



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

**ESTUDO DA REATIVIDADE DA ATMOSFERA EM  
DIVERSOS PONTOS TURÍSTICOS DA CIDADE DO RIO  
DE JANEIRO DURANTE A COPA DO MUNDO FIFA 2014**

**ELAINE CESAR DO CARMO ASSUMPÇÃO DE SOUZA**

RIO DE JANEIRO

2014

**Elaine Cesar do Carmo Assumpção de Souza**

**ESTUDO DA REATIVIDADE DA ATMOSFERA EM  
DIVERSOS PONTOS TURÍSTICOS DA CIDADE DO RIO  
DE JANEIRO DURANTE A COPA DO MUNDO FIFA 2014**

*Defesa de Projeto Final de Curso  
como requisito parcial à conclusão do  
curso de Bacharelado em Química da  
Universidade Federal do Rio de  
Janeiro (UFRJ), para obtenção do  
grau de Bacharel em Química.*

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

Rio de Janeiro, RJ

2014

## **Elaine Cesar do Carmo Assumpção de Souza**

*Defesa de Projeto Final de Curso  
como requisito parcial à conclusão do  
curso de Bacharelado em Química da  
Universidade Federal do Rio de  
Janeiro (UFRJ), para obtenção do  
grau de Bacharel em Química.*

Aprovada por:

---

Prof.<sup>a</sup> D.Sc Graciela Arbilla de Klachquin – DFQ/IQ-UFRJ (Orientadora)

---

Prof. D.Sc Roberto de Barros Faria – DQ/IQ-UFRJ

---

Prof. D.Sc Monica Costa Padilha – DQA/IQ-UFRJ

*Ao meu marido André Luiz*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, Energia Suprema e Criadora.

Aos meus pais, *in memoriam*, agradeço por tudo aquilo que fizeram por mim, pelos ensinamentos, exemplos e conselhos. A eles, devo tudo o que sou.

Ao meu marido André Luiz, grande companheiro e amigo, agradeço não só pelo apoio e por me dar ânimo nos momentos difíceis, mas também por estar presente comigo em todos os locais onde realizei as amostragens, dedicando parte do seu tempo auxiliando na execução deste trabalho, com ideias e sugestões. Devo a você parte desta conquista.

À professora Graciela Arbilla de Klachquin, orientadora exemplar e amiga, agradeço por ter me aceitado como sua aluna, pelos conselhos, ensinamentos e exemplos, por me trazer tranquilidade nos momentos difíceis, por me mostrar que a perfeição não existe, que temos que nos esforçar em fazer nosso melhor a cada dia. Você é para mim um exemplo que tenho orgulho em seguir.

Ao professor Roberto de Barros Faria, pelo apoio e incentivo durante todos os momentos de minha jornada acadêmica.

Aos professores Oswaldo Barcia e Arnaldo Faro. Agradeço por todo conhecimento adquirido no decorrer deste curso de Bacharelado em Química. As lições aprendidas foram fundamentais para meu aprimoramento acadêmico.

Ao meu amigo Cleyton Martins, você é mais que um amigo, é um irmão. Nossa vida agitada nos afastou temporariamente, mas nosso doutorado nos aproximou novamente e hoje temos a oportunidade de trabalhar juntos. Tenho muito a lhe agradecer pelo que fez e continua fazendo por mim. Sua amizade é um presente.

Ao meu amigo Alan Minho, pelo apoio, pela amizade, por estar sempre presente nos momentos bons e ruins.

Aos amigos do Laboratório de Cinética Aplicada à Química Atmosférica. Agradeço a todos pelo apoio, conselhos e sugestões. Juntos somos mais fortes.

Ao Rafael Oliveira, pelo auxílio na injeção das amostras e obtenção das curvas analíticas deste trabalho.

À funcionária Sônia, da Secretaria de Graduação do Instituto de Química, sempre solícita e disposta a atender aos diversos apelos dos alunos da graduação.

Ao CENPES, pelo apoio financeiro concedido.

*A perfeição é uma montanha impossível de escalar que deve ser escalada um pouco a cada dia. (Código Samurai)*

## RESUMO

SOUZA, Elaine Cesar do Carmo Assumpção de. ESTUDO DA REATIVIDADE DA ATMOSFERA EM DIVERSOS PONTOS TURÍSTICOS DA CIDADE DO RIO DE JANEIRO DURANTE A COPA DO MUNDO FIFA 2014. Orientadora: Graciela Arbilla de Klachquin. Projeto Final de Curso (Bacharel em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Durante a Copa do Mundo FIFA 2014, a cidade do Rio de Janeiro recebeu cerca de 886.000 turistas, que permaneceram na cidade nove dias, em média. 580.000 espectadores assistiram às partidas de futebol no Estádio do Maracanã, incluindo os jogos das finais. O objetivo principal deste trabalho é monitorar a qualidade do ar nos pontos turísticos mais visitados da cidade. O isopreno foi escolhido como marcador de emissões biogênicas, benzeno e tolueno foram escolhidos como marcadores de emissões antrópicas, principalmente emissões veiculares. A reatividade cinética e mecanística (potencial formador de ozônio) desses compostos também foi abordada neste trabalho. Amostras de ar foram coletadas e analisadas segundo o Método TO-15 da EPA, durante o período de 3 de maio de 2014 a 6 de julho de 2014. As amostras foram coletadas nos seguintes pontos turísticos: praia de Copacabana, praia de Ipanema, Jardim Botânico, Corcovado, Morro do Pão de Açúcar, Pista Claudio Coutinho, Floresta da Tijuca e Maracanã. Os analitos foram identificados com o auxílio da técnica GC-MS-TD. A concentração de isopreno variou de  $0,39 \mu\text{g m}^{-3}$  a  $2,32 \mu\text{g m}^{-3}$ , a concentração de benzeno variou de  $2,27 \mu\text{g m}^{-3}$  a  $10,16 \mu\text{g m}^{-3}$  e a concentração de tolueno variou de  $5,21 \mu\text{g m}^{-3}$  a  $21,83 \mu\text{g m}^{-3}$ . Mesmo com uma contribuição de 5% em massa na atmosfera, o isopreno possui papel importante na química da atmosfera, representando cerca de 38%-57% da reatividade cinética, comparado com 4% e 50-60% do benzeno e tolueno, respectivamente. Este trabalho mostra que a interação entre a cidade e a floresta, devido ao transporte das massas de ar, determina a reatividade e composição da atmosfera. As concentrações obtidas foram semelhantes às anteriormente determinadas em outras cidades do Brasil e não representam um risco à saúde da população.

Palavras-chave: isopreno, benzeno, tolueno, Copa do Mundo FIFA 2014, reatividade.

## ABSTRACT

SOUZA, Elaine Cesar do Carmo Assumpção de. STUDY OF THE ATMOSPHERIC REACTIVITY IN SOME LANDMARKS OF THE CITY OF THE RIO DE JANEIRO DURING THE 2014 WORLD CUP FIFA. Orientadora: Graciela Arbilla de Klachquin. Projeto Final de Curso (Bacharel em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

During the 2014 FIFA World Cup, the city of Rio de Janeiro hosted 886,000 tourists who spend about nine days in the city. 580,000 spectators attended the seven football matches which were held at the Maracanã Stadium, including the finals. The main goal of this work was to assess the air quality of the most visited places in the city. Isoprene was chosen as a marker of biogenic emissions and benzene and toluene as markers of anthropic emissions, mainly vehicular emissions. The kinetic and mechanistic reactivity of these compounds were also estimated. Air samples were collected and analyzed, using the EPA TO-15 Method, in the period May 3-July 6. The sampling locations were: Copacabana beach, Ipanema beach, Jardim Botânico Park, Corcovado, Sugarloaf Mountain, Claudio Coutinho Trail, Tijuca Forest and Maracanã Stadium. The target compounds were analyzed by GC-MS-TD. Isoprene concentrations were in the range  $0.39 \mu\text{g m}^{-3}$  -  $2.32 \mu\text{g m}^{-3}$ , benzene values in the interval  $2.27 \mu\text{g m}^{-3}$  -  $10.16 \mu\text{g m}^{-3}$  and toluene concentrations between  $5.21 \mu\text{g m}^{-3}$  and  $21.83 \mu\text{g m}^{-3}$ . In spite of contributing with only 5% of the total mass, the isoprene role in atmospheric chemistry is very important, representing about 38%-57% of the kinetic reactivity in comparison with 4% and 50-60% for benzene and toluene, respectively. The mechanistic reactivities (ozone forming potentials) were calculated as  $4.1 \mu\text{g m}^{-3}$  -  $24.56 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $1.63 \mu\text{g m}^{-3}$  -  $7.31 \mu\text{g m}^{-3}$  and  $20.63 \mu\text{g m}^{-3}$  -  $87.3 \mu\text{g m}^{-3}$  for isoprene, benzene and toluene, respectively. This work shows that the interaction between the city and the forest, due to air mass transport, determines the atmospheric composition and reactivity. The determined concentrations are similar to those previous obtained in another Brazilian cities and do not represent a health risk to the population and tourists.

Keywords: isoprene, benzene, toluene, 2014 FIFA World Cup, reactivity

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Esquema que mostra as camadas (A) e temperatura (B) da atmosfera, com a chegada da radiação eletromagnética (C). Fonte: Lenz et al, 2012 <i>apud</i> Seinfeld & Pandis, 1998; Manahan, 1994. ....	17
Figura 3.2. Esquema que demonstra a importância da camada de ozônio na absorção dos raios ultravioleta, nocivos à vida no planeta. Fonte: www.ebah.com.br.....	24
Figura 3.3. Estrutura química do Isopreno. ....	25
Figura 3.4. Primeira etapa da reação entre isopreno e o radical HO $\cdot$ . Fonte: Seinfeld & Pandis, 1998. ....	25
Figura 3.5. Estrutura do benzeno. Fonte: <a href="http://brasilecola.com/quimica/descoberta-estrutura-benzeno.htm">http://brasilecola.com/quimica/descoberta-estrutura-benzeno.htm</a> .....	26
Figura 3.6. Estrutura química do Tolueno. ....	27
Figura 3.7. Etapa inicial da reação do tolueno com radical HO $\cdot$ : (A) abstração de H (via minoritária); (B) adição do radical HO $\cdot$ ao anel aromático (via majoritária). Fonte: Seinfeld & Pandis, 1998. ....	28
Figura 4.1. <i>Canisters</i> com capacidade de 1,5 L utilizados para a coleta de COV. ....	35
Figura 4.2. Equipamento utilizado para limpeza e evacuação dos <i>canisters</i> . ...	36
Figura 4.3. (a) Unidade amostradora de <i>canisters</i> CIA Advanced. (b) canais onde são realizadas as conexões entre os <i>canisters</i> e a unidade amostradora. (c) <i>canisters</i> conectados à unidade amostradora. ....	37
Figura 4.4. (a) Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas utilizado na análise das amostras de COV. (b) Coluna cromatográfica DB-624. ....	38
Figura 4.5. Padrão <i>Restek</i> contendo 57 componentes (COV) em nitrogênio...	41
Figura 4.6. Hotel Copacabana Palace, local onde foram realizadas as coletas. ....	43
Figura 4.7. Grande concentração de turistas no Corcovado, local onde foram realizadas as coletas. ....	44
Figura 4.8. Praça Afonso Viseu, entrada da Floresta da Tijuca e <i>canisters</i> utilizados para realização das amostragens. ....	44
Figura 4.9. Trilha que dá acesso ao Mirante Excelsior e <i>canister</i> utilizado na amostragem. ....	45
Figura 4.10. Hotel Caesar Park, em Ipanema. Local onde foram realizadas as coletas. ....	45
Figura 4.11. Turistas circulando pelo local onde foi realizada a coleta no Jardim Botânico. ....	46

Figura 4.12. Estátua do Belini, localizada frente ao estádio do Maracanã, local onde foram realizadas as três primeiras amostragens.....	46
Figura 4.13. (a) Rua próxima ao estádio, onde foi realizada a quarta amostragem; (b) região frente ao Maracanãzinho, local onde foi realizada a quinta amostragem.....	47
Figura 4.14. Morro do Pão-de-Açúcar, região onde foi realizada a amostragem. Intenso fluxo de turistas no local. ....	48
Figura 4.15. Entrada da trilha que dá acesso ao Morro da Urca, localizada na Pista Cláudio Coutinho, local onde foram realizadas as amostragens. ....	48
Figura 5.1. Gráfico que demonstra a variação das concentrações de isopreno, benzeno e tolueno, nos diferentes locais de amostragem. ....	53
Figura 5.2. Razão tolueno/benzeno, nos diferentes locais de amostragem. ....	54
Figura 5.3. Percentuais em massa do isopreno, benzeno e tolueno nos diferentes locais de amostragem.....	57
Figura 5.4. Reatividade cinética do isopreno, benzeno e tolueno na presença do radical HO <sup>•</sup> em diferentes locais de amostragem. ....	60
Figura 5.5. Potencial formador de ozônio do isopreno, benzeno e tolueno, em diferentes pontos de amostragem (em porcentagem).....	63
Figura 1A. Curva analítica do isopreno. ....	70
Figura 2A. Curva analítica do benzeno. ....	71
Figura 3A. Curva analítica do tolueno. ....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Concentrações de benzeno e tolueno em diversos locais do Rio de Janeiro, referentes a alguns trabalhos já publicados entre o período 1997 a 2010. ....	29
Tabela 3.2 - Tempo de vida do isopreno, benzeno e tolueno na atmosfera, na presença do radical HO $\cdot$ .....	32
Tabela 3.3 - Incremento Máximo de Reatividade (MIR) definidos por Carter... ..	33
Tabela 4.1 - Pontos turísticos onde foram realizadas as coletas de amostras de COV antes e durante a Copa do Mundo de 2014. ....	42
Tabela 5.1 – Média das concentrações de isopreno, benzeno e tolueno, nos diferentes locais de amostragem, antes e durante a Copa do Mundo FIFA de 2014. ....	50
Tabela 5.2 - Dados de publicações anteriores em que foram determinadas as concentrações de benzeno e tolueno no Rio de Janeiro e em diversas regiões do Brasil e do mundo. ....	55
Tabela 5.3 - Percentual em massa do isopreno, benzeno e tolueno, em diferentes pontos de amostragem. ....	56
Tabela 5.4 - Média das velocidades das reações de isopreno, benzeno e tolueno com o radical HO $\cdot$ nos diferentes locais de amostragem. ....	58
Tabela 5.5 - Reatividade cinética do isopreno, benzeno e tolueno com o radical HO $\cdot$ em diferentes locais de amostragem. ....	59
Tabela 5.6 - Reatividade mecanística (potencial formador de ozônio) do isopreno, benzeno e tolueno nos diferentes locais de amostragem. ....	62
Tabela 1A – Concentração, média e desvio padrão de isopreno, benzeno e tolueno em diferentes pontos de amostragem. ....	73
Tabela 2A – Percentual em massa de isopreno, benzeno e tolueno, em diferentes pontos de amostragem. ....	76
Tabela 3A – Reatividade Cinética do isopreno, benzeno e tolueno, em diferentes pontos de amostragem. ....	79
Tabela 4A – Reatividade Mecanística (potencial formador de ozônio) do isopreno, benzeno e tolueno, em diferentes pontos de amostragem. ....	82

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
FIFA	Federação Internacional de Futebol
EMBRATUR	Instituto Brasileiro de Turismo
GC	Cromatografia Gasosa
MS	Espectrometria de Massas
TD	Termoressorção
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
US-EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
CONMS	Compostos Orgânicos não Metânicos
MMA	Ministério do Meio Ambiente
INPA	Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia
NIOSSH	<i>National Institute of Occupation Safety and Health</i>
ACGIH	<i>American Conference of Government Industrial Hyginist</i>
OSHA	<i>Occupation Safety and Health Administration</i>
MTE	Ministério do Trabalho e Emprego
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
ATSDR	<i>Agencia para Substancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades</i>
NO <sub>x</sub>	NO <sub>2</sub> + NO
CNG	Gás Natural Comprimido
T	Tempo de vida
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	14
2 OBJETIVO.....	15
2.1 Objetivos Gerais.....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Atmosfera.....	16
3.1.1 Troposfera .....	16
3.1.2 Estratosfera .....	17
3.1.3 Mesosfera .....	18
3.1.4 Termosfera .....	18
3.2 Poluição Atmosférica .....	19
3.3 Compostos Orgânicos Voláteis (COV).....	20
3.3.1 Reações de COV com radical hidroxila (HO·).....	21
3.3.1.1 Origem do radical hidroxila (HO·).....	21
3.3.1.2 Reações de alcanos com radical hidroxila (HO·) .....	22
3.3.1.3 Reações de alcenos com radical hidroxila (HO·) .....	23
3.3.1.4 Importância e prejuízos do O <sub>3</sub> na atmosfera .....	23
3.3.2 Isopreno.....	24
3.3.3 Benzeno.....	26
3.3.4 Tolueno.....	27
3.3.5 Reação de Benzeno e Tolueno com o radical HO· .....	28
3.3.6 Referências anteriores.....	29
3.4 Reatividade .....	30
3.4.1 Reatividade Cinética .....	30
3.4.2 Reatividade mecanística e potencial de formação de ozônio .....	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 O método TO-15 .....	34
4.1.1 Amostragem segundo o Método TO-15.....	34
4.1.2 Procedimento de limpeza e evacuação dos canisters .....	35
4.1.3 Análise das amostras segundo o Método TO-15.....	36
4.2 Método de Análise .....	39
4.2.1 Parâmetros de injeção das amostras.....	39

4.2.2 Parâmetros da análise cromatográfica .....	39
4.2.3 Parâmetros do detector de íons.....	39
4.3 Curvas analíticas.....	40
4.4 Coleta das amostras .....	42
4.4.1 Características gerais dos locais de amostragem .....	42
4.4.1.1 Copacabana .....	42
4.4.1.2 Corcovado .....	43
4.4.1.3 Floresta da Tijuca .....	44
4.4.1.4 Ipanema.....	45
4.4.1.5 Jardim Botânico.....	46
4.4.1.6 Maracanã.....	46
4.4.1.7 Pão de Açúcar .....	47
4.4.1.8 Pista Cláudio Coutinho .....	48
4.5 Análise estatística .....	49
4.5.1 Valor Médio.....	49
4.5.2 Desvio Padrão .....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1 Média das concentrações de isopreno, benzeno e tolueno nos diferentes locais de amostragem .....	50
5.2 Percentuais em massa do isopreno, benzeno e tolueno.....	56
5.3 Reatividade cinética do isopreno, benzeno e tolueno .....	58
5.4 Reatividade mecanística do isopreno, benzeno e tolueno: potencial formador de ozônio .....	61
6 CONCLUSÕES .....	65
REFERÊNCIAS.....	66
APÊNDICE .....	70

## 1 INTRODUÇÃO

A cidade do Rio de Janeiro é a segunda maior cidade do Brasil e possui cerca de 6.453.682 habitantes (IGBE, 2014). É uma das mais visitadas cidades do Hemisfério Sul, conhecida por suas paisagens naturais, praias, música e eventos. O estádio do Maracanã é um dos principais pontos turísticos da cidade do Rio de Janeiro e foi o local onde foram realizados os jogos finais da Copa do Mundo FIFA de 2014, da Copa das Confederações FIFA de 2013, além de ter sido local das cerimônias de abertura e encerramento do XV Jogos Pan Americanos.

Durante a Copa do Mundo FIFA de 2014, o Rio de Janeiro recebeu cerca de 886.000 turistas, sendo 471.000 de outros países e 415.000 do Brasil, que permaneceram na cidade nove dias, em média. Cerca de 580.000 expectadores assistiram às partidas de futebol que ocorreram no estádio do Maracanã e aproximadamente 814.000 pessoas participaram do FIFA Fan Fest, em Copacabana (PORTAL DA COPA, 2014). De acordo com informações do Banco Central, esses turistas gastaram em média, US\$1,586 bilhões durante os meses de junho e julho de 2014, período em que foram realizados os jogos da Copa do Mundo FIFA de 2014 (EMBRATUR, 2014).

O Rio de Janeiro também será sede dos Jogos Olímpicos de 2016 e dos Jogos Paraolímpicos de 2016. Durante eventos desta magnitude, a cidade do Rio de Janeiro se torna foco mundial, e assuntos relacionados a transporte, segurança, educação e qualidade do ar se tornam temas de debate, tanto no Brasil como em outros países. Sendo assim, este trabalho avaliou a qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro nos principais pontos turísticos da cidade, durante a Copa do Mundo FIFA de 2014.

O isopreno foi escolhido como o marcador de emissões biogênicas, o benzeno e o tolueno foram escolhidos como marcadores de emissões antrópicas, principalmente emissões veiculares.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Determinação dos níveis de isopreno, benzeno e tolueno nos principais pontos turísticos da cidade do Rio de Janeiro antes e durante o período da Copa do Mundo FIFA 2014, utilizando como ferramenta a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e dessorção térmica (GC-MS-TD).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Determinar os percentuais em massa, a reatividade cinética e mecanística (potencial formador de ozônio) do isopreno, benzeno e tolueno, nos diferentes locais de amostragem;
- Relacionar os níveis de isopreno, benzeno e tolueno antes e durante os jogos da Copa do Mundo de 2014, avaliando os possíveis impactos porventura gerados;
- Fornecer informações a respeito da qualidade do ar nos principais pontos turísticos da cidade do Rio de Janeiro.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Atmosfera**

A atmosfera pode ser definida como uma camada espessa de gases que contém líquidos em suspensão e partículas sólidas, constituindo assim a fase menos densa do planeta. Possui funções essenciais para a manutenção da vida na Terra, como fornecer e manter a fonte de oxigênio, essencial aos processos biológicos, controlar o balanço de energia através de elementos como a camada de ozônio, o efeito estufa e também pelo mecanismo de circulação interna, distribuindo calor e umidade pela superfície do planeta, além de dispersar os poluentes gerados por atividades naturais ou antropogênicas. (CUSTÓDIO, 2009).

A composição do ar atmosférico em volume é, excluindo-se o vapor d'água, aproximadamente 78% de nitrogênio e 21% de oxigênio, sendo o 1% restante formado por argônio (0,9%), dióxido de carbono (0,03%), além de traços de hidrogênio, ozônio, dióxido de enxofre, monóxido e dióxido de nitrogênio, monóxido de carbono, metano, entre outros (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000). A atmosfera é dividida em várias regiões, descritas a seguir.

##### **3.1.1 Troposfera**

É a camada da atmosfera mais próxima da superfície da Terra. Tem início no nível do mar (0 km) e vai até aproximadamente 16-20 km de altitude. É nesta camada que o ser humano vive e também onde se concentra praticamente a grande massa da atmosfera, onde ocorrem os fenômenos atmosféricos. (LENZI et al., 2012). Na troposfera, a temperatura diminui com a altitude e chega a -56 °C (tropopausa). A partir daí, tem início outra camada (estratosfera). A Fig. 3.1 mostra que, do total da radiação solar, somente chega à troposfera o correspondente à luz visível, sendo o restante do espectro retido nas camadas superiores da atmosfera.

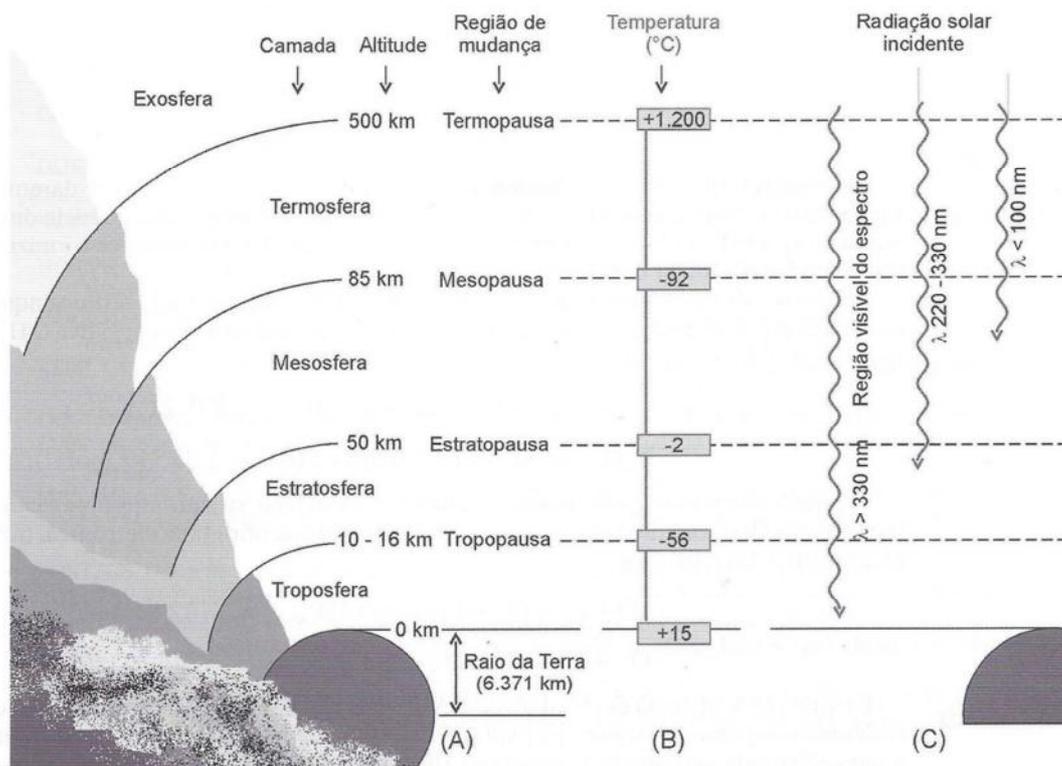
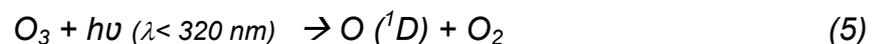
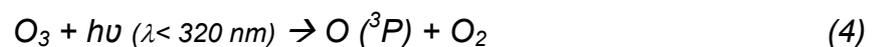
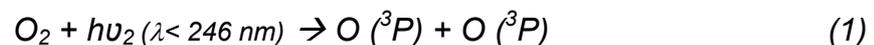


Figura 3.1. Esquema que mostra as camadas (A) e temperatura (B) da atmosfera, com a chegada da radiação eletromagnética (C). Fonte: Lenz et al, 2012 *apud* Seinfeld & Pandis, 1998; Manahan, 1994.

### 3.1.2 Estratosfera

A estratosfera tem início a partir da tropopausa (10-16 km,  $T = -56 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e se estende até a estratopausa (50 km,  $T = -2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). O aumento na temperatura é devido às reações de recombinação (2) e (3), que são exotérmicas. Na estratosfera, ocorre a formação e consumo do ozônio, segundo as reações (2), (3), (4) e (5):



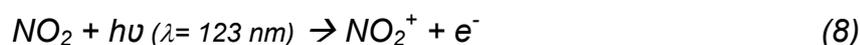
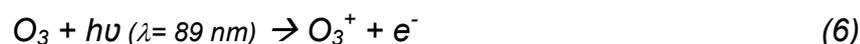
A estratosfera tem grande importância para os seres vivos, já que é nesta camada que ocorre a absorção dos fótons da região do ultravioleta, que caso não fossem absorvidos, chegariam à superfície terrestre causando dano à vida no planeta.

### **3.1.3 Mesosfera**

A mesosfera inicia-se a partir da estratopausa (50 km, T= -2 °C) e se estende até a mesopausa (85 km, T= -92 °C). A queda da temperatura é devida a não ocorrência de absorção eletromagnética, ausência de espécies químicas que absorvem radiação ou ainda devido ao fato de que a radiação foi absorvida em uma camada localizada a uma altitude superior (termosfera).

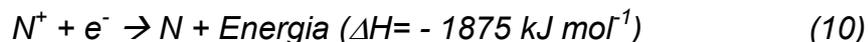
### **3.1.4 Termosfera**

A termosfera começa na mesopausa (85 km, T= -92 °C), passando pela termopausa (500 km, T= 1.200 °C), onde em seguida, tem início a exosfera. A temperatura elevada é proveniente da interação da radiação eletromagnética mais energética ( $\lambda < 100$  nm) com as espécies presentes na camada. Nesta camada, as reações fotoquímicas de ionização são bastante comuns, tendo como exemplo as reações (6) a (9) abaixo:

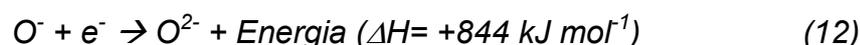
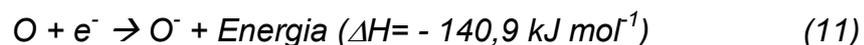


As reações fotoquímicas de ionização são endotérmicas e, com isso, as moléculas absorvem a radiação solar que chega do espaço. Com isso, esta radiação não chega até a superfície do planeta. Após a ionização, as espécies presentes podem participar de dois tipos de reações: primeiro, os íons podem

reabsorvem os elétrons gerados, liberando energia térmica com consequente aquecimento da região, segundo a reação (10):



Outro caminho seria a interação dos elétrons presentes na região com os átomos dissociados, com consequente liberação de energia, conforme mostra as equações (11) e (12):



Essas reações, que têm como consequência a liberação de muita energia térmica na região, justificam a elevação da temperatura para 1.200 °C, fato que deu origem ao nome da camada termosfera.

Conclui-se, desta forma, que a atmosfera funciona como protetora da vida na Terra.

### 3.2 Poluição Atmosférica

O Art. 3º, inciso III da Lei 6938 de 31 de agosto de 1981, que trata da Política Nacional do Meio Ambiente, define a poluição como:

*... a degradação da qualidade ambiental, resultante de atividades que direta ou indiretamente:*

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;*
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;*
- c) afetem desfavoravelmente a biota;*
- d) afetem as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente;*
- e) lancem matéria ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.*

Já o Art. 2º da referida Lei menciona:

*A Política Nacional do Meio Ambiente tem por objetivo a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida, visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento sócio-econômico, aos interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana, atendidos os seguintes princípios:*

...

*V - controle e zoneamento das atividades potencial ou efetivamente poluidoras;*

*VI - incentivos ao estudo e à pesquisa de tecnologias orientadas para o uso racional e a proteção dos recursos ambientais;*

*VII - acompanhamento do estado da qualidade ambiental;*

Desta forma, se faz necessário realizar um contínuo monitoramento da qualidade do ar, avaliando os níveis de poluição e verificando se as substâncias nocivas à saúde e ao meio ambiente estão dentro dos limites estipulados na legislação, a fim de assegurar a qualidade de vida da população bem como a preservação do patrimônio ambiental.

### **3.3 Compostos Orgânicos Voláteis (COV)**

Segundo o CONAMA (2006), compostos orgânicos voláteis (COV) são compostos orgânicos que possuem ponto de ebulição de até 130 °C à pressão atmosférica e podem contribuir na formação de oxidantes fotoquímicos. A EPA (*United States Environmental Protection Agency*) define os COV como qualquer composto que participa de reações fotoquímicas na atmosfera (EPA, 1999). Entretanto, segundo SILVA *apud* KOPPMANN (2007), os COV são compostos que possuem pressão de vapor superior a 10 Pa a 25 °C, ponto de ebulição de até 260 °C à pressão atmosférica e possuem 15 ou menos átomos de carbono. O termo COV ainda é utilizado para designar os compostos orgânicos voláteis na atmosfera, excetuando o CO e CO<sub>2</sub>. Podem ser divididos em duas classes: a primeira, compostos orgânicos não metânicos (CONMs), que incluem os

compostos oxigenados, os halogenados e os hidrocarbonetos; na segunda classe, faz parte o metano, estudado separadamente, pois é o hidrocarboneto mais abundante na atmosfera, cuja concentração média é de aproximadamente 1,7 ppm (SEINFELD & PANDIS, 1998).

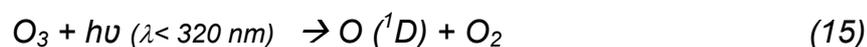
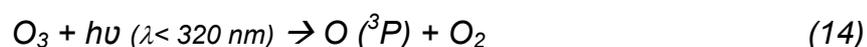
Os COV constituem uma importante fonte de emissão de carbono e ácidos orgânicos atmosféricos, fazendo parte das reações fotoquímicas tanto no âmbito regional quanto global. Os COV de origem biogênica são emitidos principalmente pelas plantas. (SILVA, 2010). Já os COV de origem antropogênica são emitidos principalmente na queima de combustíveis fósseis, volatilização de combustíveis, agricultura, entre outros (MMA, 2014).

### **3.3.1 Reações de COV com radical hidroxila (HO<sup>•</sup>)**

#### **3.3.1.1 Origem do radical hidroxila (HO<sup>•</sup>)**

O radical hidroxila (HO<sup>•</sup>) é bastante reativo e é responsável por iniciar uma série de reações que ocorrem na atmosfera.

A principal fonte de HO<sup>•</sup> na atmosfera é o vapor d'água (SEINFELD & PANDIS, 1998). A formação do radical HO<sup>•</sup> tem origem a partir da fotólise do ozônio, produzindo átomos de oxigênio eletronicamente excitados, O (<sup>1</sup>D), segundo as reações (14) e (15) abaixo:



Grande parte dos átomos extremamente reativos de oxigênio O (<sup>1</sup>D) são estabilizados através de colisões com as moléculas N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, formando átomos de oxigênio no estado fundamental O (<sup>3</sup>P), que reagem com a molécula de oxigênio formando novamente ozônio, segundo as reações (16) e (17):



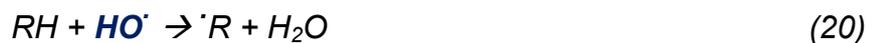
Entretanto, uma pequena fração do oxigênio O(<sup>1</sup>D) reage quimicamente com outras espécies, principalmente vapor d'água e metano, formando então o radical HO<sup>•</sup> :



A contribuição do metano em relação ao vapor d'água para formar o radical HO<sup>•</sup> é bem pequena, visto que o metano é pouco reativo e a concentração do vapor d'água na atmosfera é bastante elevada.

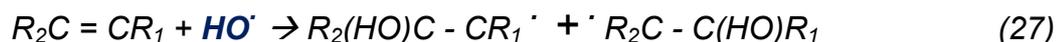
### 3.3.1.2 Reações de alcanos com radical hidroxila (HO<sup>•</sup>)

As reações de alcanos com o radical HO<sup>•</sup> ocorrem via abstração de H, conforme a reação (20). Em regiões impactadas por NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>), ocorre a formação de ozônio troposférico, conforme as reações (22) a (26):



### 3.3.1.3 Reações de alcenos com radical hidroxila (HO·)

As reações de alcenos com o radical HO· ocorrem, principalmente, via adição do radical HO· à dupla ligação (rota majoritária, 90%). A rota minoritária (< 10%) ocorre via abstração de H. (ATKINSON, 2000; SEINFELD & PANDIS, 1998; FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000). As reações (27) a (33) mostram a formação ozônio troposférico a partir da reação de alcenos com o radical HO·.



Os outros compostos orgânicos voláteis reagem de forma semelhante. No caso dos compostos aromáticos, as reações serão discutidas adiante (item 3.3.5), onde a principal via de reação à temperatura ambiente é a de adição.

### 3.3.1.4 Importância e prejuízos do O<sub>3</sub> na atmosfera

Conforme já mencionado anteriormente, na estratosfera, o ozônio possui grande importância, pois é o responsável por filtrar a radiação ultravioleta tipo B (UV-B), nociva aos seres vivos. Sendo assim, a camada de ozônio atua como um "escudo protetor" da vida no planeta. Nos seres humanos, a exposição à radiação UV-B pode causar danos à visão (catarata), envelhecimento precoce, supressão do sistema imunológico e desenvolvimento de câncer de pele (MMA,

2014). A Fig. 3.2 mostra o esquema de absorção dos raios ultravioleta pela camada de ozônio, na estratosfera.

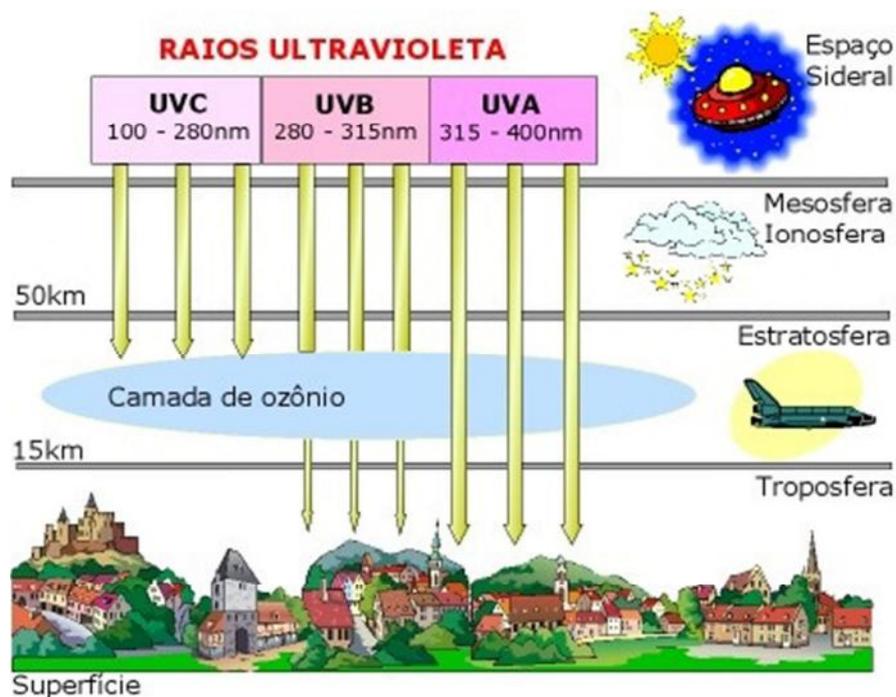


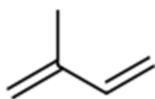
Figura 3.2. Esquema que demonstra a importância da camada de ozônio na absorção dos raios ultravioleta, nocivos à vida no planeta. Fonte: [www.ebah.com.br](http://www.ebah.com.br).

Entretanto, na troposfera, o ozônio tem efeitos tóxicos e afeta diretamente os seres vivos. Nos seres humanos, agrava os sintomas de asma, causa deficiência respiratória e doenças pulmonares (enfisema e bronquite), além de gerar problemas cardiovasculares (arteriosclerose). O longo tempo à exposição ao ozônio reduz a expectativa de vida (MMA, 2014).

### 3.3.2 Isopreno

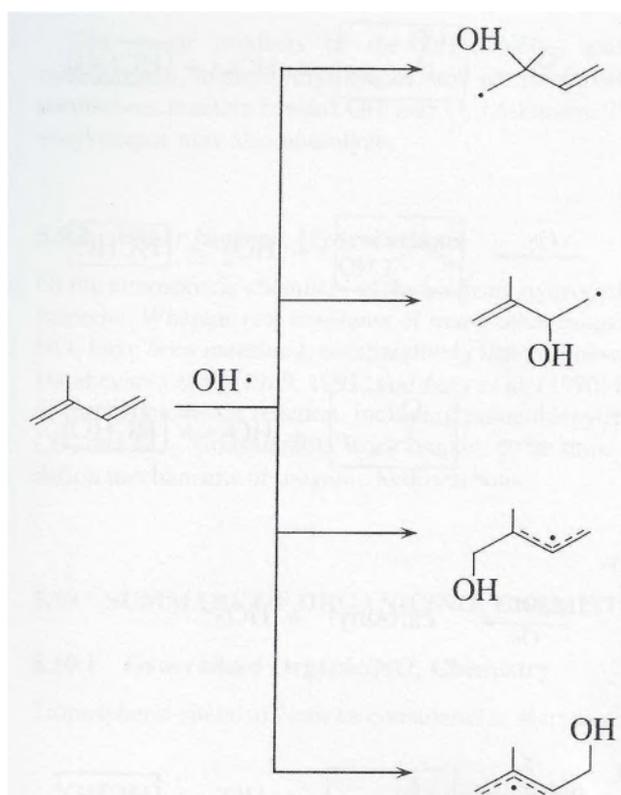
O isopreno (2-metil-1,3 butadieno,  $C_5H_8$ ) é o composto orgânico volátil de origem biogênica mais importante da atmosfera (SEINFELD & PANDIS, 1998). O isopreno é emitido naturalmente por muitas plantas e é um composto bastante reativo, devido à presença das duas duplas ligações (ATKINSON, 2000; 2003). Por possuir carbono e hidrogênio em sua estrutura, esse composto possui importância para estudos sobre o balanço de carbono e também sobre a química atmosférica, pois em virtude de sua emissão muitas

reações químicas ocorrem, o que acarreta influência direta e indireta sobre o clima (INPA, 2014). A Fig. 3.3 mostra a estrutura química do isopreno:



**Figura 3.3. Estrutura química do Isopreno.**

Conforme já descrito no item 3.3.1.3, os compostos insaturados, como o isopreno, reagem com o radical  $\text{HO}^\bullet$  e, na presença de  $\text{NO}_x$  atuam como precursores de ozônio troposférico. A Fig. 3.4 mostra os produtos da primeira etapa da reação do isopreno com o radical  $\text{HO}^\bullet$ , em que ocorre adição à dupla ligação:



**Figura 3.4. Primeira etapa da reação entre isopreno e o radical  $\text{HO}^\bullet$ . Fonte: Seinfeld & Pandis, 1998.**

As etapas posteriores seguem o mesmo caminho das reações de alcenos com radical  $\text{HO}^\bullet$  já mostradas no item 3.3.1.3.

O isopreno também reage com o ozônio, formando como produtos principais metacroleína, metilvinilcetona e formaldeído (ATKINSON, 2000).

### 3.3.3 Benzeno

O benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) é um COV de origem antropogênica e está incluso no grupo dos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). Segundo o *National Institute of Occupational Safety and Health* (NIOSH) e a *American Conference of Government Industrial Hygienists* (ACGIH), o benzeno é classificado como cancerígeno e considerado o composto mais preocupante e agressivo à saúde (CUSTÓDIO, 2009). A Fig. 3.5 mostra a estrutura química do benzeno:

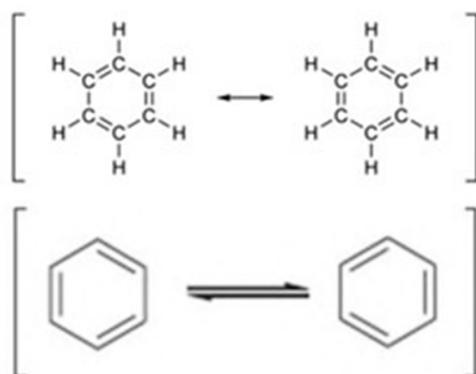


Figura 3.5. Estrutura do benzeno. Fonte: <http://brasilecola.com/quimica/descoberta-estrutura-benzeno.htm>.

O benzeno é uma ocorrência natural do petróleo cru e é produzido em grandes quantidades em todo o mundo. É utilizado como solvente e como matéria-prima básica na produção de plásticos, gasolina, borracha sintética, tintas e explosivos (NARDI, 2002). Segundo o Ministério do Trabalho e Emprego (MTE, 2014), o limite máximo de exposição ao benzeno permitido no Brasil, durante uma jornada de trabalho de 8 horas é de 1 ppm. Já nos Estados Unidos, a *American Conference of Government Industrial Hygienists* (ACGIH) definiu o limite máximo de exposição ao benzeno como 0,5 ppm (ACGIH, 2013), enquanto a *Occupation Safety and Health Administration* (OSHA) definiu

o limite de 1 ppm para a exposição máxima ao benzeno (OSHA, 2013). É importante salientar que não existe legislação que define os limites de exposição *outdoor* ao benzeno.

### 3.3.4 Tolueno

O tolueno (metil benzeno,  $C_7H_8$ ) é um líquido incolor, volátil, inflamável e explosivo no ar. É um COV que, assim como o benzeno, faz parte do grupo dos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). O tolueno é derivado de frações do petróleo e pode ser purificado por destilação azeotrópica. A faixa de impurezas contidas no tolueno é extensa, devido à existência de diversos métodos de produção. Uma das impurezas mais comuns é o benzeno (NARDI, 2002).

O tolueno é utilizado como aditivo na gasolina, na fabricação de colas, produtos de limpeza, além de ser utilizado como produto químico na síntese de outros produtos químicos orgânicos, como poliuretano e benzeno. Está presente no óleo cru e é produzido no refinamento de petróleo. A exposição humana ao tolueno se dá através do ambiente doméstico e da exposição ambiental. A principal fonte de exposição ambiental ao tolueno é a utilização da gasolina. (PEREIRA, 2008).

A exposição ao tolueno não causa tantos danos à saúde quanto o benzeno, mas pode afetar o sistema nervoso. É facilmente absorvido pelos pulmões (40 a 60% do inalado). Níveis baixos ou moderados podem produzir cansaço, confusão mental, debilidade, perda da memória, náusea, perda do apetite e perda da visão e audição. Estes sintomas geralmente desaparecem quando a exposição termina. (ATSDR, 2000). A Fig. 3.6 mostra a estrutura química do tolueno:

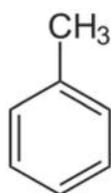


Figura 3.6. Estrutura química do Tolueno.

### 3.3.5 Reação de Benzeno e Tolueno com o radical HO<sup>•</sup>

Tanto o benzeno quanto o tolueno, quando reagem com o radical HO<sup>•</sup> na presença de NO<sub>x</sub>, atuam como precursores de ozônio troposférico. Conforme já descrito no item 3.3.1.3, o mecanismo de reação é similar para os dois compostos e possui duas vias: na primeira via (minoritária, menos de 10%), ocorre a abstração do átomo de H do anel aromático (no caso do benzeno) e da metila (no caso do tolueno). Na segunda via (majoritária, 90%), ocorre adição do radical HO<sup>•</sup> ao anel aromático (ATKINSON, 2000; SEINFELD & PANDIS, 1998; FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000). A Fig.3.7 mostra como exemplo as duas vias da reação do tolueno com o radical HO<sup>•</sup>:

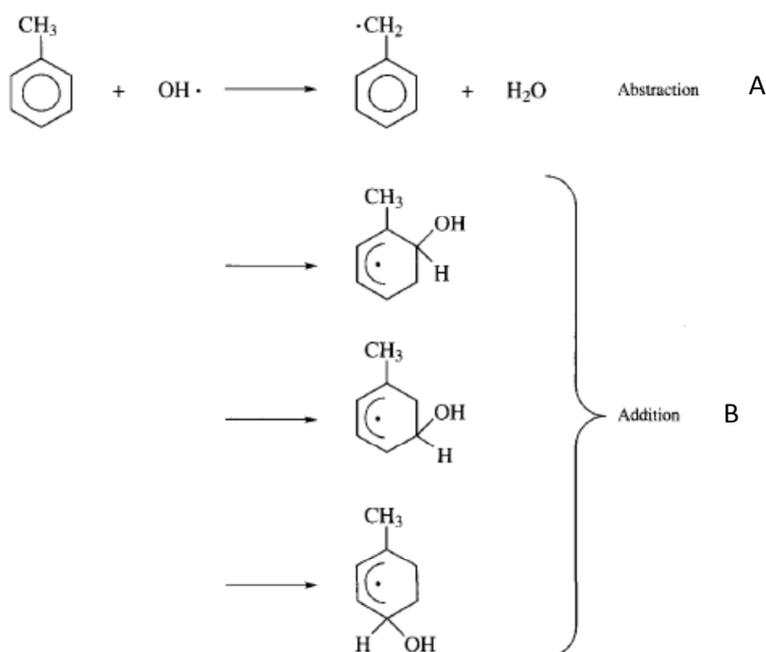


Figura 3.7. Etapa inicial da reação do tolueno com radical HO<sup>•</sup>: (A) abstração de H (via minoritária); (B) adição do radical HO<sup>•</sup> ao anel aromático (via majoritária). Fonte: Seinfeld & Pandis, 1998.

As etapas posteriores são as mesmas já mostradas no item 3.3.1.3, que trata das reações de alcenos com o radical HO<sup>•</sup>.

### 3.3.6 Referências anteriores

Existem alguns trabalhos publicados que tratam da determinação de compostos orgânicos voláteis na cidade do Rio de Janeiro, entretanto, segundo nosso conhecimento, ainda não existem trabalhos publicados que informam as concentrações de isopreno na cidade.

A Tab. 3.1 mostra os dados de alguns trabalhos já publicados que determinaram as concentrações de benzeno e tolueno em diversos locais do Rio de Janeiro:

**Tabela 3.1 - Concentrações de benzeno e tolueno em diversos locais do Rio de Janeiro, referentes a alguns trabalhos já publicados entre o período 1997 a 2010.**

Locais de amostragem	Concentração ( $\mu\text{g m}^3$ )		Razão tolueno/benzeno	Referência
	Benzeno	Tolueno		
Tijuca (Praça Saens Peña)/RJ	5,40	14,70	2,72	Greenpeace (1997)
Volta Redonda (CSN)/RJ	20,30	3,30	0,16	Gioda (2000) Fernandes et al. (2002)
Av. Brasil/RJ	6,00	26,30	4,38	Machado (2002)
Av. Pres. Vargas/RJ	4,44	11,10	2,50	Corrêa, (2003)
Av. Pres. Vargas/RJ	9,40	17,00	1,81	Rodrigues et al. (2007)
Fiocruz (Campus)/RJ	1,92	9,02	4,70	Martins et al. (2007)
Tijuca (Praça Saens Peña)/RJ	1,10	4,80	4,36	Custódio et al. (2010)
Entrada da Floresta da Tijuca (Cascatinha Taunay)/RJ	2,56	2,66	1,04	Custódio et al. (2010)
Floresta da Tijuca (área de lazer dentro do parque)/RJ	1,64	1,47	0,90	Custódio et al. (2010)
Floresta da Tijuca (Pico da Bandeira)/RJ	1,69	1,79	1,06	Custódio et al. (2010)
Tijuca (Praça Saens Peña)/RJ	5,17	7,02	1,36	Custódio et al. (2010)

Em Volta Redonda, a razão tolueno/benzeno é baixa, pois se trata de uma área industrial (onde provavelmente há uma fonte industrial extra de benzeno). Quanto à cidade, a razão tolueno/benzeno depende dos combustíveis que estão sendo utilizados e que, no Brasil, mudaram muito ao longo do tempo. Além disso, a matriz energética oferece várias opções de combustíveis (CNG, etanol, gasolina, diesel).

### 3.4 Reatividade

#### 3.4.1 Reatividade Cinética

A velocidade de uma reação depende da composição e da temperatura da mistura reacional (ATKINS, 2012). Dada a reação hipotética (34):



Onde:

**[A]** e **[B]** → concentração dos reagentes A e B, respectivamente;

**[C]** e **[D]** → concentração dos produtos C e D, respectivamente,

A velocidade de consumo instantânea de um dos reagentes, em um dado instante é  $-d[R]/dt$ , onde R é A ou B. Da mesma forma, a velocidade de formação de um dos produtos é  $d[P]/dt$ , onde P é C ou D. (ATKINS, 2012). Para reações em fase gasosa, como as que ocorrem na atmosfera, as concentrações são geralmente expressas em moléculas  $\text{cm}^{-3}$  e as velocidades são geralmente expressas em moléculas  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ .

De acordo com relação estequiométrica  $A + 2B \rightarrow 3C + D$  da reação hipotética, verifica-se que a velocidade instantânea da reação pode ser obtida segundo a Eq. (1):

$$\mathbf{d[D]/dt = 1/3 d[C]/dt = 1/2 d[B]/dt = d[A]/dt} \quad (1)$$

Entretanto, a lei de velocidade não é expressa em função dos coeficientes estequiométricos. Muitas vezes, verifica-se que a velocidade de uma reação é proporcional às concentrações dos reagentes elevadas a certas potências (ATKINS, 2012).

A velocidade com que determinado COV reage na presença do radical hidroxila é expressa conforme a Eq. (2):

$$\mathbf{v = k_{OH} [COV] [HO\cdot]} \quad (2)$$

Onde:

$k_{OH}$  = constante de velocidade de determinado COV na presença do radical hidroxila;

**[COV]** = concentração do composto orgânico volátil;

**[HO $\cdot$ ]** = concentração do radical HO $\cdot$  na atmosfera.

A constante de velocidade ( $k$ ) é uma medida quantitativa da maior ou menor rapidez com que uma reação se processa. Não depende da concentração, mas depende da temperatura (ATKINS, 2012). De forma indireta, a constante de velocidade determina o tempo em que um ou mais reagentes sobrevivem na atmosfera ou no ambiente. Entretanto, para melhor descrever esse parâmetro, utiliza-se como ferramenta o tempo de vida ( $T$ ), que é o tempo necessário para que a concentração de um reagente diminua de 1/e do seu valor inicial ( $e = 2,718$ , base neperiana dos logaritmos). O tempo de vida está diretamente relacionado com a constante de velocidade ( $k$ ) e com as concentrações dos reagentes da reação (ATKINS, 2012). A reação dos COV's com o radical HO $\cdot$  é uma reação de pseudo-primeira ordem, pois pode ser considerado que a concentração do radical HO $\cdot$  na atmosfera durante o dia é praticamente constante. Desta forma, o tempo de vida de determinado COV é determinado segundo a equação (3):

$$T = 1 / (k_{OH} [OH\cdot]) \quad (3)$$

Onde  $k_{OH}$  é a constante de velocidade de determinado COV na presença do radical OH $\cdot$ .

A Tabela 3.2 mostra o tempo de vida do isopreno, benzeno e tolueno na atmosfera na presença do radical OH $\cdot$ , considerando a concentração média diária do radical HO $\cdot$  igual a  $1.10^6$  radicais  $cm^{-3}$  (FINLAYSON- PITTS & PITTS, 2000):

**Tabela 3.2 - Tempo de vida do isopreno, benzeno e tolueno na atmosfera, na presença do radical HO<sup>·</sup>**

COV	$k_{OH}$ ( $\text{cm}^3 \text{moléc}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Tempo de vida (T)
Isopreno	$101 \cdot 10^{-12}$	3 horas
Benzeno	$1,2 \cdot 10^{-12}$	10 dias
Tolueno	$6,0 \cdot 10^{-12}$	2 dias

O isopreno também reage com o ozônio, formando como produtos metacroleína, metil vinil cetona e formaldeído. Entretanto, a constante de velocidade da reação do isopreno com ozônio ( $k_{O_3}$ ) é  $12,8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{moléc}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e sendo a concentração média diária de ozônio na atmosfera é  $2,5 \cdot 10^{12} \text{ moléc cm}^{-3}$  (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000), o tempo de vida do isopreno na presença da molécula de ozônio é de 9 horas. Desta forma, verifica-se que o isopreno reage três vezes mais rápido na presença do radical HO<sup>·</sup> que na presença do ozônio.

### **3.4.2 Reatividade mecanística e potencial de formação de ozônio**

A determinação dos precursores de ozônio pode ser feita de várias formas. Uma delas é através da escala MIR (incremento máximo de reatividade), que determina o potencial formador de ozônio para cada espécie de COV. A escala MIR foi desenvolvida por Carter (1994), tendo origem a partir de um modelo desenvolvido para 39 cidades americanas. Os fatores que influenciaram na construção da escala MIR foram os parâmetros meteorológicos (umidade, temperatura, velocidade do vento), radiação solar, bem como as emissões de monóxido de carbono (CO) e NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>).

Carter considerou que um determinado composto possui a mesma reatividade em determinadas condições atmosféricas. O potencial formador de ozônio foi obtido multiplicando-se o incremento máximo de reatividade (MIR) de determinado composto por sua concentração em  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Com isto, obteve a

quantidade em massa de O<sub>3</sub> produzida por unidade de massa de COV. A Tab. 3.3 mostra os valores de MIR para o isopreno, benzeno e tolueno, segundo o modelo desenvolvido por CARTER (1999):

**Tabela 3.3 - Incremento Máximo de Reatividade (MIR) definidos por Carter**

COV	MIR
Isopreno	10,61
Benzeno	0,72
Tolueno	4,00

Analisando os dados da Tab. 3.3, verifica-se que para cada µg de isopreno, são produzidos 10,61 µg de ozônio; para cada 1 µg de benzeno, são produzidos 0,72 µg de ozônio e para cada 1 µg de tolueno, são produzidos 4 µg de ozônio. Com isso, verifica-se que o isopreno produz 15 vezes mais ozônio que o benzeno e 2,5 vezes mais ozônio que o tolueno.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 O método TO-15

Os compostos orgânicos voláteis (COV) podem ser definidos como compostos orgânicos que possuem pressão de vapor maior que  $10^{-1}$  Torr a 25 °C e 760 mm Hg. O método TO-15 (US-EPA, 1999) fornece procedimentos analíticos e de amostragem para vários grupos de COV. Este método aplica-se, geralmente, em ambientes onde a concentração de COV está acima de 0,5 ppbv (US-EPA, 1999).

O uso do método TO-15 requer cautela na escolha do padrão de calibração bem como dos limites para obtenção da curva analítica (US-EPA, 1999). Uma importante aplicação do método TO-15 é a determinação de COV perigosos à saúde humana em regiões urbanas. Um estudo que prevê ou descreve o transporte desses COV provenientes de regiões industrializadas ou já impactadas para o ambiente urbano também pode ser realizado com o auxílio do método TO-15 (US-EPA, 1999).

#### 4.1.1 Amostragem segundo o Método TO-15

Segundo a US-EPA (1999), a amostragem é realizada utilizando *canisters* (bujões de aço inox eletropolidos num procedimento em que a parede do *canister* é enriquecida em óxido de cromo-níquel ( $\text{NiCrO}_x$ ),) previamente limpos e evacuados. Geralmente, os *canisters* possuem capacidade de armazenamento de 1,5 L ou 6 L. A amostragem pode ser instantânea (sem restritor de fluxo) ou com restritor de fluxo.

Neste projeto, todas as amostragens foram instantâneas (sem restritor de fluxo), utilizando *canisters* de 1,5 L (Fig. 4.1). Os *canisters* foram levados até os locais onde foram realizadas as amostragens. A válvula do *canister* foi aberta, a fim de permitir a entrada de ar ambiente. Após a realização da amostragem, a válvula do *canister* foi então fechada e o mesmo foi transportado para o laboratório para posterior análise.



Figura 4.1. *Canisters* com capacidade de 1,5 L utilizados para a coleta de COV.

#### **4.1.2 Procedimento de limpeza e evacuação dos canisters**

Para a limpeza e evacuação dos *canisters* foi utilizado um equipamento da empresa Teledyne Hasting Instruments, modelo Omega CN9000A. A Fig. 4.2 mostra o equipamento sendo utilizado para a limpeza de *canisters* de 1,5 L. O procedimento consistiu em realizar seis ciclos de limpeza, onde nos três primeiros foi introduzida uma mistura He-vapor de água e, nos três seguintes, foi introduzido He. Durante cada ciclo, os *canisters* foram despressurizados e, no último ciclo, foi realizado vácuo (entre 0 e 10 mTorr). Durante todo o processo de limpeza, a temperatura do sistema foi de 120 °C.

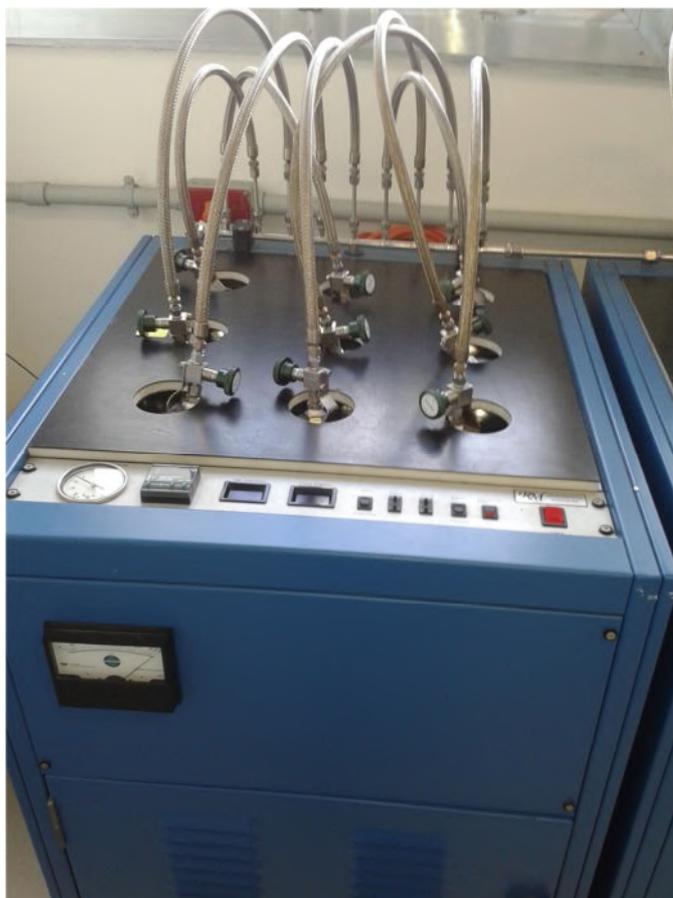


Figura 4.2. Equipamento utilizado para limpeza e evacuação dos *canisters*.

#### **4.1.3 Análise das amostras segundo o Método TO-15**

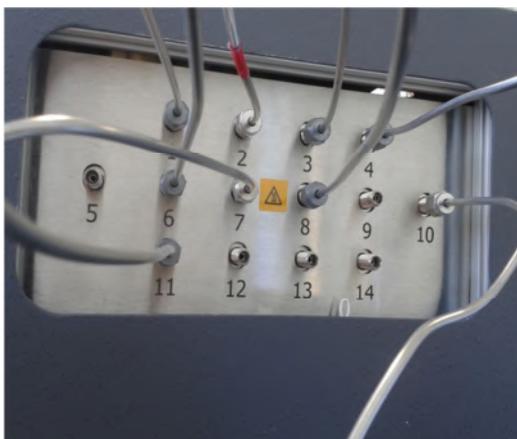
Seguindo as normas contidas no método TO-15 (US-EPA, 1999), as amostras de ar coletadas foram analisadas utilizando a técnica de cromatografia gasosa/espectrometria de massas, utilizando termodessorção para injeção das mesmas (GC-MS-TD).

Inicialmente, a transferência das amostras para o cromatógrafo foi realizada utilizando a unidade amostradora de *canisters CIA Advanced* da Markes (Fig. 4.3). Um volume pré-determinado de amostra gasosa foi transferido do *canister* e passou através de um *loop* de peneira molecular a fim de reter a umidade (*Nafton dryer*). Em seguida, os COV foram retidos em uma *cold-trap* contendo 3 leitos (Tenax, Carboxen e Carbograph) dentro da unidade de termodessorção a uma temperatura de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e, posteriormente, foram

dessorvidos a 300 °C. Em seguida, os analitos foram focalizados na entrada da coluna e transferidos ao cromatógrafo.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.3. (a) Unidade amostradora de canisters CIA Advanced. (b) canais onde são realizadas as conexões entre os canisters e a unidade amostradora. (c) canisters conectados à unidade amostradora.**

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas da Agilent, modelo CG CP 3800, CG/EM 7890A (Fig 4.4 - a). A separação dos COV foi realizada utilizando a coluna capilar DB-624 (Fig. 4.4 - b), com 60m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 1,8  $\mu\text{m}$  de espessura de filme (EPA, 1999). A DB-624 é composta de 6% de

Cianopropil-fenil e 9% de dimetilsiloxano, possui polaridade média, podendo ser utilizada no intervalo de temperatura de 40 °C a 260 °C. Esta coluna é indicada para separação deste tipo de compostos em análise de ar ambiente (AGILENT, 2007).



(a)



(b)

**Figura 4.4. (a) Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas utilizado na análise das amostras de COV. (b) Coluna cromatográfica DB-624.**

## 4.2 Método de Análise

### 4.2.1 Parâmetros de injeção das amostras

Os parâmetros utilizados na etapa de injeção das amostras foram:

- Temperatura de adsorção (*trap low*): -10 °C;
- Temperatura de dessorção (*trap high*): 300 °C;
- Temperatura da linha de transferência: 150 °C;
- Tempo de purga da linha: 1 minuto;
- Vazão de purga da linha: 20 mL min<sup>-1</sup>;
- Vazão de purga do *trap*: 50 mL min<sup>-1</sup>;
- Injeção (em modo *split*): 20 mL min<sup>-1</sup>.
- Gás de arraste: He

### 4.2.2 Parâmetros da análise cromatográfica

Para a análise cromatográfica, os seguintes parâmetros foram utilizados:

- Temperatura inicial do forno: 25 °C;
- Isoterma: 2 minutos;
- Rampa de 25 °C a 50 °C: 0,8 °C min<sup>-1</sup>;
- Rampa de 50 °C a 250 °C: 5 °C min;
- *Post run*: 3 minutos a 250 °C;
- Pressão: 20 psi (constante) sem divisão de fluxo.

### 4.2.3 Parâmetros do detector de íons

- Temperatura da linha de transferência: 250 °C;
- Tipo de detecção: monitoramento seletivo de íons (SIM);
- Íons selecionados na análise: 67 (isopreno), 78 (benzeno) e 91 (tolueno).

### 4.3 Curvas analíticas

Para a obtenção das curvas analíticas, utilizou-se o método do padrão externo (com superposição de matriz). No método de padronização externa, compara-se a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas utilizando soluções de concentrações conhecidas, preparadas a partir de um padrão. Os cromatogramas foram obtidos e foi construída a curva analítica (sinal analítico x massa em ng), onde cada ponto é correspondente a certo volume de padrão injetado. A partir desta curva foi obtida uma equação da reta, bem como o coeficiente de correlação. Um valor de coeficiente de correlação de 0,999 é considerado ótimo, entretanto a ANVISA (2003) sugere um valor de 0,99 e o INMETRO (2003) um valor acima de 0,90 (RIBANI et al., 2004).

Após a obtenção da curva analítica, pode-se determinar a concentração do analito de interesse na amostra. Para amostras líquidas, esse procedimento é fácil de ser aplicado, pois são injetados volumes iguais de soluções de trabalho em diferentes concentrações. No caso de padrões gasosos, o método TO-15 (US-EPA, 1999) descreve o procedimento para preparo de padrões de trabalho (*working standards*). A Técnica de diluição dinâmica requer um sistema de manipulação de gases e controladores *mass flow*. Este procedimento seria possível se o laboratório dispusesse de uma linha de alto vácuo para manipulação dos gases, entretanto para realizar este procedimento, se faz necessário uma série de medições (pressão, volume dos balões e temperatura), fato que torna altamente impreciso este procedimento.

As curvas analíticas foram obtidas utilizando 2 padrões gasosos certificados (*Lindle Spectra Restek*), contendo 57 COV (Fig. 4.5), sendo que em um a concentração dos COV estava na faixa de 20-60 ppbC, e no outro, mais concentrado, a concentração era de 100 ppb, ambos em nitrogênio. Estes são padrões de calibração de gases para monitoramento de ar (precursores de ozônio/PAMs Mix). O cilindro de cada padrão contém 104 litros, pressão 1800 psi.



Figura 4.5. Padrão Restek contendo 57 componentes (COV) em nitrogênio.

Diferentes volumes de padrão foram injetados para obtenção da curva analítica. Os cromatogramas foram obtidos em modo SIM (monitoramento seletivo de íons). Uma vez que o gás contido no padrão foi submetido às condições de adsorção, foi possível determinar a massa de cada analito de interesse que ficou retida na *cold trap*. O software do equipamento forneceu o valor exato de cada volume injetado através do *flow meter*. Utilizando cada valor de volume injetado e as respectivas concentrações fornecidas pelo certificado de análise do padrão, foi possível determinar a massa em ng injetada de cada analito de interesse e obter as curvas analíticas que, conforme já mencionado, foram obtidas em modo SIM. As curvas analíticas obtidas para o isopreno ( $R^2 = 0,993$ ), benzeno ( $R^2 = 0,996$ ) e tolueno ( $R^2 = 0,997$ ), bem como os volumes injetados para obtenção de cada curva analítica encontram-se nos anexos.

Após obter a massa em ng dos COV com o auxílio da curva analítica, foi determinada a concentração em  $\mu\text{g m}^{-3}$ , unidade usualmente utilizada para determinar a concentração de poluentes (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000):

O limite de detecção foi obtido segundo o método sinal-ruído. Segundo RIBANI et al. (2004), o limite de detecção pode ser estimado como três vezes o valor do ruído, que neste trabalho foi de 0,2 ng (equivalente a  $0,39 \mu\text{g m}^{-3}$ ) para o isopreno, 1,96 ng (aproximadamente  $3,93 \mu\text{g m}^{-3}$ ) para o benzeno e 4,25 ng (aproximadamente  $8,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) para o tolueno, para 500 mL de padrão injetado.

#### 4.4 Coleta das amostras

As amostras foram coletadas em diferentes pontos turísticos do Rio de Janeiro, antes e durante a Copa do Mundo de 2014, conforme descrito na Tab. 4.1:

**Tabela 4.1 - Pontos turísticos onde foram realizadas as coletas de amostras de COV antes e durante a Copa do Mundo de 2014.**

LOCAL DE AMOSTRAGEM	LATITUDE	LONGITUDE	DATA
Copacabana	-22,96796	-43,17889	08/06/2014
Copacabana	-22,96771	-43,17862	29/06/2014
Corcovado	-22,95177	-43,21018	04/05/2014
Corcovado	-22,95185	-43,21019	06/07/2014
Floresta da Tijuca	-22,96736	-43,28528	22/06/2014
Floresta da Tijuca	-22,96137	-43,27344	22/06/2014
Floresta da Tijuca	-22,96119	-43,27343	29/06/2014
Ipanema	-22,98627	-43,20741	08/06/2014
Ipanema	-22,98663	-43,20749	29/06/2014
Jardim Botânico	-22,96865	-43,22451	08/06/2014
Jardim Botânico	-22,96870	-43,22539	29/06/2014
Maracanã	-22,91379	-43,22928	25/06/2014
Maracanã	-22,91325	-43,22784	08/06/2014
Maracanã	-22,91325	-43,22784	12/06/2014
Maracanã	-22,91325	-43,22784	15/06/2014
Maracanã	-22,91325	-43,22784	18/06/2014
Pão de Açúcar	-22,94939	-43,15642	03/05/2014
Pão de Açúcar	-22,94931	-43,15635	05/07/2014
Pista Cláudio Coutinho	-22,95254	-43,16084	03/05/2014
Pista Cláudio Coutinho	-22,95258	-43,16092	05/07/2014

#### 4.4.1 Características gerais dos locais de amostragem

##### 4.4.1.1 Copacabana

As coletas foram realizadas em frente ao hotel Copacabana Palace (Fig 4.6-a), local da praia de Copacabana onde geralmente há um fluxo intenso de pessoas. A primeira coleta foi realizada pouco antes do início da Copa do Mundo (08 de junho). Desta forma, o fluxo de pessoas no local não era muito

intenso (Fig.4.6-b). Já durante a segunda coleta (29 de junho), havia um fluxo intenso de pessoas (Fig.4.6-c), provavelmente devido ao fato de que, no local, havia transmissão dos jogos da Copa do Mundo. Nos dois dias de amostragem, havia somente fluxo de veículos no sentido Centro da cidade. A via oposta estava destinada à área de lazer.



b



c

**Figura 4.6. Hotel Copacabana Palace, local onde foram realizadas as coletas.**

#### **4.4.1.2 Corcovado**

Neste ponto turístico, as coletas foram realizadas na varanda situada frente ao monumento do Corcovado (Fig 4.7).

Já no primeiro dia de coleta (04 de maio), havia um grande número de turistas no local, talvez devido ao fato de o local ser um ponto turístico de grande visitação. Entretanto, durante a segunda amostragem, realizada

durante os jogos da Copa do Mundo (06 de julho), o fluxo de pessoas foi muito mais intenso que no primeiro dia coleta.



**Figura 4.7.** Grande concentração de turistas no Corcovado, local onde foram realizadas as coletas.

#### **4.4.1.3 Floresta da Tijuca**

Na Floresta da Tijuca, foram realizadas amostragens em dois locais distintos: a primeira amostragem foi realizada na Praça Afonso Viseu, entrada da Floresta da Tijuca (Fig. 4.8). Neste local, havia fluxo moderado de pessoas e veículos.



**Figura 4.8.** Praça Afonso Viseu, entrada da Floresta da Tijuca e *canisters* utilizados para realização das amostragens.

A segunda amostragem foi realizada na trilha que dá acesso ao Mirante Excelsior (Fig. 4.9). Durante a amostragem, não havia pessoas circulando pela trilha. A coleta foi realizada num dia úmido e com pouco sol.



Figura 4.9. Trilha que dá acesso ao Mirante Excelsior e *canister* utilizado na amostragem.

#### 4.4.1.4 Ipanema

As coletas foram realizadas na praia de Ipanema, em frente ao hotel Caesar Park, nas proximidades do Posto 9. Durante a primeira amostragem (8 de junho), havia grande número de turistas no local da coleta, pois a seleção de futebol da Holanda estava hospedada no hotel Caesar Park. Durante a segunda amostragem (29 de junho), havia grande número de turistas na praia, entretanto não havia concentração de pessoas frente ao hotel (Fig.4.10).



Figura 4.10. Hotel Caesar Park, em Ipanema. Local onde foram realizadas as coletas.

#### **4.4.1.5 Jardim Botânico**

As coletas foram realizadas dentro do Parque, em uma região onde havia grande circulação de pessoas (Fig. 4.11). Durante as duas amostragens, o fluxo de pessoas no local foi praticamente o mesmo. O local da coleta é bastante aberto, ensolarado e com boa circulação de ar.



**Figura 4.11. Turistas circulando pelo local onde foi realizada a coleta no Jardim Botânico.**

#### **4.4.1.6 Maracanã**

No Maracanã, as três primeiras coletas foram realizadas em frente à estátua do Belini (Fig. 4.12). Nos três dias de coleta, não houve dificuldade em acessar o local.



**Figura 4.12. Estátua do Belini, localizada frente ao estádio do Maracanã, local onde foram realizadas as três primeiras amostragens.**

A quarta coleta não pode ser realizada perto da estátua, pois o local já havia sido interditado, pois era dia de jogo da Copa do Mundo no estádio. Entretanto, a coleta foi realizada na rua, nas proximidades do local onde foram realizadas as três primeiras coletas (Fig. 4.13-a). A quinta coleta só pode ser realizada frente ao Maracanãzinho (Fig. 4.13-b), pois todas as ruas que davam acesso ao local já estavam interditadas (também era dia de jogo no Maracanã).



a



b

**Figura 4.13. (a) Rua próxima ao estádio, onde foi realizada a quarta amostragem; (b) região frente ao Maracanãzinho, local onde foi realizada a quinta amostragem.**

#### **4.4.1.7 Pão de Açúcar**

As coletas no Pão de Açúcar foram realizadas em um local onde havia um restaurante e intenso fluxo de pessoas (Fig. 4.14). Da mesma forma que no Corcovado, havia um fluxo intenso de turistas no local, durante as duas amostragens. Nas proximidades do local de amostragens, havia um heliporto.



**Figura 4.14. Morro do Pão-de-Açúcar, região onde foi realizada a amostragem. Intenso fluxo de turistas no local.**

#### **4.4.1.8 Pista Cláudio Coutinho**

As coletas neste local foram realizadas na própria pista, na altura da entrada da trilha que dá acesso ao morro da Urca. Havia fluxo intenso de pessoas no local durante os dois dias em que a coleta foi realizada (Fig.4.15).



**Figura 4.15. Entrada da trilha que dá acesso ao Morro da Urca, localizada na Pista Cláudio Coutinho, local onde foram realizadas as amostragens.**

## 4.5 Análise estatística

Os dados experimentais das concentrações de COV obtidas foram tratados estatisticamente utilizando os recursos da estatística descritiva. Foram determinados os valores da média e do desvio padrão das concentrações de COV.

### 4.5.1 Valor Médio

O valor médio de um conjunto de valores é dado pela média aritmética, conforme Eq. (4):

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4)$$

### 4.5.2 Desvio Padrão

O desvio padrão indica o grau de dispersão de uma medida em relação à média e pode ser determinado segundo a Eq. (5):

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (5)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Média das concentrações de isopreno, benzeno e tolueno nos diferentes locais de amostragem

A Copa do Mundo FIFA 2014 teve início dia 12 de julho. As coletas foram realizadas antes e durante a Copa, no período de 3 de maio a 6 de julho de 2014, entre 13:00h e 15:00h. A temperatura variou de 25 °C a 32 °C e, durante todas as coletas havia sol forte. Para cada ponto, foram realizadas 2 coletas simultâneas e instantâneas (sem utilização de restritor de fluxo). A Tab. 5.1 mostra a média das concentrações de isopreno, benzeno e tolueno em  $\mu\text{g}$  de COV por  $\text{m}^3$  de ar, obtidas para cada *canister* em duplicata (1ª e 2ª injeções):

**Tabela 5.1 – Média das concentrações de isopreno, benzeno e tolueno, nos diferentes locais de amostragem, antes e durante a Copa do Mundo FIFA de 2014.**

Local de amostragem	Data	Concentração média ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )			Razão tolueno/benzeno
		Isopreno	Benzeno	Tolueno	
Copacabana	08/06/14	0,5961	5,0027	11,0165	2,2021
Copacabana	29/06/14	0,5105	4,4080	10,2228	2,3191
Corcovado	06/07/14	0,6898	4,9016	10,0407	2,0485
Floresta (Mirante Excelsior)	22/06/14	0,5643	5,0825	11,0060	2,1655
Floresta (Praça Afonso Viseu)	22/06/14	0,5502	4,5983	9,9928	2,1731
Floresta (Praça Afonso Viseu)	29/06/14	0,8200	4,4985	9,9789	2,2183
Ipanema	08/06/14	0,7945	5,6169	13,1059	2,3333
Ipanema	29/06/14	0,5170	4,2392	9,7963	2,3109
Jardim Botânico	08/06/14	2,3150	4,8815	10,6545	2,1826
Jardim Botânico	29/06/14	1,5571	4,3857	9,8018	2,2350
Maracanã (Maracanãzinho)	25/06/14	0,8546	5,1625	14,8201	2,8707
Maracanã (rua frente estátua Belini)	18/06/14	1,1339	6,6821	16,8964	2,5286
Maracanã (lado estátua Belini)	08/06/14	0,3907	2,2775	5,2763	2,3167
Maracanã (lado estátua Belini)	12/06/14	0,3996	2,4987	6,4176	2,5683
Maracanã (lado estátua Belini)	15/06/14	0,4273	2,2709	5,1587	2,2717
Pão-de-Açúcar	03/05/14	1,3296	4,4621	9,3514	2,0957
Pão-de-Açúcar	05/07/14	0,9464	4,8915	9,7479	1,9928
Pista Claudio Coutinho	03/05/14	1,0917	10,1581	21,8276	2,1488
Pista Claudio Coutinho	05/07/14	1,0768	4,7013	9,8894	2,1036

A tabela completa contendo os valores das concentrações referentes à injeção das amostras coletadas nos *canisters*, bem como a média e desvio padrão (a mediana não foi utilizada devido à pequena quantidade de amostras) pode ser visualizada nos anexos, Tab.1A.

Alguns resultados não foram apresentados na Tab.1A dos anexos devido a alguns fatores: 1) O cromatógrafo apresentou problemas na análise das seguintes amostras: 2 (duas) amostras coletadas no Corcovado no dia 4 de maio e 1 (uma) coletada na Pista Claudio Coutinho no dia 3 de maio; 2) 1 *canister* apresentou um comportamento diferente no momento da abertura da válvula (não fez barulho) durante a amostragem do dia 15 de junho no Maracanã, o que sugere que houve perda parcial ou total do vácuo antes da coleta.

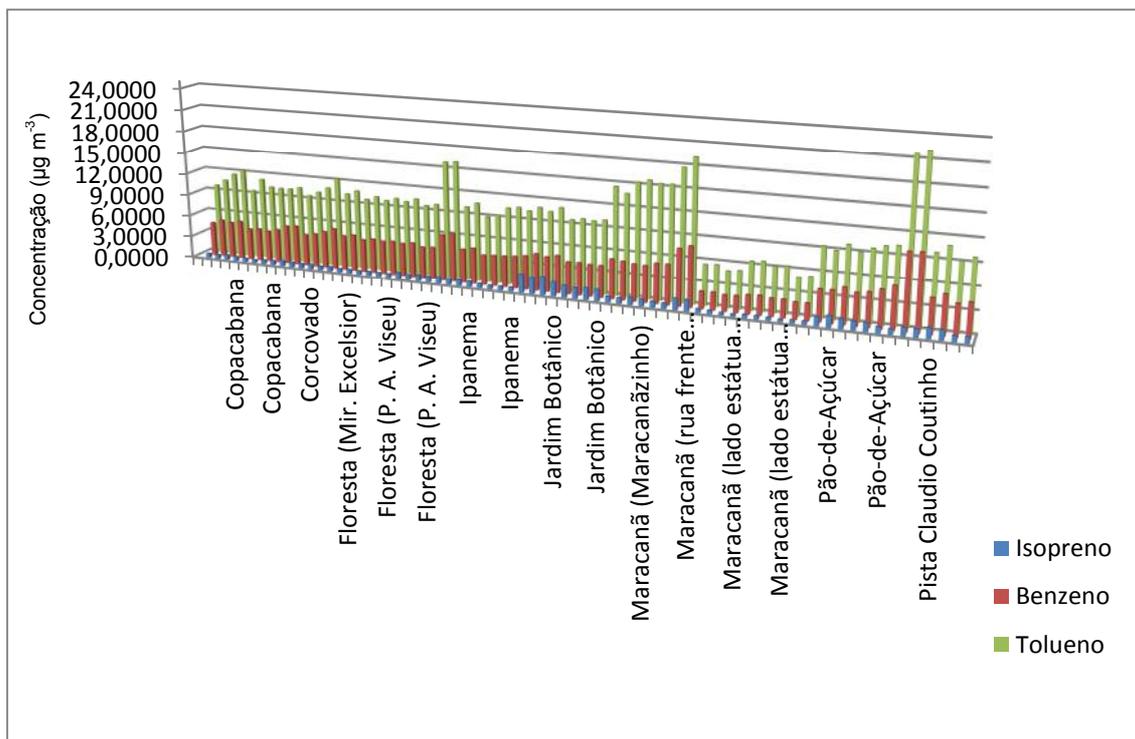
Analisando os dados da Tab. 5.1, observa-se que a concentração de isopreno variou de 0,39  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Maracanã) a 2,32  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Jardim Botânico), a concentração de benzeno variou de 2,27  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Maracanã) a 10,16  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Pista Claudio Coutinho) e a concentração de tolueno variou de 5,21  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Maracanã) a 21,83  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Pista Claudio Coutinho).

Nas três primeiras coletas realizadas no Maracanã (08/06, 12/06 e 15/06), havia trânsito moderado na Avenida Maracanã e bastante público no entorno do estádio. O dia 8 de junho era domingo, o dia 12 era o dia da abertura da Copa em São Paulo (foi feriado a partir de 12 horas) e dia 15 também era domingo (abertura da Copa no Rio). Provavelmente por esse motivo, as concentrações de benzeno e tolueno foram menores que a média dos outros locais de amostragem. Nos dois últimos dias de amostragem no Maracanã, foram obtidas as maiores concentrações de benzeno e tolueno. No dia 18, o tempo estava estagnado (com pouca circulação de ar) e havia jogo no Maracanã. A coleta foi realizada na Avenida Maracanã, do outro lado da rua, próximo das árvores. No dia 25/06, o tempo estava ensolarado, sem vento e também havia jogo no Maracanã. Nos dois últimos dias, o trânsito tinha sido fechado minutos antes da amostragem, mas circulavam viaturas do corpo de bombeiros, da polícia e do exército. As ruas vizinhas estavam muito engarrafadas. Provavelmente, por estar o trânsito descaracterizado a respeito

de um dia normal, as concentrações de benzeno e tolueno observadas foram maiores. Quanto à concentração de isopreno, as três primeiras coletas no Maracanã foram realizadas na calçada (ampla, com boa circulação de ar e árvores pequenas) e as duas últimas coletas foram realizadas em áreas com árvores antigas e grandes. Esse fato, aliado ao fato de nesses dois últimos dias o tempo estar ensolarado, poderiam justificar as maiores concentrações de isopreno nos dois últimos dias de coleta.

Na Fig. 5.1 são apresentadas as médias dos valores das concentrações de isopreno, benzeno e tolueno em todos os locais amostrados. Analisando o gráfico com os dados já apresentados na Tab.5.1, observa-se claramente que, no Maracanã, as concentrações de benzeno e tolueno foram menores que a média em relação aos outros pontos da cidade. Outro ponto importante a ser destacado é que a máxima concentração de isopreno foi obtida no Jardim Botânico ( $2,32 \mu\text{g m}^{-3}$ ), valor acima da média comparado com os outros pontos da cidade, inclusive no ambiente da floresta. A alta concentração de isopreno no Jardim Botânico pode ser devida ao fato de que o local onde foi realizada a amostragem (Fig. 4.11) é aberto e com grande quantidade de vegetação ao redor e ainda, a emissão de isopreno aumenta com o aumento da radiação solar (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000) e a coleta foi realizada em um dia bastante ensolarado.

Comparando os resultados das amostragens realizadas no Jardim Botânico com realizadas na Floresta da Tijuca, observa-se que, a concentração de isopreno foi menor na Floresta da Tijuca, pois a região onde foi realizada a coleta na floresta estava úmida e sombria, com pouca incidência de radiação solar, fato que não favorece a emissão de isopreno pela vegetação. Em um estudo que vem sendo realizado pela autora na Floresta da Tijuca, resultados preliminares indicaram que a concentração de isopreno apresentou pequena variação em uma coleta realizada em um ponto onde não havia praticamente incidência de radiação (local sombrio) em relação à outra realizada a 20m de altura, próximo da copa das árvores (no ponto mais alto, a concentração de isopreno foi maior). Vale ressaltar que esta amostragem foi realizada em dia nublado.



**Figura 5.1.** Gráfico que demonstra a variação das concentrações de isopreno, benzeno e tolueno, nos diferentes locais de amostragem.

A Fig. 5.2 apresenta o gráfico com a razão tolueno/benzeno de todos os pontos onde foram realizadas as amostragens. Verifica-se que a relação tolueno/benzeno é praticamente a mesma tanto nas áreas com trânsito veicular onde existe emissão direta de benzeno e tolueno pelos veículos, quanto na Floresta da Tijuca, Corcovado e Pão-de-Açúcar. Isto é um indicativo de que o benzeno e o tolueno, que estão sendo medidos nos locais urbanos, estão sendo transportados para as áreas verdes, o que significa que as áreas de lazer já se encontram impactadas pelas emissões urbanas.

Um ponto importante a ser considerado é que para se verificar uma diferença apreciável na razão tolueno/benzeno, deve-se ter passado um tempo muito grande (vários dias), pois conforme já foi citado na Tab.3.2 do item 3.4.1, o tempo de vida do benzeno e do tolueno na presença do radical  $\text{HO}^{\bullet}$  é de 2 e 10 dias, respectivamente, isso faz com que esses compostos permaneçam por mais tempo na atmosfera e possam ser transportados para outros locais. Isso também significa que esses compostos foram transportados até as áreas verdes, num tempo inferior aos seus tempos de vida na atmosfera. Isso é

esperado já que as áreas verdes estão dentro da cidade e provavelmente o transporte dos poluentes é realizado em poucas horas. Pelo mesmo motivo, o isopreno emitido pelas plantas, é encontrado em concentrações semelhantes em todos os locais.

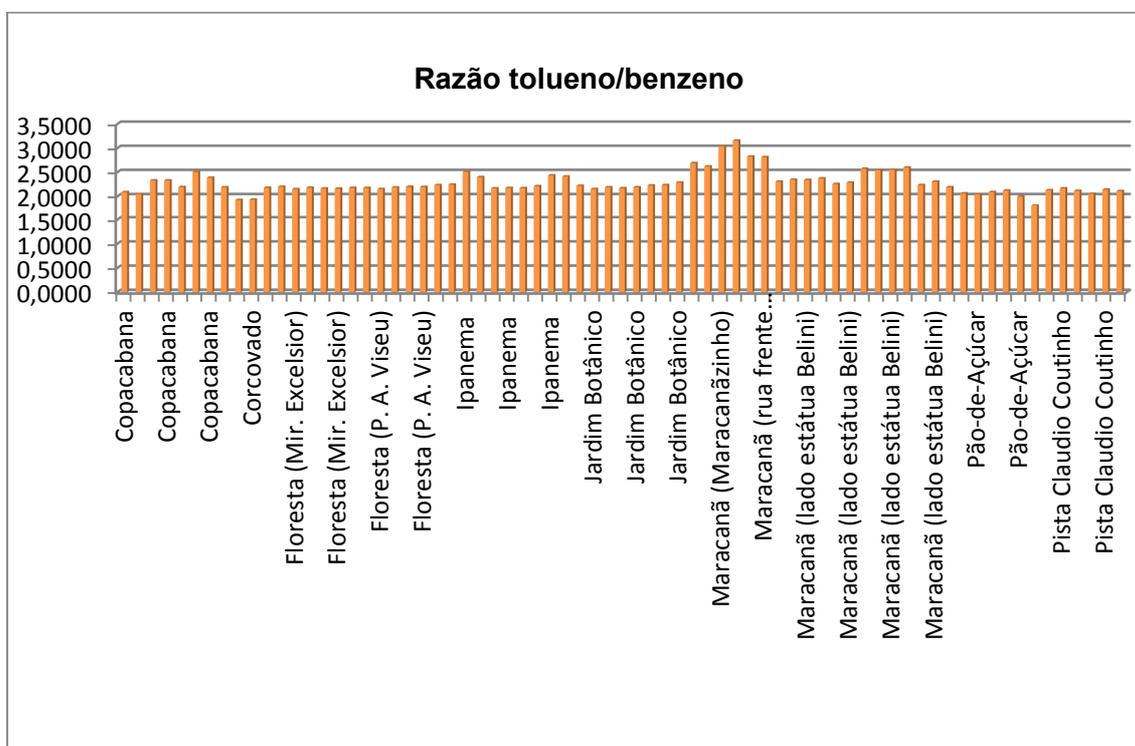


Figura 5.2. Razão tolueno/benzeno, nos diferentes locais de amostragem.

A Tab.5.2 mostra dados de publicações anteriores, onde foram obtidas as concentrações benzeno e tolueno em diversas regiões do Brasil e do mundo. É importante ressaltar que, mesmo levando em consideração que as concentrações dos COV obtidas dependem do método de coleta, do método de análise, do número de amostras coletadas e do período de coleta (poucas amostras, especialmente se coletadas num período curto, podem não ser representativas de um local), do tratamento estatístico (se foram retirados os *outliers*), das fontes de emissão, dos dados meteorológicos (temperatura, umidade, radiação e velocidade do vento), é importante comparar os dados obtidos por outras fontes a fim de verificar se os valores obtidos se encontram dentro de uma faixa de concentração coerente.

**Tabela 5.2 - Dados de publicações anteriores em que foram determinadas as concentrações de benzeno e tolueno no Rio de Janeiro e em diversas regiões do Brasil e do mundo.**

Locais de amostragem	Concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )		Razão tolueno/benzeno	Referência
	Benzeno	Tolueno		
Tijuca (Praça Saens Peña)/RJ	5,40	14,70	2,72	Greenpeace (1997)
Volta Redonda (CSN)/RJ	20,30	3,30	0,16	Gioda (2000)
Av. Brasil/RJ	6,00	26,30	4,38	Fernandes et al. (2002)
Av. Pres. Vargas/RJ	4,44	11,10	2,50	Machado (2002)
Av. Pres. Vargas/RJ	9,40	17,00	1,81	Corrêa, (2003)
Fiocruz (Campus)/RJ	1,92	9,02	4,70	Rodrigues et al. (2007)
Tijuca (Pça Saens Peña)/RJ	1,10	4,80	4,36	Martins et al. (2007)
Entrada da Floresta da Tijuca (Cascatinha Taynay)/RJ	2,56	2,66	1,04	Custódio et al. (2010)
Floresta da Tijuca (área de lazer dentro do parque)/RJ	1,64	1,47	0,90	Custódio et al. (2010)
Floresta da Tijuca (Pico da Bandeira)/RJ	1,69	1,79	1,06	Custódio et al. (2010)
Tijuca (Pça Saens Peña)/RJ	5,17	7,02	1,36	Custódio et al. (2010)
Porto Alegre/RS	16,60	27,20	1,64	Gee e Sollars (1998)
Porto Alegre/RS	11,80	20,80	1,76	Grosjean et al. (1999)
Porto Alegre/RS	24,90	43,10	1,73	Grosjean et al. (1999)
São Paulo/SP	2,55	23,80	9,33	Colón et al. (2001)
São Paulo/SP	4,80	45,10	9,40	Colón et al. (2001)
São Paulo/SP	16,70	28,10	1,68	Gee e Sollars (1998)
Hamburgo/GER	1,40	4,70	3,36	Schneider et al. (2001)
Roma/ITA	35,50	99,70	2,81	Brocco et al. (1997)
Hanover/GER	4,27	24,00	5,62	Ilgen et al. (2003)
Seoul/KOR	5,10	48,20	9,45	Na et al. (2003)
Hong-Kong/CHI	4,85	28,80	5,94	Ho et al. (2002)

Analisando a Tab. 5.2, observa-se que a razão tolueno/benzeno varia bastante com a localização. Já foi mencionado no item 3.3.6 que a matriz energética oferece várias opções de combustíveis (CNG, etanol, gasolina, diesel) e que a razão tolueno/benzeno varia com o tipo de combustível utilizado na região. Vale observar ainda que, um aumento na razão tolueno/benzeno indica geralmente uma diminuição nas emissões de benzeno, o que é bastante favorável, já que este composto é extremamente prejudicial à saúde, conforme já apresentado no item 3.3.3.

É importante ainda enfatizar que a repetitividade dos resultados das concentrações de isopreno, benzeno e tolueno obtidas neste trabalho encontram-se dentro da faixa estabelecida pelo método TO-15 (EPA,1999), que é de 25%. Além disso, o isopreno está sendo medido próximo ao limite de detecção, que é de 2 ng (aproximadamente  $0,39 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

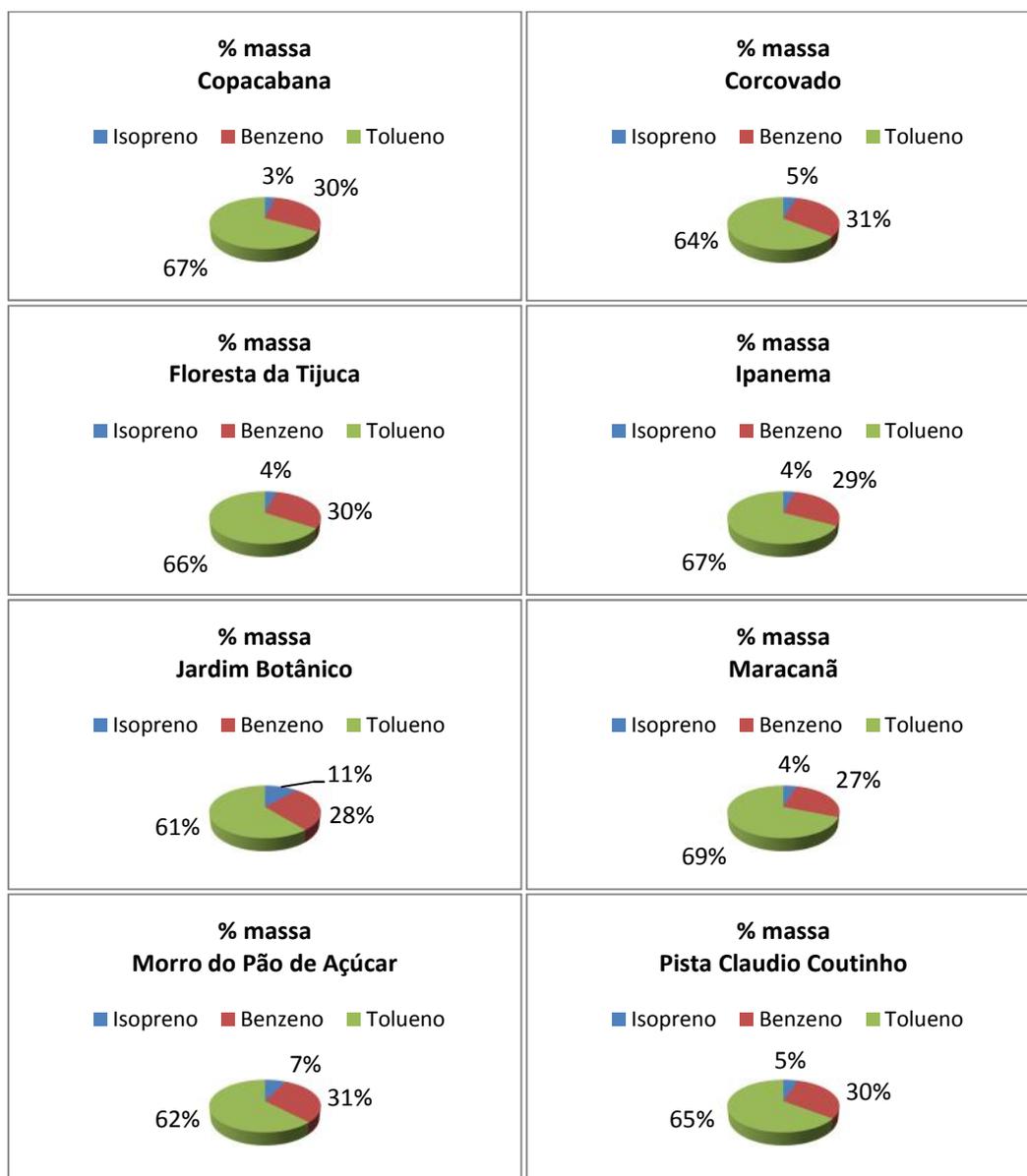
## 5.2 Percentuais em massa do isopreno, benzeno e tolueno

A Tab. 5.3 mostra a média dos percentuais em massa do isopreno, benzeno e tolueno nos diferentes locais de amostragem. A tabela completa encontra-se nos anexos (Tab. 2A). O percentual em massa foi obtido através da relação da concentração de cada COV e a soma das concentrações dos COV.

**Tabela 5.3 - Percentual em massa do isopreno, benzeno e tolueno, em diferentes pontos de amostragem.**

Local de Amostragem	Data de coleta	ISOPRENO		BENZENO		TOLUENO	
		Conc. $\mu\text{g m}^{-3}$	% massa	Conc. $\mu\text{g m}^{-3}$	% massa	Conc. $\mu\text{g m}^{-3}$	% massa
Copacabana	08/06/14	0,5961	3,5983	5,0027	30,1760	11,0165	66,2257
Copacabana	29/06/14	0,5105	3,3808	4,4080	29,1447	10,2228	67,4744
Corcovado	06/07/14	0,6898	4,4139	4,9016	31,2944	10,0407	64,2917
Floresta (Mirante Excelsior)	22/06/14	0,5643	3,3885	5,0825	30,5256	11,0060	66,0859
Floresta (Praça Afonso Viseu)	22/06/14	0,5502	3,6343	4,5983	30,3706	9,9928	65,9951
Floresta (Praça Afonso Viseu)	29/06/14	0,8200	5,3686	4,4985	29,4004	9,9789	65,2310
Ipanema	08/06/14	0,7945	4,1767	5,6169	28,9779	13,1059	66,8454
Ipanema	29/09/14	0,5224	3,5998	4,2392	29,1713	9,7963	67,2289
Jardim Botânico	08/06/14	2,3150	12,9914	4,8815	27,3354	10,6545	59,6732
Jardim Botânico	29/06/14	1,5571	9,8915	4,3857	27,8563	9,8018	62,2522
Maracanã (Maracanãzinho)	25/06/14	0,8546	4,0943	5,1625	24,8234	14,8201	71,0822
Maracanã (rua frente à estátua Belini)	18/06/14	1,1339	4,4718	6,6821	26,8423	16,8964	68,6859
Maracanã (lado estátua Belini)	08/06/14	0,3907	4,8790	2,2775	28,6997	5,2763	66,4213
Maracanã (lado estátua Belini)	12/06/14	0,3996	4,2827	2,4987	26,8226	6,4176	68,8947
Maracanã (lado estátua Belini)	15/06/14	0,4273	5,4381	2,2709	28,9091	5,1587	65,6528
Morro do Pão-de-Açúcar	03/05/14	1,3296	8,8029	4,4621	29,4464	9,3514	61,7506
Morro do Pão-de-Açúcar	05/07/14	0,9464	6,1540	4,8915	31,2987	9,7479	62,5474
Pista Claudio Coutinho	03/05/14	1,0917	3,3013	10,1581	30,7114	21,8276	65,9873
Pista Claudio Coutinho	05/07/14	1,0768	6,7985	4,7013	30,0081	9,8894	63,1934

Observa-se que o percentual em massa do isopreno variou de 3,30% (Pista Claudio Coutinho) a 12,99% (Jardim Botânico), o percentual em massa do benzeno variou de 24,82% (Maracanã) a 31,29% (Corcovado e Pão de Açúcar) e o percentual em massa do tolueno variou de 59,67% (Jardim Botânico) a 71,08% (Maracanã). A Fig. 5.3 representa graficamente a média dos percentuais em massa do isopreno, benzeno e tolueno, nos diferentes locais de amostragem:



**Figura 5.3. Percentuais em massa do isopreno, benzeno e tolueno nos diferentes locais de amostragem.**

Analisando a Fig. 5.3, observa-se que a contribuição em massa do benzeno e do tolueno foi em todos os locais da ordem de 30% e 60%,

respectivamente. Já o isopreno manteve uma contribuição em massa da ordem de 5% em todos os locais, com exceção do Jardim Botânico, onde sua contribuição em massa foi de 11%. Este resultado chama a atenção no sentido da importância da conservação das áreas verdes, visto que o Jardim Botânico é uma área de lazer e um ponto turístico bastante representativo para a cidade.

### 5.3 Reatividade cinética do isopreno, benzeno e tolueno

A Tab. 5.4 mostra a média da velocidade das reações do isopreno, benzeno e tolueno na presença do radical HO<sup>•</sup>. A tabela completa encontra-se nos anexos (Tab. 3A). Foi calculada a velocidade da primeira etapa (etapa determinante da reação). Conforme já mencionado no item 3.4.1, a velocidade foi determinada multiplicando a constante de velocidade ( $k_{OH}$ ) da reação de cada COV com o radical HO<sup>•</sup> pela concentração de COV e pela concentração do radical HO<sup>•</sup>, que , segundo FINLAYSON-PITTS & PITTS (2000) é, em média,  $1.10^6$  radicais  $cm^{-3}$  para o período diurno.

**Tabela 5.4 - Média das velocidades das reações de isopreno, benzeno e tolueno com o radical HO<sup>•</sup> nos diferentes locais de amostragem.**

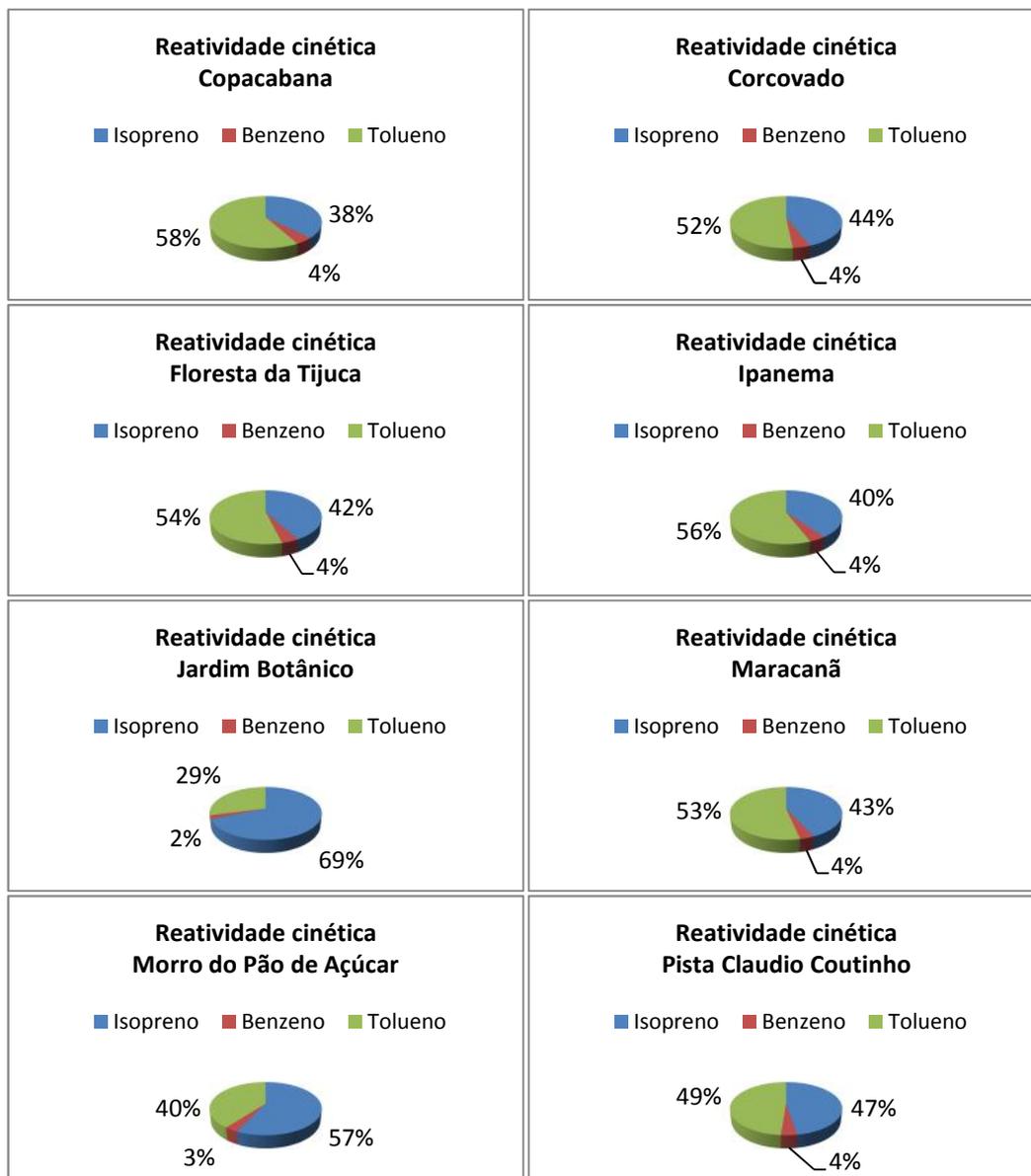
Local de Amostragem	Data	Velocidade da reação ( $moléc\ cm^{-3}\ s^{-1}$ )		
		ISOPRENO $k_{OH} = 101.10^{-12}\ cm^3\ moléc^{-1}\ s^{-1}$	BENZENO $k_{OH} = 1,2.10^{-12}\ cm^3\ moléc^{-1}\ s^{-1}$	TOLUENO $k_{OH} = 6,0.10^{-12}\ cm^3\ moléc^{-1}\ s^{-1}$
Copacabana	08/06/14	2,4669E-03	2,8203E-04	3,6631E-03
Copacabana	29/06/14	2,1123E-03	2,4851E-04	3,3992E-03
Corcovado	06/07/14	2,8546E-03	2,7633E-04	3,3386E-03
Floresta (Mirante Excelsior)	22/06/14	2,3352E-03	2,8653E-04	3,6596E-03
Floresta (Praça Afonso Viseu)	22/06/14	2,2768E-03	2,5924E-04	3,3227E-03
Floresta (Praça Afonso Viseu)	29/06/14	3,3934E-03	2,5361E-04	3,3181E-03
Ipanema	08/06/14	3,2878E-03	3,1666E-04	4,3579E-03
Ipanema	29/09/14	2,1617E-03	2,3899E-04	3,2574E-03
Jardim Botânico	08/06/14	9,5798E-03	2,7520E-04	3,5427E-03
Jardim Botânico	29/06/14	6,4437E-03	2,4725E-04	3,2592E-03
Maracanã (Maracanãzinho)	25/06/14	3,5365E-03	2,9104E-04	4,9279E-03
Maracanã (rua frente estátua Belini)	18/06/14	4,6922E-03	3,7671E-04	5,6182E-03
Maracanã (lado estátua Belini)	08/06/14	1,6167E-03	1,2839E-04	1,7544E-03
Maracanã (lado estátua Belini)	12/06/14	1,6538E-03	1,4087E-04	2,1339E-03
Maracanã (lado estátua Belini)	15/06/14	1,7683E-03	1,2802E-04	1,7153E-03
Pão-de-Açúcar	03/05/14	5,5021E-03	2,5155E-04	3,1094E-03
Pão-de-Açúcar	05/07/14	3,9164E-03	2,7577E-04	3,2413E-03
Pista Claudio Coutinho	03/05/14	4,5177E-03	5,7267E-04	7,2579E-03
Pista Claudio Coutinho	05/07/14	4,4559E-03	2,6504E-04	3,2883E-03

A Tab. 5.5 mostra a reatividade (velocidades relativas) do isopreno, benzeno e tolueno, nos diferentes locais de amostragem. A reatividade foi determinada através da relação da velocidade de cada COV com o radical HO<sup>•</sup> com a soma das velocidades de todos os COV com o radical HO<sup>•</sup>.

**Tabela 5.5 - Reatividade cinética do isopreno, benzeno e tolueno com o radical HO<sup>•</sup> em diferentes locais de amostragem**

Local de Amostragem	Data	Reatividade Cinética		
		ISOPRENO	BENZENO	TOLUENO
		$V_{\text{isopreno}}/V_{\text{total}}$	$V_{\text{benzeno}}/V_{\text{total}}$	$V_{\text{tolueno}}/V_{\text{total}}$
Copacabana	08/06/14	0,3851	0,0441	0,5708
Copacabana	29/06/14	0,3661	0,0432	0,5907
Corcovado	06/07/14	0,4409	0,0426	0,5165
Floresta (Mirante Excelsior)	22/06/14	0,3718	0,0456	0,5826
Floresta (Praça Afonso Viseu)	22/06/14	0,3886	0,0442	0,5671
Floresta (Praça Afonso Viseu)	29/06/14	0,4870	0,0364	0,4766
Ipanema	08/06/14	0,4183	0,0397	0,5420
Ipanema	29/09/14	0,3825	0,0423	0,5752
Jardim Botânico	08/06/14	0,7130	0,0207	0,2663
Jardim Botânico	29/06/14	0,6474	0,0249	0,3278
Maracanã (Maracanãzinho)	25/06/14	0,4032	0,0334	0,5634
Maracanã (rua frente estátua Belini)	18/06/14	0,4269	0,0354	0,5377
Maracanã (lado estátua Belini)	08/06/14	0,4568	0,0371	0,5061
Maracanã (lado estátua Belini)	12/06/14	0,4197	0,0359	0,5444
Maracanã (lado estátua Belini)	15/06/14	0,4896	0,0355	0,4749
Pão-de-Açúcar	03/05/14	0,6191	0,0285	0,3525
Pão-de-Açúcar	05/07/14	0,5208	0,0378	0,4414
Pista Claudio Coutinho	03/05/14	0,3659	0,0464	0,5878
Pista Claudio Coutinho	05/07/14	0,5472	0,0337	0,4191

A Fig. 5.4 mostra graficamente os resultados apresentados pela Tab.5.5. Comparando os resultados de reatividade com os resultados anteriormente obtidos de percentual em massa (Tab.5.3 e Fig.5.3), observa-se que o isopreno, contribuindo com uma média de apenas 5% em massa, apresenta uma contribuição com relação à reatividade na faixa de 38% a 57%. Entretanto, no caso do Jardim Botânico, a contribuição em reatividade do isopreno sobe para 69%. O benzeno, que possui uma contribuição em massa em torno de 30%, apresenta reatividade da ordem de 4%. Já o tolueno, que contribui com cerca de 65% em massa, apresenta reatividade na faixa de 50% a 60%, excetuando o caso do Jardim Botânico, onde a reatividade do tolueno é da ordem de 29%.



**Figura 5.4. Reatividade cinética do isopreno, benzeno e tolueno na presença do radical HO<sup>•</sup> em diferentes locais de amostragem.**

A reatividade, expressa desta forma, é um número relativo e indica que percentual do radical HO<sup>•</sup> reage com cada COV para uma dada mistura de compostos. Os valores apresentados neste trabalho consideram apenas três COV e, por tanto, são uma comparação apenas entre estes compostos e não um valor relativo a toda a mistura de COV existente na atmosfera. Analisando como exemplo as amostragens em Copacabana, observa-se que 38% dos radicais HO<sup>•</sup> reagem com isopreno, 4% dos radicais HO<sup>•</sup> reagem com benzeno e 58% dos radicais HO<sup>•</sup> reagem com tolueno. Mesmo apresentando uma

concentração baixa na atmosfera, a contribuição do isopreno é bastante significativa, pois a constante de velocidade do isopreno na presença do radical HO<sup>•</sup> ( $k_{OH} = 101 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) é 84 vezes maior que o valor da constante de velocidade do benzeno na presença do radical HO<sup>•</sup> ( $k_{OH} = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) e 17 vezes maior que a constante de velocidade do tolueno na presença do radical HO<sup>•</sup> ( $k_{OH} = 6,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Outro ponto a ser considerado é que, conforme já mencionado no item 3.4.1, o tempo de permanência do benzeno (10 dias) e tolueno (2 dias) na atmosfera na presença do radical HO<sup>•</sup> é bem maior que o do isopreno (3 horas). Essa permanência na atmosfera faz com que esses compostos não reajam de imediato e sejam transportados para fora da cidade (regiões rurais). Vale enfatizar que tanto o benzeno quanto o tolueno são compostos bastante tóxicos e prejudiciais à saúde.

#### **5.4 Reatividade mecanística do isopreno, benzeno e tolueno: potencial formador de ozônio**

A reatividade mecanística indica a capacidade que um composto tem de formar ozônio e isso depende do mecanismo de reação, que envolve várias etapas consecutivas: a primeira etapa determinante da velocidade, na qual o radical HO<sup>•</sup> reage com o COV e as etapas posteriores, rápidas, de reação do radical formado na primeira etapa, com oxigênio e a reação posterior com óxido de nitrogênio (NO), como já apresentado nos itens 3.3.1.1, 3.3.3.2 e 3.3.1.3.

A capacidade de formar ozônio pode ser estimada através do cálculo do incremento máximo de reatividade (MIR), já mencionado no item 3.4.2. A escala MIR depende das condições em que ocorreram as reações, como as condições meteorológicas, fontes de emissão, radiação solar, bem como da concentração de NO<sub>x</sub> e monóxido de carbono (CO). Desta forma, melhores resultados são obtidos utilizando a escala MIR construída para as proximidades do local onde foram realizadas as amostragens. Entretanto, neste trabalho, foi

utilizada como referência a escala MIR obtida através de uma modelagem realizada por Carter (1999), para 39 cidades americanas.

O potencial formador de ozônio dos COV foi determinado multiplicando a concentração de cada COV ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) pelo valor de MIR (adimensional) obtido por Carter. Desta forma, o potencial formador de ozônio foi determinado em  $\mu\text{g m}^{-3}$ . A Tab. 5.6 mostra o potencial formador de ozônio individual do isopreno, benzeno e tolueno, nos diferentes locais onde foram realizadas as amostragens. A tabela completa encontra-se nos anexos (Tab. 4A).

**Tabela 5.6 - Reatividade mecanística (potencial formador de ozônio) do isopreno, benzeno e tolueno nos diferentes locais de amostragem.**

Local de Amostragem	Data de coleta	ISOPRENO		BENZENO		TOLUENO	
		MIR . [COV's]		MIR . [COV's]		MIR . [COV's]	
		Conc. $\mu\text{g. m}^{-3}$	$\mu\text{g. m}^{-3}$ MIR = 10,61	Conc. $\mu\text{g. m}^{-3}$	$\mu\text{g. m}^{-3}$ MIR = 0,72	Conc. $\mu\text{g. m}^{-3}$	$\mu\text{g. m}^{-3}$ MIR =4,00
Copacabana	08/06/14	0,5961	6,3251	5,0027	3,6019	11,0165	44,0659
Copacabana	29/06/14	0,5105	5,4160	4,4080	3,1738	10,2228	40,8910
Corcovado	06/07/14	0,6898	7,3192	4,9016	3,5291	10,0407	40,1628
Floresta (Mirante Excelsior)	22/06/14	0,5643	5,9874	5,0825	3,6594	11,0060	44,0238
Floresta (Praça Afonso Viseu)	22/06/14	0,5502	5,8376	4,5983	3,3108	9,9928	39,9711
Floresta (Praça Afonso Viseu)	29/06/14	0,8200	8,7006	4,4985	3,2389	9,9789	39,9156
Ipanema	08/06/14	0,7945	8,4297	5,6169	4,0442	13,1059	52,4238
Ipanema	29/09/14	0,5224	5,5425	4,2392	3,0522	9,7963	39,1851
Jardim Botânico	08/06/14	2,3150	24,5622	4,8815	3,5147	10,6545	42,6179
Jardim Botânico	29/06/14	1,5571	16,5213	4,3857	3,1577	9,8018	39,2071
Maracanã (Maracanãzinho)	25/06/14	0,8546	9,0675	5,1625	3,7170	14,8201	59,2806
Maracanã (rua frente à estátua Belini)	18/06/14	1,1339	12,0307	6,6821	4,8111	16,8964	67,5856
Maracanã (lado estátua Belini)	08/06/14	0,3907	4,1453	2,2775	1,6398	5,2763	21,1053
Maracanã (lado estátua Belini)	12/06/14	0,3996	4,2402	2,4987	1,7991	6,4176	25,6702
Maracanã (lado estátua Belini)	15/06/14	0,4273	4,5337	2,2709	1,6350	5,1587	20,6348
Morro do Pão-de-Açúcar	03/05/14	1,3296	14,1073	4,4621	3,2127	9,3514	37,4055
Morro do Pão-de-Açúcar	05/07/14	0,9464	10,0415	4,8915	3,5219	9,7479	38,9915
Pista Claudio Coutinho	03/05/14	1,0917	11,5833	10,1581	7,3138	21,8276	87,3104
Pista Claudio Coutinho	05/07/14	1,0768	11,4248	4,7013	3,3849	9,8894	39,5576

Analisando a Tab. 5.6, observa-se que o potencial formador de ozônio do isopreno variou de  $4,1 \mu\text{g m}^{-3}$  (Maracanã) a  $24,56 \mu\text{g m}^{-3}$  (Jardim Botânico), o potencial formador de ozônio do benzeno variou de  $1,63 \mu\text{g m}^{-3}$  (Maracanã) a  $7,31 \mu\text{g m}^{-3}$  (Pista Claudio Coutinho) e o potencial formador de ozônio do tolueno variou de  $20,63 \mu\text{g m}^{-3}$  (Maracanã) a  $87,3 \mu\text{g m}^{-3}$  (Pista Claudio

Coutinho). Esses valores representam a quantidade de ozônio formada num metro cúbico de ar pelos compostos considerados, em condições típicas.

A Fig. 5.5 representa graficamente o percentual formador de ozônio de cada COV se somente existissem esses 3 compostos (isopreno, benzeno e tolueno) na atmosfera.

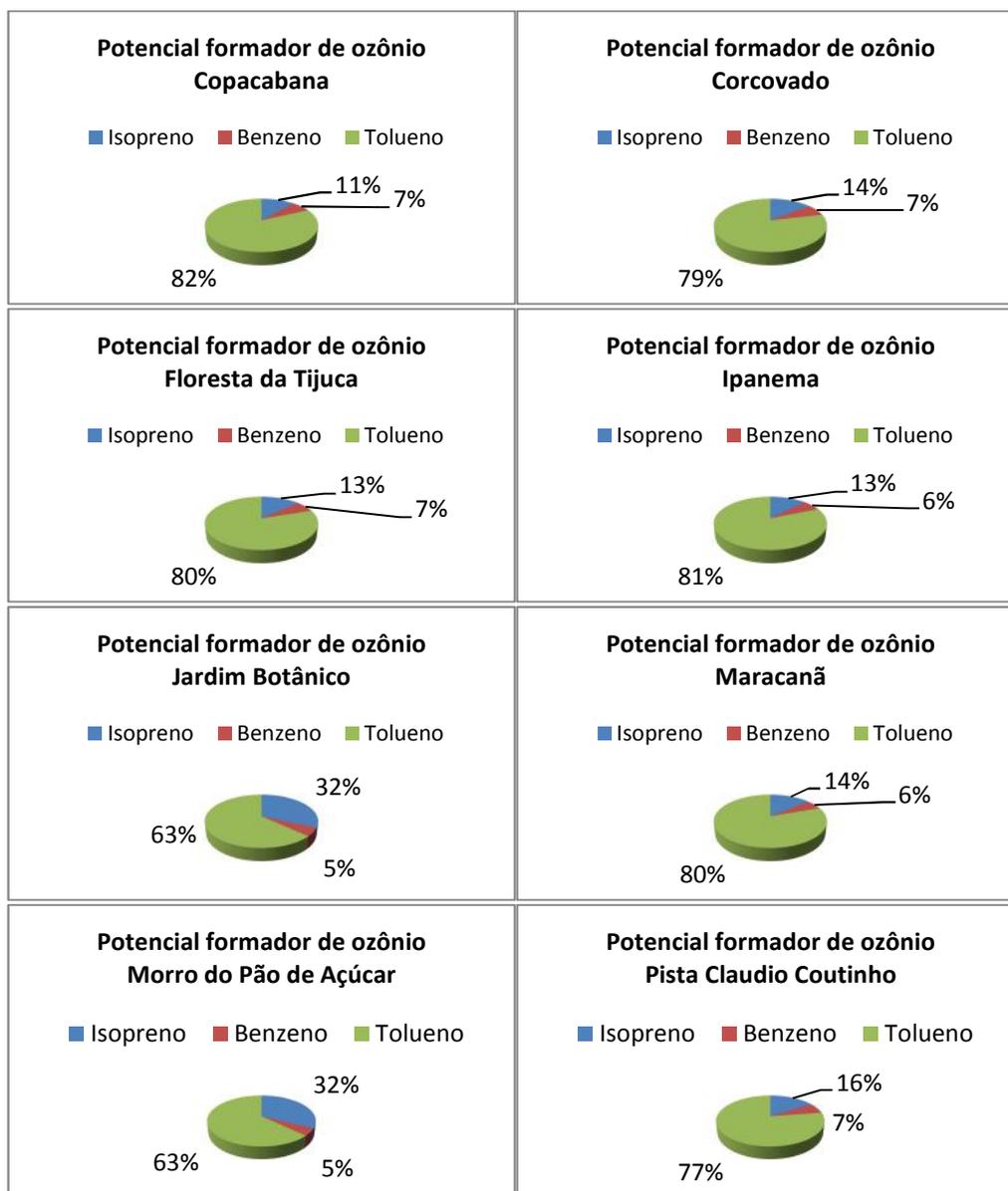


Figura 5.5. Potencial formador de ozônio do isopreno, benzeno e tolueno, em diferentes pontos de amostragem (em porcentagem).

Analisando a Fig. 5.5, observa-se que tomando como exemplo a amostragem no Pão de Açúcar, 32% do ozônio formado é proveniente do isopreno, 5% é proveniente do benzeno e 63% é proveniente do tolueno. É importante observar que o incremento máximo de reatividade (MIR) determinado por Carter foi construído em uma atmosfera urbana, com altas concentrações de NO, onde a formação de ozônio é controlada exclusivamente pela concentração de COV.

Vale ainda enfatizar que a formação de ozônio não é devida diretamente aos COV, mas sim às reações dos radicais (provenientes dos compostos orgânicos) com o óxido de nitrogênio (NO), que é geralmente proveniente de contribuições antrópicas (queima de combustíveis). E ainda, a alta contribuição do isopreno na formação de ozônio, calculada neste trabalho, é devido ao fato deste cálculo ter sido realizado levando em conta apenas a existências desses 3 COV na atmosfera (isopreno, benzeno e tolueno). Em uma tese de doutorado que vem sendo realizada por um dos membros de nosso grupo, resultados indicaram que a contribuição do isopreno com relação à formação de ozônio foi em torno de 5% (em relação aos 57 compostos estudados). Levando em conta somente os alcenos, a contribuição do isopreno foi de 10%.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram determinadas as concentrações de benzeno e tolueno, compostos de origem antrópica, e de isopreno, o principal composto emitido pelas plantas, nos dias anteriores e durante a Copa FIFA 2014, nos principais pontos turísticos de Rio de Janeiro.

Do ponto de vista ambiental e considerando que Rio de Janeiro será sede dos próximos Jogos Olímpicos, o trabalho mostra que as concentrações de tolueno e benzeno são da mesma ordem de grandeza que as determinadas previamente no Rio de Janeiro, em outras cidades brasileiras e em outras cidades de países desenvolvidos, não representando um perigo para a saúde da população e dos turistas. Mostra, também, que o transporte de massas de ar e o intercâmbio de ar entre a cidade e a floresta é significativo e que a Floresta da Tijuca, que é um Parque Nacional, está impactada pelas emissões urbanas. Este resultado não é surpreendente já que existem evidências do impacto das emissões antrópicas em áreas naturais mais distantes dos centros urbanos, como a Floresta Amazônica.

Do ponto de vista científico, este trabalho mostra uma abordagem diferente da questão da qualidade do ar, ao apresentar parâmetros físico-químicos de reatividade da atmosfera. O estudo mostra que o isopreno, mesmo em concentrações baixas, comparado com outros compostos orgânicos provenientes de fontes antrópicas, tem um rol fundamental na química da troposfera e na formação de ozônio. Vale lembrar que o isopreno em ambientes rurais ou remotos não contribui para a formação de ozônio já que esse processo acontece apenas na presença de óxidos de nitrogênio que são devidos geralmente à queima de combustíveis ou, eventualmente, à queima de vegetação pelo homem ou por fenômenos naturais.

Finalmente, este trabalho é um dos primeiros no Brasil a usar o Método TO-15 para a determinação de compostos orgânicos voláteis. O método foi implementado no laboratório durante a realização deste trabalho, e assim, representa uma contribuição importante do ponto de vista das metodologias utilizadas na área de química atmosférica.

## REFERÊNCIAS

ACGIH, 2012. **TLVs and BEIs: based documentation of threshold limit values for chemical substances and physical agents & biological exposure indices**. Cincinnati.

AGILENT, 2007. **Agilent J&W GC Column Selection Guide**. Disponível em: [http://www.interlab.ru/images/articles/files/5989-6159\\_Agilent\\_J&W\\_GC\\_Column\\_Selection\\_Guide2.pdf](http://www.interlab.ru/images/articles/files/5989-6159_Agilent_J&W_GC_Column_Selection_Guide2.pdf). Acesso em 02/11/2014.

ANVISA, 2003. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); **Resolução RE nº 899, de 29/05/2003**. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE\\_899\\_2003\\_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES). Acesso em 29/10/2014.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. 2012. **Físico Química**. Vol.2. 9ª ed. Ed. LTC.

ATKINSON, R., 2000. Atmospheric Chemistry of VOC's and NO<sub>x</sub>. **Atmospheric Environment**, 34, 2063-2101.

ATKINSON, R.; AREY, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. **Atmospheric Environment**, 37, S-197-219.

ATSDR, 2000. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. **Reseña Toxicológica del Tolueno** (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.

BROCCO, D.; FRATARCANGELLI, R.; LEPORE, L.; VENTRONE, I., 1997. Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. **Atmospheric Environment**, 31, 557-566.

CARTER, W. P. L. 1994. **Journal of the Air & Waste Management Association**. 44, 881.

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

CONAMA, 2006. **Resolução 382, de 26 de dezembro de 2006, que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas**. Disponível em

[www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=520](http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=520). Acesso em 02/11/2014.

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

CUSTÓDIO, D., 2009. **Estudo dos compostos orgânicos voláteis biogênicos e antropogênicos da área da Floresta da Tijuca**. Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CUSTODIO,D; GUIMARÃES, C.S.; VARANDAS,L.; ARBILLA., 2010. Pattern of volatile aldehydes and aromatic hydrocarbons in the largest urban rainforest in the Americas. **Chemosphere** 79, 1064-1069.

EMBRATUR, 2014. **Instituto Brasileiro de Turismo**. [www.embratur.gov.br](http://www.embratur.gov.br). Acesso em 02/11/2014.

FERNANDES, M.B.; BRICKUS, L.S.R.; MOREIRA, J.C.; CARDOSO, J.N., 2002. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brasil. **Chemosphere**, 47, 417-425.

FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS, J.N., 2000. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications**. Academic Press, 1<sup>st</sup> Ed.

GEE, I.L.; SOLLARS, C.J., 1998. Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities. **Chemosphere** 36, 2497-2506.

GIODA, A., 2000. **Poluição Atmosférica In-door e seu impacto na saúde pública**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

GREENPEACE, 1997. **Contaminação do ar: São Paulo e Rio de Janeiro**, vol.2.

GROSJEAN, E.; RASMUSSEN, R.A.; GROSJEAN, D., 1999. Toxic air contaminants in Porto Alegre, Brazil. **Environmental Science & Technology**, 33, 1970-1978.

HO, K.F.; LEE, S.C.; LOUIE, P.K.K.; ZOU, S.C., 2002. Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong. **Atmospheric Environment**, 36, 1259-1265.

<http://cod.ibge.gov.br/232LH>. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)**. Acesso em 02/11/2014.

<http://www.inpa.gov.br>. **Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA)**. A influência do isopreno sobre o clima. Acesso em 13/11/2014.

[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l6938.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm). **Lei 6938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a política nacional do meio ambiente. Acesso em 02/11/2014.

ILGEN, E.; LEVSEN, K.; ANGERER, J.; SCHENEIDER, P.; HEINRICH, J.; WICHMANN, H.E., 2001. Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment: Part I: personal monitoring. **Atmospheric Environment**, 35, 1265-1279.

INMETRO, 2003. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003. Disponível em: [http://www.farmacia.ufmg.br/lato/downloads/validacao\\_inmetro.pdf](http://www.farmacia.ufmg.br/lato/downloads/validacao_inmetro.pdf). Acesso em 29/10/2014.

KOPPMANN, R., 2007. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere**. Edited by University of Wuppertal, Germany.

LENZI, E.; FAVERO, L.O.B., 2012. **Introdução à Química da Atmosfera. Ciência, vida e sobrevivência**. Rio de Janeiro, LTC, 1ª Ed.

MACHADO, M.C.S., 2002. **Hidrocarbonetos aromáticos precursores de ozônio na troposfera: um estudo teórico-experimental**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MARTINS, E.M.; ARBILLA, G.; BAUERFELDT, G.F.; PAULA, M. de., 2007. Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. **Chemosphere**, 67, 2096-2103.

MANAHAN, S.E., 1994. **Environmental Chemistry**. 6. ed. Boca Raton (USA): Lewis Publisher.

MMA, 2014. Ministério do Meio Ambiente. **Poluentes atmosféricos**. Disponível em <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%C3%A9ricos#Ozonio>. Acesso em 02/11/2014.

MTE, 2014. Brasil. Ministério do Trabalho e Emprego. **NR15: atividades e operações insalubres**. Brasília, DF, 1978, Anexo 13A. Disponível em [http://portal.mte.gov.br/data/files/8A7C816A33EF459901342400FB3B7767/NR-15%20\(Anexo%20n.%C2%%BA%2014-A\)%20Benzeno%202011\(II\).pdf](http://portal.mte.gov.br/data/files/8A7C816A33EF459901342400FB3B7767/NR-15%20(Anexo%20n.%C2%%BA%2014-A)%20Benzeno%202011(II).pdf). Acesso em 29/10/2014.

NA, K; KIM, Y.P.; MOON, K.C., 2003. Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere. **Atmospheric Environment**, 37, 733-742.

NARDI, I.R., 2002. **Degradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF)**. Tese de Doutorado, EESC-USP. São Carlos, SP.

OSHA, 2013. **Benzene**. Disponível em:  
<[http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show\\_document?p\\_id=10042&p\\_table=STANDARDS](http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_id=10042&p_table=STANDARDS). Acesso em 29/10/2014.

PEREIRA, D.A., 2008. Solventes ototóxicos: efeitos do tolueno e estireno na perda auditiva. **Universitas Ciências da Saúde**, 1, 01-12.

**PORTAL DA COPA**, 2014. <http://copa2014.gov.br>. Acesso em 02/11/2014.

RIBANI, M., BOTOLLI, C. B. G., COLLINS, C. H., SALES, I. C., JARDIM, F., MELO, L. F. C., 2004. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, 27,771-780.

RODRIGUES, F.; MARTINS, E.M.; BAUERFELDT, G.F.; PAULA, M. de.; ARBILLA, G., 2007. Experimental and theoretical study of the air quality in a suburban industrial-residential area in Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 18, 342-351.

SCHNEIDER, P.; GEBEFUGI, I.; RICHTER, K.; WOLKE, G.; SCHNELLE, J.; WICHMANN, H.E.; HEINRICH, J., 2001. Indoor and outdoor BTX levels in German cities. **Science of the Total Environment**, 267, 41-51.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N., 1998. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. Wiley – Interscience, 1<sup>st</sup> Ed.

SEINFELD, J.H., 1989. Urban air pollution: State of Science. **Science**, v. 243, p. 745-752.

SILVA, C. P., 2010. **Estudos observacionais das principais fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC) em floresta intacta de terra firme na Amazônia Central**. Dissertação de Mestrado. INPA, Manaus.

US EPA, 1999a. **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air**. Second Edition. Compendium Method TO-15 Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, OH 45268.

## APÊNDICE

### Curva analítica do isopreno

Volumes (em mL) injetados para obtenção da curva analítica: 10, 15, 20, 30, 40, 50, 75.

Concentração do isopreno no padrão: 47 ppbC = 9,4 ppb.

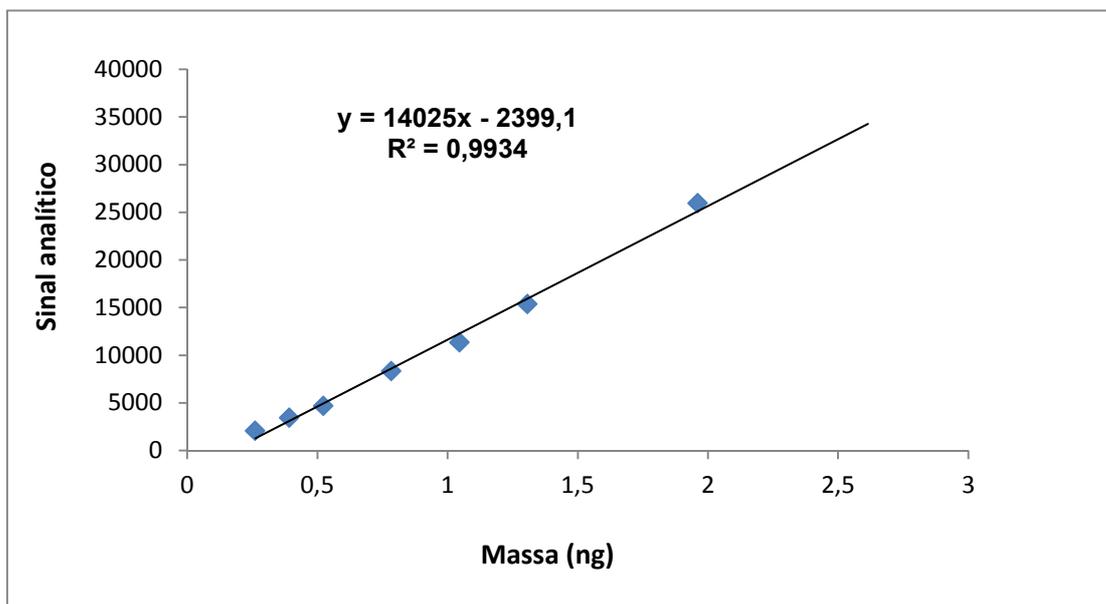


Figura 1A. Curva analítica do isopreno.

## Curva analítica do benzeno

Volumes (em mL) injetados para obtenção da curva analítica: 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 75, 100.

Concentração do benzeno no padrão: 100 ppb.

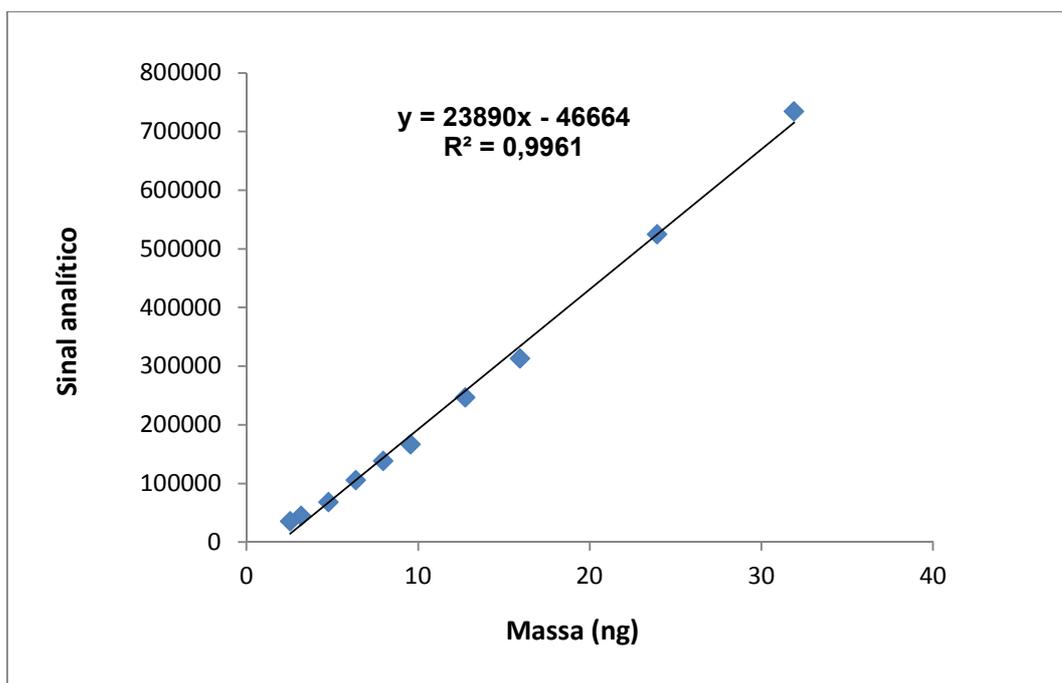


Figura 2A. Curva analítica do benzeno.

## Curva analítica do tolueno

Volumes (em mL) injetados para obtenção da curva analítica: 10, 15, 20, 25, 40, 75, 100.

Concentração do tolueno no padrão: 100 ppb.

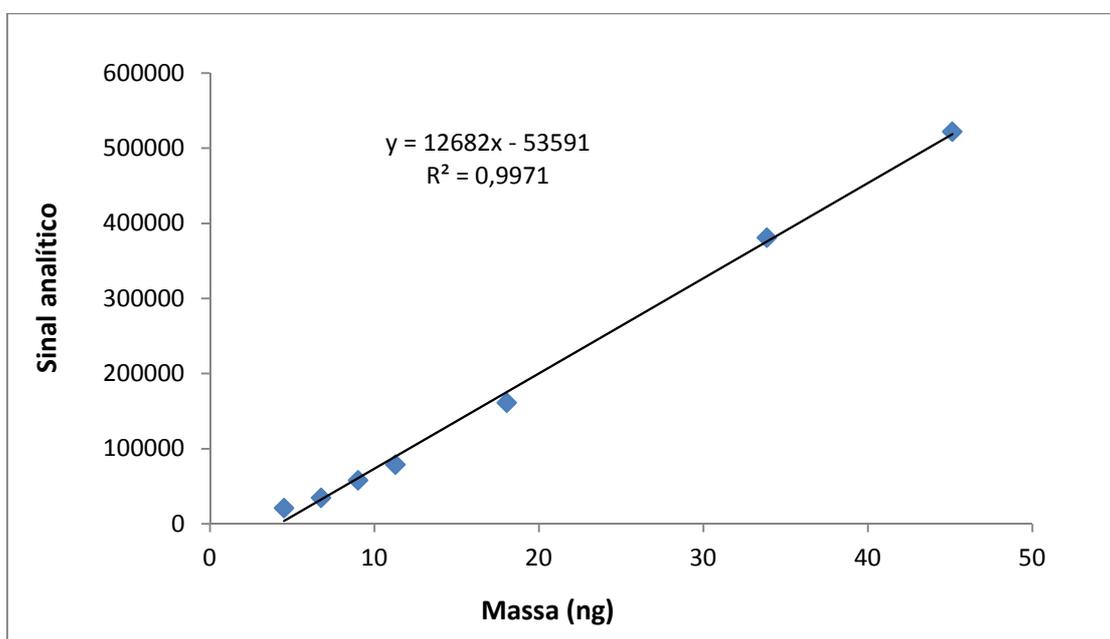


Figura 3A. Curva analítica do tolueno.

Tabela 1A – Concentração, média e desvio padrão de isopreno, benzeno e tolueno em diferentes pontos de amostragem.

Local de Amostragem	Data da Coleta	Canister	Injeção	ISOPRENO			BENZENO			TOLUENO		
				Concentração $\mu\text{g m}^{-3}$	Média	Desvio Padrão	Concentração $\mu\text{g m}^{-3}$	Média	Desvio Padrão	Concentração $\mu\text{g m}^{-3}$	Média	Desvio Padrão
COPACABANA	08/06/2014	1	1 <sup>a</sup>	0,5751	0,5961	0,0501	4,6538	5,0027	0,2623	9,7281	11,0165	1,0977
	08/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,5549			5,1634			10,5600		
	08/06/2014	2	1 <sup>a</sup>	0,6688			4,9532			11,5542		
	08/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,5858			5,2402			12,2236		
	29/06/2014	1	1 <sup>a</sup>	0,4826	0,5105	0,0722	4,2994	4,4080	0,1631	9,4313	10,2228	0,7050
	29/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,4264			4,4446			11,1468		
	29/06/2014	2	1 <sup>a</sup>	0,5388			4,2650			10,1885		
	29/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,5941			4,6230			10,1244		
CORCOVADO	06/07/2014	1	1 <sup>a</sup>	0,7661	0,6898	0,0553	5,2770	4,9016	0,5183	10,1657	10,0407	0,4174
	06/07/2014		2 <sup>a</sup>	0,6812			5,4028			10,4523		
	06/07/2014	2	1 <sup>a</sup>	0,6336			4,3419			9,4613		
	06/07/2014		2 <sup>a</sup>	0,6785			4,5845			10,0834		
FLORESTA (trilha Mirante Excelsior)	22/06/2014	1	1 <sup>a</sup>	0,5647	0,5643	0,0439	5,0252	5,0825	0,3686	10,8084	11,0060	0,8495
	22/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,6256			5,5997			12,2192		
	22/06/2014	2	1 <sup>a</sup>	0,5252			4,7281			10,2351		
	22/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,5417			4,9769			10,7611		
FLORESTA (Praça Afonso Viseu)	22/06/2014	1	1 <sup>a</sup>	0,5312	0,5502	0,0134	4,4668	4,5983	0,1082	9,7261	9,9928	0,2672
	22/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,5616			4,6923			10,2082		
	22/06/2014	2	1 <sup>a</sup>	0,5570			4,5527			9,8002		
	22/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,5510			4,6815			10,2367		
	29/06/2014	1	1 <sup>a</sup>	0,8726	0,8200	0,0463	4,5187	4,4985	0,1844	9,9350	9,9789	0,3245
	29/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,7659			4,7460			10,4239		
	29/06/2014	2	1 <sup>a</sup>	0,8402			4,3171			9,6450		
	29/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,8014			4,4122			9,9117		

Tabela 1A - Continuação

Local de Amostragem	Data da Coleta	Canister	Injeção	ISOPRENO			BENZENO			TOLUENO		
				Concentração $\mu\text{g m}^{-3}$	Média	Desvio Padrão	Concentração $\mu\text{g m}^{-3}$	Média	Desvio Padrão	Concentração $\mu\text{g m}^{-3}$	Média	Desvio Padrão
IPANEMA (Caesar Park)	08/06/2014	1	1 <sup>a</sup>	0,8803	0,7945	0,0637	6,3067	5,6169	1,0130	15,8100	13,1059	3,2250
	08/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,8054			6,6528			15,9681		
	08/06/2014	2	1 <sup>a</sup>	0,7498	0,5224	0,0314	4,6121	4,2392	0,1175	10,0014	9,7963	0,8135
	08/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,7425			4,8959			10,6442		
	29/06/2014	1	1 <sup>a</sup>	0,5563	0,5224	0,0314	4,1075	4,2392	0,1175	8,9265	9,7963	0,8135
	29/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,4850			4,1988			9,2883		
	29/06/2014	2	1 <sup>a</sup>	0,5098	0,5224	0,0314	4,2635	4,2392	0,1175	10,3810	9,7963	0,8135
	29/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,5385			4,3870			10,5893		
JARDIM BOTÂNICO	08/06/2014	1	1 <sup>a</sup>	2,5453	2,3150	0,2928	4,6201	4,8815	0,2282	10,2586	10,6545	0,3773
	08/06/2014		2 <sup>a</sup>	2,2457			5,0364			10,8469		
	08/06/2014	2	1 <sup>a</sup>	2,5398	2,3150	0,2928	4,7643	4,8815	0,2282	10,4301	10,6545	0,3773
	08/06/2014		2 <sup>a</sup>	1,9293			5,1053			11,0823		
	29/06/2014	1	1 <sup>a</sup>	1,6188	1,5571	0,0698	4,3953	4,3857	0,0346	9,6236	9,8018	0,1540
	29/06/2014		2 <sup>a</sup>	1,4611			4,4305			9,8688		
	29/06/2014	2	1 <sup>a</sup>	1,5967	1,5571	0,0698	4,3563	4,3857	0,0346	9,7376	9,8018	0,1540
	29/06/2014		2 <sup>a</sup>	1,5519			4,3606			9,9771		
MARACANÃ (frente ao Maracanazinho)	25/06/2014	1	1 <sup>a</sup>	0,7969	0,8546	0,0942	5,3997	5,1625	0,1909	14,5297	14,8201	0,8866
	25/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,7568			5,2296			13,7136		
	25/06/2014	2	1 <sup>a</sup>	0,9609	0,8546	0,0942	5,0437	5,1625	0,1909	15,3264	14,8201	0,8866
	25/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,9040			4,9769			15,7108		
MARACANÃ (rua próxima à estátua Belini)	18/06/2014	1	1 <sup>a</sup>	0,8021	1,1339	0,4356	5,4405	6,6821	1,4284	15,3731	16,8964	1,8382
	18/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,7140			5,4734			15,4018		
	18/06/2014	2	1 <sup>a</sup>	1,5248	1,1339	0,4356	7,6661	6,6821	1,4284	17,6881	16,8964	1,8382
	18/06/2014		2 <sup>a</sup>	1,4946			8,1484			19,1225		

Tabela 1A - Continuação

Local de Amostragem	Data da Coleta	Canister	Injeção	ISOPRENO			BENZENO			TOLUENO		
				Concentração $\mu\text{g m}^{-3}$	Média	Desvio Padrão	Concentração $\mu\text{g m}^{-3}$	Média	Desvio Padrão	Concentração $\mu\text{g m}^{-3}$	Média	Desvio Padrão
MARACANÃ (ao lado da estátua do Belini)	08/06/2014	1	1 <sup>a</sup>	0,4948	0,3907	0,0970	2,3394	2,2775	0,0834	5,4804	5,2763	0,3120
	08/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,4517			2,3534			5,5885		
	08/06/2014	1 <sup>a</sup>	0,3134	2,1788			4,9191					
	08/06/2014	2	2 <sup>a</sup>	0,3030	0,3996	0,0508	2,2383	2,4987	0,0832	5,1173	6,4176	0,1923
	12/06/2014		1 <sup>a</sup>	0,4403			2,5244			6,5004		
	12/06/2014	2 <sup>a</sup>	0,4394	2,6049			6,6332					
	12/06/2014	2	1 <sup>a</sup>	0,3846	0,4273	0,0148	2,4241	2,2709	0,0247	6,1874	5,1587	0,1711
	12/06/2014		2 <sup>a</sup>	0,3343			2,4416			6,3492		
	15/06/2014	1	1 <sup>a</sup>	0,4168			0,9464			0,2367		
15/06/2014	2 <sup>a</sup>		0,4378	2,2884	5,2797							
MORRO DO PÃO DE AÇÚCAR	03/05/2014	1	1 <sup>a</sup>	1,1912	1,3296	0,1782		4,2683	4,4621		0,3003	9,3493
	03/05/2014		1 <sup>a</sup>	1,5307			4,3099	8,8894				
	03/05/2014	2 <sup>a</sup>	1,2670	4,8080			9,8153					
	05/07/2014	1	1 <sup>a</sup>	1,1826	0,9464	0,2367	4,2982	4,8915	0,6094	8,9921	9,7479	0,5712
	05/07/2014		2 <sup>a</sup>	1,1094			4,5394			9,6335		
	05/07/2014	2	1 <sup>a</sup>	0,8020			0,9464			0,2367		
	05/07/2014		2 <sup>a</sup>	0,6916	5,6733	10,2722						
PISTA CLAUDIO COUTINHO	03/05/2014	1	1 <sup>a</sup>	1,1121	1,0917	0,0289		10,1233	10,1581		0,0493	21,5632
	03/05/2014		1 <sup>a</sup>	1,0713			10,1930	22,0919				
	05/07/2014	1	1 <sup>a</sup>	1,3921			1,0768	0,3286		4,6542		4,7013
	05/07/2014		2 <sup>a</sup>	1,3282	5,2793	10,8480						
	05/07/2014	2	1 <sup>a</sup>	0,7748	0,9464	0,2367			4,2767	4,8915	0,6094	
	05/07/2014		2 <sup>a</sup>	0,8121			4,5949	9,6989				

Tabela 2A – Percentual em massa de isopreno, benzeno e tolueno, em diferentes pontos de amostragem.

Local de Amostragem	Data de coleta	Canister	ISOPRENO		BENZENO		TOLUENO	
			Concentração		Concentração		Concentração	
			$\mu\text{g m}^{-3}$	% massa	$\mu\text{g m}^{-3}$	% massa	$\mu\text{g m}^{-3}$	% massa
COPACABANA	8/6/14	1	0,5751	3,8451	4,6538	31,1146	9,7281	65,0403
	8/6/14		0,5549	3,4086	5,1634	31,7196	10,5600	64,8717
	8/6/14	2	0,6688	3,8938	4,9532	28,8376	11,5542	67,2686
	8/6/14		0,5858	3,2456	5,2402	29,0321	12,2236	67,7223
	29/6/14	1	0,4826	3,3952	4,2994	30,2490	9,4313	66,3558
	29/6/14		0,4264	2,6623	4,4446	27,7479	11,1468	69,5899
	29/6/14	2	0,5388	3,5936	4,2650	28,4479	10,1885	67,9585
	29/6/14		0,5941	3,8724	4,6230	30,1340	10,1244	65,9936
CORCOVADO	6/7/14	1	0,7661	4,7262	5,2770	32,5565	10,1657	62,7173
	6/7/14		0,6812	4,1195	5,4028	32,6725	10,4523	63,2080
	6/7/14	2	0,6336	4,3887	4,3419	30,0753	9,4613	65,5360
	6/7/14		0,6785	4,4212	4,5845	29,8735	10,0834	65,7053
FLORESTA (trilha Mirante Excelsior)	22/6/14	1	0,5647	3,4437	5,0252	30,6446	10,8084	65,9117
	22/6/14		0,6256	3,3918	5,5997	30,3599	12,2192	66,2483
	22/6/14	2	0,5252	3,3910	4,7281	30,5266	10,2351	66,0825
	22/6/14		0,5417	3,3277	4,9769	30,5711	10,7611	66,1011
FLORESTA (Praça Afonso Viseu)	22/6/14	1	0,5312	3,6077	4,4668	30,3368	9,7261	66,0556
	22/6/14		0,5616	3,6319	4,6923	30,3474	10,2082	66,0207
	22/6/14	2	0,5570	3,7358	4,5527	30,5348	9,8002	65,7294
	22/6/14		0,5510	3,5620	4,6815	30,2635	10,2367	66,1745
	29/6/14	1	0,8726	5,6934	4,5187	29,4833	9,9350	64,8233
	29/6/14		0,7659	4,8063	4,7460	29,7820	10,4239	65,4118
	29/6/14	2	0,8402	5,6762	4,3171	29,1651	9,6450	65,1587
	29/6/14		0,8014	5,2986	4,4122	29,1711	9,9117	65,5304

Tabela 2A - Continuação

Local de Amostragem	Data de coleta	Canister	ISOPRENO		BENZENO		TOLUENO	
			Concentração		Concentração		Concentração	
			$\mu\text{g m}^{-3}$	% massa	$\mu\text{g m}^{-3}$	% massa	$\mu\text{g m}^{-3}$	% massa
IPANEMA	8/6/14	1	0,8803	3,8278	6,3067	27,4242	15,8100	68,7480
	8/6/14		0,8054	3,4381	6,6528	28,3989	15,9681	68,1631
	8/6/14	2	0,7498	4,8805	4,6121	30,0204	10,0014	65,0992
	8/6/14		0,7425	4,5602	4,8959	30,0684	10,6442	65,3714
	29/6/14	1	0,5563	4,0933	4,1075	30,2237	8,9265	65,6830
	29/6/14		0,4850	3,4711	4,1988	30,0515	9,2883	66,4773
	29/6/14	2	0,5098	3,3641	4,2635	28,1337	10,3810	68,5022
	29/6/14		0,5385	3,4707	4,3870	28,2763	10,5893	68,2530
JARDIM BOTÂNICO	8/6/14	1	2,5453	14,6080	4,6201	26,5156	10,2586	58,8763
	8/6/14		2,2457	12,3874	5,0364	27,7810	10,8469	59,8316
	8/6/14	2	2,5398	14,3213	4,7643	26,8650	10,4301	58,8137
	8/6/14		1,9293	10,6490	5,1053	28,1798	11,0823	61,1712
	29/6/14	1	1,6188	10,3521	4,3953	28,1072	9,6236	61,5408
	29/6/14		1,4611	9,2708	4,4305	28,1115	9,8688	62,6178
	29/6/14	2	1,5967	10,1763	4,3563	27,7638	9,7376	62,0600
	29/6/14		1,5519	9,7670	4,3606	27,4428	9,9771	62,7902
MARACANÃ (frente ao Maracanazinho)	25/6/14	1	0,7969	3,8447	5,3997	26,0523	14,5297	70,1030
	25/6/14		0,7568	3,8416	5,2296	26,5463	13,7136	69,6121
	25/6/14	2	0,9609	4,5045	5,0437	23,6449	15,3264	71,8506
	25/6/14		0,9040	4,1866	4,9769	23,0501	15,7108	72,7633
MARACANÃ (rua próxima à estátua Belini)	18/6/14	1	0,8021	3,7109	5,4405	25,1692	15,3731	71,1199
	18/6/14		0,7140	3,3072	5,4734	25,3525	15,4018	71,3402
	18/6/14	2	1,5248	5,6730	7,6661	28,5206	17,6881	65,8063
	18/6/14		1,4946	5,1959	8,1484	28,3270	19,1225	66,4771

Tabela 2A - Continuação

Local de Amostragem	Data de coleta	Canister	ISOPRENO		BENZENO		TOLUENO	
			Concentração		Concentração		Concentração	
			$\mu\text{g m}^{-3}$	% massa	$\mu\text{g m}^{-3}$	% massa	$\mu\text{g m}^{-3}$	% massa
MARACANÃ (ao lado da estátua do Belini)	8/6/14	1	0,4948	5,9505	2,3394	28,1363	5,4804	65,9132
	8/6/14		0,4517	5,3814	2,3534	28,0382	5,5885	66,5803
	8/6/14	2	0,3134	4,2283	2,1788	29,3983	4,9191	66,3734
	8/6/14		0,3030	3,9559	2,2383	29,2259	5,1173	66,8182
	12/6/14	1	0,4403	4,6517	2,5244	26,6704	6,5004	68,6779
	12/6/14		0,4394	4,5407	2,6049	26,9173	6,6332	68,5419
	12/6/14	2	0,3846	4,2752	2,4241	26,9461	6,1874	68,7787
	12/6/14		0,3343	3,6631	2,4416	26,7567	6,3492	69,5802
	15/6/14	1	0,4168	5,4078	2,2534	29,2346	5,0377	65,3576
15/6/14	0,4378		5,4684	2,2884	28,5837	5,2797	65,9479	
MORRO DO PÃO DE AÇÚCAR	3/5/14	1	1,1912	8,0436	4,2683	28,8228	9,3493	63,1336
	3/5/14	2	1,5307	10,3916	4,3099	29,2593	8,8894	60,3490
	3/5/14		1,2670	7,9736	4,8080	30,2571	9,8153	61,7693
	5/7/14	1	1,1826	8,1711	4,2982	29,6982	8,9921	62,1306
	5/7/14		1,1094	7,2597	4,5394	29,7035	9,6335	63,0368
	5/7/14	2	0,8020	5,0279	5,0553	31,6929	10,0937	63,2792
	5/7/14		0,6916	4,1571	5,6733	34,1001	10,2722	61,7428
PISTA CLAUDIO COUTINHO	3/5/14	1	1,1121	3,3908	10,1233	30,8649	21,5632	65,7443
	3/5/14		1,0713	3,2118	10,1930	30,5579	22,0919	66,2303
	5/7/14	1	1,3921	8,7579	4,6542	29,2807	9,8489	61,9614
	5/7/14		1,3282	7,6091	5,2793	30,2443	10,8480	62,1466
	5/7/14	2	0,7748	5,4510	4,2767	30,0894	9,1618	64,4596
	5/7/14		0,8121	5,3762	4,5949	30,4178	9,6989	64,2061

Tabela 3A – Reatividade Cinética do isopreno, benzeno e tolueno, em diferentes pontos de amostragem.

Local de Amostragem	Data de coleta	Canister	ISOPRENO			BENZENO			TOLUENO		
			Conc.	$V_{\text{isopreno}}$ (moléc cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	Reatividade	Conc.	$V_{\text{benzeno}}$ (moléc. cm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Reatividade	Conc.	$V_{\text{tolueno}}$ (moléc cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	Reatividade
			moléc cm <sup>-3</sup>	$k_{\text{OH}} = 101.10^{-12}$ cm <sup>3</sup> moléc <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$V_{\text{isopreno}}/V_{\text{total}}$	moléc cm <sup>-3</sup>	$k_{\text{OH}} = 1,2.10^{-12}$ cm <sup>3</sup> moléc <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$V_{\text{benzeno}}/V_{\text{total}}$	moléc cm <sup>-3</sup>	$k_{\text{OH}} = 6,0.10^{-12}$ cm <sup>3</sup> moléc <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$V_{\text{tolueno}}/V_{\text{total}}$
COPACABANA	8/6/14	1	2,3563E+13	2,3799E-03	0,4050	2,1864E+14	2,6236E-04	0,0446	5,3912E+14	3,2347E-03	0,5504
	8/6/14		2,2734E+13	2,2961E-03	0,3765	2,4258E+14	2,9109E-04	0,0477	5,8522E+14	3,5113E-03	0,5758
	8/6/14	2	2,7402E+13	2,7676E-03	0,4018	2,3270E+14	2,7924E-04	0,0405	6,4032E+14	3,8419E-03	0,5577
	8/6/14		2,4002E+13	2,4242E-03	0,3573	2,4618E+14	2,9542E-04	0,0435	6,7742E+14	4,0645E-03	0,5991
	29/6/14	1	1,9771E+13	1,9969E-03	0,3715	2,0198E+14	2,4238E-04	0,0451	5,2267E+14	3,1360E-03	0,5834
	29/6/14		1,7472E+13	1,7646E-03	0,3084	2,0881E+14	2,5057E-04	0,0438	6,1774E+14	3,7064E-03	0,6478
	29/6/14	2	2,2073E+13	2,2294E-03	0,3806	2,0037E+14	2,4044E-04	0,0410	5,6463E+14	3,3878E-03	0,5784
	29/6/14		2,4340E+13	2,4584E-03	0,4040	2,1719E+14	2,6063E-04	0,0428	5,6108E+14	3,3665E-03	0,5532
CORCOVADO	6/7/14	1	3,1387E+13	3,1700E-03	0,4629	2,4791E+14	2,9750E-04	0,0434	5,6337E+14	3,3802E-03	0,4936
	6/7/14		2,7910E+13	2,8189E-03	0,4272	2,5383E+14	3,0459E-04	0,0462	5,7925E+14	3,4755E-03	0,5267
	6/7/14	2	2,5959E+13	2,6218E-03	0,4361	2,0398E+14	2,4478E-04	0,0407	5,2433E+14	3,1460E-03	0,5232
	6/7/14		2,7799E+13	2,8077E-03	0,4374	2,1538E+14	2,5846E-04	0,0403	5,5881E+14	3,3529E-03	0,5223
FLORESTA (trilha Mirante Excelsior)	22/6/14	1	2,3137E+13	2,3368E-03	0,3761	2,3608E+14	2,8330E-04	0,0456	5,9899E+14	3,5939E-03	0,5784
	22/6/14		2,5632E+13	2,5888E-03	0,3716	2,6308E+14	3,1569E-04	0,0453	6,7717E+14	4,0630E-03	0,5831
	22/6/14	2	2,1518E+13	2,1734E-03	0,3719	2,2213E+14	2,6655E-04	0,0456	5,6722E+14	3,4033E-03	0,5824
	22/6/14		2,2196E+13	2,2418E-03	0,3675	2,3381E+14	2,8058E-04	0,0460	5,9636E+14	3,5782E-03	0,5865
FLORESTA (Praça Afonso Viseu)	22/6/14	1	2,1764E+13	2,1981E-03	0,3867	2,0985E+14	2,5182E-04	0,0443	5,3900E+14	3,2340E-03	0,5690
	22/6/14		2,3008E+13	2,3238E-03	0,3884	2,2045E+14	2,6454E-04	0,0442	5,6572E+14	3,3943E-03	0,5674
	22/6/14	2	2,2821E+13	2,3050E-03	0,3960	2,1389E+14	2,5666E-04	0,0441	5,4311E+14	3,2587E-03	0,5599
	22/6/14		2,2576E+13	2,2802E-03	0,3834	2,1994E+14	2,6393E-04	0,0444	5,6730E+14	3,4038E-03	0,5723
	29/6/14	1	3,5751E+13	3,6109E-03	0,5037	2,1229E+14	2,5475E-04	0,0355	5,5058E+14	3,3035E-03	0,4608
	29/6/14		3,1381E+13	3,1695E-03	0,4591	2,2297E+14	2,6756E-04	0,0388	5,7768E+14	3,4661E-03	0,5021
	29/6/14	2	3,4425E+13	3,4769E-03	0,5019	2,0282E+14	2,4338E-04	0,0351	5,3451E+14	3,2071E-03	0,4630
	29/6/14		3,2836E+13	3,3164E-03	0,4834	2,0729E+14	2,4874E-04	0,0363	5,4929E+14	3,2957E-03	0,4804

Tabela 3A - Continuação

Local de Amostragem	Data de coleta	Canister	ISOPRENO			BENZENO			TOLUENO		
			Conc.	$V_{\text{isopreno}}$ (moléc cm <sup>-3</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Reatividade	Conc.	$V_{\text{benzeno}}$ (moléc. cm <sup>-3</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Reatividade	Conc.	$V_{\text{tolueno}}$ (moléc cm <sup>-3</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Reatividade
			moléc cm <sup>-3</sup>	$k_{\text{OH}} = 101.10^{-12}$ cm <sup>3</sup> moléc <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$V_{\text{isopreno}}/V_{\text{total}}$	moléc cm <sup>-3</sup>	$k_{\text{OH}} = 1,2.10^{-12}$ cm <sup>3</sup> moléc <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$V_{\text{benzeno}}/V_{\text{total}}$	moléc cm <sup>-3</sup>	$k_{\text{OH}} = 6,0.10^{-12}$ cm <sup>3</sup> moléc <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$V_{\text{tolueno}}/V_{\text{total}}$
IPANEMA	8/6/14	1	3,6067E+13	3,6427E-03	0,3936	2,9629E+14	3,5555E-04	0,0384	8,7617E+14	5,2570E-03	0,5680
	8/6/14	1	3,2999E+13	3,3329E-03	0,3696	3,1255E+14	3,7506E-04	0,0416	8,8493E+14	5,3096E-03	0,5888
	8/6/14	2	3,0721E+13	3,1028E-03	0,4639	2,1668E+14	2,6001E-04	0,0389	5,5426E+14	3,3256E-03	0,4972
	8/6/14	2	3,0423E+13	3,0727E-03	0,4461	2,3001E+14	2,7601E-04	0,0401	5,8989E+14	3,5393E-03	0,5138
	29/6/14	1	2,2792E+13	2,3020E-03	0,4184	1,9297E+14	2,3156E-04	0,0421	4,9469E+14	2,9682E-03	0,5395
	29/6/14	1	1,9871E+13	2,0069E-03	0,3764	1,9726E+14	2,3671E-04	0,0444	5,1474E+14	3,0885E-03	0,5792
	29/6/14	2	2,0887E+13	2,1096E-03	0,3636	2,0030E+14	2,4036E-04	0,0414	5,7530E+14	3,4518E-03	0,5950
	29/6/14	2	2,2062E+13	2,2282E-03	0,3716	2,0610E+14	2,4732E-04	0,0412	5,8685E+14	3,5211E-03	0,5872
JARDIM BOTÂNICO	8/6/14	1	1,0429E+14	1,0533E-02	0,7415	2,1705E+14	2,6046E-04	0,0183	5,6852E+14	3,4111E-03	0,2401
	8/6/14	1	9,2010E+13	9,2930E-03	0,7049	2,3661E+14	2,8393E-04	0,0215	6,0112E+14	3,6067E-03	0,2736
	8/6/14	2	1,0406E+14	1,0510E-02	0,7377	2,2382E+14	2,6859E-04	0,0189	5,7802E+14	3,4681E-03	0,2434
	8/6/14	2	7,9045E+13	7,9835E-03	0,6677	2,3985E+14	2,8782E-04	0,0241	6,1417E+14	3,6850E-03	0,3082
	29/6/14	1	6,6326E+13	6,6989E-03	0,6602	2,0649E+14	2,4779E-04	0,0244	5,3332E+14	3,1999E-03	0,3154
	29/6/14	1	5,9864E+13	6,0462E-03	0,6313	2,0814E+14	2,4977E-04	0,0261	5,4691E+14	3,2815E-03	0,3426
	29/6/14	2	6,5420E+13	6,6074E-03	0,6548	2,0466E+14	2,4559E-04	0,0243	5,3964E+14	3,2379E-03	0,3209
	29/6/14	2	6,3585E+13	6,4221E-03	0,6431	2,0486E+14	2,4583E-04	0,0246	5,5292E+14	3,3175E-03	0,3322
MARACANÃ (frente ao Maracanazinho)	25/6/14	1	3,2649E+13	3,2975E-03	0,3910	2,5368E+14	3,0441E-04	0,0361	8,0522E+14	4,8313E-03	0,5729
	25/6/14	1	3,1007E+13	3,1317E-03	0,3921	2,4569E+14	2,9483E-04	0,0369	7,5999E+14	4,5599E-03	0,5710
	25/6/14	2	3,9368E+13	3,9761E-03	0,4250	2,3695E+14	2,8434E-04	0,0304	8,4937E+14	5,0962E-03	0,5447
	25/6/14	2	3,7036E+13	3,7407E-03	0,4046	2,3381E+14	2,8058E-04	0,0303	8,7067E+14	5,2240E-03	0,5650
MARACANÃ (rua próxima à estátua Belini)	18/6/14	1	3,2865E+13	3,3193E-03	0,3799	2,5560E+14	3,0671E-04	0,0351	8,5196E+14	5,1117E-03	0,5850
	18/6/14	1	2,9254E+13	2,9547E-03	0,3524	2,5714E+14	3,0857E-04	0,0368	8,5355E+14	5,1213E-03	0,6108
	18/6/14	2	6,2475E+13	6,3100E-03	0,4999	3,6015E+14	4,3218E-04	0,0342	9,8025E+14	5,8815E-03	0,4659
	18/6/14	2	6,1237E+13	6,1849E-03	0,4757	3,8281E+14	4,5938E-04	0,0353	1,0597E+15	6,3585E-03	0,4890

Tabela 3A - Continuação

Local de Amostragem	Data de coleta	Canister	ISOPRENO			BENZENO			TOLUENO		
			Conc.	$V_{\text{isopreno}}$ (moléc cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	Reatividade	Conc.	$V_{\text{benzeno}}$ (moléc. cm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Reatividade	Conc.	$V_{\text{tolueno}}$ (moléc cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	Reatividade
			moléc cm <sup>-3</sup>	$k_{\text{OH}} = 101.10^{-12}$ cm <sup>3</sup> moléc <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$V_{\text{isopreno}}/V_{\text{total}}$	moléc cm <sup>-3</sup>	$k_{\text{OH}} = 1,2.10^{-12}$ cm <sup>3</sup> moléc <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$V_{\text{benzeno}}/V_{\text{total}}$	moléc cm <sup>-3</sup>	$k_{\text{OH}} = 6,0.10^{-12}$ cm <sup>3</sup> moléc <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$V_{\text{tolueno}}/V_{\text{total}}$
MARACANÃ (ao lado da estátua do Belini)	8/6/14	1	2,0271E+13	2,0474E-03	0,5116	1,0991E+14	1,3189E-04	0,0330	3,0372E+14	1,8223E-03	0,4554
	8/6/14	1	1,8507E+13	1,8692E-03	0,4842	1,1056E+14	1,3268E-04	0,0344	3,0970E+14	1,8582E-03	0,4814
	8/6/14	2	1,2839E+13	1,2968E-03	0,4244	1,0236E+14	1,2283E-04	0,0402	2,7261E+14	1,6357E-03	0,5354
	8/6/14	2	1,2413E+13	1,2537E-03	0,4069	1,0515E+14	1,2618E-04	0,0410	2,8359E+14	1,7015E-03	0,5522
	12/6/14	1	1,8039E+13	1,8220E-03	0,4416	1,1859E+14	1,4231E-04	0,0345	3,6024E+14	2,1615E-03	0,5239
	12/6/14	1	1,8004E+13	1,8184E-03	0,4360	1,2238E+14	1,4686E-04	0,0352	3,6760E+14	2,2056E-03	0,5288
	12/6/14	2	1,5758E+13	1,5915E-03	0,4204	1,1388E+14	1,3666E-04	0,0361	3,4290E+14	2,0574E-03	0,5435
	12/6/14	2	1,3695E+13	1,3832E-03	0,3808	1,1470E+14	1,3765E-04	0,0379	3,5187E+14	2,1112E-03	0,5813
	15/6/14	1	1,7078E+13	1,7249E-03	0,4890	1,0586E+14	1,2704E-04	0,0360	2,7918E+14	1,6751E-03	0,4749
15/6/14	1	1,7937E+13	1,8116E-03	0,4901	1,0751E+14	1,2901E-04	0,0349	2,9259E+14	1,7556E-03	0,4750	
MORRO DO PÃO DE AÇÚCAR	3/5/14	1	4,8804E+13	4,9292E-03	0,5954	2,0053E+14	2,4063E-04	0,0291	5,1813E+14	3,1088E-03	0,3755
	3/5/14	2	6,2715E+13	6,3342E-03	0,6644	2,0248E+14	2,4298E-04	0,0255	4,9264E+14	2,9558E-03	0,3101
	3/5/14	2	5,1912E+13	5,2431E-03	0,5973	2,2588E+14	2,7105E-04	0,0309	5,4395E+14	3,2637E-03	0,3718
	5/7/14	1	4,8453E+13	4,8937E-03	0,6022	2,0193E+14	2,4232E-04	0,0298	4,9833E+14	2,9900E-03	0,3680
	5/7/14	1	4,5456E+13	4,5910E-03	0,5703	2,1326E+14	2,5591E-04	0,0318	5,3387E+14	3,2032E-03	0,3979
	5/7/14	2	3,2859E+13	3,3188E-03	0,4768	2,3750E+14	2,8500E-04	0,0409	5,5938E+14	3,3563E-03	0,4822
	5/7/14	2	2,8337E+13	2,8620E-03	0,4338	2,6653E+14	3,1984E-04	0,0485	5,6927E+14	3,4156E-03	0,5177
PISTA CLAUDIO COUTINHO	3/5/14	1	4,5566E+13	4,6022E-03	0,3729	4,7559E+14	5,7071E-04	0,0462	1,1950E+15	7,1700E-03	0,5809
	3/5/14	1	4,3894E+13	4,4333E-03	0,3589	4,7887E+14	5,7464E-04	0,0465	1,2243E+15	7,3458E-03	0,5946
	5/7/14	1	5,7036E+13	5,7606E-03	0,6196	2,1866E+14	2,6239E-04	0,0282	5,4581E+14	3,2749E-03	0,3522
	5/7/14	1	5,4418E+13	5,4962E-03	0,5846	2,4802E+14	2,9762E-04	0,0317	6,0118E+14	3,6071E-03	0,3837
	5/7/14	2	3,1743E+13	3,2060E-03	0,4937	2,0092E+14	2,4110E-04	0,0371	5,0773E+14	3,0464E-03	0,4691
	5/7/14	2	3,3274E+13	3,3607E-03	0,4910	2,1587E+14	2,5904E-04	0,0378	5,3750E+14	3,2250E-03	0,4712

**Tabela 4A – Reatividade Mecanística (potencial formador de ozônio) do isopreno, benzeno e tolueno, em diferentes pontos de amostragem.**

Local de Amostragem	Data de coleta	ISOPRENO		BENZENO		TOLUENO	
		Concentração	MIR . [COV's]	Concentração	MIR . [COV's]	Concentração	MIR . [COV's]
		$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$ MIR = 10,61	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$ MIR = 0,72	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$ MIR = 4,00
COPACABANA	8/6/14	0,5751	6,1020	4,6538	3,3508	9,7281	38,9125
	8/6/14	0,5549	5,8871	5,1634	3,7177	10,5600	42,2400
	8/6/14	0,6688	7,0960	4,9532	3,5663	11,5542	46,2167
	8/6/14	0,5858	6,2155	5,2402	3,7729	12,2236	48,8945
	29/6/14	0,4826	5,1200	4,2994	3,0955	9,4313	37,7253
	29/6/14	0,4264	4,5245	4,4446	3,2001	11,1468	44,5873
	29/6/14	0,5388	5,7162	4,2650	3,0708	10,1885	40,7538
	29/6/14	0,5941	6,3032	4,6230	3,3286	10,1244	40,4977
CORCOVADO	6/7/14	0,7661	8,1279	5,2770	3,7995	10,1657	40,6630
	6/7/14	0,6812	7,2277	5,4028	3,8900	10,4523	41,8092
	6/7/14	0,6336	6,7223	4,3419	3,1262	9,4613	37,8451
	6/7/14	0,6785	7,1989	4,5845	3,3008	10,0834	40,3337
FLORESTA (trilha Mirante Excelsior)	22/6/14	0,5647	5,9915	5,0252	3,6181	10,8084	43,2336
	22/6/14	0,6256	6,6376	5,5997	4,0318	12,2192	48,8768
	22/6/14	0,5252	5,5724	4,7281	3,4042	10,2351	40,9405
	22/6/14	0,5417	5,7479	4,9769	3,5834	10,7611	43,0443
FLORESTA (Praça Afonso Viseu)	22/6/14	0,5312	5,6360	4,4668	3,2161	9,7261	38,9043
	22/6/14	0,5616	5,9582	4,6923	3,3785	10,2082	40,8327
	22/6/14	0,5570	5,9098	4,5527	3,2779	9,8002	39,2008
	22/6/14	0,5510	5,8463	4,6815	3,3707	10,2367	40,9469
	29/6/14	0,8726	9,2581	4,5187	3,2535	9,9350	39,7401
	29/6/14	0,7659	8,1264	4,7460	3,4171	10,4239	41,6956
	29/6/14	0,8402	8,9147	4,3171	3,1083	9,6450	38,5800
	29/6/14	0,8014	8,5031	4,4122	3,1768	9,9117	39,6467

Tabela 4A – Continuação

Local de Amostragem	Data de coleta	ISOPRENO		BENZENO		TOLUENO	
		Concentração	MIR . [COV's]	Concentração	MIR . [COV's]	Concentração	MIR . [COV's]
		$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$ MIR = 10,61	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$ MIR = 0,72	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$ MIR = 4,00
IPANEMA	8/6/14	0,8803	9,3398	6,3067	4,5409	15,8100	63,2399
	8/6/14	0,8054	8,5455	6,6528	4,7900	15,9681	63,8726
	8/6/14	0,7498	7,9554	4,6121	3,3207	10,0014	40,0057
	8/6/14	0,7425	7,8783	4,8959	3,5251	10,6442	42,5769
	29/6/14	0,5563	5,9023	4,1075	2,9574	8,9265	35,7060
	29/6/14	0,4850	5,1458	4,1988	3,0232	9,2883	37,1531
	29/6/14	0,5098	5,4090	4,2635	3,0697	10,3810	41,5240
	29/6/14	0,5385	5,7131	4,3870	3,1587	10,5893	42,3574
JARDIM BOTÂNICO	8/6/14	2,5453	27,0058	4,6201	3,3265	10,2586	41,0345
	8/6/14	2,2457	23,8269	5,0364	3,6262	10,8469	43,3875
	8/6/14	2,5398	26,9468	4,7643	3,4303	10,4301	41,7202
	8/6/14	1,9293	20,4695	5,1053	3,6758	11,0823	44,3293
	29/6/14	1,6188	17,1757	4,3953	3,1646	9,6236	38,4942
	29/6/14	1,4611	15,5023	4,4305	3,1899	9,8688	39,4752
	29/6/14	1,5967	16,9412	4,3563	3,1365	9,7376	38,9503
	29/6/14	1,5519	16,4661	4,3606	3,1396	9,9771	39,9085
MARACANÃ (frente ao Maracanazinho)	25/6/14	0,7969	8,4547	5,3997	3,8878	14,5297	58,1189
	25/6/14	0,7568	8,0296	5,2296	3,7653	13,7136	54,8544
	25/6/14	0,9609	10,1947	5,0437	3,6315	15,3264	61,3058
	25/6/14	0,9040	9,5910	4,9769	3,5834	15,7108	62,8431
MARACANÃ (rua próxima à estátua Belini)	18/6/14	0,8021	8,5107	5,4405	3,9172	15,3731	61,4925
	18/6/14	0,7140	7,5757	5,4734	3,9409	15,4018	61,6073
	18/6/14	1,5248	16,1786	7,6661	5,5196	17,6881	70,7522
	18/6/14	1,4946	15,8579	8,1484	5,8669	19,1225	76,4901

Tabela 4A – Continuação

Local de Amostragem	Data de coleta	ISOPRENO		BENZENO		TOLUENO	
		Concentração	MIR . [COV's]	Concentração	MIR . [COV's]	Concentração	MIR . [COV's]
		$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$ MIR = 10,61	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$ MIR = 0,72	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$ MIR = 4,00
MARACANÃ (ao lado da estátua do Belini)	8/6/14	0,4948	5,2494	2,3394	1,6844	5,4804	21,9218
	8/6/14	0,4517	4,7925	2,3534	1,6945	5,5885	22,3539
	8/6/14	0,3134	3,3248	2,1788	1,5687	4,9191	19,6764
	8/6/14	0,3030	3,2144	2,2383	1,6115	5,1173	20,4690
	12/6/14	0,4403	4,6714	2,5244	1,8175	6,5004	26,0016
	12/6/14	0,4394	4,6623	2,6049	1,8756	6,6332	26,5327
	12/6/14	0,3846	4,0806	2,4241	1,7454	6,1874	24,7497
	12/6/14	0,3343	3,5465	2,4416	1,7579	6,3492	25,3969
	15/6/14	0,4168	4,4225	2,2534	1,6224	5,0377	20,1508
15/6/14	0,4378	4,6449	2,2884	1,6476	5,2797	21,1188	
MORRO DO PÃO DE AÇÚCAR	3/5/14	1,1912	12,6382	4,2683	3,0732	9,3493	37,3973
	3/5/14	1,5307	16,2407	4,3099	3,1031	8,8894	35,5578
	3/5/14	1,2670	13,4431	4,8080	3,4617	9,8153	39,2613
	5/7/14	1,1826	12,5474	4,2982	3,0947	8,9921	35,9685
	5/7/14	1,1094	11,7712	4,5394	3,2684	9,6335	38,5340
	5/7/14	0,8020	8,5092	5,0553	3,6398	10,0937	40,3747
	5/7/14	0,6916	7,3381	5,6733	4,0847	10,2722	41,0888
PISTA CLAUDIO COUTINHO	3/5/14	1,1121	11,7998	10,1233	7,2888	21,5632	86,2530
	3/5/14	1,0713	11,3668	10,1930	7,3389	22,0919	88,3678
	5/7/14	1,3921	14,7700	4,6542	3,3511	9,8489	39,3957
	5/7/14	1,3282	14,0922	5,2793	3,8011	10,8480	43,3919
	5/7/14	0,7748	8,2202	4,2767	3,0792	9,1618	36,6472
	5/7/14	0,8121	8,6166	4,5949	3,3083	9,6989	38,7958