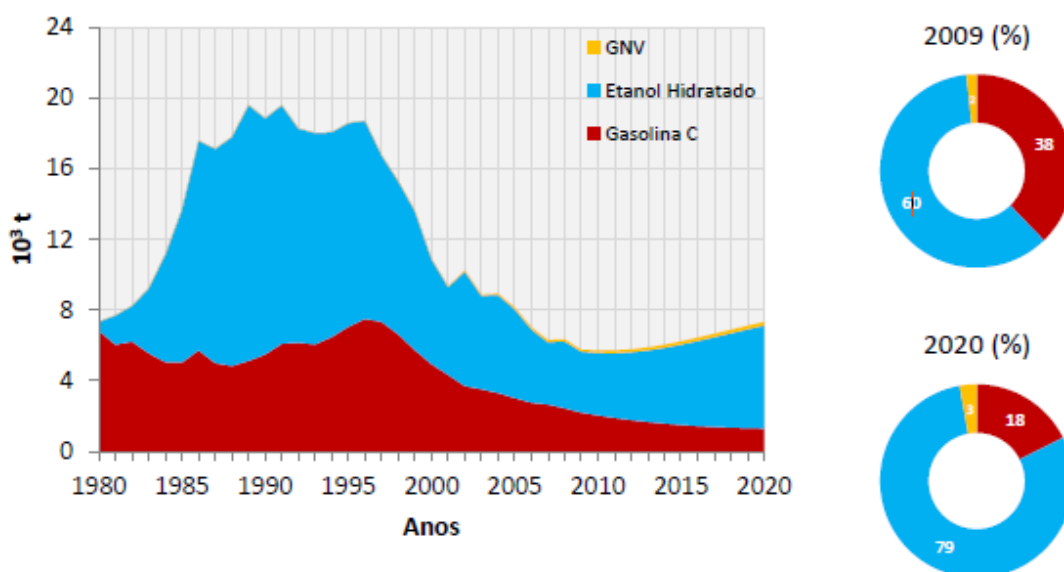


Figura 17. Emissão de aldeídos por tipo de combustível. Fonte: SMCQ, 2011.

A Figura 18 apresenta o tipo de combustível utilizado pela frota predominante em automóveis ao longo das décadas. Observa-se que a emissão de aldeídos está atribuída principalmente ao histórico do etanol combustível no Brasil (SMCQ, 2011).

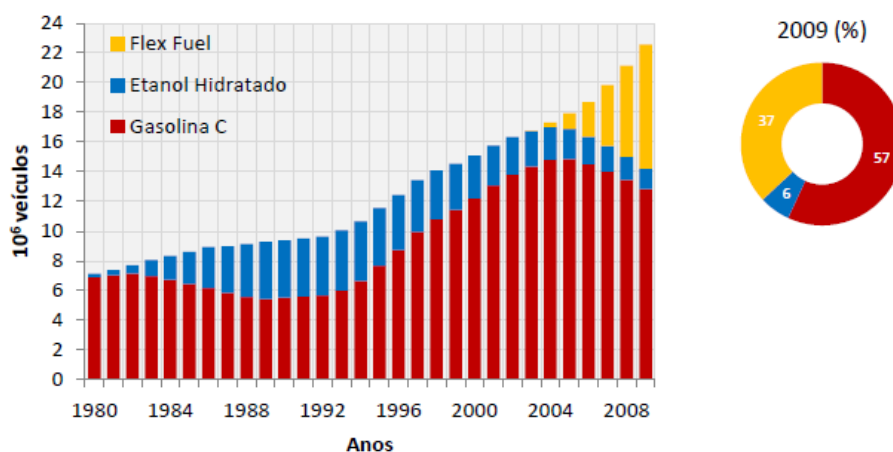


Figura 18. Evolução da frota de automóveis no Brasil por tipo de combustível. Fonte: SMCQ, 2011.

A partir das Figura 17 e Figura 18 e a Tabela 4 é possível correlacionar os tipos de combustíveis utilizados ao longo das décadas com as emissões de aldeídos precursores de ozônio.

Com a crise do petróleo de 1973, o Brasil começou a utilizar etanol como combustível em meados da década de 70. Na metade da década de 80 a venda de

carros a etanol subiu notavelmente e assim aumentou a utilização de álcool como combustível (CORRÊA *et al.*, 2010). Assim, aumentaram as emissões de aldeídos, principalmente acetaldeído, na atmosfera. Como o acetaldeído é um produto direto da oxidação do etanol, a razão formaldeído/acetaldeído (F/A) foi baixa na década de 80, comparada como o valor típico para outros países, de aproximadamente 1.

Na década de 90 a gasolina continha 20-25% de álcool em sua composição, mantendo as concentrações de aldeídos altas e os valores F/A baixos. Ao final desta década, os veículos começam a utilizar GNV. O formaldeído é produto da combustão incompleta do metano, maior componente do GNV. Entre 2001 e 2003 o número de carros a GNV aumentou em oito vezes (CORRÊA e ARBILLA, 2005). Assim, apesar da diminuição do uso do álcool, a emissão de aldeídos continuou se mantendo pela porcentagem de etanol na gasolina e pela emissão no gás natural veicular, mas foi observado o aumento da razão F/A e das concentrações de aldeídos.

As Figuras 19 e 20, obtidas por CORRÊA *et al.* (2010), apresentam respectivamente as concentrações de aldeídos e a razão F/A entre os anos de 2004 e 2009. É possível observar as altas concentrações de formaldeído provenientes de GNV e do alto movimento de ônibus da região do Centro do Rio de Janeiro em 2004. Ao longo de cinco anos a concentração de formaldeído diminuiu e a de acetaldeído se manteve constante. Assim, a razão F/A diminuiu. A diminuição nas concentrações de formaldeído foi devida em parte à evolução da tecnologia de *kits* de GNV, já que os *kits* antigos não convertiam todo o metano em dióxido de carbono (CORRÊA *et al.*, 2003). Além disso, a legislação brasileira em 2006, através da Resolução 291 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), regulamentou as emissões dos carros movidos a GNV, o que levou à eliminação dos *kits* antigos, e a utilização de tecnologias como injeção eletrônica, conversores catalíticos, gasolina com melhor qualidade e novas frotas com menor emissão de gases fez com que não só a razão formaldeído/acetaldeído diminuísse, como que os valores das concentrações também diminuíssem ao longo do período estudado de cinco anos (CORRÊA *et al.*, 2010).

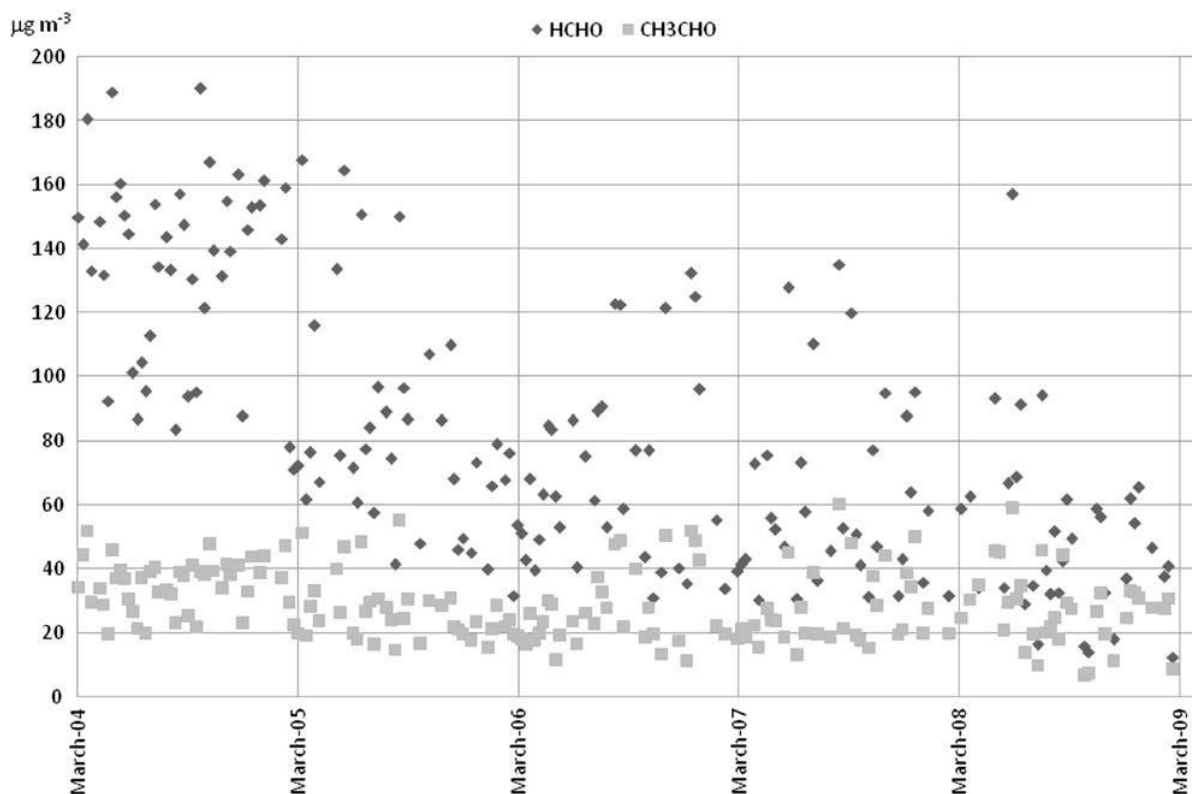


Figura 19. Concentrações de formaldeído e acetaldeído determinadas entre 2004 e 2009 no Centro do Rio de Janeiro. Formaldeído representado pelo losango preto e aldeído pelo quadrado cinza. Fonte: CORRÊA *et al.*, 2010.

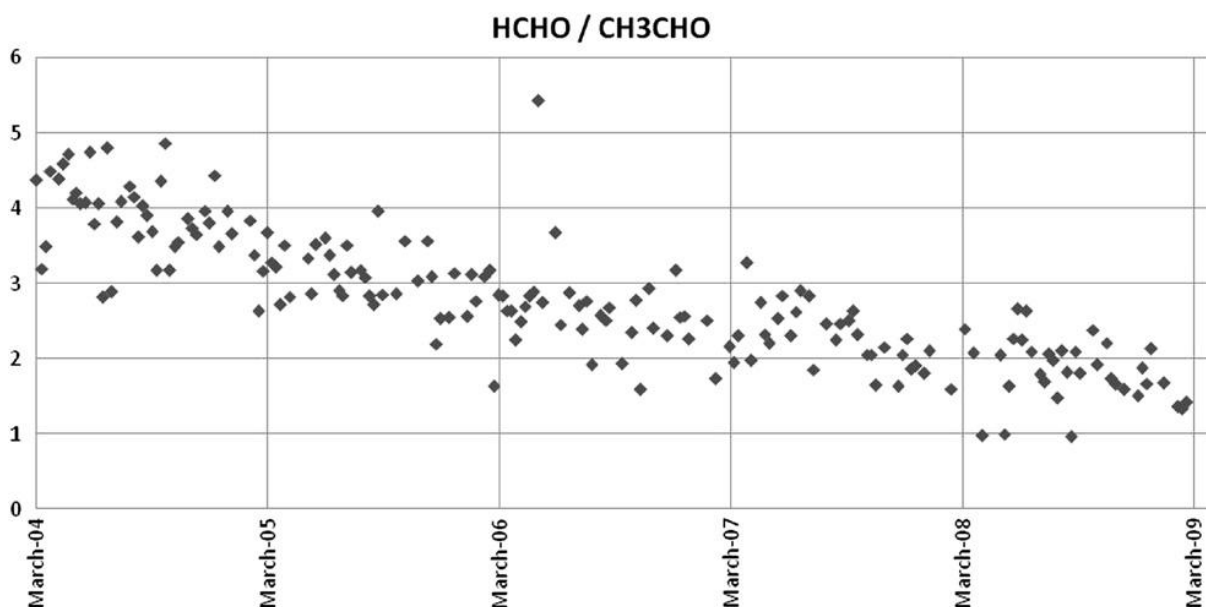


Figura 20. Razão formaldeído/acetaldeído entre 2004 e 2009 no Centro do Rio de Janeiro. Fonte: CORRÊA *et al.*, 2010.

Os valores encontrados em 2017 e apresentados na Tabela 4 indicam uma razão ainda menor entre formaldeído e acetaldeído, próxima de 1, além de baixos



valores de concentrações, indicando uma possível diminuição das emissões. No entanto, os valores da Praça Cardeal Arcoverde estão abaixo do previsto, mesmo considerando tecnologias e leis que obrigam a tomada de medidas para a diminuição de emissões, pois o ponto de coleta se encontra entre duas vias de grande movimento, com duas faixas de ônibus, posto de gasolina a uma quadra de distância e ponto de ônibus. As possíveis causas desses valores são diversas. Nas primeiras coletas foram observadas perda da vazão da bomba e dificuldade da análise cromatográfica devido aos picos estarem abaixo do LD do método, indicando um possível interferente nas amostragens. A localização da Praça, com uma verticalização grande e com morro em volta dificulta o espalhamento de gases na atmosfera, mesmo com a brisa marítima. Alguns poluentes legislados são possíveis candidatos de interferentes, tanto na reação de derivatização para a formação da hidrazona quanto no fluxo do amostrador. Esses poluentes e suas implicações são discutidos nos itens seguintes. A complexidade do local de coleta e do bairro de Copacabana e o pequeno número de amostras que foram analisadas com sucesso (<50%) indicam que é necessário um estudo mais aprofundado desse local e das variáveis envolvidas.

As áreas florestais, informadas na Tabela 4, foram usadas em comparação com os locais urbanos próximos, com o intuito de verificar alguma relação entre a poluição veicular e as emissões biogênicas. Custódio *et al.* (2010) sugeriu uma baixa correlação entre a poluição urbana e as concentrações determinadas na Floresta da Tijuca em 2008, indicando que as emissões biogênicas eram importantes na emissão de formaldeído na floresta. Os valores determinados em 2017 por Braga (2018) e Siciliano (2018), e ainda não publicados, mostram que as concentrações determinadas na Floresta da Tijuca foram aproximadamente 3 vezes menores que na Praça Saens Peña (Tijuca), porém maiores que as medidas neste trabalho para Copacabana. Esse fato e algumas evidências da literatura indicam a possibilidade de interferências na amostragem na Praça Cardeal Arcoverde, discutidas na análise de poluentes legislados.

## 5.2 ANÁLISE DOS DADOS DE CONCENTRAÇÕES DE POLUENTES LEGISLADOS DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO

Para a análise das concentrações dos poluentes legislados foram utilizados os dados da Estação de Monitoramento da Qualidade do Ar da Secretaria Municipal de Meio Ambiente (SMAC) de Copacabana. O acesso aos valores de índice de Qualidade do Ar (IQA) é aberto ao público (SMAC, 2018b). Já os valores de concentrações de poluentes legislados e parâmetros meteorológicos (velocidade e direção do vento, radiação solar, precipitação, pressão atmosférica, temperatura e umidade relativa) são disponibilizados a grupos de pesquisa, na forma de planilhas Excel, sem tratamento prévio. A partir dos valores cedidos pela SMAC, foi realizado um estudo mais aprofundado dos poluentes mais importantes (CO, O<sub>3</sub> e MP<sub>10</sub>).

### 5.2.1 Monóxido de carbono

As concentrações médias horárias de monóxido de carbono, em partes por milhão (ppm), para o período de 19 de setembro a 2 de novembro de 2017 são apresentadas na Figura 21 na forma de *boxplots*.

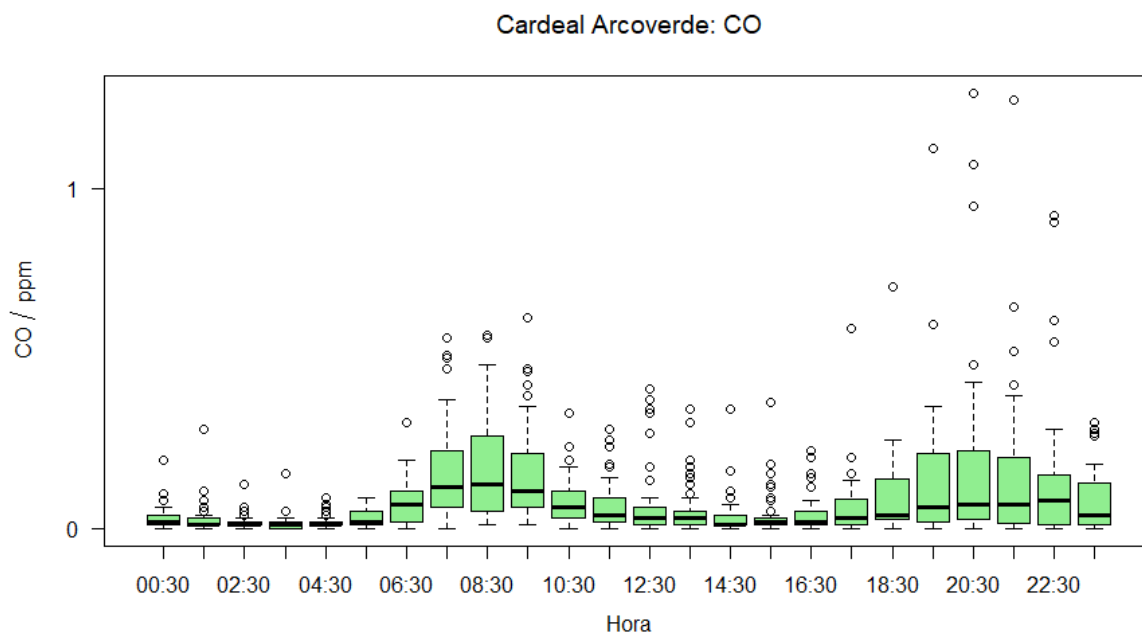


Figura 21. *Boxplot* das concentrações de CO (ppm) ao longo do dia para o período de 19 de setembro a 2 de novembro de 2017. Fonte: o autor, a partir de dados da SMAC.

O gráfico apresenta baixos valores de concentrações de CO, atingindo valores mais altos por volta de 8:30h e 20:30h, coincidentes com os horários de maior fluxo veicular; mesmo assim valores máximos foram encontrados em aproximadamente 1 ppm. Conforme apresentado na Figura 22, mesmo os valores mais altos observados de CO não foram suficientes para que este analito fosse o poluente principal responsável pelo cálculo de IQA na Estação de Monitoramento de Copacabana.

CO (ppm)	IQA	Qualidade do ar
0-4	0-50	Boa
4,1-9	51-100	Regular
9,1-15	101-200	Inadequada
15,1-30	201-300	Má
30,1-40	>300	Péssima

Figura 22. Concentrações de CO (ppm) e sua relação com IQA e a qualidade do ar. Fonte: o autor.

A Tabela 5 apresenta os Padrões de Qualidade do ar para o CO no Brasil, Estados Unidos e União Europeia. A concentração medida em Copacabana, no período estudado, foi aproximadamente 10 vezes menor que os valores dos Padrões de Qualidade do Ar e 4 vezes menor que o limite de 4 ppm utilizado pela SMAC para indicar um IQA Regular.

**Tabela 5. Padrões de Qualidade para o CO no Brasil e outros países (média de 8 horas em ppm)**

Local	Norma	Limite (ppm)	Referência
Brasil	CONAMA	9	(CONAMA, 1990)
Estados Unidos	NAAQS	9	(EPA, 2018)
União Europeia	AQS	10	(AQS, 2018)

NAAQS: Padrão de Qualidade do Ar Nacional; AQS: Padrão de Qualidade do Ar; CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente.

A Figura 23 apresenta as emissões estimadas para os principais combustíveis utilizados no Brasil (SMCQ, 2011). A gasolina é a principal responsável por essa emissão por conta da combustão incompleta no motor. A previsão para 2020 indica

emissões cada vez menores de CO, por conta do uso de catalisadores automotivos. Os valores baixos obtidos na estação de Copacabana corroboram essa afirmação.

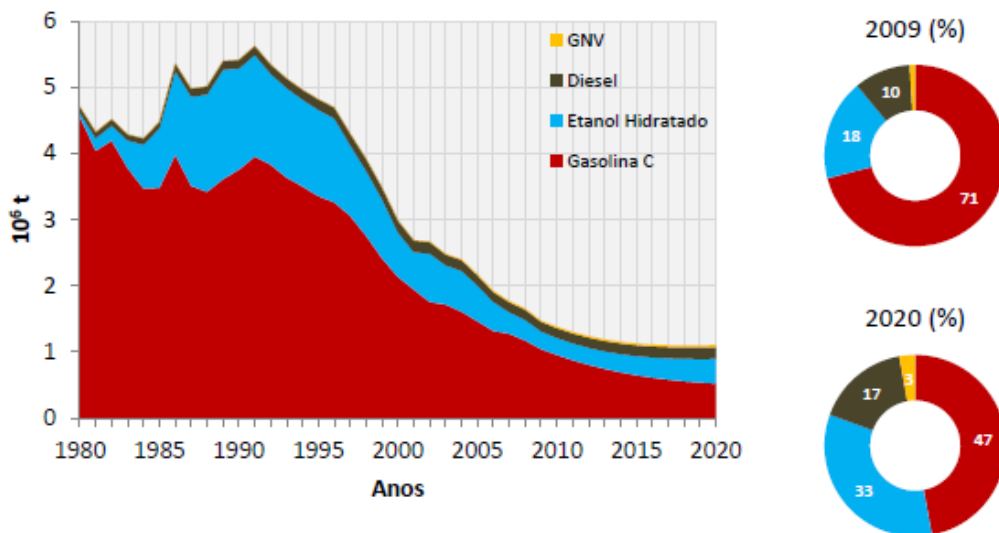


Figura 23. Emissões de CO por tipo de combustível Fonte: SMCQ, 2011.

### 5.2.2 Ozônio

As concentrações médias horárias de ozônio, fornecidas pela Estação de Monitoramento, em unidades de  $\mu\text{g m}^{-3}$ , para o período de 19 de setembro a 2 de novembro de 2017 são apresentadas na Figura 24.

O gráfico da Figura 24 apresenta valores de concentrações de ozônio, na maioria dos dias e horários, entre 20 e 50  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Os valores máximos se encontram em torno das 13:30h porque se trata de um poluente secundário de origem fotoquímica. O valor máximo da mediana, para o período, corresponde a um IQA bom. Porém alguns valores individuais ultrapassaram o limite de concentração 80  $\mu\text{g m}^{-3}$ , correspondente a um IQA regular. Na Figura 25 são mostradas as concentrações limite para cada faixa de qualidade do ar, para o ozônio. Apesar de alguns valores estarem acima do valor considerado para um IQA bom, o ozônio não foi o poluente principal na determinação do IQA na maioria dos dias. Isso ocorreu por conta dos altos valores de concentrações de MP<sub>10</sub> determinados, que são abordados no próximo item.

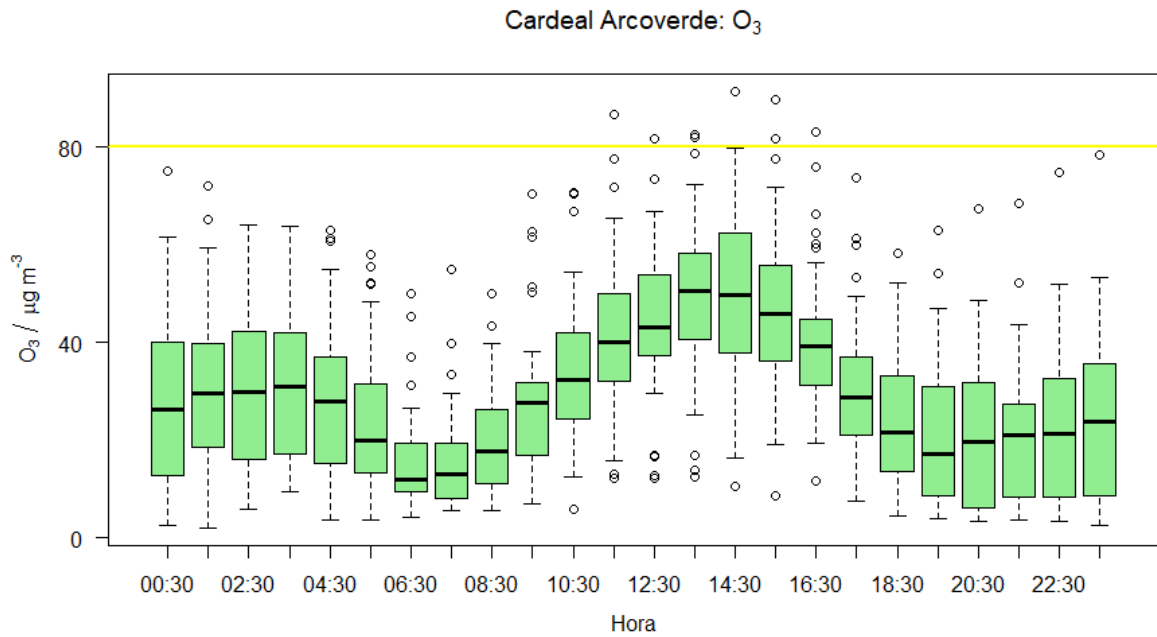


Figura 24. *Boxplot* das concentrações de O<sub>3</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) ao longo do dia para o período de 19 de setembro a 2 de novembro de 2017. Fonte: o autor, a partir de dados da SMAC.

O <sub>3</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	IQA	Qualidade do ar
0-80	0-50	Boa
81-160	51-100	Regular
161-200	101-200	Inadequada
201-800	201-300	Má
801-1000	>300	Péssima

Figura 25. Concentrações de O<sub>3</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e sua relação com IQA e a qualidade do ar. Fonte: o autor.

A Tabela 6 apresenta os Padrões de Qualidade do ar para o O<sub>3</sub> no Brasil, Estados Unidos e União Europeia, assim como o valor máximo recomendado pela Organização Mundial da Saúde. Esses valores correspondem as médias de 8 horas, enquanto os valores de concentração representados na Figura 24 são médias de 1 hora. A concentração medida em Copacabana foi inferior aos Padrões apresentados na Tabela 6. Apenas para o cálculo de IQA foram encontrados alguns valores que qualificou o nível do ar como regular.

**Tabela 6. Padrões de Qualidade de Ar para O<sub>3</sub> no Brasil e outros países e valor recomendado pela Organização Mundial da Saúde (média de 8 horas)**

Local	Instituição	Limite ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )*	Referência
Brasil	CONAMA	160	(CONAMA, 1990)
Estados Unidos	NAAQS	140	(EPA, 2018)
União Européia	AQS	120	(AQS, 2018)
Internacional	WHO	100	(WHO, 2005)

\*Média de 8 horas.

O ozônio é um poluente secundário, pois não é emitido diretamente pelas fontes. Ele é formado a partir de compostos orgânicos voláteis e NO<sub>x</sub> em presença de luz solar, o que justifica a concentração maior encontrada após o meio dia (hora de maior incidência de radiação solar). O NO<sub>x</sub> não é medido na estação de Copacabana e os únicos compostos orgânicos voláteis medidos foram o formaldeído e o acetaldeído, e mesmo assim com relativamente baixo número de amostras. Esses empecilhos acarretam num impedimento de obter conclusões a respeito das fontes primárias de ozônio. Dados apresentados nos itens seguintes sugerem o papel dos poluentes legislados na dificuldade de coleta e análise dos aldeídos.

### 5.2.3 *Material particulado com diâmetro inferior a 10 $\mu\text{m}$ (MP<sub>10</sub>)*

Os dados de concentrações de MP<sub>10</sub> foram fornecidos pela Estação de Monitoramento como médias horárias, em unidades de  $\mu\text{g m}^{-3}$ , para o período de 19 de setembro a 2 de novembro de 2017 e estão representados na forma de *boxplot* na Figura 26.

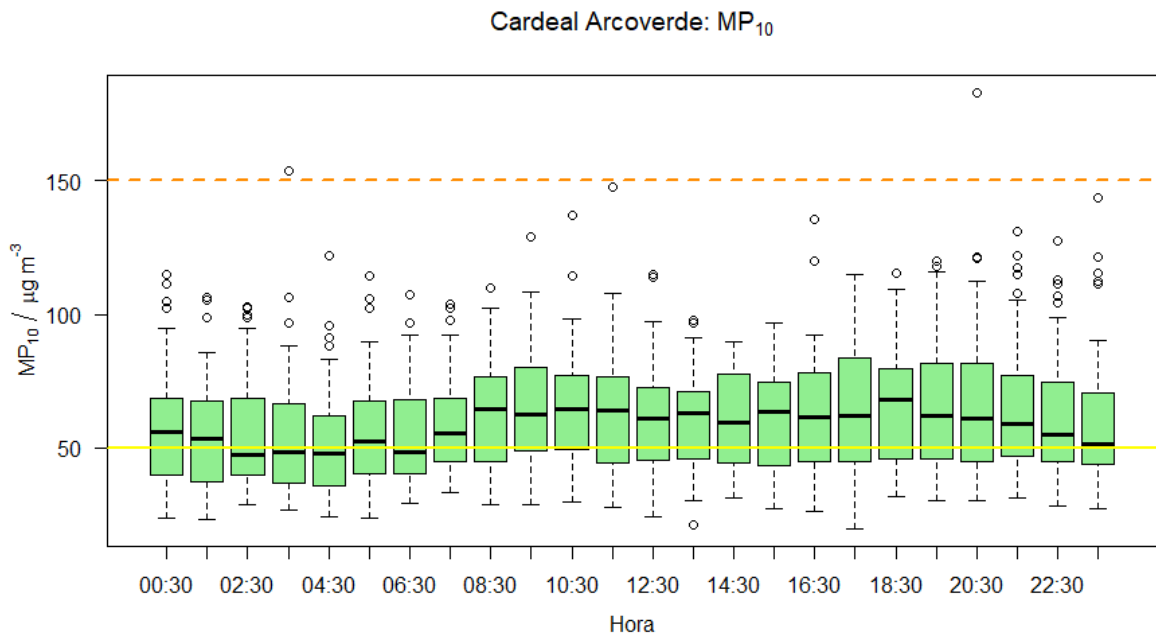


Figura 26. *Boxplot* das concentrações de MP<sub>10</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) ao longo do dia para o período de 19 de Setembro a 2 de Novembro de 2017. Fonte: o autor, a partir de dados da SMAC.

O gráfico da Figura 26 apresenta valores altos de concentrações de MP<sub>10</sub>, com a principal faixa de concentração entre 40 e 100  $\mu\text{g m}^{-3}$ . A madrugada apresentou medianas menores e entre 8:30h e 18:30h medianas maiores, coincidindo com o horário de maior trânsito veicular no local de estudo. Porém, no geral, não houve valores acima do Padrão de Qualidade do Ar, com exceção de alguns *outliers*. A Figura 27 apresenta as faixas de concentração de MP<sub>10</sub> para cada nível de qualidade do ar. Os valores apresentados na estação se mantiveram em mais de 90% dos casos em nível regular para o período estudado, alguns valores gerando IQA de nível inadequado. O MP<sub>10</sub> foi o principal poluente legislado ao qual foram atribuídos valores de IQA regular, salvo em dois casos em que o ozônio foi o principal poluente.

MP <sub>10</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	IQA	Qualidade do ar
0-50	0-50	Boa
51-150	51-100	Regular
151-250	101-200	Inadequada
251-420	201-300	Má
421-500	>300	Péssima

Figura 27. Concentrações de MP<sub>10</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e sua relação com IQA e a qualidade do ar. Fonte: o autor.

A Tabela 7 apresenta os Padrões de Qualidade do Ar para o MP<sub>10</sub> no Brasil, Estados Unidos, União Europeia e o valor máximo recomendado pela Organização Mundial da Saúde. As concentrações medidas na estação ultrapassaram os limites estabelecidos pela União Europeia e pela Organização Mundial de Saúde, que coincidem com o valor de 50 µg m<sup>-3</sup>, indicativo de um IQA regular. Em alguns valores chegou a ultrapassar o Padrão de Qualidade do Ar estabelecido pelo CONAMA na resolução número 3 e pelos Estados Unidos (150 µg m<sup>-3</sup>). Foi o único poluente legislado analisado que ultrapassou todos os limites de concentração indicados na Tabela 7.

**Tabela 7. Limite de Qualidade de MP<sub>10</sub> no ar para Brasil e outros locais internacionais (média de 24 horas).**

Local	Instituição	Limite (µg m <sup>-3</sup> )	Referência
Brasil	CONAMA	150	(CONAMA, 1990)
Estados Unidos	NAAQS	150	(EPA, 2018)
União Européia	AQS	50	(AQS, 2018)
Internacional	WHO	50	(WHO, 2005)

A Figura 28 apresenta os principais combustíveis responsáveis pela formação e emissão de MP<sub>10</sub> na atmosfera. O diesel, principal combustível em ônibus e caminhões, é o principal contribuinte para a emissão de material particulado inalável. A Estação de Monitoramento está localizada entre duas ruas principais e de muito movimento em Copacabana, Rua Toneleiros e Rua Barata Ribeiro. Nas duas trafegam ônibus, a segunda com duas faixas exclusivas para transporte coletivo. Além da presença de um posto de gasolina a uma quadra do local e um ponto de ônibus na própria Praça Cardeal Arco Verde. A contribuição de transportes coletivos na emissão de poluentes na atmosfera é significativa nesse local e, considerando que os edifícios e geografia em volta dificultam a dispersão do ar, as condições de qualidade do ar são preocupantes em comparação com os índices mostrados na Figura 27.



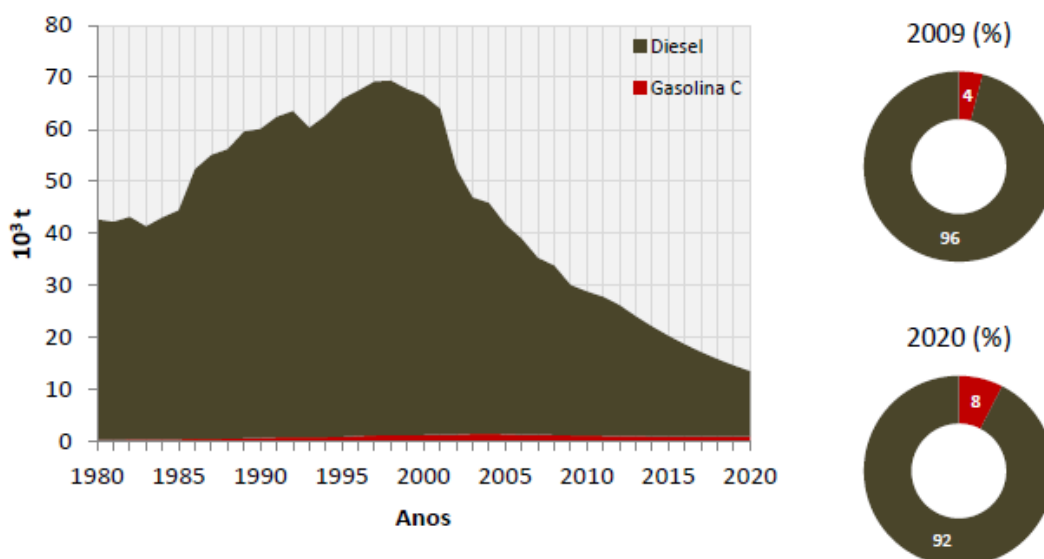


Figura 28. Emissão de MP<sub>10</sub> por tipo de combustível. Fonte: SMCQ, 2011.

Além da contribuição de MP<sub>10</sub> como poluente principal para o cálculo de IQA, há a interferência deste poluente na coleta e determinação de aldeídos pelo Método TO-11A. Correa (2003) sugere que, para concentrações de MP<sub>10</sub> acima de 50 µg m<sup>-3</sup>, a diminuição do fluxo na amostragem de compostos carbonílicos é significativa. O ajuste de fluxo durante a coleta foi constante, no entanto é possível que mesmo assim essas partículas possam ter interferido na coleta, causando os baixos valores absolutos observados em relação aos outros trabalhos realizados, em 2017, como o mesmo sistema experimental e informados na Tabela 4. Apesar da troca e reajuste de bombas e fluxo, a amostragem apresentou-se como um desafio constante no local.

#### 5.2.4 Óxidos de Nitrogênio (NO<sub>x</sub>)

A estação de monitoramento de ar de Copacabana não mede teores de NO<sub>x</sub> no ar. No entanto, este poluente apresenta importância fundamental nas medições de poluentes legislados e na qualidade do ar como um todo. A Figura 29 apresenta as emissões relativas aos diferentes tipos de combustíveis no Brasil, para o período 1980 a 2009 e a previsão até 2020. Pode ser observado que desde o início da década de 80 até a previsão realizada em 2009 para 2020, há uma forte participação do processo de combustão do diesel nas emissões.

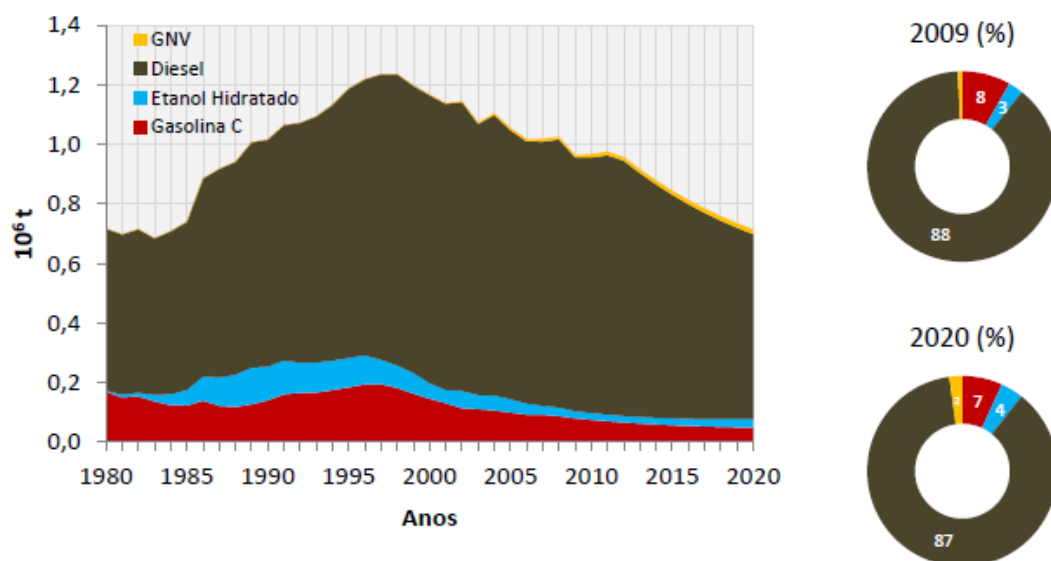


Figura 29. Emissões de NO<sub>x</sub> por tipo de combustível. Fonte: SMCQ, 2011.

No estudo de MP<sub>10</sub> ficou evidente a forte influência de carros movidos a diesel em Copacabana. Apesar do NO<sub>x</sub> não ter sido medido, pode ser esperada uma grande contribuição deste combustível na emissão do poluente, o que sugere uma alta concentração de NO<sub>x</sub> em Copacabana.

Uma das consequências de altas concentrações de NO<sub>x</sub> é a interferência deste composto na coleta de compostos carbonílicos usando o Método TO-11A. A interferência dos óxidos de nitrogênio em métodos de coleta baseados em DNPH foi reportada na literatura (KARST *et al.*, 1993). Foi comprovado que o NO<sub>2</sub> reage com o DNPH formando compostos com comportamento parecido com a hidrazona derivada do formaldeído. Como o NO<sub>2</sub> consome a hidrazina, o restante de reagente pode não ser suficiente para a determinação de compostos carbonílicos. Além disso os compostos formados interferem no cromatograma dificultando a quantificação das hidrazonas formadas a partir dos compostos carbonílicos. Essa interferência, no entanto, só ocorre com altas concentrações de NO<sub>2</sub>. Assim, além da influência da concentração de MP<sub>10</sub> no fluxo do amostrador, existe a possibilidade de interferência direta de óxidos de nitrogênio na coleta, por reação com o DNPH. É possível também a reação deste óxidos com aldeídos e cetonas, porém não foi estudada para este trabalho.

As concentrações moderadas de O<sub>3</sub> em Copacabana reforçam a possibilidade de altas concentrações de NO<sub>x</sub>. Na atmosfera urbana, o O<sub>3</sub> é formado através de

uma série de reações complexas nas quais os COVs são oxidados pelos radicais hidroxila, formando radicais que, na presença de NO, dão origem a NO<sub>2</sub> que decompõe fotoquimicamente a NO + O. A recombinação O + O<sub>2</sub> é rápida levando a formação de O<sub>3</sub> (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). Esse processo não é linear como mostrado na Figura 30, onde as curvas de igual concentração máxima de O<sub>3</sub> (isopleias) estão representadas para varias concentrações iniciais de COVs e NO<sub>x</sub>.

A Figura 30 foi construída usando um modelo de qualidade do ar e dados experimentais obtidos na Tese de Doutorado de Silva (2016). Como já discutido na literatura (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000), relações COVs/NO<sub>x</sub> baixas (tipicamente 6 ou menores), são geralmente achadas em geral em ambientes urbanos muito poluídos, por exemplo, na área central da cidade ou em bairros como Copacabana. Nessas condições a diminuição nas concentrações de COVs (a NO<sub>x</sub> constante) é efetiva na diminuição das concentrações de O<sub>3</sub>, enquanto um aumento nas concentrações de NO<sub>x</sub> (a COVs constante) leva a uma diminuição das concentrações máximas de O<sub>3</sub>. Nessas condições o sistema cinético é controlado pelas concentrações (e especiação) de COVs e, ao contrário do imaginado, ambientes poluídos com altas concentrações de óxidos de nitrogênio, apresentam concentrações de O<sub>3</sub> baixas ou moderadas. Esse comportamento não linear é o resultado de vários efeitos: nessas condições, o NO<sub>2</sub> reage com os radicais hidroxila, formando HNO<sub>3</sub>, terminando a cadeia de reações que levam à transformação NO para NO<sub>2</sub> (e conseqüente formação de O<sub>3</sub>) e diminuindo a formação de radicais HO<sub>2</sub>•, através da reação dos COVs com radicais hidroxila. Além disso, a reação de O<sub>3</sub> com NO é rápida, levando ao consumo do ozônio formado.

Por todos esses motivos, é evidente a necessidade da determinação das concentrações de NO e NO<sub>2</sub> em Copacabana, assim como um estudo mais aprofundado das concentrações e especiação dos compostos orgânicos voláteis oxigenados e não oxigenados.

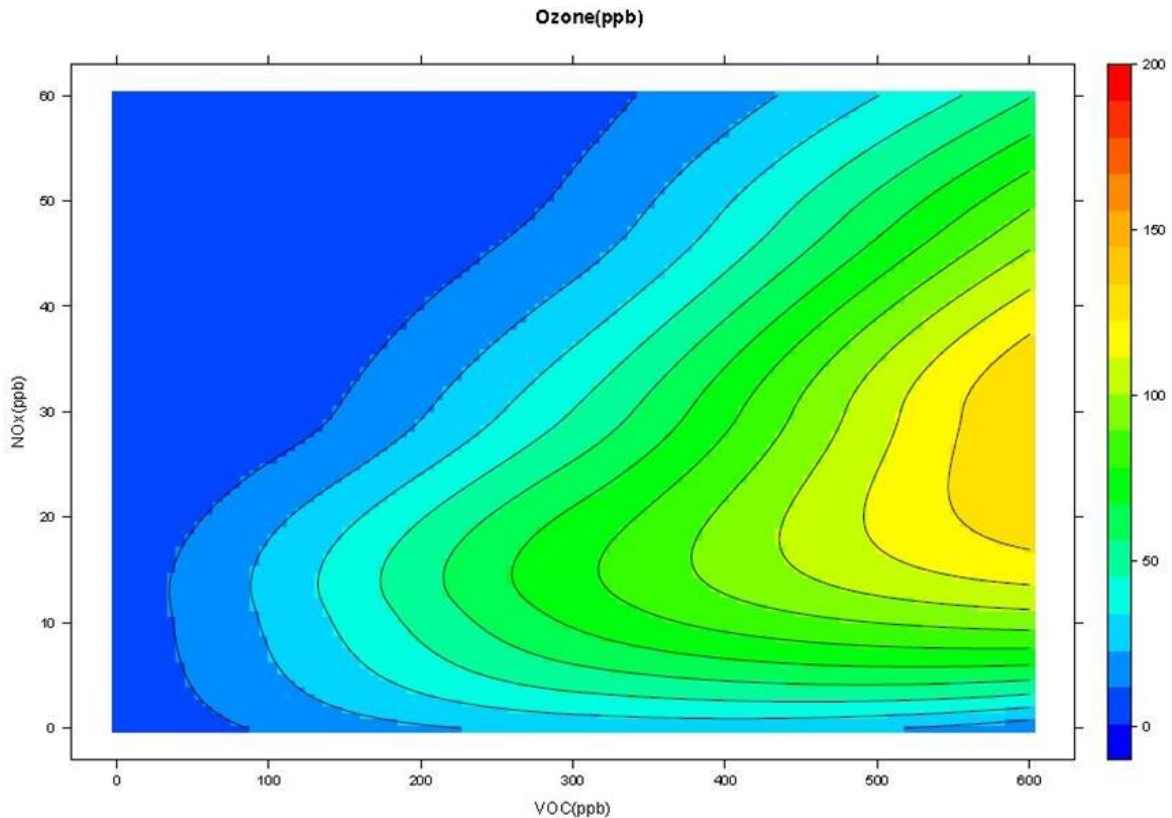


Figura 30. Isopleta de Ozônio. Fonte: SILVA (2016), manuscrito em preparação.

### 5.3 ANÁLISE DOS ÍNDICES DE QUALIDADE DO AR

A partir das concentrações de poluentes medidas pelas Estações de Monitoramento, a SMAC realiza o cálculo de IQA, como mostrado no capítulo Materiais e Métodos. Na *homepage* da SMAC são apresentados os valores diários do IQA e a característica atribuída a esse valor, além do principal poluente no cálculo do índice, que aparece sublinhado (SMAC, 2018b). Neste trabalho, foram compilados os IQAs obtidos em Copacabana e, aos fins de comparação, os valores informados para as outras Estações de Monitoramento da SMAC (Figura 31). Os níveis de qualidade do ar foram organizados na Figura 32 por bairro e mês, no período de Setembro a Novembro de 2017. A análise das características de cada bairro foi realizada com as informações fornecidas pela SMAC (2018b).

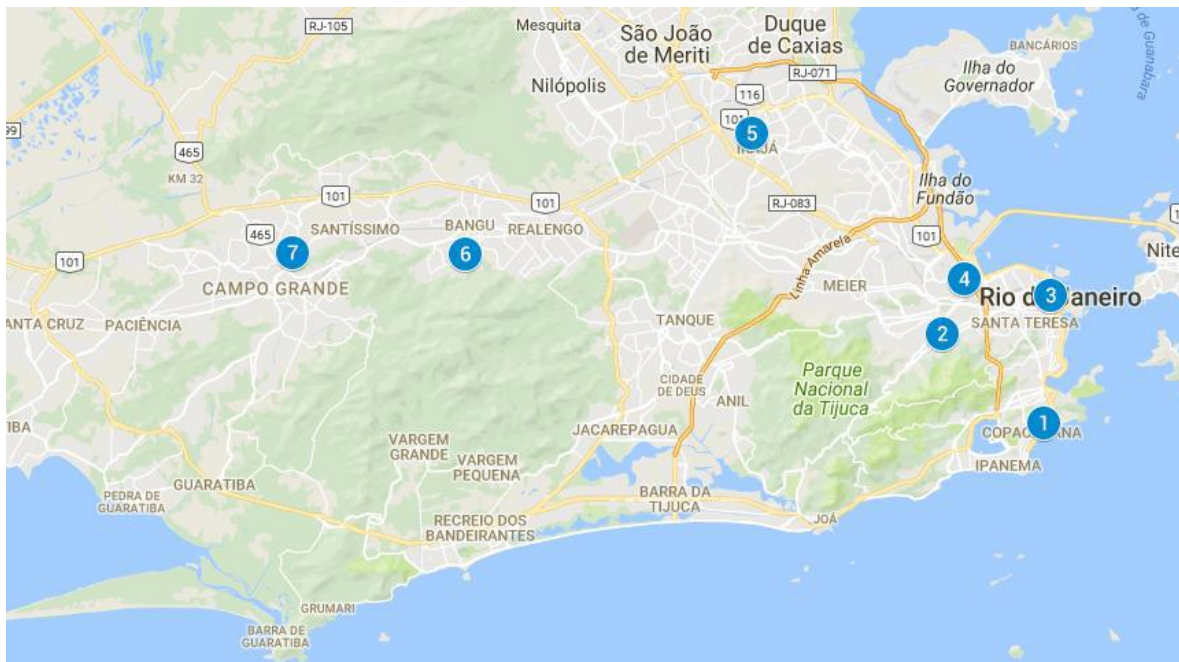


Figura 31: Estações de Monitoramento da SMAC estudadas: Copacabana (1), Tijuca (2), Centro (3), São Cristóvão (4), Irajá (5), Bangu (6) e Campo Grande (7). Fonte: Adaptado de GOOGLE, 2018.

Estação	Setembro de 2017																															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30		
Centro	B	B	B	B	B	B	R	B	R	B	B	B	B	B	R	R	B	B	R	B	B	R	R	Y	B	B	B	Y	B	B		
Copacabana	R	R	R	R	R	R	R	R	R	Y	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	B	R	R	R	
São Cristóvão	B	B	B	B	B	R	Y	R	B	B	B	B	R	B	B	R	B	R	R	R	R	R	R	R	R	B	B	B	R	B	B	
Tijuca	B	B	B	B	B	B	R	B	Y	B	B	B	B	B	B	R	B	R	R	R	R	R	R	R	B	B	B	Y	B	R	B	
Irajá	B	B	B	R	B	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	B	B
Bangu	B	R	R	R	R	R	R	I	R	R	B	I	R	R	M	I	R	R	I	R	I	R	R	I	R	R	R	I	R	B	B	
Campo Grande	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	

Estação	Outubro de 2017																															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
Centro	R	R	B	B	B	B	B	B	B	Y	R	R	R	R	B	B	B	B	B	R	B	B	R	B	B	B	B	B	Y	R	B	B
Copacabana	R	R	B	B	B	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	B	R	R	B	R	B	B	B	B	B	R	R	R	B	B
São Cristóvão	R	Y	B	B	B	B	B	B	Y	R	R	R	R	R	B	B	B	B	B	R	B	R	R	R	B	B	B	B	B	B	B	
Tijuca	B	B	B	B	B	B	B	B	R	R	R	R	R	R	B	B	B	B	B	R	R	R	R	R	B	B	B	R	R	R	R	B
Irajá	R	R	B	R	R	R	B	R	R	I	R	R	I	R	B	B	B	B	R	R	R	R	R	R	B	B	R	R	B	R	B	
Bangu	R	R	R	R	M	I	R	R	M	M	M	I	M	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	B	R	R	R	R	R	R	
Campo Grande	R	R	B	B	R	R	R	R	R	R	R	M	R	M	B	R	R	R	R	R	R	I	R	R	B	R	R	R	B	R	R	

Estação	Novembro de 2017																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
Centro	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	Y	R	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Copacabana	B	B	B	B	B	B	B	B	R	R	R	R	R	R	B	B	B	B	B	R	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
São Cristóvão	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	R	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Tijuca	B	B	B	B	R	B	B	B	B	B	B	B	Y	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	R	R
Irajá	B	B	R	R	B	B	B	B	R	R	B	B	R	R	R	R	R	R	R	B	B	B	B	B	Y	R	B	B	B	R	R
Bangu	B	B	R	B	R	B	B	R	R	R	B	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	B	I	M	R	R	R	R	R
Campo Grande	B	R	B	B	R	B	B	R	R	Y	B	R	R	R	I	R	R	R	R	R	R	R	Y	B	B	R	I	R	B	B	R

B BOA    Y REGULAR    I INADEQUADA    M MÁ    P PÉSSIMA

Figura 32. IQAs determinados entre setembro e novembro de 2017, nas Estações de Monitoramento Automático da SMAC: Centro, Copacabana, São Cristóvão, Tijuca, Irajá, Bangu e Campo Grande. Fonte: SMAC, 2018a.

É importante notar que nas Estações de Centro, Copacabana e São Cristóvão não são realizadas medições das concentrações de NO e NO<sub>2</sub>, o que eventualmente pode levar ao informe de IQA bons em dias com altas concentrações de NO<sub>2</sub>.

O bairro do Centro compreende uma área altamente urbanizada, principal local de comércios e serviços, com altos prédios que formam corredores por onde o vento passa. As ruas possuem alto movimento de carros e ônibus. Há um ponto de ônibus a 20 metros da estação. Apesar da quantidade massiva de fontes móveis de poluentes, a maioria dos dias consultados apresentou qualidade boa de ar. O ozônio foi o principal poluente no cálculo de IQA, por conta da alta temperatura e da radiação solar maior devida à ausência de florestamento, o que leva a maior geração de O<sub>3</sub>. O percentual de dias com qualidade do ar regular foi 24%.

Como já discutido neste trabalho, o bairro de Copacabana é caracterizado por núcleos habitacionais antigos de classe alta e média, edifícios altos e próximos, que dificultam a dispersão do ar. A Estação de Monitoramento é localizada na Praça Cardeal Arcoverde, com saída de metrô, o que gera movimento de pedestres, além de um posto de gasolina a uma quadra de distância e um ponto de ônibus. A Praça é cercada por ruas de movimento constante de ônibus com duas faixas exclusivas. Entre as estações de monitoramento com predominância de alto fluxo veicular e de pessoas, e atividades comerciais e administrativas, além de ocupação habitacional (Centro, Copacabana, Tijuca e São Cristóvão), esta foi a que apresentou o maior número de dias com qualidade do ar regular, em 63% dos dias. Isso se deve ao pouco afastamento lateral de edifícios, o que culmina num acúmulo de poluentes ao redor da estação, apesar de estar a 400 metros da praia.

O bairro de São Cristóvão apresenta área de baixada, resultante de aterro da orla em diversas épocas da formação do Rio de Janeiro. Há um alto número de núcleos habitacionais e estabelecimentos de uso industrial como a área portuária e a Usina Municipal de Asfalto. A Estação de Monitoramento localiza-se ao lado do Campo de São Cristóvão, local de atividades gastronômicas e culturais, logo há uma alta transição de veículos de carga e descarga. O IQA no local, na maioria dos dias testados apresentou nível bom, com apenas 29% dos dias com IQA regular. Em alguns casos o nível de qualidade ficou pior, o que se deve à baixa nebulosidade no local, o que aumenta a incidência de radiação solar, e conseqüentemente as concentrações de ozônio.

O bairro Tijuca, local caracterizado por sua composição heterogênea tanto com locais comerciais e residenciais de classe média, como por áreas de florestamento, apresenta alta densidade populacional e edifícios altos. A praça onde está localizada uma Estação de Monitoramento apresenta uma estação de metrô, vias com alta circulação de veículos, tanto de transporte coletivo como individual, além de circulação constante de pedestres por conta de comércios ao redor do local. Na maioria dos dias estudados a qualidade de ar do bairro se apresentou como boa, salvo em 30% dos dias, em que o nível esteve regular. Isso foi devido ao alto valor de concentração de ozônio, principal poluente no cálculo de IQA da região, além de altos valores de concentração de MP<sub>10</sub>, proveniente da dificuldade de dispersão por conta da verticalização do local.

Os bairros de Irajá, Campo Grande e Bangu, são, dentre os locais monitorados pela SMAC, os que geralmente apresentam piores condições de qualidade do ar, no que se refere a concentrações de ozônio. Esses locais, em comparação ao Centro, Tijuca e Copacabana apresentam geralmente relações de concentração COVs/NO<sub>x</sub> maiores e altos índices de radiação solar e temperatura, o que favorece a formação de O<sub>3</sub>. Apenas em 36, 13 e 41% dos dias, o IQA foi bom nas Estações de Monitoramento de Irajá, Bangu e Campo Grande, respectivamente.

O bairro de Irajá apresenta elevação suave que não ultrapassa 70 metros. A praça onde se encontra a Estação de Monitoramento possui ao seu redor atividade comerciais, quatro postos de abastecimento no raio de 400 metros, atividades industriais, além de uma estrada de alto movimento a 112 metros. Irajá tem baixa densidade populacional e não se encontra próximo do mar, no entanto recebe ventos constantes. A radiação solar leva a altas concentrações de ozônio, principal responsável pela maioria dos dias em que a qualidade encontrada foi regular, chegando à qualidade inadequada em dois dias.

O bairro de Bangu é conhecido popularmente como um dos pontos mais quentes do Rio de Janeiro. Possui terrenos de baixada, núcleos habitacionais de baixa e média renda, indústrias e atividade rural. Como está na Área de Planejamento 5, pertence a uma área de expansão urbana. A Estação de Monitoramento fica entre vias de fluxo veicular reduzido, com dois postos de gasolina a 305 metros. O edifício mais próximo fica a 25 metros da estação e tem sete metros de altura. A baixa verticalização leva a ventos mais fortes, o que gera

dispersão de poluentes primários. No entanto a forte radiação solar leva a produção alta de ozônio, o que diminuiu o nível de qualidade do ar para a condição de má em sete dias dos três meses analisados, além de dez dias com qualidade inadequada. A Estação apresentou os resultados mais potencialmente prejudiciais à saúde da população dentre as sete estações observadas.

Campo Grande, assim como Bangu, está localizado na Área de Planejamento 5, com expansão urbana. O bairro possui áreas com pequenas elevações, núcleos habitacionais de baixa e média renda e atividade rural e industrial. A Estação de Monitoramento está localizada em um polo comercial importante, a 45 metros do estacionamento de um shopping, 110 metros de uma via de alto movimento e a 30 metros de um ponto de ônibus, além de uma estação de tratamento de esgoto perto, como fonte fixa de poluentes. Apesar da maioria dos resultados serem satisfatórios em setembro, Campo Grande foi a única estação analisada além de Bangu a apresentar qualidade do ar prejudicial à saúde durante dois dias em outubro. Isso se deve às altas concentrações de ozônio no local, assim como em Bangu. Os dois locais na Área de Planejamento 5 apresentaram perfil de qualidade ruim, quando comparados às outras estações analisadas.

De uma forma geral, pode ser observado que a qualidade do ar, nos locais monitorados na cidade de Rio de Janeiro, não é satisfatória para o bem-estar e a saúde da população com frequentes registros de IQA regular e eventuais violações dos Padrões de Qualidade do Ar. Deve ser registrado que, apesar dos esforços da SMAC na realização de um monitoramento adequado, a falta de recursos impede o monitoramento de alguns poluentes, seja pela falta de equipamentos ou pela impossibilidade de manutenção. O Apoio dos Governos Estaduais e Municipais a suas Agências de Controle Ambiental é fundamental para garantir a continuidade dos programas de monitoramento e controle da qualidade do ar.



## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho é o primeiro estudo de compostos carbonílicos realizado na Praça Cardeal Arcoverde, Copacabana, e suas imediações. Os altos prédios e pouco afastamento lateral leva a um acúmulo de poluentes, principalmente MP<sub>10</sub> (poluente monitorado pela estação) e provavelmente NO<sub>x</sub>, os dois provenientes de transportes veiculares, coletivos e individuais. O NO<sub>2</sub> não é monitorado pela estação, mas as condições do trânsito veicular e de dispersão do ar, permitem concluir que existe uma probabilidade muito grande de que concentrações desse poluente sejam consideravelmente altas.

Os dois poluentes (MP<sub>10</sub> e NO<sub>2</sub>) são interferentes quando em alta concentração na determinação de aldeídos, tanto na redução do fluxo do amostrador como na reação de derivatização de aldeídos. Os valores de formaldeído e acetaldeído encontrados foram  $0,97 \pm 0,75$  e  $0,91 \pm 0,41 \mu\text{g m}^{-3}$  respectivamente, valores baixos quando se trata de um ambiente urbano com alto tráfego e centros comerciais próximos.

A análise das concentrações dos poluentes legislados mostrou valores acima do recomendado pela CONAMA para MP<sub>10</sub>. O<sub>3</sub> e CO ficaram dentro dos padrões estabelecidos, tanto nacionalmente como internacionalmente. Óxidos de nitrogênio não são medidos pela estação de monitoramento, porém são de fundamental importância na caracterização do espaço e saúde humana, bem como investigação dos precursores de ozônio. O perfil e mecanismo de reações envolvendo a formação do ozônio além da caracterização do bairro indicam, que mesmo não sendo monitorado, o valor de NO<sub>x</sub> seja provavelmente alto para o local.

A comparação dos Índices de Qualidade do Ar (IQAs) no período estudado mostrou uma qualidade pior nos bairros de Irajá, Bangu e Campo Grande, onde a concentração de ozônio é alta por conta da alta temperatura e incidência da radiação solar. Entre os bairros de alto tráfego, Copacabana se apresentou como o de pior qualidade para o período estudado, com 63% dos dias com nível de IQA Regular, enquanto os outros bairros urbanos monitorados (Centro, Tijuca e São Cristóvão) apresentaram menos de 50% de dias com esta qualidade de ar.

A área estudada se apresentou como um lugar complexo desde o ponto de vista da topografia, dispersão de poluentes e emissões, sendo necessário um

aprofundamento nos estudos das concentrações de compostos carbonílicos e COVs não oxigenados.

Apesar dos esforços da Secretaria Municipal de Meio Ambiente para realizar o monitoramento da qualidade do ar nessa e outras áreas da cidade, é importante salientar a necessidade de investimento do governo municipal para apoiar esses trabalhos de monitoramento, completar e manter as estações existentes e ampliar a rede de monitoramento.

## 7 REFERÊNCIAS

ALVES, C.; PIO, C.; GOMES, P. Determinação de Hidrocarbonetos Voláteis e Semi-voláteis na Atmosfera. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 477–488, 2006.

ALVIM, D. S. et al. Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 16, p. 1–8, 2011.

ANDRADE, J. B. et al. Compostos Carbonílicos Atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1117–1131, 2002.

AQS. **Air Quality Standards**. Disponível em:

<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>. Acesso em: 31 jan. 2018.

ARBILLA, G. et al. Ozone Air Quality Modeling. A Case Study: A Heavily Vehicle Impacted Urban Avenue in Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 3, p. 308–317, 2002.

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

ATKINSON, R. Atmospheric Chemistry of VOCs and NOx. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 12–14, p. 2063–2101, 2000.

BARRY, R. G.; CHORLEY, R. J. **Atmosfera, tempo e clima**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

BETTERTON, E. A. In **Gaseous Pollutants, Characterization and Cycling**. Nova York: [s.n.].

CONAMA. **Resolução CONAMA**. Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/%0Alegiabre.cfm?codlegi=100>. Acesso em: 31 jan. 2018.

CORRÊA, S. M. **Qualidade do Ar da Cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre Simulação e Monitorado**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

CORRÊA, S. M. et al. Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area - Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 19, p. 2302–2308, 2010.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde associated with the use of natural gas as a fuel for light vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 2005, p. 4513–4518, 2005.

CUSTÓDIO, D. et al. Pattern of volatile aldehydes and aromatic hydrocarbons in the largest urban rainforest in the Americas. **Chemosphere**, v. 79, n. 11, p. 1064–1069, 2010.

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

EPA. **Code of Federal Regulations - Part 51—Requirements for Preparation, Adoption, and Submittal Of Implementation Plans**. Disponível em: <https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2003-title40-vol2/pdf/CFR-2003-title40-vol2-part51.pdf>. Acesso em: 9 fev. 2018.

EPA. **NAQQS Table**. Disponível em: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>. Acesso em: 31 jan. 2018.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Theory, Experiments and Applications**. [s.l.] Elsevier, inc, 2000.

GOOGLE. **Google Maps**. Disponível em: <https://www.google.com.br/maps/@-22.9648636,-43.1806209,18z?hl=pt-BR>. Acesso em: 10 jan. 2018.

GRAEDEL, T. E. **Atmospheric Chemical Compounds: Sources, Occurrence and Biosay**. Orlando: Academic Press, 1986.

KARST, U. et al. Interferences of nitrogen dioxide in the determination of aldehydes and ketones by sampling on 2, 4-dinitrophenylhydrazine-coated solid sorbent. **Fresenius Journal of Analytic Chemistry**, v. 345, p. 48–52, 1993.

KESSELMEIER, J. et al. Atmosphere volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 4063–4072, 2000.

MARTINS, E. M. et al. 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**, v. 19, n. 43, 2014.

METRO RIO. **Cardeal Arcoverde**. Disponível em: [https://www.metrorio.com.br/Estacoes?p\\_ponto=24](https://www.metrorio.com.br/Estacoes?p_ponto=24). Acesso em: 10 jan. 2018.

MMA. **Poluentes Atmosféricos**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosfericos>. Acesso em: 9 fev. 2018.

R STUDIO. **R Studio**. Disponível em: <https://www.rstudio.com/>. Acesso em: 10 fev. 2018.

RIBANI, M. et al. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SILVA, C. M. DA. **Abordagem e Contextualização da Captura de CO<sub>2</sub> na Educação de Química para o Ensino Médio**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

SILVA, C. M. DA. **Estudo dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. [s.l.] Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2016.

SILVA, C. N. DA et al. Speciation Analysis of Ozone Precursor Volatile Organic Compounds in the Air Basins of the Rio de Janeiro Metropolitan Area. **Revista Virtual de Química**, v. 9, p. 1887–1909, 2017.

SMAC. **Qualidade do Ar na cidade do Rio de Janeiro**. Disponível em: [http://www.ccdrc.pt/index.php?option=com\\_content&view=category&id=275&Itemid=](http://www.ccdrc.pt/index.php?option=com_content&view=category&id=275&Itemid=)

183&lang=pt. Acesso em: 10 jan. 2018a.

SMAC. **Boletim de Qualidade do Ar**. Disponível em: <http://jeap.rio.rj.gov.br/je-metinfosmac/boletim>. Acesso em: 10 jan. 2018b.

SMCQ. 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários Relatório Final. p. 113, 2011.

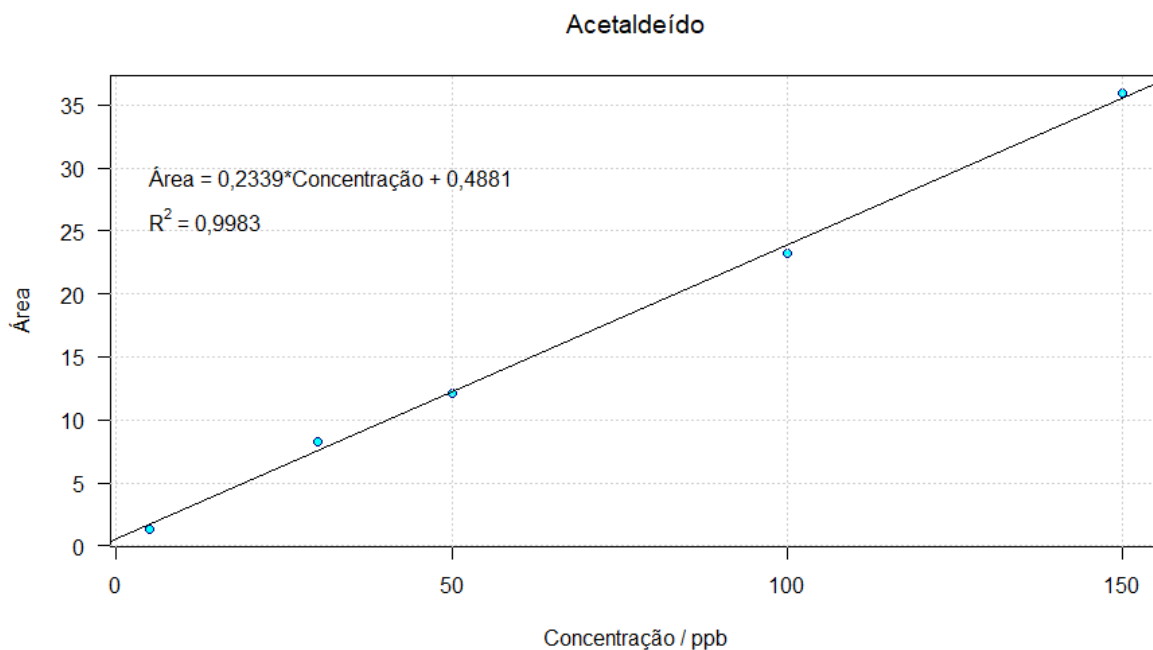
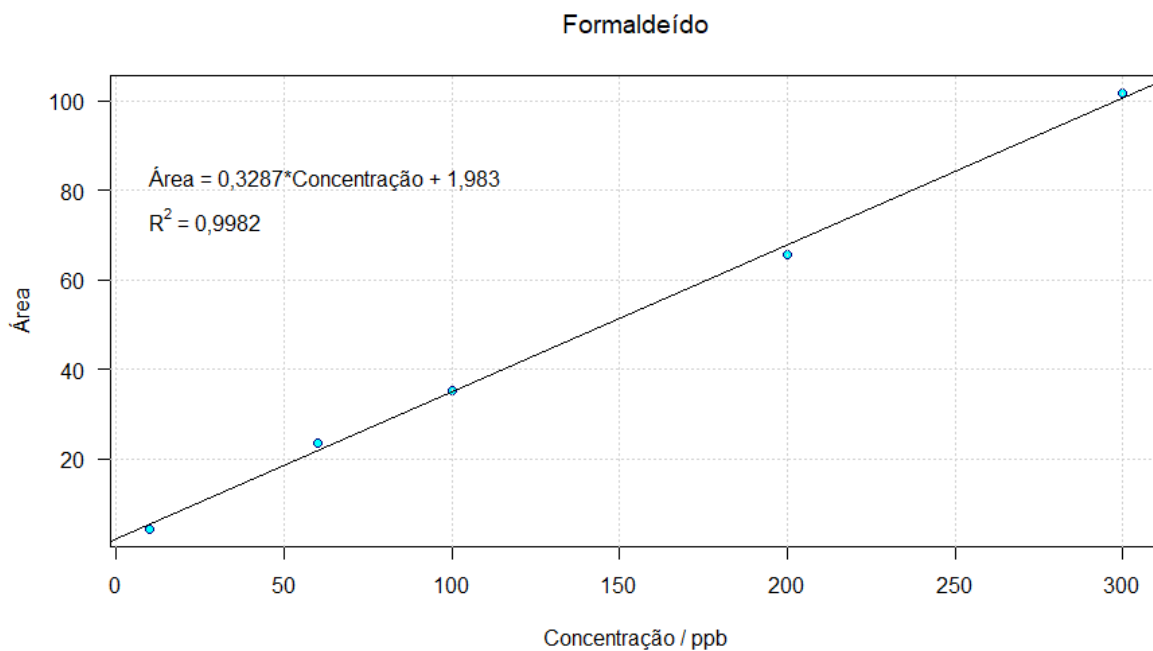
SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química Ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice-Hall, 2009.

TSURUTA, F. et al. Air Quality Indexes in the City of Rio de Janeiro During the 2016 Olympic and Paralympic Games. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2017.

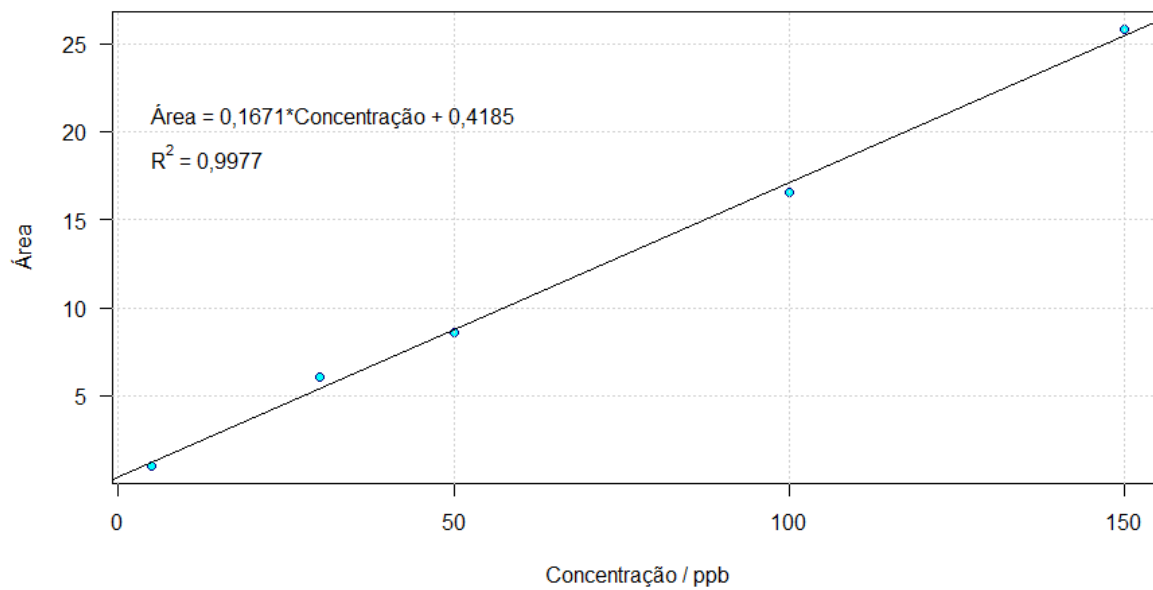
WHO. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**. Disponível em: [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/1/WHO\\_SDE\\_%0APHE\\_OEH\\_06.02\\_eng.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/1/WHO_SDE_%0APHE_OEH_06.02_eng.pdf). Acesso em: 31 jan. 2018.

## 8 APÊNDICE

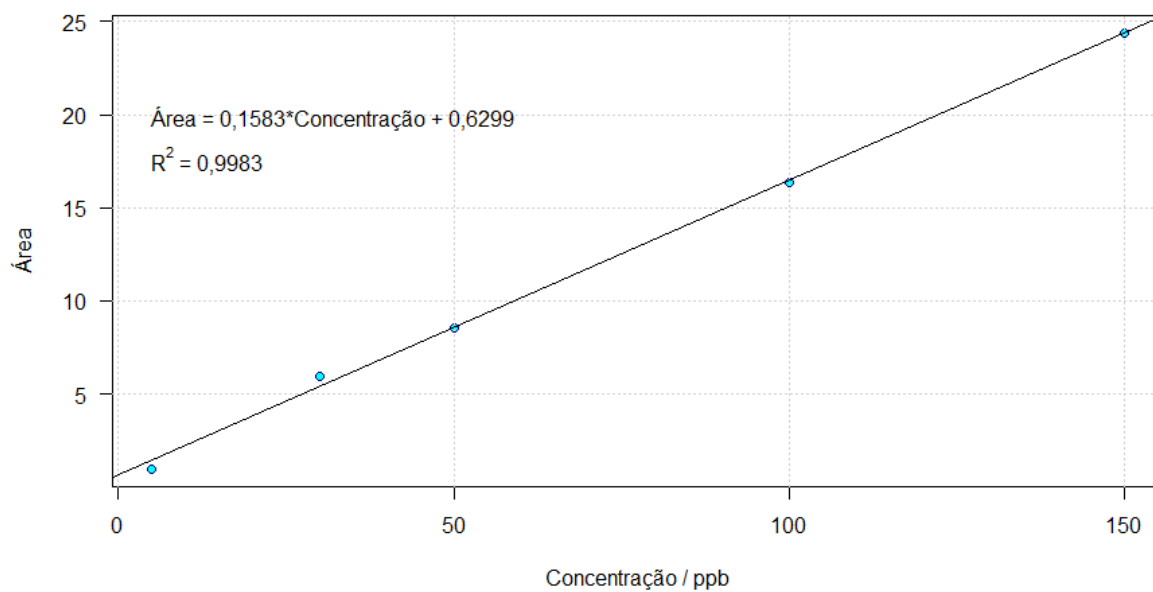
Apêndice A – Curvas analíticas obtidas com o padrão comercial de aldeídos usado neste trabalho (CRM47671 Supelco).



### Acroleína

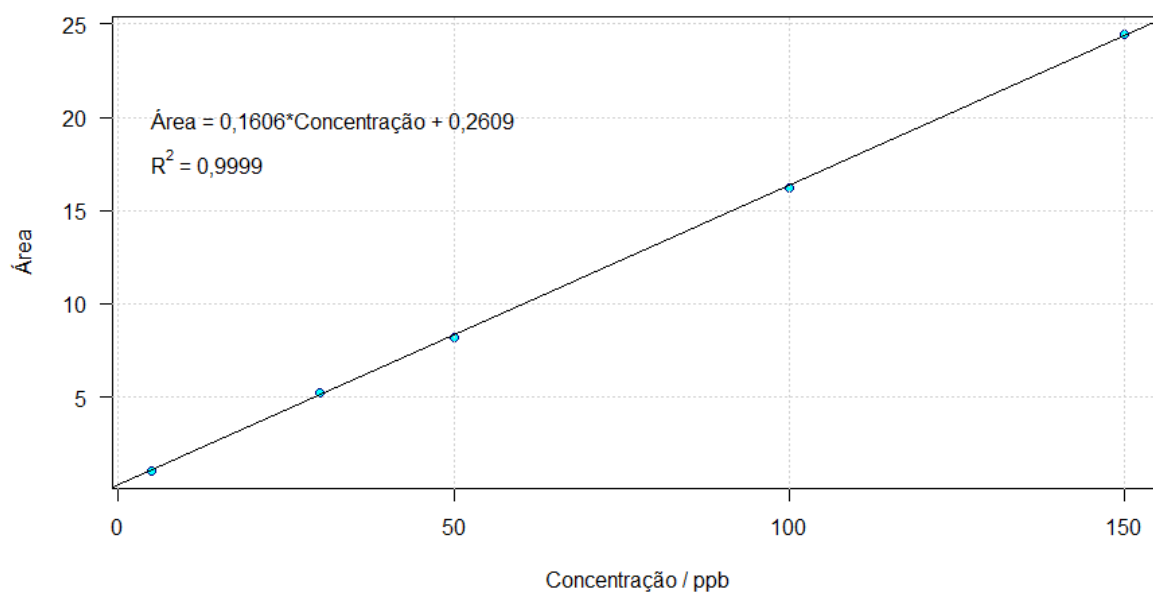


### Acetona

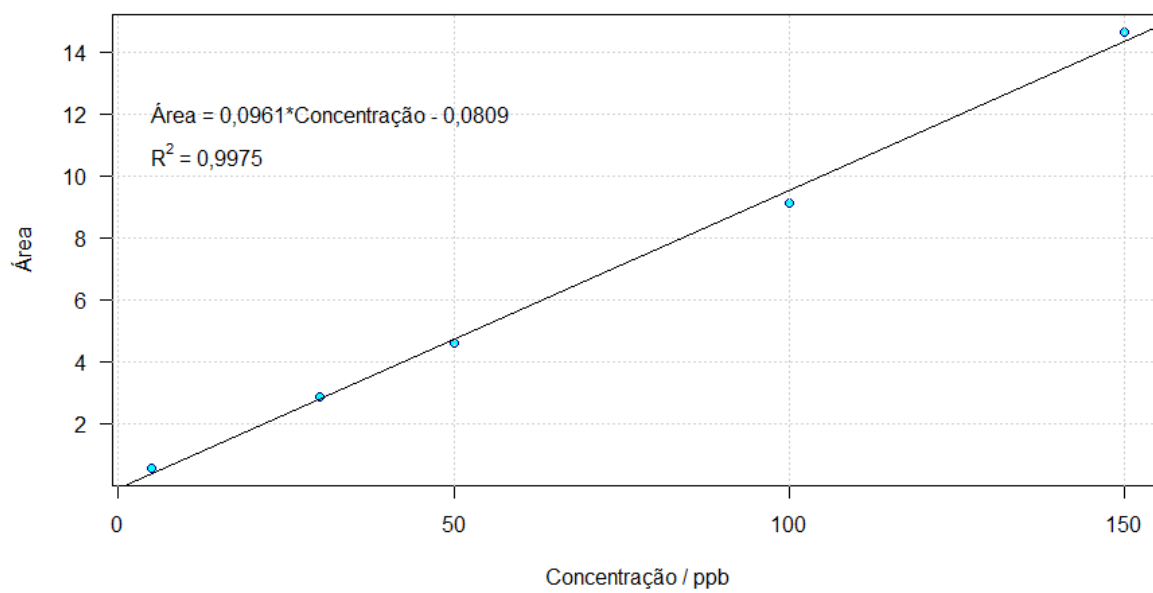




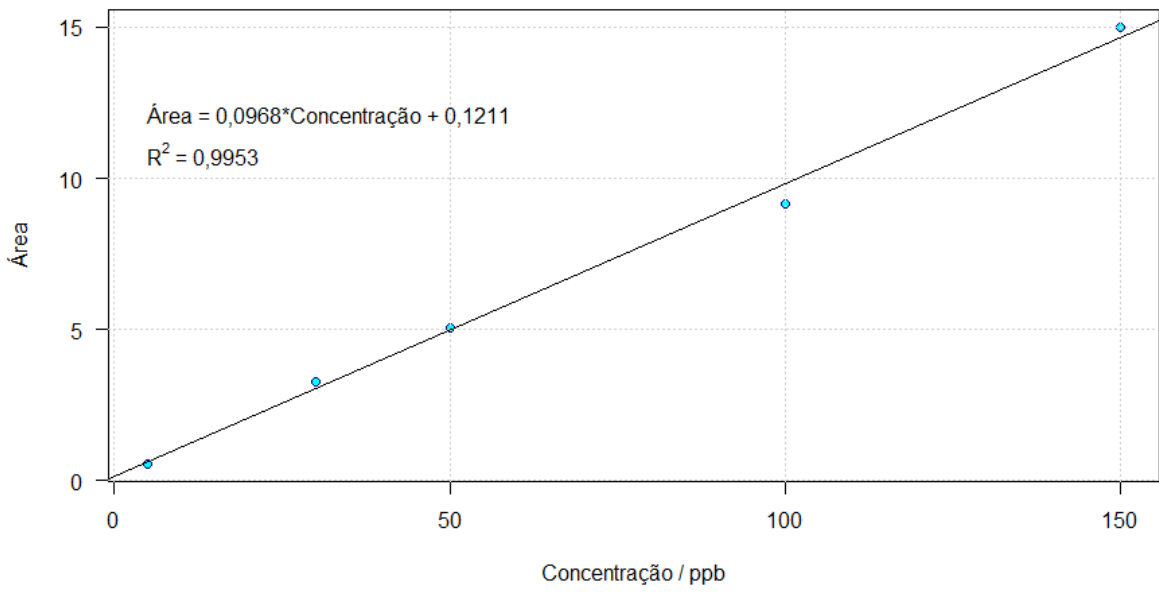
### Propionaldeído



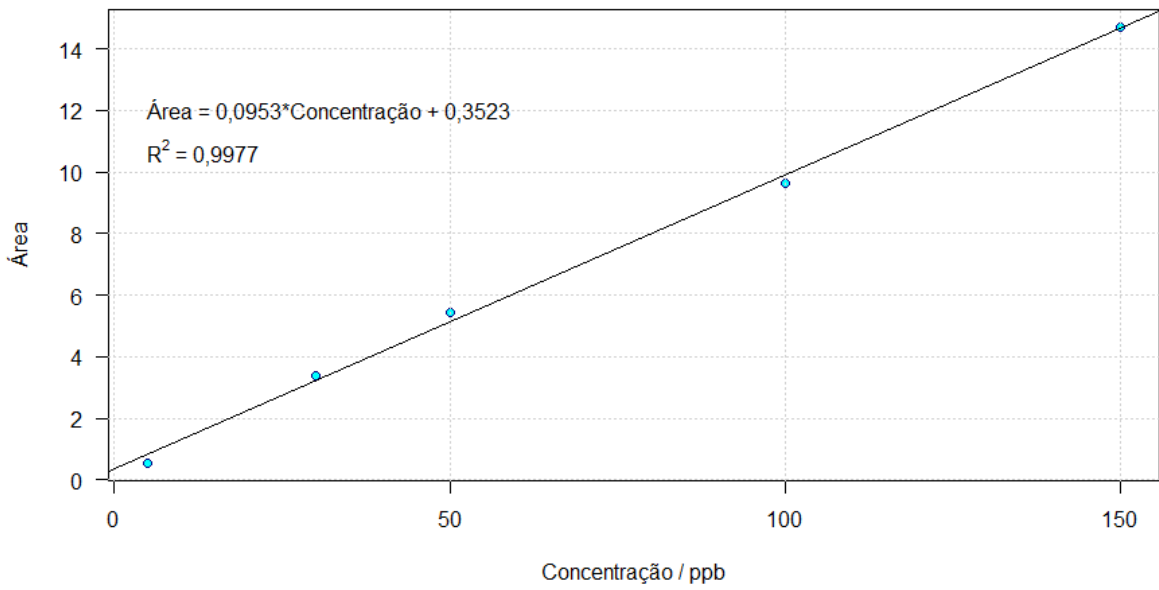
### Crotonaldeído



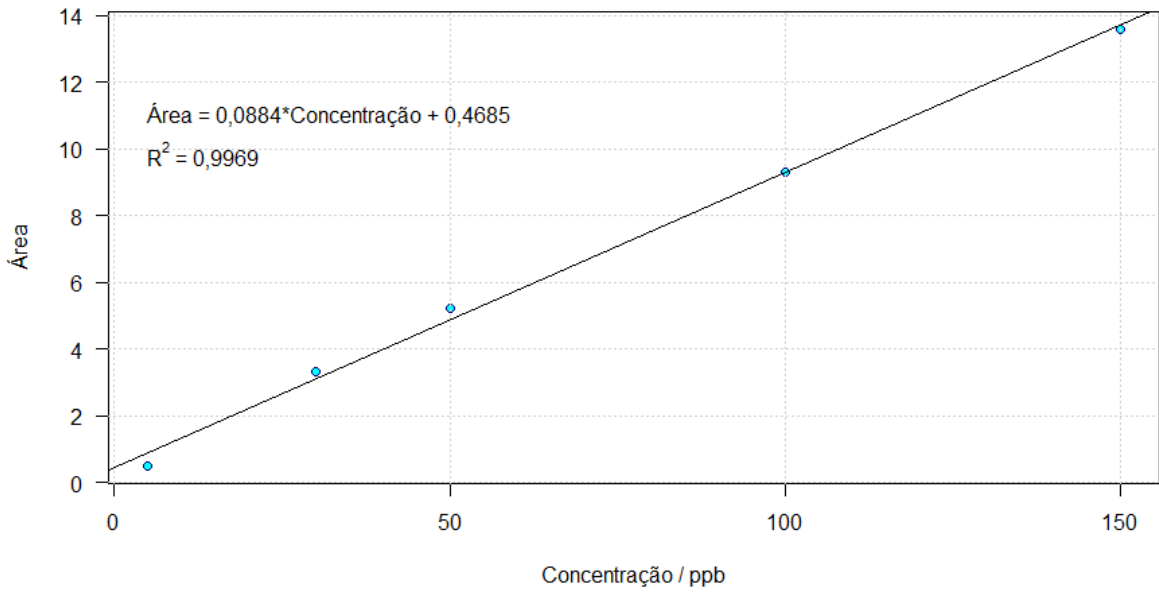
### Metacroleína



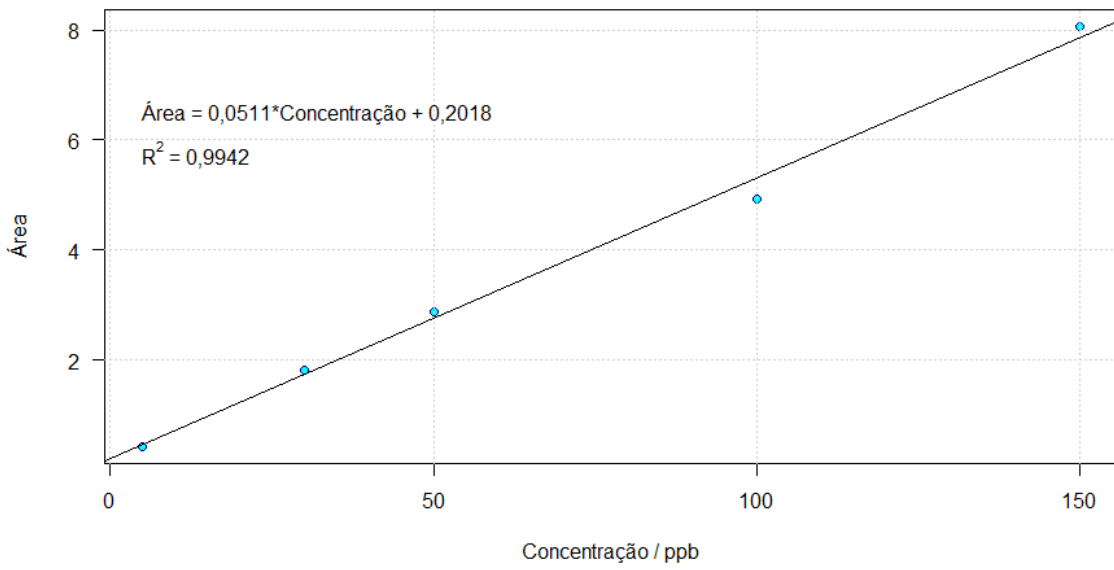
### 2-Butanona



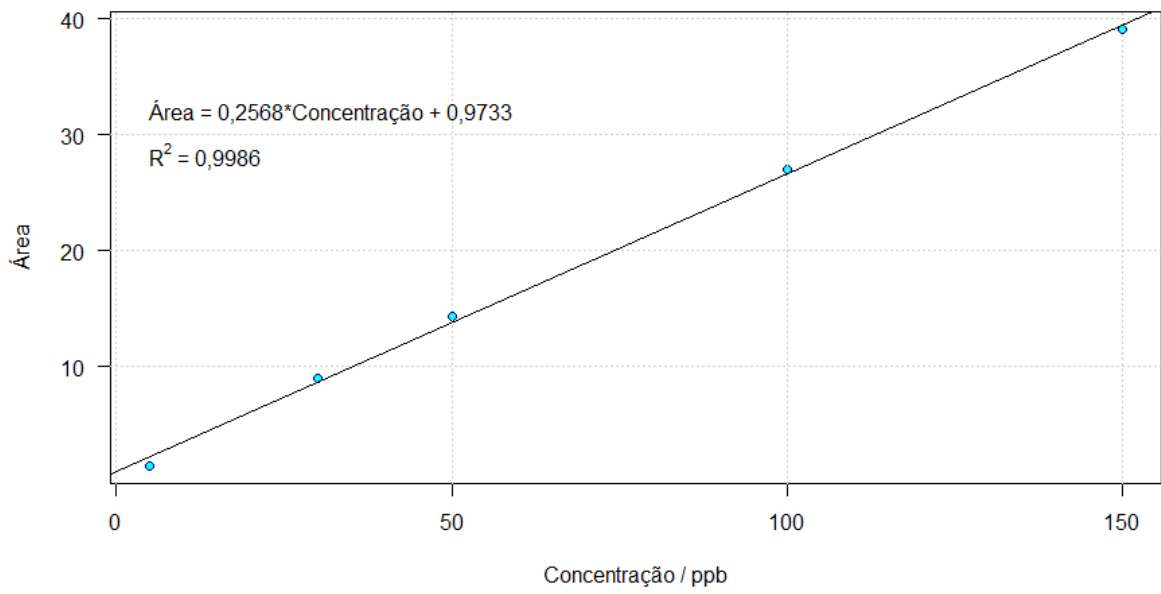
### Butiraldeído



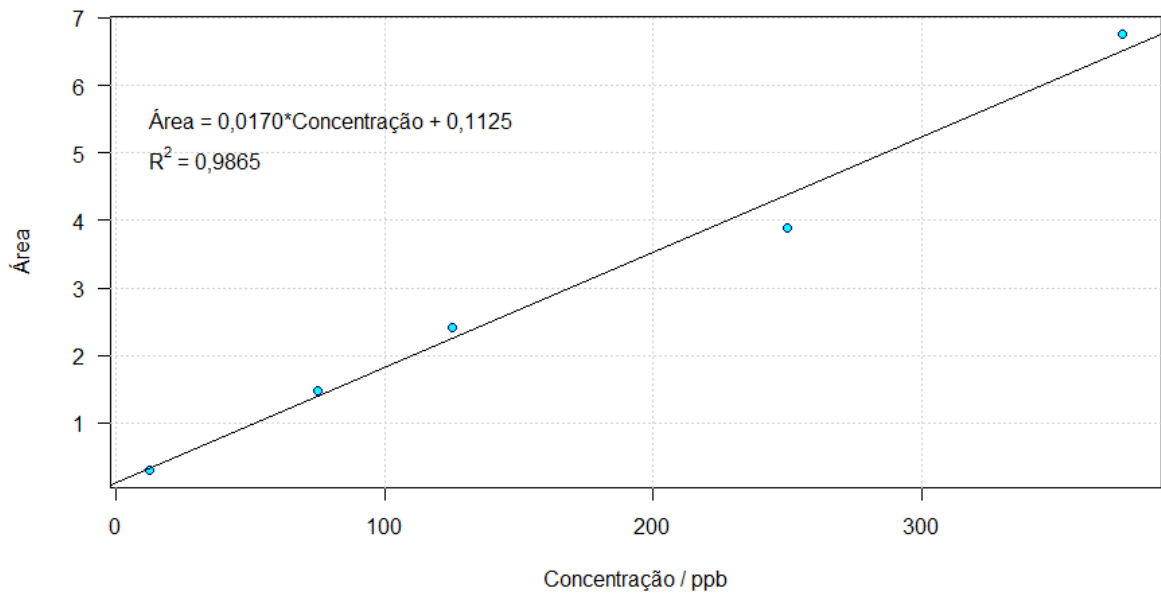
### Benzaldeído



### Valeraldeído



### Ciclohexanona



p-Tolualdeído

