



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

**Avaliação da qualidade do ar no Rio de Janeiro: Maracanã,
Floresta da Tijuca e Túnel Rebouças**

Rafael Lopes Oliveira

Orientadoras

Graciela Arbilla de Klachquin

Debora de Almeida Azevedo

2015

Rafael Lopes Oliveira

**Avaliação da qualidade do ar no Rio de Janeiro: Maracanã,
Floresta da Tijuca e Túnel Rebouças**

**Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química,
Universidade Federal do Rio de Janeiro
como requisito para obtenção de título de
Doutor em Ciências.**

**Orientadoras: Graciela Arbilla de Klachquin
Debora de Almeida Azevedo**

**Rio de Janeiro
2015**

O148

Oliveira, Rafael Lopes.

*Avaliação da qualidade do ar no Rio de Janeiro: Maracanã,
Floresta da Tijuca e Túnel Rebouças. / Rafael Lopes de Oliveira –
Rio de Janeiro : UFRJ, 2015.*

154 f., il.

*Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Instituto de Química, 2015.*

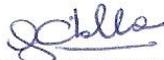
*Orientadores: Graciela Arbila de Klachquin e Débora de Almeida
Azevedo.*

Rafael Lopes Oliveira

**Avaliação da qualidade do ar no Rio de Janeiro: Maracanã,
Floresta da Tijuca e Túnel Rebouças.**

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química,
Universidade Federal do Rio de Janeiro
como requisito para obtenção de título de
Doutor em Ciências.

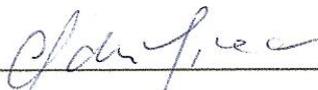
Aprovada por:



Profa. Dra. Graciela Arbilla de Klachquin (Presidente)



Profa. Dra. Debora de Almeida Azevedo (Coorientadora)



Profa. Dra. Adriana Gioda (PUC-RIO)



Prof. Dr. Sérgio Machado Correa (FAT/UERJ)



Profa. Dra. Celeste Yara dos Santos Siqueira (IQ/UFRJ)



Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli (IQ/UFRJ)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade e força que tive para concluir mais uma etapa de minha formação.

Agradeço minha esposa por estar sempre ao meu lado me apoiando.

Agradeço às minhas orientadoras Graciela Arbillá de Klachquin e a Debora de Almeida de Azevedo pelo conhecimento necessário para o desenvolvimento deste trabalho e também pela disposição dos equipamentos utilizados neste trabalho.

Agradeço ao Parque Nacional da Tijuca pelo apoio de infraestrutura oferecido para as coletas e pelos dados de visitação do Parque que nos foram oferecidos.

Agradeço ao professor Israel Felzenszwalb e à Érika Morais pelas análises de mutagenicidade realizadas no Laboratório de Mutagenicidade da Universidade Estadual do Rio de Janeiro.

Agradeço ao Danilo Custódio pelas análises de carbono orgânico e carbono elementar realizadas no laboratório associado CESAM, Universidade de Aveiro.

Agradeço à UERJ por possibilitar a coleta de amostras no Campus Maracanã.

Agradeço à SMAC (Secretaria Municipal de Meio Ambiente) pelos dados meteorológicos.

Agradeço aos meus amigos que me apoiaram em todo o percurso, aos amigos do laboratório pelas discussões propostas que certamente enriqueceram meu conhecimento e interpretação dos resultados.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro oferecido durante o período de realização do trabalho.

Agradeço ao CENPES pelo projeto de cooperação que possibilitou a compra de material essencial para o desenvolvimento das análises de COVs neste trabalho.

E, por fim, a todos que direta ou indiretamente, fizeram ou fazem parte deste trabalho.

Resumo

Oliveira, Rafael Lopes. Avaliação da qualidade do ar no Rio de Janeiro: Maracanã, Floresta da Tijuca e Túnel Rebouças. Rio de Janeiro, 2015. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Palavras chaves: 1. Qualidade do ar. 2. Floresta da Tijuca. 3. Emissão Biogênica. 4. Emissão Antrópica. 5. Compostos orgânicos voláteis.

Os níveis de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), alguns carcinogênicos, presentes no material particulado fino ($MP_{2,5}$) e de 54 compostos orgânicos voláteis (COVs) precursores de ozônio na fase gasosa foram avaliados em área de preservação florestal e área urbanizada da cidade do Rio de Janeiro. O $MP_{2,5}$ foi coletado no Túnel Rebouças (TR), Floresta da Tijuca (FT) e Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Amostras de ar foram coletadas na FT e UERJ. O processamento dos dados indicou que a FT, ambiente no qual se esperava ter níveis de poluição baixos, está impactada pela atividade urbana. A análise das razões diagnósticas indicou a fonte veicular como principal para os três locais amostrados. Em tempo, para TR verificou-se uma maior contribuição de veículos leves e para UERJ e FT não houve clara distinção. As análises de agrupamento de dados e de componente principal foram usadas para esclarecer as possíveis fontes dos poluentes para a UERJ e FT. Uma elevação dos níveis de HPA em períodos de férias escolares foi verificado e relacionado ao aumento da visitação ao Parque. A atividade mutagênica do $MP_{2,5}$ apresentou resultado positivo para a UERJ e negativo na FT. Os resultados para a análise de carbono elementar e carbono orgânico do $MP_{2,5}$ revelaram influência de processo de combustão na UERJ e de aerossóis secundários na FT. A análise dos dados de COVs demonstrou que ambas as fontes estão presentes na UERJ e FT, porém, dependendo das condições climáticas e da movimentação das massas de ar, a biogênica é a principal fonte na FT e a antrópica é predominante na UERJ. Uma razão isopreno/benzeno foi proposta, a fim de caracterizar a diferença de fontes biogênicas que foi usada para discriminar os dados da FT em dois períodos distintos: dias de semana e finais de semana e feriado. A simulação das trajetórias de massas de ar possibilitou elucidar o aumento da concentração de COVs quando o transporte se dá do continente para a floresta diante do que ocorre do mar para a FT. De forma geral, apesar de impactada, a FT não apresenta risco à saúde da população pela exposição desses poluentes.

Abstract

Oliveira, Rafael Lopes. Avaliação da qualidade do ar no Rio de Janeiro: Maracanã, Floresta da Tijuca e Túnel Rebouças. Rio de Janeiro, 2015. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Keywords: 1. Air quality. 2. Tijuca Forest. 3. Biogenic Emission. 4. Anthropogenic emission. 5. Volatile organic Compounds.

The level of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) considered priority by EPA (Environmental Protection Agency) in fine particulate matter ($PM_{2.5}$) and of 54 Volatile Organic Compounds (VOC) ozone precursors were determined in a forest reserve and urban area in the Rio de Janeiro city. The $PM_{2.5}$ samples were collected in Rebouças Tunnel (TR), Tijuca Forest (FT) and Maracanã campus of State University of Rio de Janeiro (UERJ) and the air samples were collected in FT and UERJ. The diagnostic ratios suggested a vehicular source for the three sites. In the TR, the diagnostic ratios suggested light vehicles as the main source, while for the UERJ and FT sites there were no clear distinction between light and heavy vehicular source. Cluster and principal component analysis were used to clarify the possible sources of pollutants present in UERJ and FT. The increased concentration of PAH in the school holiday period was attributed to the higher vehicle flux. The mutagenic activity of $PM_{2.5}$ present in UERJ showed a positive result, while for the FT samples no mutagenic activity was observed. The results for the Elemental Carbon (EC) and Organic Carbon (OC) analysis of the $PM_{2.5}$ revealed an influence of combustion process in the UERJ and, possibly, secondary aerosols for FT. The VOC data showed that UERJ and FT have both, biogenic and anthropogenic, inputs, where in the average isoprene concentration was higher in FT than in UERJ (4.53 and $3.82 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively). The mean values of total VOC were lower in FT than UERJ (0.101 and 0.169 mg m^{-3} , respectively). The isoprene/benzene ratio was proposed to characterize the difference of the biogenic and anthropogenic source and was used to separate the FT data during weekdays and holiday/weekends. The simulation of trajectory of air masses made it possible to elucidate the increased VOC concentration when the transport is the mainland to the forest opposite the transport when it is from the sea to the forest. Overall, although affected, there is no risk in FT for human exposure of these pollutants.

Siglas:

ACE – Acenafteno

ACP – Análise de Componente Principal

ACY – Acenaftileno

AGV – Amostrador de Grande Volume

ANT – Antraceno

BaA – Benzo(a)Antraceno

BaP – Benzo(a)Pireno

BbF – Benzo(b)Fluoranteno

BgP – Benzo(g,h,i)Perileno

BkF – Benzo(k)Fluoranteno

BTEX – Benzeno, Tolueno, etil-Benzeno e Xilenos

CESAM - Centro de Estudos do Ambiente e do Mar

CG/EM – Cromatografia Gasosa Acoplado a Espectrômetro de Massas

TD-CG/EM – Cromatografia Gasosa com Termodesorção Acoplado a Espectrômetro de massas

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COVs – Compostos Orgânicos Voláteis

COVB – Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos

semi-COVs – Compostos Orgânicos semi-Voláteis

CP – Componente Principal

CRY – Criseno

DBA – diBenzo(a,h)Antraceno

EC – Carbono Elementar

EPA - *Environmental Protection Agency*

FLU – Fluoreno

FLT – Fluoranteno

FT – Floresta da Tijuca

HPA – Hidrocarboneto Policíclico Aromático

HYSPLIT - *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*

IARC – International Agency for Research on Cancer

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICMBio – Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade

IND – Indeno(1,2,3-a,h)Antraceno
INMET – Instituto Nacional de Meteorologia
IV – Infravermelho
IVND – Infravermelho não Dispersivo
LD – Limite de Detecção
LQ – Limite de Quantificação
MP_{2,5} – Material Particulado menor que 2,5µm
NAF – Naftaleno
NIST – National Institute of Standards and Technology
OC – Carbono Orgânico
PARNA – Parque Nacional
PHE – Fenantreno
PYR – Pireno
Secretaria Municipal de Meio Ambiente
TEF – Toxicity Equivalente Factor
TR – Túnel Rebouças.
SMAC – Secretaria Municipal de Meio Ambiente
UERJ – Universidade Estadual do Rio de Janeiro
UV – Ultravioleta

Sumário

Capítulo 1: Introdução	16
Atmosfera	16
Poluição Atmosférica	18
Poluentes atmosféricos	19
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)	22
Transporte, dispersão e tempo de residência	29
Padrões de qualidade do ar para HPA	30
Compostos Orgânicos Voláteis	31
Alcanos	33
Alcenos	35
Benzeno e seus compostos substituídos	35
Cidade do Rio de Janeiro	38
Papel da Floresta da Tijuca na Cidade do Rio de Janeiro	40
Motivação para realização do trabalho	41
Capítulo 2: Objetivo	44
Capítulo 3: Parte experimental	45
Locais de Amostragem	45
Material utilizado	50
1 - Solventes e Padrões	50
2 - Materiais e vidrarias	50
3 - Equipamentos utilizados	51
3.1 - Amostras de material particulado	51
3.2 - Amostras de ar	51
Métodos analíticos	52
1 - Coleta de material particulado	52
2 - Extração e fracionamento dos compostos orgânicos presentes no MP _{2,5}	53
3 - Condições cromatográficas para determinação dos HPA	55
4 - Análise de carbono elementar e carbono orgânico do MP _{2,5}	57
5 - Teste de mutagenicidade dos HPA contidos no MP _{2,5}	58
6 - Determinação de COVs presentes na fase gasosa	59
7 - Métodos de injeção e cromatográfico	61
8 - Curva analítica para determinação dos COVs	64
9 - Simulação das trajetórias das massas de ar	65
10 - Tratamento estatístico dos dados	66
Capítulo 4: Resultados e discussão	67
Material particulado	67
Avaliação do método	67
Amostras do Túnel André Rebouças	69
Amostras obtidas para a UERJ e Floresta da Tijuca	73

Razões diagnósticas	82
Dados de Simulação das Trajetórias das massas de ar	85
Análise estatística multivariada	86
Determinação de carbono orgânico e carbono elementar	89
Atividade Toxicológica	91
Determinação de COVs pelo método TO-15	94
Avaliação do método	94
Amostras da FT e UERJ	98
Análise estatística multivariada	109
Razões diagnósticas	113
Dados de visitação ao Setor Floresta da Tijuca do Parque Nacional	116
Simulação do movimento das massas de ar	119
Capítulo 5: Considerações finais	136
Capítulo 6: Conclusão	138
Referências	139

Índice de Figuras

Figura 1:	Divisão da atmosfera em suas diferentes camadas	17
Figura 2:	Representação das áreas de depósito de material particulado com relação ao diâmetro da partícula. Adaptado de GUARIEIRO (2011) removido de CASAL (2012)	21
Figura 3:	Estruturas químicas dos 16 HPA definidos como prioritários pela EPA	24
Figura 4:	Representação do material particulado, fonte: CASAL, 2012 (adaptado de FINLAYSON PITTS e PITTS, 2000)	27
Figura 5:	Ilustração das fontes e vias de atuação dos COVs na atmosfera (KOPPMANN, 2007)	32
Figura 6:	Mapa indicando a localização das amostragens	46
Figura 7:	Foto do Pavilhão Haroldo Lisboa, fonte: UERJ (2002)	47
Figura 8:	Mapa de Hidrografia do Parque Nacional da Tijuca, fonte: ICMBio	48
Figura 9:	Imagem do AGV em procedimento de coleta de MP _{2,5} na FT	48
Figura 10:	Imagem de um canister em procedimento de coleta de ar na FT	49
Figura 11:	Foto ilustrando o AGV instalado no ponto de coleta TR	50
Figura 12:	Esquema do procedimento experimental de extração, concentração e fracionamento dos compostos orgânicos do material particulado	54
Figura 13:	Foto do equipamento TD-CG/EM, instalado no laboratório	60
Figura 14:	Foto ilustrativa do Injetor automático por termodessorção da MARKES, fonte: MARKES (2015)	60
Figura 15:	Esquema de funcionamento do injetor Markes: A) equipamento realizando purga com gás de arraste; B) equipamento realizando a injeção na coluna cromatográfica	62
Figura 16:	Cromatograma de massas dos íons m/z 128 para o NAF, 152 para o ACY, 153 para o ACE, 166 para o FLU, 178 para FEN e ANT, 202 para FLT e PYR, 228 para BaA e CRY, 252 para BbF, BkF e BaP, 276 para IND e BgP e 278 para DBA	67
Figura 17:	Valores de média e mediana das concentrações (em ng m ⁻³), para os HPA determinados no material particulado coletado perto da saída do Túnel André Rebouças	70
Figura 18:	Distribuição percentual dos HPA encontrados para o TR	71
Figura 19:	Cromatograma de extrato amostra de material particulado de (A) UERJ, cromatograma de íons totais e de íons selecionados (178, 152 e 76); (B) Floresta da Tijuca, cromatograma de íons totais e de íons selecionados (178, 152 e 76)	74
Figura 20:	Valores médios das concentrações de HPA (ng m ⁻³) para os dois locais de amostragem	77
Figura 21:	Contribuição percentual para cada HPA presente no material particulado	78
Figura 22:	Valores de média (A) e de mediana (B) das concentrações de HPA (mg m ⁻³) para cada mês de análise	80

Figura 23:	Relação em porcentagem dos meios de transporte usados pelos visitantes do Parque	85
Figura 24:	Simulação do movimento das massas de ar que chegaram à Floresta da Tijuca entre os dias 14 de janeiro e 15 de janeiro, correspondendo a uma amostra de material particulado coletada	86
Figura 25:	Análise de agrupamento dos dados para as coletas realizadas	87
Figura 26:	Diagrama dos dados de HPA pela ACP do CP1 versus o CP2	89
Figura 27:	Valores para a razão OC/EC versus EC no material particulado da FT e UERJ	91
Figura 28:	Cromatograma de íons totais para a injeção de 100 mL de mistura padrão	96
Figura 29:	Cromatograma do íon selecionado (A) cromatograma do íon m/z 91 e (B) cromatograma do íon m/z 104	97
Figura 30:	Cromatograma de íons totais para uma alíquota de ar da UERJ	99
Figura 31:	Valores médios e medianos para as concentrações obtidas na UERJ	104
Figura 32:	Valores médios e medianos para as concentrações obtidas na FT	105
Figura 33:	Valores médios e medianos para as concentrações obtidas na FT em dias úteis	107
Figura 34:	Valores médios e medianos para as concentrações obtidas na FT em finais de semana e feriados	108
Figura 35:	Análise da CP6 versus CP9 para os valores individuais obtidos	112
Figura 36:	Valores individuais encontrados para as razões Isopreno/Benzeno, Tolueno/Benzeno e Isopreno/Tolueno	115
Figura 37:	Divisão (%) dos tipos de visitantes que foram ao Parque durante os dias de coleta, A – FEV/2015, B – Mar/2015 e C – JUN/2015	118
Figura 38:	Divisão (%) dos tipos de visitantes que foram ao Parque durante os dias de coleta, A – dias úteis e B – Finais de semana e feriados	119
Figura 39:	Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 23 de fevereiro de 2015	120
Figura 40:	Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 25 de fevereiro de 2015	121
Figura 41:	Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 27 de fevereiro de 2015	122
Figura 42:	Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 28 de fevereiro de 2015	123
Figura 43:	Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 01 de março de 2015	124
Figura 44:	Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 03 de março de 2015	125
Figura 45:	Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 14 de março de 2015	126
Figura 46:	Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 15 de março de 2015	127
Figura 47:	Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 04 de Junho de 2015	128

Figura 48: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 05 de Junho de 2015	129
Figura 49: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 08 de Junho de 2015	130
Figura 50: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 10 de Junho de 2015	131
Figura 51: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 12 de Junho de 2015	132

Índice de tabelas

Tabela 1:	Propriedades físico-químicas de alguns HPA estudados neste trabalho. Fonte: MAIOLI, 2010	22
Tabela 2:	Lista dos HPA com as abreviaturas usadas neste trabalho	25
Tabela 3:	Relação dos COVs analisados neste trabalho com sua classificação IARC quanto à carcinogenicidade e dados de pressão de vapor e temperatura de ebulição	36
Tabela 4:	Tempo de vida de diferentes COVs em função da reação com OH, O ₃ e NO ₃	38
Tabela 5:	Analitos de interesse, abreviaturas e seus íons, principal e secundário, utilizados nesta análise	56
Tabela 6:	Analitos de interesse, íons selecionados, principal (íons quantitativos), secundário e terciário (íons qualitativos)	65
Tabela 7:	Dados da curva de calibração interna para a análise de HPA	68
Tabela 8:	Valores de concentração obtidos para o branco do filtro	69
Tabela 9:	Dados estatísticos para os valores de concentração (em ng m ⁻³) de HPA para as amostras coletadas perto da saída do Túnel Rebouças	69
Tabela 10:	Valores das razões diagnósticas para as concentrações de HPA obtidas na saída do Túnel André Rebouças	72
Tabela 11:	Valores de BaP _{eq} para os dados obtidos na saída do Túnel André Rebouças	72
Tabela 12:	Dados estatísticos dos valores das concentrações em (A) ng m ⁻³ de ar e (B) em µg g ⁻¹ de material particulado	76
Tabela 13:	Valores de BaP _{eq} para as concentrações determinadas na FT e UERJ	81
Tabela 14:	Comparação dos valores médios das razões diagnósticas para cada mês dos locais de amostragem com suas possíveis fontes	83
Tabela 15:	Valores médios diários de visitantes ao Setor Floresta da Tijuca. Dados fornecidos pela Administração do Parque	84
Tabela 16:	Autovalores, variância total, autovalores acumulados e variância acumulada para os dados obtidos pela ACP	88
Tabela 17:	Carga individual das CP's obtidas pela ACP	88
Tabela 18:	Valores de média, mediana, desvio padrão e variância para os dados de OC, EC, TC e razão OC/E encontrados na Floresta da Tijuca e na UERJ	90
Tabela 19:	Atividade mutagênica em rev/µg induzida pelos extratos orgânicos de MP 2,5µm, coletados nos dois pontos de estudo	93
Tabela 20:	Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão para os COVs coletados na FT	100
Tabela 21:	Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão para os COVs coletados na UERJ	101
Tabela 22:	Autovalores, variância total, valor acumulado dos autovalores e variância acumulada dos quatorze componentes encontrados na ACP	109

Tabela 23:	Carga para as componentes obtidas pela análise de componente principal para os dados de COVs	110
Tabela 24:	Valores médios para as razões de concentrações entre Benzeno/Tolueno, Isopreno/Benzeno e Isopreno/Tolueno e a comparação com alguns trabalhos da literatura	113
Tabela 25:	Número de visitas registradas ao Setor Floresta da Tijuca para os dias em que houve coleta. Dados fornecidos pela Administração do Parque	117
Tabela 26:	Comparação da concentração de COVs com a origem das massas de ar e os parâmetros dos dias de coleta	134

Capítulo 1: Introdução

A atmosfera de grandes centros urbanos é caracterizada por uma elevação nos níveis de poluentes que podem, dentre vários fatores, favorecer o aumento de doenças respiratórias, como asma, rinites alérgicas e outros (MARTINS et al., 2002 e BRAGA et al., 2007).

As áreas verdes presentes nas cidades, além de serem fontes de compostos biogênicos, podem favorecer a queda de temperaturas médias, pois a flora absorve parte da energia solar para o processo de produção de matéria orgânica (fotossíntese).

Atmosfera

A atmosfera pode ser definida como uma camada de gases que cobre a superfície de nosso planeta. Estes gases possuem papel fundamental na preservação da vida e na diluição de poluentes que nela são lançados (KEMP, 1994). É nela que acontecem vários fenômenos como, dentre outros, a formação da camada de ozônio (O_3) que nos protege da radiação ultravioleta (UV) mais nociva à vida e presença de gases de efeito estufa que promove o aumento da temperatura média da troposfera.

A composição química da atmosfera é variável, dependendo muito do local e da altura em relação ao nível do solo, mas, de forma geral, a atmosfera é composta por N_2 e O_2 (cerca de 99%) e 1% restante é referente à presença de argônio (Ar), dióxido de carbono (CO_2), material particulado, poluentes atmosféricos e outros gases como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) (BRAUSSEUR et al., 1999; ROCHA et al., 2009).

A atmosfera pode ser dividida em diferentes camadas (estratificação), em função do perfil de temperatura traçado na medida em que se varia a altitude, sendo estas camadas troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera (RAVEN et al., 1995). Cada camada possui um perfil característico de variação de temperatura como é mostrado na Figura 1.

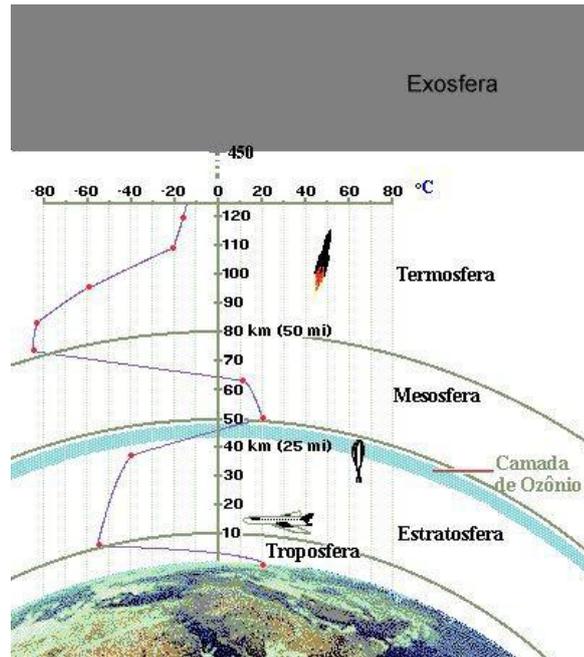


Figura 1: Divisão da atmosfera em suas diferentes camadas.

Fonte: <http://meteorologia.tripod.com/camadas.html>

A troposfera é a camada mais próxima da superfície e se estende até aproximadamente 10 km de altitude, nela está contido cerca de 75% da massa dos gases que compõe a atmosfera, além de quase todo o vapor d'água e aerossóis. Sua temperatura varia em uma média de 15 °C ao nível do mar a uma média de -56 °C em seu limite superior (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

A camada seguinte é chamada de estratosfera e se estende de 10 até 50 km de altitude, aproximadamente. A estratosfera possui um perfil diferente de temperatura, e devido às reações fotoquímicas de formação do ozônio, apresenta um aumento da temperatura com o aumento da altitude (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

Acima desta estão a mesosfera (de 50 a 80 km de altitude) e a termosfera (80 até a faixa de 500 a 1.000 km de altitude, o limite não é bem definido) que atuam na determinação da distribuição espectral e a intensidade da radiação solar e nos raios cósmicos que alcançam as camadas mais interiores sendo a exosfera a camada da atmosfera que tem contato com o espaço sideral (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

As mudanças que tem ocorrido nos dias de hoje, como elevação das concentrações de CO₂ que intensificam o efeito estufa (efeito de fundamental

importância para a presença da vida em nosso planeta), aumento das concentrações de compostos orgânicos e/ou NO_x que promovem um aumento da concentração de ozônio troposférico, promovem uma mudança na composição da atmosfera (principalmente na troposfera), estas mudanças geram a degradação da qualidade do ar e um aumento nos fatores de risco para doenças ou até a morte.

GOUVEIA et al. (2003) mostraram que moradores próximos a região de baixa qualidade de ar demonstram ter maiores incidências de doenças respiratórias que pessoas que moram em regiões com boa qualidade de ar.

Os compostos orgânicos presentes na atmosfera podem estar associados a dois tipos de matrizes, na fase gasosa (Compostos Orgânicos Voláteis - COVs) ou associados ao material particulado (semi-COVs) como é mostrado pelo trabalho de OLIVEIRA et al. (2014).

A queima de matéria orgânica e de combustíveis fósseis são as principais fontes de compostos orgânicos antrópicos na atmosfera, porém a natureza também contribui para a emissão de compostos orgânicos como, por exemplo, pela emissão de isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos.

Isto faz com que, mesmo em ambientes remotos ou que não recebem contribuição de emissões antrópicas, haja presença de material particulado e COVs na atmosfera, como é o caso das grandes áreas verdes como, por exemplo, a Amazônia e a Mata Atlântica.

A presença desta matéria pode ser entendida, desde que possa oferecer risco a saúde humana, como poluição e, como dito anteriormente, estes poluentes podem ter origens natural e/ou antrópica.

A presença de compostos isoprenóides, por exemplo, em localidades como grandes centros urbanos, pode estar relacionada à formação mais expressiva de poluentes secundários, pela presença de NO_x (LAOTHAWORNKITKUL et al., 2009).

Poluição Atmosférica

A poluição atmosférica é definida através de parâmetros de qualidade que, se ultrapassados, podem deteriorar a qualidade de vida dos seres que estão diretamente relacionados com ela.

Segundo a lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981, a poluição é definida em seu artigo 3º 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 às condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos” (BRASIL, 1981)

Segundo o CONAMA, poluição é definida na resolução nº 03/90 como:

“toda e qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos em legislação e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade” (CONAMA, Nº 03/90).

Desta forma, podemos dizer que a poluição atmosférica é um conjunto de fatores que possam tornar o ar impróprio em sustentar a vida dos seres pertencentes à fauna e à flora do planeta (o que inclui a vida humana).

A poluição pode ter origem tanto natural, isto é, origem de atividades naturais como incêndios naturais, atividades vulcânicas, quanto antrópicas, isto é, atividades exclusivamente humanas que não são as naturais, como o transporte de veículos e atividades industriais.

Porém, as atividades antrópicas têm promovido impactos de grande porte nos critérios de qualidade.

Poluentes atmosféricos

Como definido anteriormente pela lei n.º 6938 e pela resolução nº 03/90 do CONAMA, poluente pode ser definido como todo e qualquer material que possa, quando excedidos seus parâmetros legislados, causar danos à fauna e/ou à flora. Porém, nem todos os compostos presentes na atmosfera que ocasionam danos à saúde estão legislados, isto quer dizer que há ainda outros compostos que precisam

de maior atenção e precisam ser melhor estudados para a compreensão dos fatores de risco. Caso comum são os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e os COVs como Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e *orto-*, *meta-* e *para-* Xilenos (BTEX), compostos carbonilados e outros.

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados como poluentes primários, isto é, aqueles que são emitidos diretamente por alguma fonte natural ou antrópica e poluentes secundários, aqueles que são formados na atmosfera através de reações químicas.

Além disso, eles podem ser classificados de acordo com o seu estado de agregação, sendo eles sólidos, líquidos ou gasosos.

As substâncias sólidas presentes na atmosfera são chamadas de material particulado e seu tamanho pode variar desde 2 nm a 100 µm (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). Os líquidos podem também estar presentes no ar na forma de aerossóis que são classificados também como material particulado. Além disso, há substâncias que devido a sua pressão de vapor, encontram-se no estado gasoso ou então são substâncias que são gases à temperatura ambiente como, por exemplo, CO₂ e CH₄.

Em geral, grande parte do material particulado é produzido por processos mecânicos como ressuspensão de poeira ou aerossol marinho e através de processos de combustão.

As partículas produzidas por meio de combustão são partículas com diâmetro menor que as produzidas mecanicamente e estas podem provocar maior dano à saúde, uma vez que estes podem penetrar mais fundo no trato respiratório e desta forma serem levados pela corrente sanguínea (CASAL, 2012). A Figura 2 mostra como a granulometria do material particulado pode interferir na capacidade de penetração do mesmo em nosso organismo.

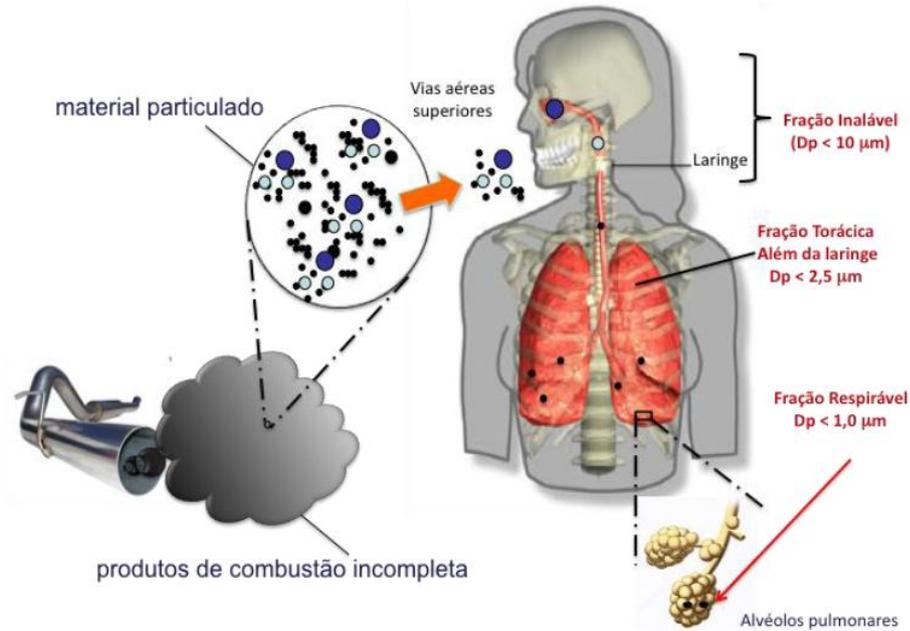


Figura 2: Representação das áreas de depósito de material particulado com relação ao diâmetro da partícula. Adaptado de GUARIEIRO (2011) removido de CASAL (2012).

O material particulado atmosférico das grandes cidades é formado principalmente por conta do trânsito de veículos, seja pelo processo de combustão ou pelo processo mecânico de transporte. Em cidades que possuem grandes indústrias pode ser importante, também, a contribuição das fontes fixas, como é o caso de algumas regiões da cidade do Rio de Janeiro.

O material particulado pode conter compostos orgânicos que podem ser emitidos de fontes naturais ou antrópicas. A presença de compostos como os HPA está associada, quase que exclusivamente, a presença de fontes antrópicas de emissões e como já amplamente discutido pela literatura, em muito dos casos, estes compostos são conhecidos por serem mutagênicos e/ou carcinogênicos (REGO et al., 2007; POLAKIEWIEZ et al., 2008). A forma mais comum de se medir o risco de câncer de ambientes impactados por HPA é reportar em valores médios de benzo(a)pireno, uma substância que possui suas propriedades carcinogênicas amplamente estudada.

O material particulado pode ser classificado conforme o tamanho de suas partículas como material grosso (partículas com diâmetro superior a 2,5 µm) fino (partículas com diâmetro maior que 1 µm e inferior a 2,5 µm) e ultra fino (partículas

com diâmetro menor que 1 μm). Os processos de combustão formam partículas ultrafinas e finas enquanto que os processos mecânicos formam as partículas grossas.

Como é mostrado na Figura 2, dependendo do tamanho das partículas, estas podem afetar diferentes regiões do trato respiratório. As partículas ultrafinas são as mais perigosas, pois podem atingir facilmente os alvéolos e com isso passar para a corrente sanguínea.

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Os HPA são, por definição, compostos formados por carbono e hidrogênio que possuem dois ou mais núcleos aromáticos fundidos, ramificados ou não e podem ser formados tanto por fontes naturais quanto por fontes antropogênicas (SIMONEIT, 2002). Estes compostos podem estar associados a quase todo o tipo de matriz ambiental, pois ocorrem tanto em atmosfera, quanto em sedimentos, solos, corpos hídricos e em organismos vivos (FERNANDES et al., 1997; COUNTWAY et al., 2003; CHEN et al., 2004; STOUT et al., 2004; CHEOLLEE et al., 2005).

A Tabela 1 mostra algumas propriedades físico-químicas destas substâncias. Esta tabela pode ser utilizada para explicar como estas substâncias podem estar associadas a todas essas matrizes.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas de alguns HPA estudados neste trabalho. *Apud*: MAIOLI, 2010.

Substância	Massa molecular (g mol^{-1})	Pressão de vapor (Pa, 25°C)	Log $K_{(o/a)}$	Solubilidade em água (mg L^{-1})
Naftaleno	128	36,8	3,37	31
Acenaftileno	152	4,14	4,00	16,1
Fluoreno	166	0,71	4,18	1,9
Fenantreno	178	0,113	4,57	1,1
Antraceno	178	0,0778	4,54	0,045
Pireno	202	0,0119	5,18	0,132
Benzo(a)pireno	252	$2,13 \times 10^{-5}$	6,04	$3,8 \times 10^{-3}$
Benzo(g,h,i)perileno	276	$2,25 \times 10^{-5}$	6,50	$2,6 \times 10^{-5}$

É possível notar que a pressão de vapor destas substâncias decresce com o aumento da massa molar e que o mesmo comportamento ocorre com a solubilidade em água.

Outro dado interessante é que o coeficiente de partição octanol/água ($K_{(o/a)}$) mostra que os HPA de maior massa molar tendem a ser mais hidrofóbicos e mais lipofílicos, isto faz com essas substâncias possam sofrer bioacumulação em diferentes níveis tróficos.

A diferença da pressão de vapor destas substâncias faz com que alguns desses compostos estejam presentes na atmosfera predominantemente na fase vapor (COVs) e outros no material particulado ou então que possam se distribuir nestas duas fases.

Com a finalidade de regulamentar a presença destes poluentes na atmosfera, a agência de proteção ambiental (EPA - *Environmental Protection Agency*) dos Estados Unidos selecionou dezesseis desses compostos como prioritários, a Figura 3 mostra suas estruturas.

Estes compostos foram definidos desta forma, dentre outros fatores, por apresentar, para alguns deles, certo risco de possível carcinogenicidade em humanos, como podemos observar pela Tabela 2:

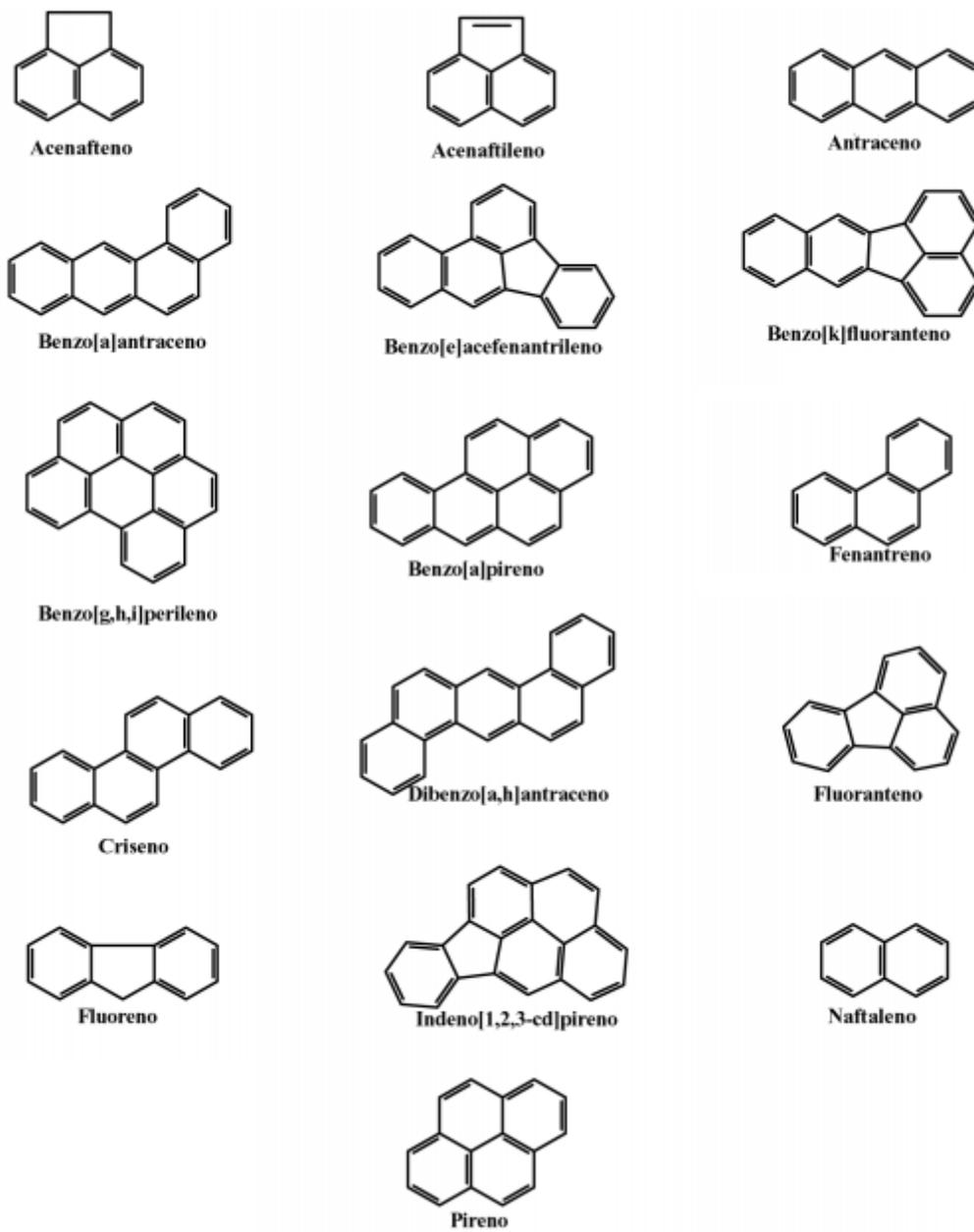


Figura 3: Estruturas químicas dos 16 HPA definidos como prioritários pela EPA.

Tabela 2: Lista dos HPA com as abreviaturas usadas neste trabalho.

Nome	Abreviatura	Carcinogenicidade (IARC)	Fator Equivalente da Toxicidade (TEF) ¹
Naftaleno	NAF	N	0,001
Acenaftileno	ACY	D	0,001
Acenafteno	ACE	N	0,001
Fluoreno	FLU	D	0,001
Fenantreno	PHE	D	0,001
Antraceno	ANT	D	0,01
Fluoranteno	FLT	D	0,001
Pireno	PYR	D	0,001
Benzo(a)antraceno	BaA	B2	0,1
Criseno	CRY	B2	0,01
Benzo(b)fluoranteno	BbF	B2	0,1
Benzo(k)fluoranteno	BkF	B2	0,1
Benzo(a)pireno	BaP	B2	1
Indeno(1,2,3- c,d)pireno	IND	B2	5
Dibenzo(a,h)antraceno	DBA	B2	0,1
Benzo(g,h,i)pirileno	BgP	D	0,01

Nota n – não determinado, D – não classificado como carcinogênio para humanos, B2 – provavelmente cancerígenos.

IARC - (*International Agency for Research on Cancer*)

1 - Fonte: LIAO e CHIANG (2006)

A EPA desenvolveu uma abordagem para se determinar o potencial cancerígeno das amostras referentes aos HPA em que o potencial carcinogênico dos dezesseis HPA é avaliado pelo Fator Equivalente de Toxicidade (TEF) referente ao BaP.

Esta abordagem tem sido muito utilizada, ultimamente, para expressar o risco à saúde humana referente à exposição dos HPA (NIKOLAU, 2009).

Os HPA têm sido apontados como compostos que podem fornecer grande risco à saúde humana (AZIMI et al., 2005). No Brasil ainda não há uma estratégia de controle dos níveis de HPA, muito menos uma estratégia de avaliação da qualidade do ar pela medição destes parâmetros, porém sabe-se que o controle dos níveis requer o conhecimento da sua natureza, de suas fontes e da extensão do transporte para áreas remotas e seus níveis individuais podem estar relacionados a fontes específicas, os quais podem possuir um único marcador para determinada atividade emissora (RAVINDRA et al., 2008).

A necessidade por regulação dessas substâncias pode ser exemplificada pela lipossolubilidade dessas substâncias. Há trabalhos que relatam que esses compostos podem bioacumular-se em diferentes níveis tróficos, fazendo com que, em ecossistemas estuarinos, por exemplo, animais com níveis tróficos mais elevados estejam com níveis de HPA elevados quando há persistências desses poluentes nesta matriz (CORBI et al., 2006).

Em geral, as fontes dos HPA podem ser classificadas como petrogênicas ou pirogênicas. A razão dos valores das concentrações dos HPA isômeros, como, por exemplo, a razão $ANT/(ANT+PHE)$ e $BaA/(BaA +CRY)$ fornece informação sobre a possível origem dos HPA determinados num dado local. Isso é possível graças às diferenças entre a composição dos HPA oriundos de fontes petrogênicas e pirogênicas (SOCLO et al., 2000; ZHANG et al., 2004).

Isto ocorre, por que os processos pirogênicos favorecem a formação de compostos através de reações mais rápidas, com energias de ativação menores (processos favorecidos cineticamente), enquanto que os processos diagenéticos favorecem a formação de compostos mais estáveis através de reações com energia de ativação maior. Além disso, os processos diagenéticos são favorecidos com o aumento do tempo de reação (JEANNEAU et al., 2006).

Outra razão que é empregada para a determinação de fontes é a razão entre os HPA de baixa massa molecular com os de alta massa molecular, onde as fontes pirogênicas, são caracterizadas por formarem HPA de maior massa molecular, enquanto que as petrogênicas pela emissão de HPA com baixa massa molecular (TOLOSA et al., 2004).

Os HPA são compostos lipofílicos e podem ser absorvidos pelas vias aéreas (através da inalação de material particulado), absorção pela pele e, também, pela ingestão de alimentos contaminados (ILLINOIS, 2010).

A composição do material particulado é complexa, a Figura 4 ilustra esta questão, mas, em geral, o material oriundo de combustão possui diâmetros inferiores a $2,5 \mu\text{m}$ e, além de carbono negro, compostos orgânicos que podem estar adsorvidos ou condensados.

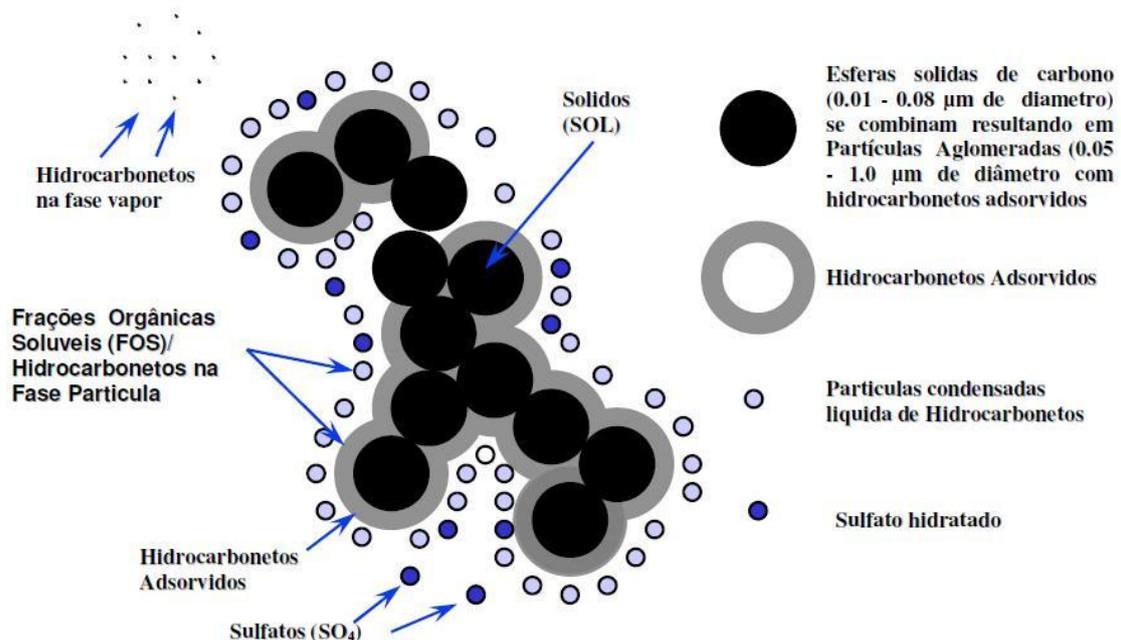


Figura 4: Representação do material particulado, fonte: CASAL, 2012 (adaptado de FINLAYSON PITTS e PITTS, 2000)

KANSAL (2009) mostra em sua revisão, que o estudo de poluentes presentes em atmosferas remotas como florestas tem sido muito discutido no ambiente científico, pois se acredita que a presença dessas substâncias pode interferir em seu ecossistema.

As principais fontes antrópicas de HPA são: domésticas, veiculares, industriais e atividades agrícolas, sendo destas oriundas de queima de combustíveis como gasolina e diesel, madeira, carvão, gás de cozinha, entre outros (RAVINDRA et al., 2008).

As emissões domésticas são comumente associadas a atividades de queima de carvão ou gás para cozimento e atividade de fumo, como o tabaco. A utilização de carvão como fonte de energia, seja para aquecedores ou para o próprio

cozimento e alimentos é a principal fonte de emissões domésticas em algumas regiões do planeta (RAVINDRA et al., 2008).

O carvão por possuir uma relação carbono e hidrogênio menor que um é a maior fonte de HPA para este tipo de emissão (RAVINDRA et al., 2008).

Porém, no Brasil, a utilização de carvão ou madeira para aquecimento residencial se limita a apenas algumas regiões do sul do país, não sendo comum o uso destas a não ser para cozimento.

Na Suécia um estudo feito por BOSTRÖM et al (1999), demonstrou que a queima de madeira foi responsável pela emissão de 430 kg de BaP, enquanto que a gasolina e o diesel contribuíram com 430 kg de BaP.

As emissões domésticas são responsáveis pela emissão de partículas com tamanho menor que 2 μm (RAIYANI et al., 1993; GUPTA et al., 1998, BOSTRÖM et al., 1999).

As emissões veiculares são oriundas, dentre outros fatores, da utilização de meios de transporte para passageiros, de mercadorias ou de produtos agrícolas e/ou industriais (RAVINDRA et al., 2008).

A formação dos HPA depende de fatores como tipo de combustível, idade do motor, tipo do motor e modo de direção do motorista (PATUREL et al., 1996).

O modo de partida dos motores são um fator importante na emissão de HPA, DEVOS et al. (2006) mostraram que a partida a frio de motores a gasolina emite 10 vezes mais HPA que a partida de veículos a diesel, porém a queima do diesel emite mais particulado que a queima da gasolina (RAVINDRA et al., 2008).

Muitos estudos apontam que a emissão veicular é a principal fonte de HPA em áreas urbanas como mostra o trabalho de RAVINDRA et al. (2008). A adoção de conversores catalíticos na exaustão dos veículos é hoje uma importante arma para a diminuição dessas emissões. Um estudo feito por ROGGE et al. (1993) mostrou que os conversores catalíticos são capazes de diminuir até 25 vezes a emissão de HPA.

As emissões industriais estão altamente associadas a produção primária de alumínio, produção de ferro e aço, incineração de rejeitos, produção de cimento, indústrias de betume e de asfalto entre outros (RAVINDRA et al., 2008).

As fontes agrícolas estão altamente associadas e incineração de biomassa para plantio de produtos agrícolas, queimada de biomassa para colheita (caso das partículas da cana-de-açúcar) (GODOI, 2004 e MAIOLI, 2010).

BREIVIK et al. (2006) realizou um estudo que mostrou que nos últimos 10 anos a redução de emissões de HPA foi de 47%, o que mostra um valor interessante de que as estratégias até então adotadas para se controlar as emissões desses poluentes tem surtido efeito. De outra forma ele verificou também que as residências foram identificadas como maiores fontes para as emissões de HPA.

Transporte, dispersão e tempo de residência

O transporte, a deposição e as transformações químicas nos HPA dependem, dentre outros fatores, do particionamento gas-partícula dessas substâncias (HARNER e BIDLEMAN, 1998).

Os compostos mais leves (2-3 anéis aromáticos) possuem pressão de vapor suficientes para se dispersarem na fase vapor, enquanto que os mais pesados (5 ou mais anéis aromáticos) se associam a particulados. Os compostos de 4-5 anéis podem estar distribuídos nas duas fases (RAVINDRA et al., 2008).

Os compostos mais pesados, como os de 5 ou mais anéis, são conhecidos por terem baixa mobilidade e se depositam em regiões próximas a suas fontes de emissão (WANIA e MACKAY, 1996).

Os HPA mais leves (como os de 2-3 anéis) por se distribuírem preferencialmente na fase vapor podem ser transportados a maiores distâncias e serem depositados em regiões polares (WANIA e MACKAY, 1996; VAN JAARSVELD, 1997).

A remoção de poluentes na atmosfera pode se dar, preferencialmente, por via seca ou via úmida e, em geral, os HPA leves se dissolvem em gotas de chuva ao passo que as partículas associadas ao material particulado são lavadas em ocorrências de precipitação (RAVINDRA et al., 2003).

Os HPA também podem se depositar por via seca, isto ocorre dependendo do tamanho das partículas pela ação da gravidade (BAEK, 1991).

Foi encontrado que compostos hidrofóbicos tendem a se depositar por via seca (GOLOMB et al., 1997) e que cerca de 70% da deposição do BaP associados às partículas menores que 0,3 μm ocorre por esta via (KISS et al., 1997) enquanto que o naftaleno está predominantemente associado às precipitações pluviométricas (MANOLI e SAMARA, 1999).

Muitos dos HPA oriundos de fontes pirogênicas são depositados próximos a suas fontes de emissão ou são transportados para regiões remotas, assim é possível medir a presença desses compostos em todos os compartimentos ar, água e terra (RAVINDRA et al., 2008).

Estudos mostram que os HPA dispersos na fase gasosa estão mais suscetíveis a reações atmosféricas que os associados ao material particulado.

Padrões de qualidade do ar para HPA

Muitos países (principalmente países europeus) adicionaram os HPA em sua lista de poluentes perigosos, porém ainda há falta de padrões de qualidade para o ar ambiente (RAVINDRA et al., 2008). Apesar disso, a *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) propôs um limite de 0,2 mg m⁻³ de HPA em ar ambiente (ATSDR, 1995).

No Brasil ainda não há determinação de valores considerados seguros desses compostos para o ar ambiente.

A União Europeia (UE) propôs, através de uma normativa, um limite de 1 ng m⁻³ de BaP na fração de MP₁₀. Porém os outros HPA considerados prioritários deveriam ser monitorados pelos outros países membros da UE (EUD, 2004).

Na Holanda a *Dutch National Institute of Public Health and the Environment* (DNIPHE) determinou valores de concentração máximos permitidos (CMP) e desprezíveis (CMD) para cerca de 200 compostos tóxicos que incluíam alguns HPA (ANT, BaA, BkF, FLT, NA, PHE e BaP) (RIVM, 1999).

Esses valores de CMD e CMP representam valores limites para as substâncias que podem apresentar risco à saúde. E estão determinados para diferentes compartimentos como corpos hídricos, ar ambiente, águas subterrâneas, entre outros, e são calculados a partir de dados ecotoxicológicos (RIVM, 1999).

No entanto esses dados estão calculados para apenas o BaP e desta forma, assim como os valores determinados na EU, há outros compostos que também são classificados como possíveis carcinogênicos para humanos que não estão sendo levados em conta.

Muitos relatórios de diferentes países como China, República Tcheca, Polônia apontam que as emissões desses compostos têm diminuído desde 1990 (EMEP, 2007).

Desta forma a determinação de valores equivalentes de BaP se tornam uma importante ferramenta para comparação dos poucos parâmetros de qualidade que existem espalhados pelo mundo.

Compostos Orgânicos Voláteis

A EPA definiu os COVs como qualquer composto que participa de reações fotoquímicas na atmosfera. Porém, a fim de dar uma definição mais substancial, a CETESB (2007) definiu os COVs como compostos que possuem pressão de vapor maior que 0,14 mmHg que possuem até doze átomos de carbono em sua estrutura, sendo em geral alcanos, alcenos, aromáticos e compostos carbonílicos.

Na literatura científica são encontradas várias definições mas, em geral, são considerados COVs os compostos orgânicos que possuem elevada pressão de vapor nas condições de temperatura e pressão ambiente e que participam de reações atmosféricas que formam ozônio (SEINFELD e PANDIS, 1998; KHAN e GHOSHAL, 2000).

A caracterização dos COVs na atmosfera é importante porque estes possuem participação fundamental nos processos de formação e consumo de ozônio, dependendo das condições atmosféricas, concentração de NO_x e luminosidade, como demonstrado na Figura 5 (FINLAYSON PITTS e PITTS, 2000).

As principais fontes destas substâncias são a queima de combustíveis, atividades industriais e de refino e as emissões naturais. As fontes naturais são caracterizadas por emitirem substâncias que, geralmente, são mais reativas (que geram poluentes secundários com maior facilidade que os compostos oriundos das emissões antrópicas).

Os COVs são substâncias que pertencem a diferentes funções orgânicas, sendo que os mais estudados são: os hidrocarbonetos, cetonas e aldeídos.

De uma maneira geral, os COVs atuam como uma importante fonte de emissão de carbono e na produção de ácidos orgânicos, sendo as principais fontes antrópicas a combustão, armazenamento de combustíveis e uso de solventes e as principais fontes biogênicas as plantas, micro-organismos do solo e o fito plâncton marinho (KOPPMANN, 2007).

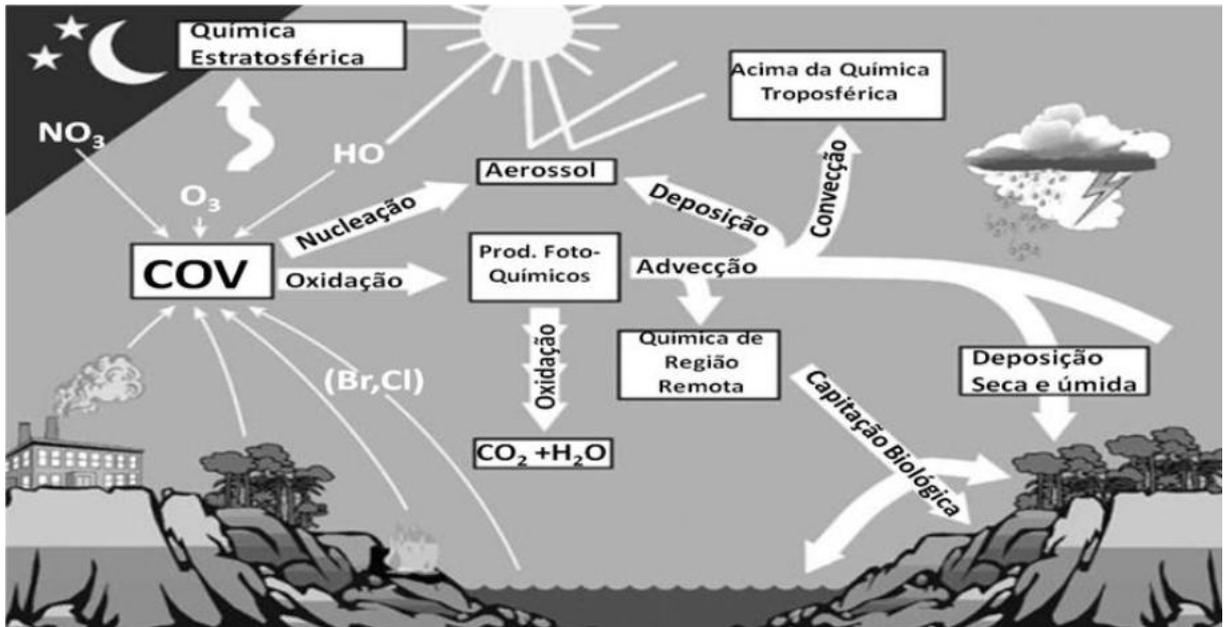


Figura 5: Ilustração das fontes e vias de atuação dos COVs na atmosfera. (KOPPMANN, 2007)

O estudo de compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVB) na atmosfera possui importância dupla: a primeira é o estudo de isopreno por ecofisiologistas com o objetivo de elucidar os mecanismos de fotossíntese das plantas e o segundo é pelos químicos atmosféricos e climatologistas o estudarem por conta de suas reatividades (SILVA, 2010).

A intersecção dessas duas áreas é, sem dúvida, o fator que leva a compreensão atual, ainda que em forma aproximada, de sua síntese ainda nas regiões celulares e os mecanismos de emissão por suas fontes (KOPPMAN, 2007).

Além disso, sabe-se que a emissão de COVB depende de fatores como temperatura, umidade, radiação solar, dentre outros e que, em áreas urbanas e industrializadas, as emissões antropogênicas são predominantes (HESTER e HARRISON, 1995).

Os COVs podem ser precursores de aerossóis secundários, estes sendo formados a partir de reações de oxidação com os COVs primários (WANG, 1992 e LIAO, 2003), os produtos de oxidação dos COVs podem se acumular na fase gasosa e se condensar na forma de aerossol.

As vias mais predominantes para a eliminação de COVs na atmosfera são a deposição seca e úmida que podem atuar nas reações de conversão de NO a NO₂ e

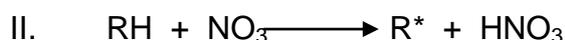
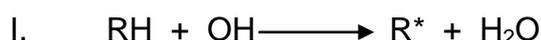
com isso promovendo a regulação das reações de formação e consumo de O₃ troposférico.

A relação dos COVs com o ozônio troposférico, em destaque a relação dos COVB, por serem mais reativos, ocorre, pois esses compostos são precursores de radicais RO₂* que participam diretamente das reações de formação de NO₂ troposférico a partir de NO. Uma vez formado o NO₂ pode reagir fotoquimicamente e formar O(³P) que reage com o O₂ da atmosfera e gera O₃ (YING et al., 2009).

Há diferentes tipos de hidrocarbonetos que podem estar presentes na atmosfera, sendo eles os alcanos, alcenos, cicloalcanos, cicloalcenos e outros compostos aromáticos, como o benzeno e seus compostos substituídos, como os orto, meta e para xilenos e, em todos os casos, quando presentes na atmosfera, eles reagem com radicais OH e NO₃.

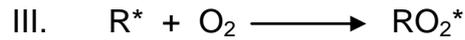
- **Alcanos**

Os alcanos são hidrocarbonetos de cadeia aberta e saturada que podem ou não conter ramificações. Segundo Finlayson-Pitts e Pitts (2000) esses compostos podem, em condições troposféricas, reagir com os radicais OH e NO₃, via abstração do átomo de hidrogênio das ligações C – H gerando o radical R* como é mostrado pelas equações I e II:

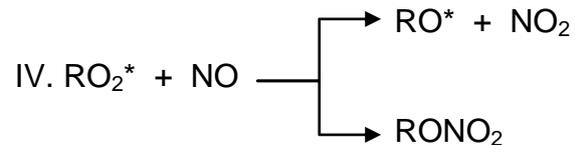


Qualquer átomo de carbono é suscetível ao ataque do radical OH e, em geral, o ataque ocorrerá na ligação mais fraca, sendo as ligações C – H de carbonos terciários mais fraca que as ligações C – H de carbonos secundários e mais fortes que as de carbono primário (ATKINSON, 2000).

Em seguida, o radical alquil formado (R*) reage rapidamente com O₂ para produzir um radical peroxialquil (RO₂*) como é descrito pela equação III.

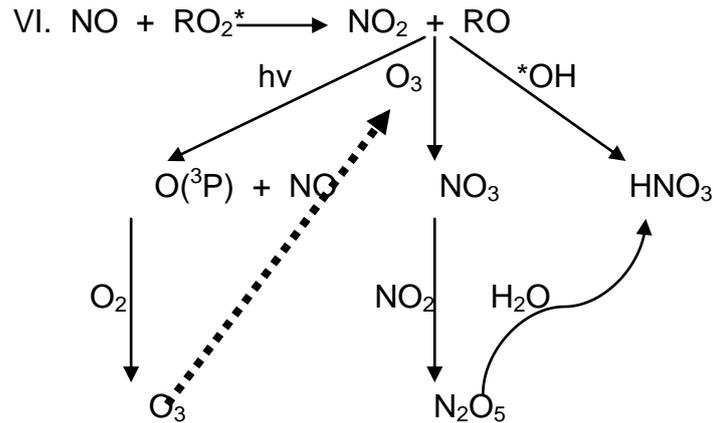


Quando presentes na troposfera os radicais RO_2^* reagem com NO por dois caminhos possíveis: pela abstração de um átomo de oxigênio do radical formando o radical RO^* e NO_2 ou por adição formando RONO_2 e, além disso, os radicais peroxialquil podem reagir com NO_2 por combinação e formar peroxinitratos (ROONO_2).



Em condições urbanas, a reação predominante ocorre por reação com NO com formação dos radicais alcoxi (RO^*). Estes compostos podem reagir novamente através de uma variedade de processos: decomposição unimolecular, isomerização unimolecular ou reação com O_2 .

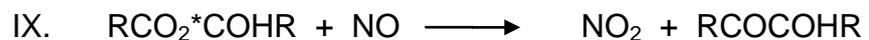
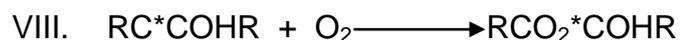
A formação de ozônio troposférico se dá pela decomposição fotoquímica do NO_2 formando NO e $\text{O}(^3\text{P})$, onde o $\text{O}(^3\text{P})$ formado reage com O_2 formando O_3 como é mostrado pela equação VI. O O_3 formado pode decompor fotoquimicamente ou ser consumido na reação de oxidação de NO_2 a NO_3 .



- **Alcenos**

Os alcenos são hidrocarbonetos de cadeia aberta e insaturada que podem ou não ser ramificados.

A reatividade dos alcenos na atmosfera é maior que a dos alcanos, podendo reagir com o radical $^*\text{OH}$, NO_3 , ozônio e oxigênio atômico, sendo a rota preferencial a adição dos mesmos à ligação dupla dos compostos. No caso da reação com $^*\text{OH}$, é formado o radical RC^*COHR , que reage rapidamente com O_2 formando outro radical $\text{RCO}_2^*\text{COHR}$, este último radical pode reagir com NO para formar NO_2 e RCOCOHR e desta forma o NO_2 presente poderá também levar à formação de ozônio.



- **Benzeno e seus compostos substituídos**

O Benzeno é uma substância que possui ótimas propriedades como solvente na utilização industrial, é uma substância volátil e está na constituição do petróleo também.

O Benzeno é uma substância tóxica pela classificação da IARC (ver Tabela 3) que vem sendo controlado nos combustíveis desde o início do ano de 2002 de acordo com a portaria nº 309 de 27 de dezembro de 2001 (ANP, nº 309/2001) e, além disso, o controle nas águas de consumo humana também é realizado através

de uma portaria (portaria nº 1469, de 20 de dezembro de 2000) que regulamenta um limite máximo de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2005).

Tabela 3: Relação dos COVs determinados neste trabalho com sua classificação IARC quanto a carcinogenicidade e dados de pressão de vapor e temperatura de ebulição.

Substância	Classificação IARC	Pressão de vapor (hPa)	Temperatura de Ebulição (°C)
Isobutano	NC	2048 (21,1°C)	-12,0
1-Buteno	NC	2585 (21,1°C)	-6,3
<i>n</i> -Butano	NC	2426(25°C)	-0,5
<i>trans</i> -Buteno	NC	3433 (37,7°C)	1,0
<i>cis</i> -Buteno	NC	1885 (21°C)	3,7
Isopentano	NC	769,92 (20°C)	30,0
1-Penteno	NC	531 (20°C)	30,0
<i>n</i> -Pentano	NC	579 (20°C)	35,0
<i>cis</i> -2-Penteno	NC	563 (20°C)	37,0
Isopreno	2B	593 (21°C)	34,0
<i>trans</i> -2-Penteno	NC	563 (20°C)	35,0
2,2-Dimetil-Butano	NC	369 (20°C)	50,0
2,3-Dimetil-Butano	NC	261 (21°C)	58,0
2-Metil-Pentano	NC	ND	62,0
3-Metil-Pentano	NC	ND	64,0
1-Hexeno	NC	207 (21°C)	60-66
<i>n</i> -Hexano	NC	176 (20°C)	69,0
Ciclohexano	NC	103 (20°C)	81,0
2,4-Dimetil-Pentano	NC	227 (37,7°C)	80,0
Metil-Ciclopentano	NC	ND	72,0
2-Metil-Hexano	NC	ND	90,0
2,3-Dimetil-Pentano	NC	162 (37,7°C)	89,0
<i>n</i> -Heptano	NC	111 (37,7°C)	98,0
Metil-Ciclohexano	NC	111 (37,7°C)	101,0
3-Metil-Hexano	NC	ND	91,0
2,2,4-Trimetil-Pentano	NC	117 (37,8°C)	98,0
2,3,4-Trimetil-Pentano	NC	67,5 (37,8°C)	113,0
2-Metil-Heptano	NC	ND	116,0
<i>n</i> -Octano	NC	14,7 (20°C)	125,0
3-Metil-Heptano	NC	ND	118,0
Benzeno	1	99,5 (20°C)	80,0
Tolueno	3	29,1 (20°C)	110,0
Etil Benzeno	2B	13,3 (20°C)	136,0
<i>m</i> -Xileno	3	8,0 (20°C)	138,0
<i>p</i> -Xileno	3	12,0 (20°C)	137,0
<i>o</i> -Xileno	3	8,8 (25°C)	143-145
Estireno	2B	6,0 (20°C)	145,0
Cumeno	2B	10,7 (20°C)	152-154
<i>n</i> -Propil-Benzeno	NC	ND	159,0
<i>p</i> -Etil-Tolueno	NC	ND	164,0
<i>m</i> -Etil-Tolueno	NC	ND	158,0
1,2,3-Trimetil-Benzeno	NC	ND	175,0
<i>o</i> -Etil-Tolueno	NC	ND	164,0
1,2,4-Trimetil-Benzeno	NC	2,3 (20°C)	168,0

Tabela 3: Relação dos COVs determinados neste trabalho com sua classificação IARC quanto a carcinogenicidade e dados de pressão de vapor e temperatura de ebulição (continuação).

Substância	Classificação IARC	Pressão de vapor (hPa)	Temperatura de Ebulição (°C)
1,3,5-Trimetil-Benzeno	NC	3,3 (25°C)	163-166
<i>m</i> -Dietil-Benzeno	NC	ND	180,0
<i>p</i> -Dietil-Benzeno	NC	ND	184,0
Nonano	NC	5,69 (25°C)	151,0
Decano	NC	1,0 (20°C)	174,0
Undecano	NC	0,6 (20°C)	196,0
Dodecano	NC	1,0 (47,8°C)	215-217

Legenda NC – Não carcinogênico, 1 – Carcinogênico para humanos, 2B – Provável Carcinogênico para humanos, 3 - Não classificado quanto à sua carcinogenicidade para os humanos, ND – dados não disponíveis.

Fonte: Sigma Aldrich (2015)

Os compostos aromáticos substituídos como o Tolueno, Etil-Benzeno, *orto*-, *meta*- e *para*-Xilenos, entre outros, também são compostos que podem apresentar risco a saúde humana. Em geral, a toxicidade do Tolueno é associada a problemas do aparelho auditivo (JENKINS e SIEGEL, 1970) podendo também provocar fadigas, tonturas e tremores (WILSON, 1944), o mesmo podendo acontecer com os Xilenos e Etil-Benzeno.

Em geral, na atmosfera, o Benzeno possui grande estabilidade e contribui pouco para a formação de ozônio, porém seus compostos substituídos como Tolueno, Etil-Benzeno e *o*-, *m*- e *p*-Xilenos possuem alta reatividade e o mecanismo de reação se dá ou pela abstração de H da ligação C – H com o radical *OH do grupo substituinte ou pela adição deste radical na ligação C=C do anel aromático. Uma vez tendo seu átomo de hidrogênio abstraído, o produto principal resultante é um aldeído com conseqüente formação de NO₂ que, novamente reage com O₂ para formar O₃ (como já demonstrado anteriormente) (FINLAYSON PITTS e PITTS 2000).

Na Tabela 4 são apresentados os tempos de vida de alguns COVs típicos. Em geral, compostos insaturados possuem maior reatividade que compostos saturados, o que faz com que o isopreno tenha um tempo de vida de horas na atmosfera.

Tabela 4: Tempo de vida de diferentes COVs em função da reação com OH, O₃ e NO₃.

COVs	OH	O ₃	NO ₃
Propeno	6,6 horas	1,6 dias	4,9 dias
Butano	5,7 dias		2,8 anos
Benzeno	12 dias		
Tolueno	2,4 dias		1,9 anos
Isopreno	1,7 horas	1,3 dias	0,8 horas

Fonte: SEINFELD e PANDIS (1998)

Segundo GUENTHER et al. (2006) a emissão anual de COVs foi estimada em cerca de 1150 TgC de COVs não metânicos, sendo 44% isopreno, 11% monoterpenos, 22,5% outros COVs reativos e 22,5% outros COVs não reativos, o que mostra que a emissão biogênica (como as emissões oriundas das florestas) é responsável por cerca de 50% de emissões globais de COVs na atmosfera. Os Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (COVB) mais estudados atualmente são os compostos isoprenóides (entre eles o isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos).

Os compostos Isoprenóides desempenham papel vital para a flora, pois estão presentes em processos como respiração, fotossíntese, crescimento e amadurecimento e outros (DUDEVERA et al., 2005). Porém não só as plantas atuam como fonte de emissão de COVs, o solo, os oceanos e até mesmo os animais são fontes de COVs, porém a fonte predominante de COVB são as folhagens da flora terrestre.

As emissões biogênicas, como a emissão de isopreno, são muito sensíveis a fatores climáticos como luz e temperatura, porém outros fatores fisiológicos também influenciam como a idade da planta, fatores de escassez de água, disponibilidade de nutrientes (KESSELMEIER e STAUDT, 1999). Uma vez sendo emitidos para atmosfera estes compostos experimentam os mesmos processos de reação que os compostos antrópicos. Devido a sua maior reatividade e potencial de formar ozônio na atmosfera, o estudo destes compostos se torna importante em locais onde a contribuição biogênica é significativa.

Cidade do Rio de Janeiro

O Estado do Rio de Janeiro é caracterizado pelo seu relevo que mistura formações montanhosas próximas ao mar com grandes concentrações de indústrias

e residências, muitas vezes ocupando quase o mesmo espaço geográfico, como é o caso da cidade de Duque de Caxias. A Cidade do Rio de Janeiro possui esta mesma característica e, além disso, possui também a maior floresta urbana secundária do mundo (Floresta da Tijuca), além do Parque Estadual da Pedra Branca que é a maior floresta urbana primária.

A cidade está situada na região costeira do Estado do Rio de Janeiro, sendo margeada pela Baía de Guanabara, pelo Oceano Atlântico e pela Baía de Sepetiba.

Ela está assentada sobre três grandes maciços, Pedra Branca, Gericinó e Tijuca, que possuem picos com grandes atrativos turísticos como o Pico da Tijuca, Bico do Papagaio, Pedra da Gávea, Pedra Bonita e Corcovado.

A cidade possui cerca de quase 200 km de litoral além de várias ilhas espalhas em todo seu litoral (LARROUSE, 1998).

O clima é o tropical atlântico com verões quentes e úmidos com grande incidência de temporais, que, em muitos casos, causam grande transtorno para a população local. O inverno é caracterizado por ser seco com temperaturas mais amenas (LARROUSE, 1998).

A cidade conta com a presença de vários parques e reservas biológicas, como o Parque Nacional da Tijuca, Jardim Zoológico do Rio de Janeiro, Parque Estadual da Pedra Branca, Parque da Catacumba e outros.

Atualmente estes parques e reservas biológicas possuem um ambiente altamente degradado pela ocupação doméstica e industrial.

Em 2010, o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010) avaliou que a população da cidade do Rio de Janeiro era de 6.320.446 habitantes (quase 40% da população do estado), onde se estima que em 2014 a população já tenha superado 6.400.000 habitantes, com uma densidade demográfica de 5.265,82 habitantes km⁻².

O Parque Nacional da Tijuca está situado na cidade do Rio de Janeiro e possui fronteiras para suas três zonas (zonas sul, oeste e norte) (ICMBio 2015). Além disso, o maciço da Tijuca é recortado por inúmeros rios e riachos que constituem em um centro de dispersão hidrológica composto por 36 bacias que convergem para três reservatórios principais, contribuindo assim para a formação de três subsistemas hidrológicos: Baía de Guanabara, Lagoa Rodrigo de Freitas e Lagoa de Jacarepaguá (ICMBio, 2015).

Os 43 rios e riachos formam 34 cascatas ao longo do seu terreno acidentado que geram paisagens que atraem turistas de todos os cantos do mundo, como é o caso da Cascatinha Taunay, na Floresta da Tijuca, que possui 35 metros de queda, a maior do Parque (ICMBio, 2015).

A floresta da Tijuca possui papel fundamental para a manutenção dos recursos hídricos da cidade e pelo que vem sendo demonstrado pelo ICMBio (Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade), atualmente desempenha papel fundamental em preservação de espécies silvestres da fauna e da flora Atlântica. Atualmente, espécies como Cotias, Saguís e outras tem conseguido viver neste ambiente (FREITAS et al., 2006 e POUGY et al., 2014).

Papel da Floresta da Tijuca na Cidade do Rio de Janeiro

A Floresta da Tijuca (FT) é uma floresta secundária, pois no início do século XIX este território foi amplamente devastado para dar lugar ao plantio de café, cana-de-açúcar e exploração de madeira. Após a falta de água potável na cidade (que então funcionava como capital do império) no início da década de 1860, o imperador Dom Pedro II ordenou o replantio da floresta com espécies nativas e desde então as administrações que realizam os trabalhos de manejo tem focado seus esforços em manter a região conservada, reinserindo espécies nativas como jequetibás, cedros, figueiras, pau-brasil e ipês e evitando espécies invasoras como plantas exóticas (como por exemplo as jaqueiras) e animais como gatos entre outros (VIEIRA et al., 2010).

As florestas, por serem fontes naturais de COVs e semi-COVs, desempenham papel fundamental na qualidade do ar e o estudo desta interação é de extrema importância uma vez que esta, além de poder absorver carbono atmosférico de origem antrópica ou não, é fonte de compostos que possuem alta reatividade na atmosfera (como o isopreno e os monoterpenos) desempenhando um papel fundamental na regulação da capacidade oxidativa da atmosfera (ATKINSON, 2000). A presença de uma floresta na cidade pode então fornecer uma atmosfera mista (isto é, com compostos antrópicos e naturais), fazendo com que esta região seja um ponto importante de ser estudado para o entendimento da relação floresta-cidade e vice versa.

Os compostos biogênicos possuem papel fundamental na produção de ozônio. Porém, a emissão de compostos antrópicos em áreas urbanas e industriais e seu transporte em regiões remotas, especialmente os compostos menos reativos e mais persistentes na atmosfera, podem ocasionar possível dano às espécies vegetais e animais da região. Este assunto se torna ainda mais importante em regiões tropicais como Floresta Amazônica e Mata Atlântica, onde o conhecimento é menor. Alguns estudos sobre a Floresta da Tijuca já foram desenvolvidos (AZEVEDO et al., 1999 e CUSTÓDIO, 2010), porém pouco se sabe sobre a presença dos compostos biogênicos nesta região e na cidade do Rio de Janeiro.

Motivação para realização do trabalho

A cidade do Rio de Janeiro possui grande importância para a economia do estado e do país e, com isso, muitos trabalhos já foram desenvolvidos em diferentes localidades como na Zona Oeste (MARTINS et al., 2015), Gávea e Maracanã (LUNA et al., 2014), Jardim Botânico (RAINHO et al., 2013).

Quanto a trabalhos de monitoramento de poluentes na Floresta da Tijuca há dois trabalhos de grande importância que mediram as concentrações de BTEX e de material particulado menor que $10\mu\text{m}$ (MP_{10}) realizados por CUSTÓDIO et al. (2010) e AZEVEDO et al. (1999).

Estes trabalhos revelaram a presença de poluentes orgânicos oriundos de fontes veiculares, porém seus valores eram bem menores que os presentes em diferentes partes da cidade do Rio de Janeiro que possuíam atividades como trânsito.

O trabalho de MARTINS et al. (2015) desenvolvido em três pontos da Avenida Brasil, uma avenida que liga a zona norte e zona oeste ao centro da cidade, mostra que em todos os pontos de coleta a emissão de poluentes antrópicos é significativa para formação de ozônio troposférico e, como consequência, pela queda da qualidade do ar, porém este trabalho não revela qual tipo de interação que há entre as emissões antrópicas e biogênicas.

Dados da literatura sugerem que a composição da atmosfera de centros urbanos é fortemente afetada pelo trânsito de veículos (MARTINS et al., 2007; MIGUEL, 1998; GUO et al., 2003).

As emissões atmosféricas por veículos são responsáveis hoje por cerca de 10% das emissões globais de CO₂ (FHWA, 2006), o que torna uma cidade como o Rio de Janeiro um centro de atenção para o monitoramento de poluentes.

A redução de poluentes regulamentados, devido à obrigatoriedade do uso de catalisadores, foi de 60% desde a década de 1970, porém para o mesmo período se estima que a emissão de CO₂ por veículos aumentou em 70% (FHWA, 2006).

A utilização de carros bicombustíveis (etanol e gasolina), além da própria composição única da gasolina no Brasil (mistura de até 27% de etanol na gasolina), faz com que as emissões de poluentes seja diferente que em outros países. Há evidências que esta prática é responsável pelo aumento do nível de acetaldeído na atmosfera (PINTO et al., 2005).

Estima-se que a emissão de HPA pelo uso de etanol é capaz de reduzir 92% a emissão de HPA pela queima da gasolina como combustível (ABRANTES et al., 2009).

Os veículos pesados contribuem com a emissão de queima de diesel, um combustível que produz maior quantidade de material particulado que a queima de gasolina.

Os poluentes legislados emitidos pelos motores que fazem uso da mistura diesel e biodiesel estão bem documentados por órgãos governamentais que o regulam, porém outros compostos como carbonilados, HPA e BTEX ainda estão sendo extensivamente estudados.

O gás natural (GNV) também é um combustível que ganhou espaço nas últimas duas décadas por ser um combustível mais barato (R\$) e mais econômico que o álcool e a gasolina (Km R\$⁻¹).

Além disso, a utilização de GNV possui alguns prós e contras para a emissão de poluentes. Trabalhos na literatura mostram que a emissão de particulados pela queima de GNV é menor que por álcool e/ou a gasolina, porém sua combustão incompleta pode gerar um aumento da emissão de formaldeído (LIM et al., 2007; KALAM et al., 2011).

Esses quatro combustíveis estão presentes em toda a frota existente na Cidade do Rio de Janeiro e são, juntos, responsáveis pela emissão de poluentes veiculares.

Não há relatos de que haja uma frota de veículos tão diversificada em combustíveis como a frota Brasileira, o que torna o estudo das emissões veiculares presentes em diferentes locais da cidade do Rio de Janeiro e a influência que este exerce em reservas florestais, bem como a influência das emissões biogênicas para a cidade, um trabalho de grande importância para a compreensão de como estes afetam a qualidade do ar.

Este tipo de trabalho até o presente momento não foi desenvolvido sobre essas condições.

Capítulo 2: Objetivo

Avaliação da influência dos poluentes antrópicos e biogênicos na qualidade do ar nas zonas sul e norte da cidade do Rio de Janeiro.

Objetivos específicos

Determinar as concentrações de compostos orgânicos semivoláteis (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) no $MP_{2,5}$ presente na atmosfera em três locais: Floresta da Tijuca, UERJ, *Campus Maracanã*, e no centro de operações da CET-RIO do Túnel Rebouças.

Inferir as possíveis fontes destas substâncias e a influência da área urbana na Floresta e vice-versa.

Avaliar a toxicidade do material particulado da UERJ e da Floresta da Tijuca.

Determinar a concentração de carbono orgânico (OC) e carbono elementar (EC) no $MP_{2,5}$ da UERJ e da Floresta da Tijuca.

Determinar as concentrações de compostos orgânicos voláteis em duas localidades da cidade do Rio de Janeiro: Floresta da Tijuca e UERJ.

Avaliar a possível influência que o transporte de massas de ar exerce no transporte de poluentes para a atmosfera da Floresta da Tijuca.

Capítulo 3: Parte experimental

Este trabalho compreende a coleta de amostras de material particulado menor que 2,5 µm (MP_{2,5}) e de amostras de ar.

O MP_{2,5} foi coletado utilizando Amostradores de Grande Volume (AGV), instalados em três locais da cidade do Rio de Janeiro.

As amostras de ar foram coletas com auxílio de botijões de aço inox (*canister*) em dois locais de amostragem.

Em todos os casos, as amostras foram coletadas em ambientes externos.

Locais de Amostragem

A cidade do Rio de Janeiro, como já abordado, possui uma formação rochosa que faz o relevo da cidade ser constituído por várias montanhas e morros, como é o caso do maciço da Tijuca.

Os locais escolhidos para a coleta estão situados, um na Floresta da Tijuca (FT), outro na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) e na saída do fluxo de veículos do Túnel Rebouças (TR) sentido zonal Sul. Na Figura 6 são indicados os locais de coleta.

O período de coleta do material particulado para o TR foi de janeiro a abril de 2009. Para a UERJ e FT o período foi de novembro de 2013 a abril de 2014, com coletas simultâneas, o período de coleta foi de 24h.

A coleta de ar ocorreu nos meses de fevereiro, março e junho de 2015, na UERJ e FT, as coletas foram simultâneas e realizadas no período de uma hora.

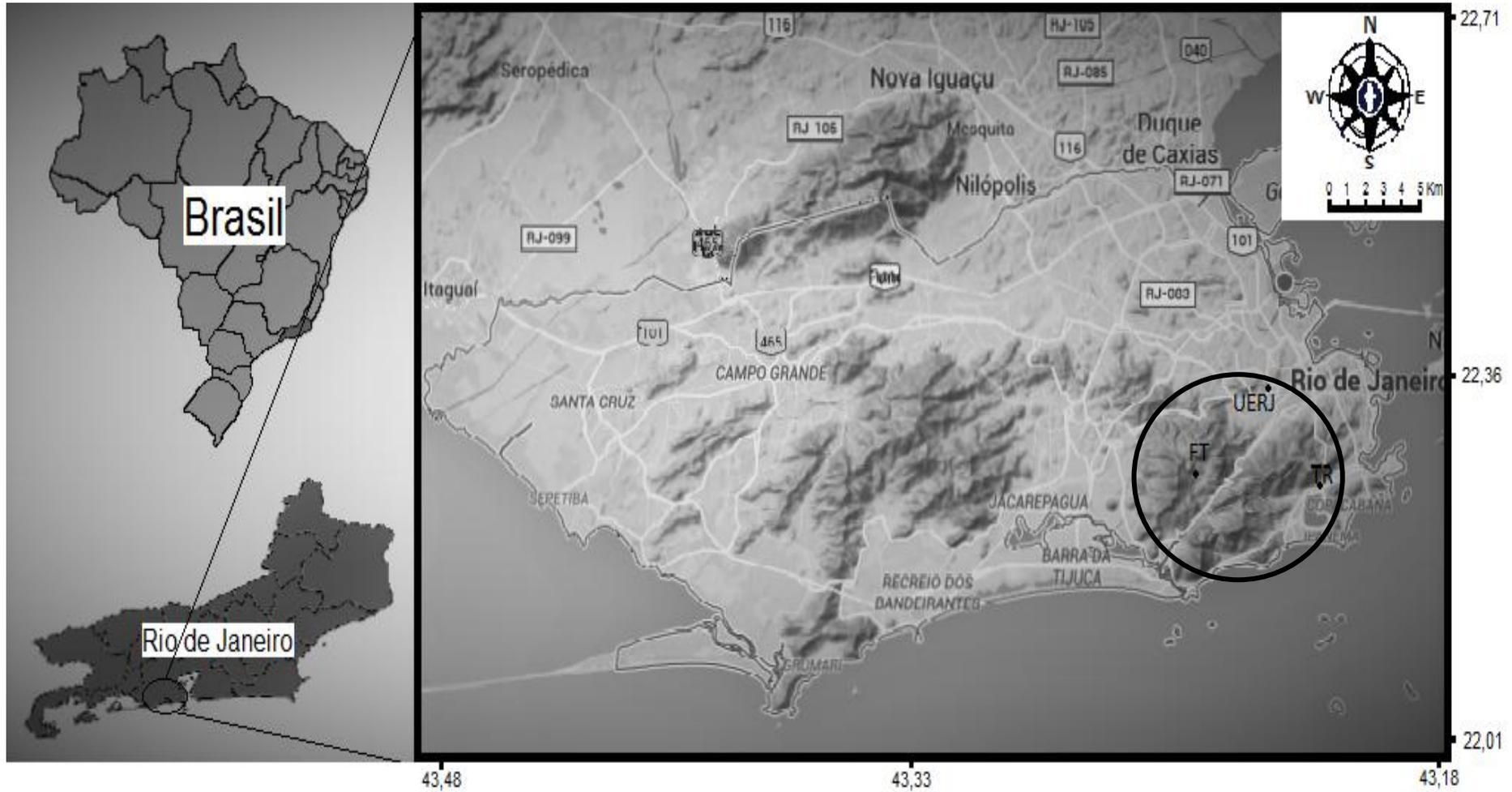


Figura 6: Mapa indicando os locais das amostragens.

- Universidade Estadual do Rio de Janeiro, *Campus* de Maracanã: Este local de amostragem, ilustrado na Figura 7, está situado ao lado do Estádio Mário Filho (Maracanã), entre duas vias de grande fluxo veicular, a Rua Francisco Xavier e a Avenida Radial Oeste, esta última é composta por duas pistas com quatro faixas por sentido. Segundo o site da Prefeitura do Rio de Janeiro, esta via possui um tráfego da ordem de 100 mil veículos/dia (CCR, 2012) sendo originado no bairro da Tijuca e adjacências e do Grande Méier. O AGV, para coleta de material particulado, foi instalado no Pavilhão Haroldo Lisboa, a uma altura de 26 metros do nível do solo, nas coordenadas geográficas 22°54'39,66" S e 43°14'04,06" O. As amostras de ar foram coletadas em botijões de aço inox em frente ao Pavilhão Haroldo Lisboa a uma altura de aproximadamente 1,5 metros.



Figura 7: Foto ilustrativa do Pavilhão Haroldo Lisboa, fonte: UERJ (2002).

- Floresta da Tijuca: As coletas foram realizadas na Casa do Pesquisador, situada na Floresta da Tijuca, nas coordenadas geográficas 22°57'18,76" S e 43°17'07,82" O. A floresta é uma floresta secundária com estado avançado de regeneração, representando um dos pequenos fragmentos da Mata Atlântica ainda existente na cidade do Rio de Janeiro e possui uma área de quase quatro mil hectares (PARNA, 2014). Como mostra a Figura 8, o Parque Nacional da Tijuca é dividido em quatro setores, o setor Floresta da Tijuca, setor Serra da Carioca, setor Pedra da Gávea/Pedra Bonita e setor Covanca. Estes quatro setores compõem o território de abrangência do PARNA que é a maior reserva de Mata Atlântica secundária na cidade do Rio de Janeiro. O local da Floresta foi escolhido por ser o ponto no interior do

Parque, com disponibilidade de energia elétrica, com menor fluxo veicular e de pessoas. Neste local foram coletadas amostras de material particulado e de ar, como mostrado nas Figuras 9 e 10.

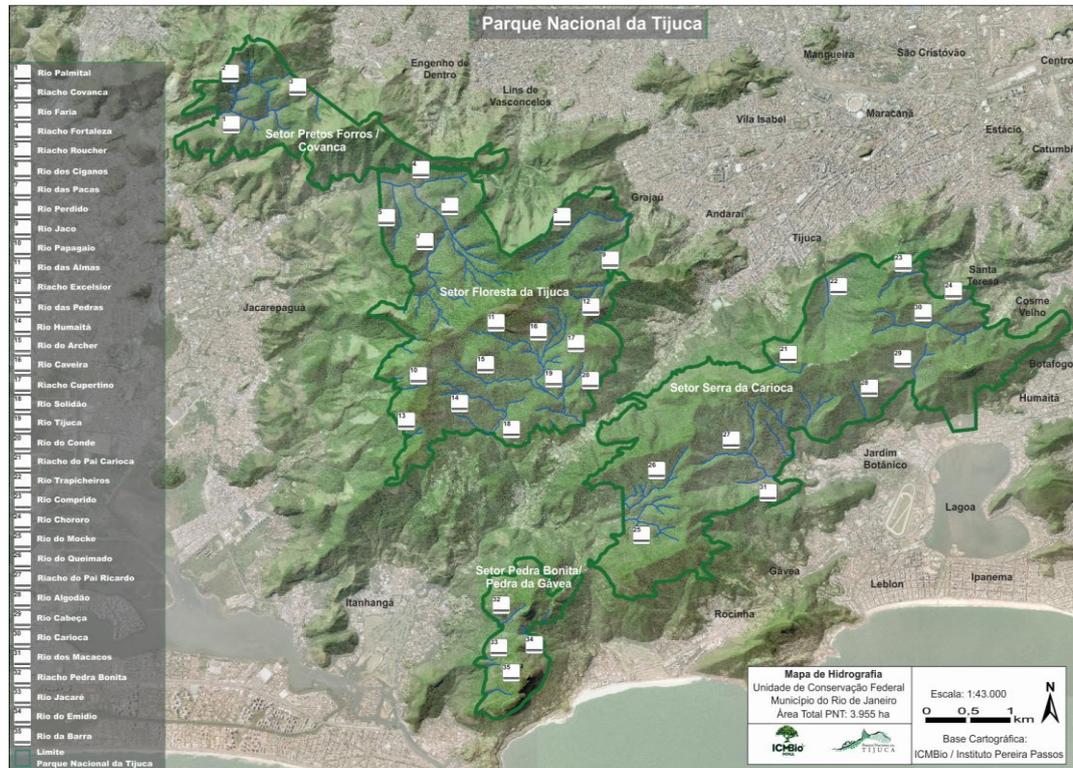


Figura 8: Mapa de Hidrografia do Parque Nacional da Tijuca, fonte: ICMBio, (2015)



Figura 9: Foto ilustrativa do AGV na Floresta da Tijuca.



Figura 10: Foto ilustrativa de um *canister* na FT.

- Túnel Rebouças (TR): Um AGV foi instalado a cerca de 50 metros da saída do fluxo de carros do TR no lado da Lagoa Rodrigo de Freitas na área externa do Centro de Operações da Prefeitura do Rio de Janeiro, conforme mostrado na Figura 11. As coletas neste local foram as primeiras a serem realizadas em épocas diferentes dos dois locais descritos anteriormente. O TR é um túnel que liga a Zona Norte com a Zona Sul da cidade do Rio de Janeiro, essa é uma região impactada por veículos leves movidos a etanol puro e gasolina misturada ao etanol, o equipamento foi colocado na varanda do Centro de Operações da Prefeitura do Rio de Janeiro. Essas coletas foram realizadas a fim de caracterizar as emissões veiculares já que esse local é impactado quase em sua totalidade pela circulação de veículos leves (cerca de 140 mil veículos por dia, sendo 86% de veículos leves).



Figura 11: Foto ilustrando o AGV instalado no ponto de coleta TR.

Material utilizado

1 - Solventes e Padrões

Para a determinação de HPA, foi usado padrão de pireno-d10 perdeuterado (PYR-d10), adquirido da *Cambridge Isotope Laboratories*, e uma mistura de 16 HPA (ERS0-011), procedente da Sigma-Aldrich, contendo $2000 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada analito em 1,2 mL de solução.

Todos os solventes utilizados nos procedimentos de preparo de solução padrão e de extração e análise possuem grau cromatográfico e foram adquiridos da Tédia Brazil.

Para a determinação de COVs foram usadas duas misturas de padrões de COVs, procedentes da Restek, contendo os mesmos analitos (57 hidrocarbonetos de $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ precursores de ozônio), porém com concentrações diferentes (um com *Part Number 34445* - mistura contendo os 57 analitos na faixa de concentração de 20-60 ppbC - e outro com *Part Number 26369* – mistura contendo os 57 analitos a 100 ppb) ambos diluídos em nitrogênio.

2 - Materiais e vidrarias

A vidraria utilizada foi limpa de acordo com a seguinte sequência: a) lavagem com água em abundância; b) lavagem com detergente comercial neutro; c) lavagem com água em abundância; d) imersão em solução de Extran alcalino 2% (Merck, Rio de Janeiro, Brasil), por no mínimo 24 horas; e) lavagem com água em abundância; f) rinsagem com água destilada; g) secagem em estufa a aproximadamente $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (exceção para material volumétrico que foi seco a temperatura ambiente), h)

aquecimento em mufla a aproximadamente 450 °C (exceção para material volumétrico).

A vidraria e pipetas volumétricas utilizadas foram calibradas antes de sua utilização.

Sílica gel (Sílica Flash G60), da Tédia Brazil, foi utilizada no procedimento de fracionamento de extratos orgânicos obtidos do material particulado.

O filtro utilizado para a coleta de material particulado (MP) utilizado foi de fibra de quartzo, marca Millipore (modelo AQFA8X105).

3 - Equipamentos utilizados

3.1 - Amostras de material particulado

Dois amostradores de grande volume (AGV) foram utilizados para a coleta de material particulado menor que 2,5 µm (MP_{2,5}) da marca Energética. Inicialmente um deles foi usado para a coleta de material particulado no local definido como TR e, posteriormente, dois amostradores foram usados simultaneamente na FT e na UERJ.

Para as análises cromatográficas dos HPA extraídos do MP_{2,5} foi utilizado um cromatógrafo a gás Agilent Technologies modelo 6890 acoplado a um espectrômetro de massas modelo 5973N.

Outros materiais usados neste trabalho foram: evaporador rotatório marca Fisaton, modelo 550, para concentrar os extratos do material particulado; estufa marca Quimis, modelo Q31711-22; mufla Jung, modelo 2310, utilizado para a limpeza; banho de ultrassom marca Unique, modelo USC-1400, para a extração; balança Mettler Toledo, modelo AX205, com precisão analítica de 0,01 mg, para pesagem do papel de filtro.

3.2 - Amostras de ar

As amostras de ar foram coletadas usando botijões de aço inox (*canisters*) revestidos com uma camada de cerâmica do tipo Silonite®, *Entech Instruments Inc*, que confere maior estabilidade as amostras, com uma capacidade de 6 L de ar a pressão atmosférica.

Um cromatógrafo a gás modelo 7890-A acoplado a um espectrômetro de massas modelo 5975 ambos da *Agilent Technologies* foi usado para as análises cromatográficas.

Um equipamento termodessorador constituído por CIA-Advantage e UNITY-2 da *Markes International Ltd*, foi utilizado para a introdução de alíquotas de ar previamente coletados com os *canisters*.

A limpeza dos *canisters*, antes de cada coleta, foi realizada usando um equipamento da *RM Environmental System Inc*.

Métodos analíticos

Os métodos analíticos que fazem parte deste trabalho consistem em métodos para a coleta e análise de material particulado e de ar. Por este motivo primeiramente serão descritos todos os métodos usados na coleta e análise do material particulado e, posteriormente, para as amostras de ar.

1 - Coleta de material particulado

O MP_{2,5} foi coletado usando os filtros de fibra de quartzo da marca Millipore. O tempo de coleta foi de 24 h com vazão de aproximadamente 1,15 m³ min⁻¹.

O AGV teve sua vazão regulada pelo procedimento de calibração realizado no momento da instalação nos locais de amostragem, a vazão média de cada coleta foi determinada pela diferença de pressão antes e depois da coleta.

O volume amostrado foi calculado através da relação entre vazão e tempo de amostragem dada pela equação I:

$$V \text{ (m}^3\text{)} = \text{vazão (m}^3 \text{ min}^{-1}\text{)} \times \text{tempo (min)} \quad \text{Equação I}$$

Os filtros utilizados foram previamente tratados com aquecimento em mufla a 600°C durante 12h e pesados em balança micro-analítica calibrada (Mettler Toledo) com um dia de antecedência da coleta. A massa de material particulado foi obtida pelo cálculo da diferença da massa do filtro antes e após a coleta.

A concentração do material particulado foi calculada através da razão entre a massa do MP_{2,5} pelo volume de amostragem, como mostra a equação II:

$$C_{MP} = \frac{(\text{massa}_f - \text{massa}_i)}{V(\text{m}^3)} \quad \text{Equação II}$$

As coletas foram realizadas em dias sem precipitação e os parâmetros meteorológicos como temperatura média, pressão e precipitação, foram obtidos pelo portal do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2015) pela estação de monitoramento automática Rio de Janeiro – Forte de Copacabana, disponível em rede. Estes dados foram necessários para a determinação da vazão média dos AGV.

Após a coleta o material recolhido foi mantido sobre refrigeração (-10°C) para posterior extração.

2 - Extração e fracionamento do extrato do MP_{2,5}

Os compostos orgânicos foram extraídos de acordo com o método 3550B da EPA (EPA, 1996) que consiste na adição de 50 mL de diclorometano a ½ filtro contendo o material particulado e agitação por ultrassom durante 15 min. Este procedimento foi repetido cinco vezes e o extrato foi recolhido em um único frasco para cada amostra.

O extrato foi concentrado com auxílio de um evaporador rotatório até cerca de 2 mL. Com este extrato concentrado foi realizada uma cromatografia líquida (CL) usando sílica gel como fase estacionária e aplicadas três misturas de solventes em sequencia para eluição e separação de três frações.

A primeira fração foi eluída com 10 mL de hexano, a segunda com 10 mL de uma mistura 2:8 de diclorometano:hexano e a terceira com uma mistura de 1:9 de metanol:diclorometano para a separação, respectivamente, de compostos apolares, compostos aromáticos e compostos polares (SILVA, 2008). O procedimento é mostrado no esquema da Figura 12.

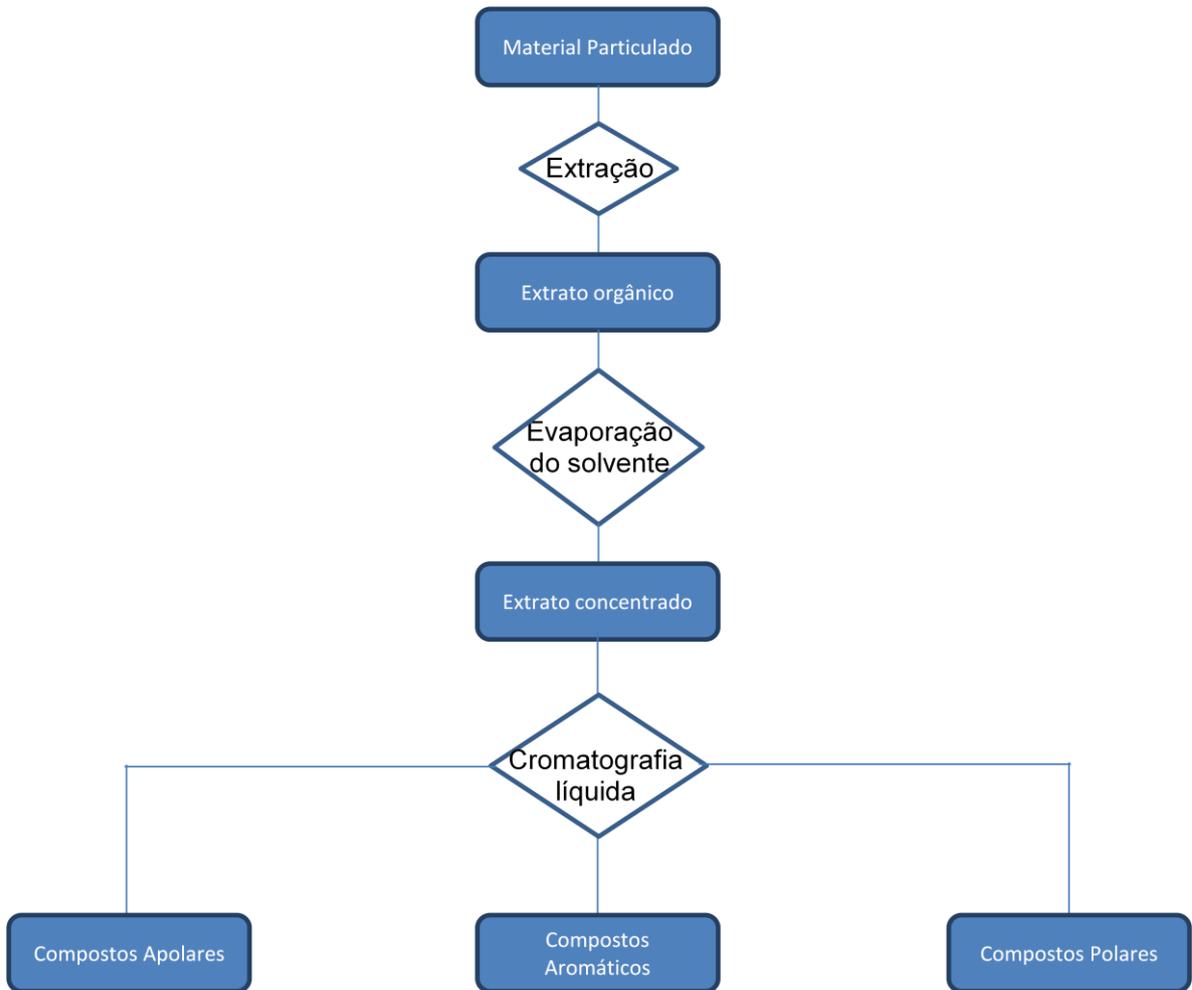


Figura 12: Esquema do procedimento experimental de extração, concentração e fracionamento dos compostos orgânicos do material particulado.

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas no modo de monitoramento seletivo de íons utilizando o íon base para a quantificação dos analitos de HPA presentes no material particulado. A curva analítica foi construída utilizando o método de adição de padrão interno (PYR_{d10}), na faixa de 0,01-7,28 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para todos os analitos. O padrão interno foi adicionado nas amostras após a separação de fases dos extratos orgânicos.

Para a avaliação qualitativa dos sinais cromatográficos, uma análise cromatográfica com o espectrômetro de massas em modo de varredura total de íons foi realizada.

As concentrações dos analitos na amostra foram obtidas pela equação III:

$$C(\text{ng m}^{-3}) = \frac{C(\mu\text{g mL}^{-1}) \times V (\mu\text{L})}{V (\text{m}^3)} \quad \text{Equação III}$$

Onde $C(\text{ng m}^{-3})$ é a concentração da amostra por volume de ar amostrado, $C(\mu\text{g mL}^{-1})$ é a concentração no extrato, obtido pela utilização da curva analítica, $V (\mu\text{L})$ é o volume do extrato orgânico e $V (\text{m}^3)$ é o volume de ar amostrado.

3 - Condições cromatográficas para determinação dos HPA

Para a determinação dos HPA foi utilizada a coluna cromatográfica com fase estacionária DB-5, de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura de filme.

As condições cromatográficas foram:

- Injeção de 2 μL de solução padrão com auxílio de um injetor automático.
- Injeção sem divisão de fluxo por 1 min.
- Temperatura do injetor: 290 °C.
- Programação de temperatura de 60 °C a 300 °C a 8 °C min^{-1} , mantendo em isoterma a 300 °C por 15 min.
- Gás de arraste: Hélio a uma vazão de 1,2 mL min^{-1} .
- A linha de transferência para o espectrômetro de massas foi mantida a 280°C.

As condições do espectrômetro de massas foram:

- Ionização por impacto de elétrons a 70 eV.
- Analisador de massas tipo quadrupolo.
- Monitoramento seletivo de íons.
- Fator de ganho de 1,00.
- *Solvent delay* de 7 min.

A aferição dos tempos de retenção dos HPA foi realizada por CG/EM no modo varredura linear de padrões autênticos dos 16 HPA avaliados na faixa de 50 - 300 Dalton. Os íons selecionados para a análise estão mostrados na Tabela 5 e compreendem o sinal (m/z) base e o segundo íon (m/z) mais intenso para cada um dos compostos.

Tabela 5: Analitos de interesse, abreviaturas e seus íons (m/z), principal e secundário, utilizados nesta análise.

Analito	Abreviaturas	Íon principal (m/z)	Íon secundário (m/z)
Naftaleno	NAF	128	102
Acenaftileno	ACY	152	76
Acenafteno	ACE	154	153
Fluoreno	FLU	166	165
Fenantreno	FEN	178	179
Antraceno	ANT	178	179
Fluoranteno	FLT	202	101
Pireno ₁₀	PI	212	106
Pireno	PYR	202	101
Benzo(a)Antraceno	BaA	228	114
Criseno	CRY	228	114
Benzo(b)Fluoranteno	BbF	252	126
Benzo(k)Fluoranteno	BkF	252	126
Benzo(a)Pireno	BaP	252	126
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno	IND	276	138
Dibenzo(a,h)Antraceno	DBA	278	139
Benzo(g,h,i)Perileno	BgP	276	138

A identificação e quantificação dos HPA nas amostras foi realizada pela seleção dos íons característicos de cada substância, pela comparação entre a razão entre estes e a razão obtida pelo cromatograma do padrão e pelo tempo de retenção dos analitos frente ao tempo de retenção dos mesmos no cromatograma padrão. Por fim, mais um critério de identificação dos analitos nas amostras se deu pela comparação dos tempos de retenção com os obtidos pelos dos padrões.

A curva analítica foi construída (em triplicata) com quinze níveis de concentração na faixa de 0,010 - 2,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para todos os 16 HPA e com uso de padrão interno deuterado (pireno perdeuterado). Os valores de limite de detecção

(LD) e limite de quantificação (LQ) foram obtidos pela razão do desvio padrão do coeficiente linear da equação da reta obtida, pela média dos coeficientes angulares de cada curva.

4 - Análise de carbono elementar e carbono orgânico do MP_{2,5}

As concentrações de carbono elementar (EC) e o carbono orgânico (OC) presentes no material particulado foram determinadas no Laboratório Associado Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM) sob coordenação do Professor Mário Cerqueira por um método termo-óptico desenvolvido pela Universidade de Aveiro (Portugal) e previamente descrito por CASTRO et al. (1999).

Para quantificar o material carbonáceo em aerossóis, as análises foram realizadas com a colaboração de Danilo Custódio Jorge, aluno de Doutorado desta instituição. O sistema compreende um tubo de quartzo com duas zonas de aquecimento, um laser pulsado e um analisador de CO₂ por infravermelho não dispersivo (IVND).

Um perfurador da amostra do filtro é colocado verticalmente no interior do tubo de quartzo no interior da primeira zona de aquecimento, a qual é então aquecida a 60 °C em uma atmosfera de nitrogênio para vaporizar a fração orgânica das partículas. O EC é determinado pelo aquecimento sequencial a 850 °C em uma atmosfera contendo 4% de oxigênio.

A segunda zona de aquecimento é enchida com óxido cúprico e mantida a 700 °C sob uma atmosfera com 4% de oxigênio, durante a totalidade do processo de análise para garantir a oxidação total do carbono volatilizado em CO₂, o qual é quantificado de forma contínua pelo Infravermelho não Dispersivo (IVND).

A correção para a contribuição de pirólise a EC de OC é realizada pelo monitoramento da transmissão de luz através do filtro com o feixe de laser. A razão OC/EC é definida quando a transmitância atinge o mesmo valor que no início da análise.

A metodologia utilizada neste estudo foi testada com o filtro padrão 8785 da NIST (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia) em um experimento de comparação interlaboratorial com aerossóis de amostras reais (SCHMIDT et al., 2001), proporcionando relações OC/EC, entre aqueles obtidos pelos protocolos NIOSH5040 e o IMPROVE.

5 - Teste de mutagenicidade dos HPA contidos no MP_{2,5}

Os extratos orgânicos foram avaliados quanto à mutagenicidade através do teste *Salmonella/microsoma* (MARON e AMES, 1983), pelo método de microcrossuspensão (KADO et al., 1986).

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Mutagênese Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, coordenado pelo Professor Israel Felzenszwalb, e com a colaboração de sua aluna Érika Morais.

Este método é o mais utilizado em avaliações mutagênicas de amostras ambientais, já que possui maior sensibilidade. Três modificações são responsáveis pela sua maior sensibilidade: uma maior concentração de células na cultura bacteriana de *Salmonella typhimurium* (10^{10} células mL⁻¹), um menor volume de tampão fosfato 0,2 mol L⁻¹, pH 7,4 ou fração de metabolização S9 mix 4% (100 µL) e um maior tempo de pré-incubação (90 minutos).

Nos ensaios foram utilizadas linhagens de *Salmonella typhimurium* TA98 e derivadas: YG1021 e YG1024 (WATANABE et al., 1989). Os testes foram realizados na presença de metabolização (fração S9 mix 4%, uma vez que algumas substâncias precisam ser metabolizadas para apresentar os seus efeitos mutagênicos) e na ausência deste.

Cinco concentrações de cada amostra 10-50 µg placa⁻¹ foram testadas em triplicata. Um volume de 5µL de amostra, além de 100 µL de tampão fosfato 0,2 mol L⁻¹, pH 7,4 ou S9 mix 4%, além de 100 µL de cultura bacteriana foram pré-incubadas por 90 minutos à 37 °C. Todos os ensaios foram realizados na ausência de luz amarela, e na presença do controle negativo (DMSO, 5µg placa⁻¹) e dos controles positivos (4-nitroquinolina óxido-4NQO, 0,5 µg placa⁻¹, CAS. 56-57-5 e 2-aminofluoreno-2AF, 1 µg placa⁻¹, CAS. 153-78-6, ambos da Sigma Companhia Química, St. Louis, MO).

Após a pré-incubação as placas foram mantidas a 37 °C por 72 h, e depois as colônias revertentes foram contadas. O resultado foi considerado positivo quando o índice de mutagenicidade (número de revertentes das amostras pelo número de revertentes do controle negativo) foi igual ou superior a 2,0 (I.M. ≥ 2,0), e um nível de significância $p \leq 0,05$ no teste ANOVA. Os resultados positivos foram expressos em revertentes µg⁻¹ de extrato (rev µg⁻¹).

Os resultados dos diferentes ensaios foram analisados através do programa SALANAL (*Salmonella Assay Analysis, version 1.0, Integrated Laboratory Systems of Research Triangle Institute, RTP, North Carolina, USA*). No ensaio de citotoxicidade, uma alíquota de 10 µL da suspensão utilizada no ensaio de mutagenicidade foi diluída de forma seriada em NaCl 0,9% (100-200 células). Ao final, as diluições foram vertidas em placas contendo meio nutriente e incubado a 37 °C por 24 h. Após este período as colônias foram contadas e o resultado foi considerado citotóxico quando se obteve um número de colônias < 60% em relação ao controle negativo (VARGAS et al., 1998).

6 - Determinação de COVs presentes na fase gasosa

O monitoramento de alguns compostos orgânicos voláteis (COVs) antrópicos e do isopreno como COV biogênico (COVB) foi realizado pela coleta de ar em *canisters*. Os *canisters* foram previamente limpos com 6 ciclos de limpeza com gás Hélio ultrapuro, cada ciclo durando uma hora e os *canisters* sendo mantidos a uma temperatura de 120 °C com auxílio do limpador de *canisters* marca Environmental System INC.

No final do último ciclo, os *canisters* passaram por um processo de evacuação até que a pressão em seu interior fosse menor que 10 mTorr (na prática pressões de 4-5 mTorr foram alcançadas).

O alto-vácuo foi aplicado, em todos os casos, com antecedência máxima de 48h da coleta. Este procedimento visou garantir a qualidade das amostras coletadas.

Após a coleta, o ar contido nos *canisters* foi analisado por Cromatografia Gasosa acoplada a um espectrômetro de massas com injeção por termodessorção (TD-CG/EM), a Figura 13 mostra o equipamento utilizado para as análises.

O método de injeção consistiu na utilização de um equipamento termodessorador da *Markes* (Figura 14).

Este equipamento promove a adsorção dos COVs, provenientes de um volume definido do ar contido nos *canisters*, pela passagem em uma armadilha a frio, constituída por uma mistura de materiais adsorventes mantida a uma temperatura de -10 °C, com posterior dessorção térmica durante 1 minuto a uma temperatura de 300 °C.

O equipamento possui em seu interior uma unidade de armazenamento de compostos chamada de *cold-trap*, que contém o material adsorvente e onde ocorre a armadilha a frio, e posterior liberação dos analitos.

O cartucho utilizado na armadilha a frio foi o de modelo U-T3ATX-2S da marca *Markes*, que é composto por uma mistura de *Carboxen*, *Carbograph* e *Tenax*.



Figura 13: Foto do equipamento TD-CG/EM, instalado no laboratório.



Figura 14: Foto ilustrativa do Injetor automático por termodessorção da MARKES, fonte: MARKES (2015).

7 - Métodos de injeção e cromatográfico

A temperatura de todas as válvulas e tubos no interior do *Markes* foi mantida a 190 °C. A Figura 15 mostra o fluxograma do sistema de injeção.

Para garantir a completa limpeza do sistema de injeção, antes e depois de cada análise o equipamento realiza uma purga do sistema com o gás de arraste durante um minuto a uma vazão de 20 mL min⁻¹.

Antes de promover a adsorção dos COVs da amostra, o equipamento realiza uma purga do sistema de injeção com o ar contido no interior dos *canisters* durante um minuto numa vazão de 20 mL min⁻¹.

O método de injeção consiste em forçar a passagem de uma alíquota do ar pelo *cold-trap* enquanto este é mantido a uma temperatura de – 10 °C.

Após esta etapa a *cold trap* é novamente purgada, ainda a frio, com gás de arraste, para eliminar possíveis contaminantes.

A dessorção ocorre quando a *cold trap* é aquecida até 300 °C a uma taxa de aquecimento de 40 °C min⁻¹. O material desorvido é levado à coluna cromatográfica pela passagem de gás de arraste no interior da *cold trap*, nesta etapa um *split* de 10 mL min⁻¹ é utilizado para garantir a estabilidade da pressão no interior da coluna.

Para garantir que a *cold-trap* fosse completamente limpa entre as análises, o equipamento é programado a realizar, após a dessorção e antes da adsorção, uma purga durante 3 min a uma vazão de 100 mL min⁻¹.

A água contida nas amostras de ar foi eliminada pela utilização de uma armadilha de água (*Nafion Dryer*), utilizada antes do aprisionamento dos analitos pela *cold-trap*.

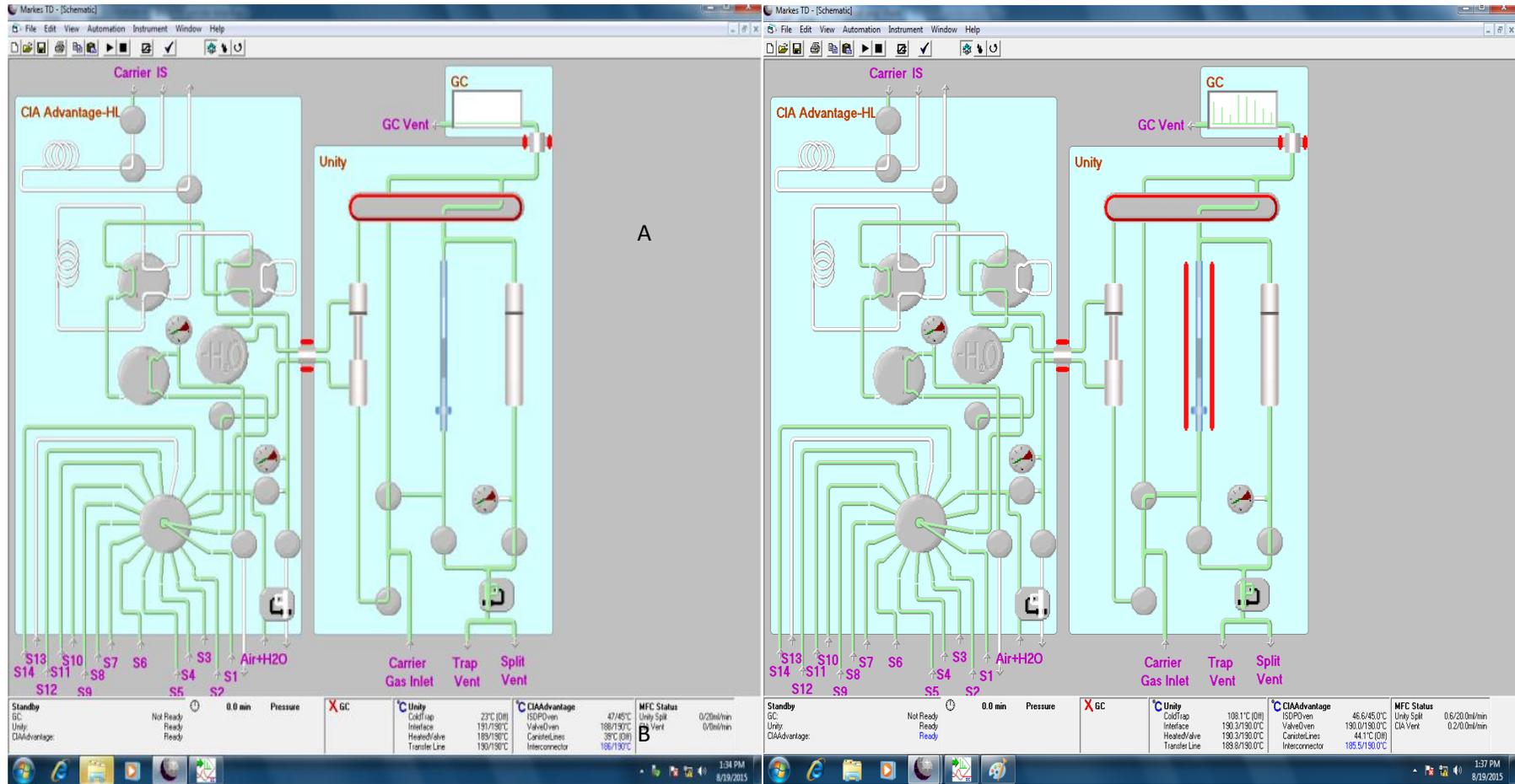


Figura 15: Esquema de funcionamento do injetor Markes: A) equipamento realizando purga com gás de arraste; B) equipamento realizando a injeção na coluna cromatográfica.

O método cromatográfico consiste na utilização de uma coluna com fase estacionária DB-624 de 60 metros de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 1,8 µm de espessura de fase.

A injeção ocorreu em isoterma de 25 °C, durante 3 minutos com a programação de aquecimento do forno em três rampas, uma taxa de aquecimento de 0,8 °C min⁻¹ de 25 °C a 40 °C, outra de 3 °C min⁻¹ de 40°C a 120 °C e a terceira de 5 °C min⁻¹ de 120 a 250 °C, totalizando 73 min de análise cromatográfica.

As análises foram realizadas a uma vazão constante de 2,0 mL min⁻¹.

A linha de transferência para o espectrômetro de massas foi mantida a 260 °C e as condições de operação do aparelho foram:

- Ionização por impacto de elétrons.
- Analisador do tipo quadrupolo.
- Monitoramento seletivo de íons.
- Fator de ganho de 1,00.
- Sem utilização de *solvent delay*.

Os íons (*m/z*) escolhidos para as análises quantitativas estão descritos na Tabela 6. O modo de monitoramento seletivo de íons foi escolhido para as análises quantitativas pelo ganho de sinal que este possui perante o modo de varredura total de íons.

Tabela 6: Analitos de interesse, íons selecionados (*m/z*), principal (íons quantitativos), secundário e terciário (íons qualitativos).

Analito	Íon principal (<i>m/z</i>)	Íon secundário (<i>m/z</i>)	Íon terciário (<i>m/z</i>)
Isobutano	43	41	42
1-Buteno	41	56	39
<i>n</i> -Butano	43	29	27
<i>trans</i> -Buteno	41	56	39
<i>cis</i> -Buteno	41	56	39
Isopentano	43	42	41
1-Penteno	42	55	70
<i>n</i> -Pentano	43	42	41
Isopreno	67	68	53
<i>trans</i> -2-Penteno	55	70	42
<i>cis</i> -2-Penteno	55	70	42

Tabela 6: Analitos de interesse, íons selecionados (m/z), principal (íons quantitativos), secundário e terciário (íons qualitativos). (continuação)

Analito	Íon principal (m/z)	Íon secundário (m/z)	Íon terciário (m/z)
2,2-Dimetil-Butano	43	57	71
Ciclopentano	42	55	70
2,3-Dimetil-Butano	43	42	41
2-Metil-Pentano	43	42	41
3-Metil-Pentano	57	56	41
1-Hexeno	56	41	42
<i>n</i> -Hexano	57	43	41
Metil-Ciclopentano	56	41	69
2,4-Dimetil-Pentano	70	56	55
Benzeno	78	77	51
Ciclohexano	56	84	41
2-Metil-Hexano	43	85	42
2,3-Dimetil-Pentano	56	70	55
3-Metil-Hexano	43	71	57
2,2,4-Trimetil-Pentano	43	57	42
<i>n</i> -Heptano	43	41	57
Metil-Ciclohexano	83	55	98
2,3,4-Trimetil-Pentano	43	71	70
Tolueno	91	92	65
2-Metil-Heptano	43	57	42
3-Metil-Heptano	43	57	85
<i>n</i> -Octano	43	41	57
Etil-Benzeno	91	106	51
<i>m</i> -Xileno	91	106	105
<i>p</i> -Xileno	91	106	105
Estireno	104	103	78
<i>o</i> -Xileno	91	106	105
Nonano	43	57	41
Cumeno	105	120	77
<i>n</i> -Propil-Benzeno	91	120	92
<i>p</i> -Etil-Tolueno	105	120	91
<i>m</i> -Etil-Tolueno	105	120	91
1,3,5-Trimetil-Benzeno	105	120	119
<i>o</i> -Etil-Tolueno	105	120	91
1,2,4-Trimetil-Benzeno	105	120	28
Decano	57	43	41
1,2,3-Trimetil-Benzeno	105	120	77
<i>m</i> -Dietil-Benzeno	119	105	134
<i>p</i> -Dietil-Benzeno	119	105	134
Undecano	57	43	71
Dodecano	57	43	71

8 – Curva analítica para análise dos COVs

Dois misturas padrão foram utilizadas, contendo 57 substâncias precursoras de ozônio, todas sendo hidrocarbonetos na faixa de carbonos de C_2 - C_{12} , entre eles

compostos aromáticos, alcanos e alcenos: uma na faixa de concentração de 20-60 ppbC e a outra contendo 100 ppb de cada analito.

Destes 57 compostos, o isopreno foi selecionado como substância biogênica e alguns aromáticos como benzeno, tolueno, etil-benzeno e *m*-, *o*-, *p*-xilenos para algumas análises comparativas entre emissões antropogênicas e biogênicas.

As curvas analíticas para cada substância foram obtidas pela injeção de diferentes volumes (mL) da mistura padrão (5, 10, 15, 30, 40, 50, 75, 100, 150 e 200 mL) na *cold-trap* e posterior dessorção e análise cromatográfica.

As curvas analíticas foram construídas com dois níveis distintos de concentração, referente a cada mistura padrão utilizada, que totalizou uma faixa de concentração de 0,1 – 10 ppb para cada analito.

A aferição dos tempos de retenção dos analitos foi realizada pela análise cromatográfica de 100 mL de padrão a 100 ppb em varredura linear de íons.

O limite de detecção para o método cromatográfico foi determinado pelo aprisionamento dos analitos contidos em 1 mL de mistura padrão de concentração 20-60 ppC, valor este que forneceu sinais cromatográficos 3 vezes maiores que o ruído do aparelho. O limite de quantificação foi igual a 3,3 vezes o limite de detecção.

9 - Simulação das trajetórias das massas de ar

O programa HYSPLIT (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*) disponibilizado pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) foi utilizado para a determinação das trajetórias das massas de ar que chegaram ao local de coleta durante o período de amostragem. O programa foi utilizado no modelo de trajetórias “*backward*” (ou seja, as trajetórias que atingem um determinado lugar) e foram simuladas as trajetórias das massas de ar que atingiram a Casa do Pesquisador (Floresta da Tijuca) durante o período de cada coleta. Foi utilizado o banco de dados meteorológicos da GDAS (*Global Data Assimilation System*). Um total de 24 trajetórias para cada dia de coleta de MP_{2,5} foram simuladas, com duração de 24 horas e intervalo de uma hora entre as trajetórias e apenas uma trajetória com duração de 24h foi simulada para os dias de coleta de ar. Foi selecionada a altura de 10 metros acima do solo e o modelo de movimento vertical escolhido foi o de velocidade vertical.

10 - Tratamento estatístico dos dados

O programa *Statistica 7* foi utilizado para realizar as análises estatísticas descritivas e multivariadas. Para a análise de componentes principais (ACP) foi utilizado o método *Varimax* normalizado, que é o método mais utilizado na área de química atmosférica por sua indicação ser em resultados de múltiplas variáveis (RIBEIRO, 2001). Um número máximo de 13 fatores foi usado para os dados de HPA e 17 para os dados de COVs. Já para a análise de agrupamento foi utilizado o método *Ward's* e distâncias euclidianas, onde se procurou analisar os grupos dos HPA que se formaram com os dados.

A ACP é um método para decompor uma matriz de dados X de posto r (ou *rank* r) como uma soma de matrizes de posto igual a 1, onde posto é um número que expressa a dimensão de uma matriz.

Essas novas matrizes de posto 1, são produtos de vetores chamados *score* t_h (ou valor) e *loadings* p_h (ou carga). Estes valores e cargas podem ser calculados par a par por um processo iterativo, como na Equação IV.

$$X = t_1 p'_1 + t_2 p'_2 + \dots + t_h p'_h \quad \text{Equação IV}$$

A ACP é um dos métodos estatísticos mais usados quando se pretendem analisar dados multivariados. Ela permite transformar um conjunto de variáveis originais, intercorrelacionadas, num novo conjunto de variáveis não correlacionadas, as componentes principais. O objetivo mais imediato da ACP é verificar se existe um pequeno número das primeiras componentes principais que seja responsável por explicar uma proporção elevada da variação total associada ao conjunto original.

Capítulo 4: Resultados e discussão

Os resultados e a discussão serão apresentados para cada matriz empregada (MP_{2,5} e ar).

Material particulado

- **Avaliação do método**

A separação inequívoca dos 16 HPA foi obtida e a Figura 16 mostra um cromatograma de íons selecionados de uma mistura padrão contendo 0,489 µg mL⁻¹ de cada analito.

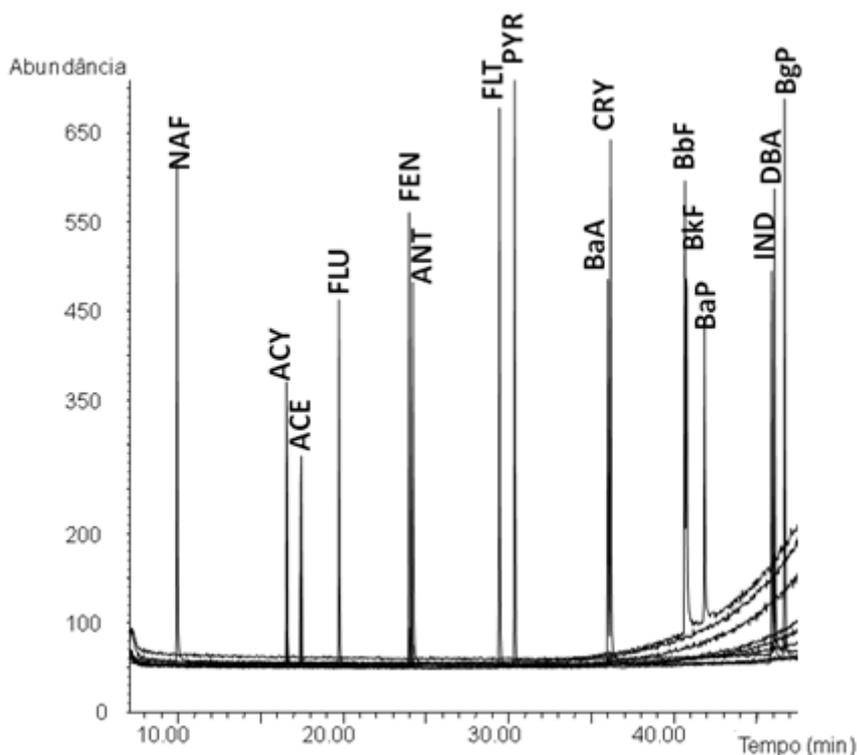


Figura 16: Cromatograma de massas dos íons m/z 128 para o NAF, m/z 152 para o ACY, m/z 153 para o ACE, m/z 166 para o FLU, m/z 178 para FEN e ANT, m/z 202 para FLT e PYR, m/z 228 para BaA e CRY, m/z 252 para BbF, BkF e BaP, m/z 276 para IND e BgP e m/z 278 para DBA.

A Tabela 7 mostra os resultados de linearidade, LD e LQ para a análise realizada, bem como a equação de reta utilizada para a quantificação dos analitos nas amostras de material particulado. Nesta tabela nota-se que os valores de R^2 são

$\geq 0,991$. Segundo o INMETRO (2003), valores de R^2 devem ser iguais ou maiores que 0,99 e, assim, as curvas analíticas foram consideradas aceitáveis. O maior valor de LD encontrado foi de aproximadamente $0,015 \mu\text{g mL}^{-1}$ para o Benzo(k)Fluoranteno e o menor valor foi de $0,0041 \mu\text{g mL}^{-1}$ para o Benzo(a)Pireno, estes valores foram conferidos pela injeção de solução padrão nessas concentrações.

Tabela 7: Dados da curva de calibração interna para a análise de HPA.

	R^2	LD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Recuperação (%)	Equação da reta	Tempo de retenção (min)
NAF	0,9937	0,015	0,050	2	$y = 2,17x + 0,0043$	9,93
ACE	0,9985	0,008	0,025	25	$y = 1,95x + 0,0190$	16,56
ACY	0,9927	0,006	0,020	25	$y = 1,54x + 0,0146$	17,42
FLU	0,9979	0,013	0,045	37	$y = 1,70x + 0,0383$	19,73
PHE	0,9941	0,011	0,040	43	$y = 1,93x + 0,0597$	23,98
ANT	0,9997	0,019	0,065	50	$y = 2,67x + 0,0599$	24,19
FLT	0,9994	0,009	0,030	50	$y = 2,80x + 0,0242$	29,43
PYR	0,9979	0,011	0,035	48	$y = 2,93x + 0,0128$	30,36
BaA	0,9969	0,002	0,006	66	$y = 2,06x + 0,0220$	35,99
CRY	0,9979	0,014	0,045	61	$y = 2,14x + 0,0333$	36,13
BbF	0,9969	0,011	0,035	54	$y = 2,19x - 0,0097$	40,62
BkF	0,9971	0,015	0,050	67	$y = 2,31x + 0,0029$	40,73
BaP	0,9979	0,004	0,015	72	$y = 1,74x + 0,0150$	41,83
IND	0,9978	0,010	0,035	71	$y = 2,04x - 0,0046$	45,90
DBA	0,9938	0,011	0,035	57	$y = 2,80x - 0,0230$	46,07
BgP	0,9995	0,003	0,010	53	$y = 3,15x - 0,0203$	46,68

A recuperação para os HPA variou na faixa de 2% a 72%, é possível notar também que a recuperação dos compostos mais pesados como BaP e IND foi maior que as dos mais leves como NAF e ACE.

A análise cromatográfica do extrato orgânico de um filtro em branco para medir a contaminação foi promovida e os valores obtidos mostraram que apenas para PHE, FLT, PYR, IND e BgP, apresentaram sinais maiores que o LD do instrumento, porém o PYR apresentou sinal analítico de $0,068 \mu\text{g mL}^{-1}$, valor maior que o LQ, estes valores foram descontados da concentração nos extratos da FT, da UERJ e do TR, a Tabela 8 mostra os valores obtidos para cada um dos casos.

Tabela 8: Valores de concentração obtidos para o branco do filtro.

	PHE	FLT	PYR	IND	BgP
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,018	0,010	0,068	0,014	0,006

- **Amostras do Túnel Rebouças**

Um total de 30 amostras foi obtido na campanha realizada de janeiro a abril de 2009 no Bairro Jardim Botânico, perto da saída do Túnel Rebouças. Na Tabela 9 são apresentados os valores médios, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo das concentrações. Já na Figura 17 são mostrados os valores de média e mediana.

Tabela 9: Dados estatísticos para os valores de concentração (em ng m^{-3}) de HPA para as amostras coletadas perto da saída do Túnel Rebouças.

	Concentração (ng m^{-3})									
	PHE	FLT	PYR	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP	IND	BgP
Media	0,270	0,071	0,228	0,254	0,156	0,747	0,052	0,629	0,535	0,861
Desvio padrão	0,349	0,065	0,278	0,225	0,164	0,717	0,100	0,776	0,542	1,153
Mediana	0,120	0,045	0,194	0,159	0,104	0,588	0,004	0,238	0,421	0,546
Mínimo	<LD	0,007	<LD	0,005	0,004	0,013	0,004	0,008	0,006	0,006
Máximo	1,724	0,202	1,628	0,713	0,876	3,010	0,485	2,735	2,438	6,339

O valor médio da concentração de HPA total foi de $3,804 \pm 2,875 \text{ ng m}^{-3}$; este valor é semelhante ou ligeiramente mais elevado do que os anteriormente obtidos em locais ao longo de rodovias no Rio de Janeiro (OLIVEIRA et al., 2014), países europeus (MARTELLINI et al., 2012; SLEZAKOVA et al., 2011) e Estados Unidos (LI et al., 2009) e mais baixo do que os valores obtidos em um local de tráfego urbano no sul da Polônia (ROGULA-KOZLOWSKA et al., 2013) e em regiões densamente povoadas e altamente industrializadas dos países asiáticos (FU et al., 2010; MOHANRAJ et al., 2011; PARK et al., 2012).

Dados disponíveis para *background* urbano (VASCONCELOS et al., 2013) mostram que os valores obtidos por este trabalho são maiores, o que mostra que o trânsito veicular no TR impacta a qualidade do ar pela emissão desses analitos.

Os HPA mais abundantes foram aqueles com 4-5 anéis, principalmente PYR, BaA, CRY e BbF. Em todas as amostras, os HPA com menor massa molar e

pressão de vapor superior (aqueles com 2-3 anéis, ou seja, NAF, ACY, ACE e FLU) não puderam ser detectados, pois seu sinal analítico em muitos dos casos estava abaixo do limite de detecção do equipamento.

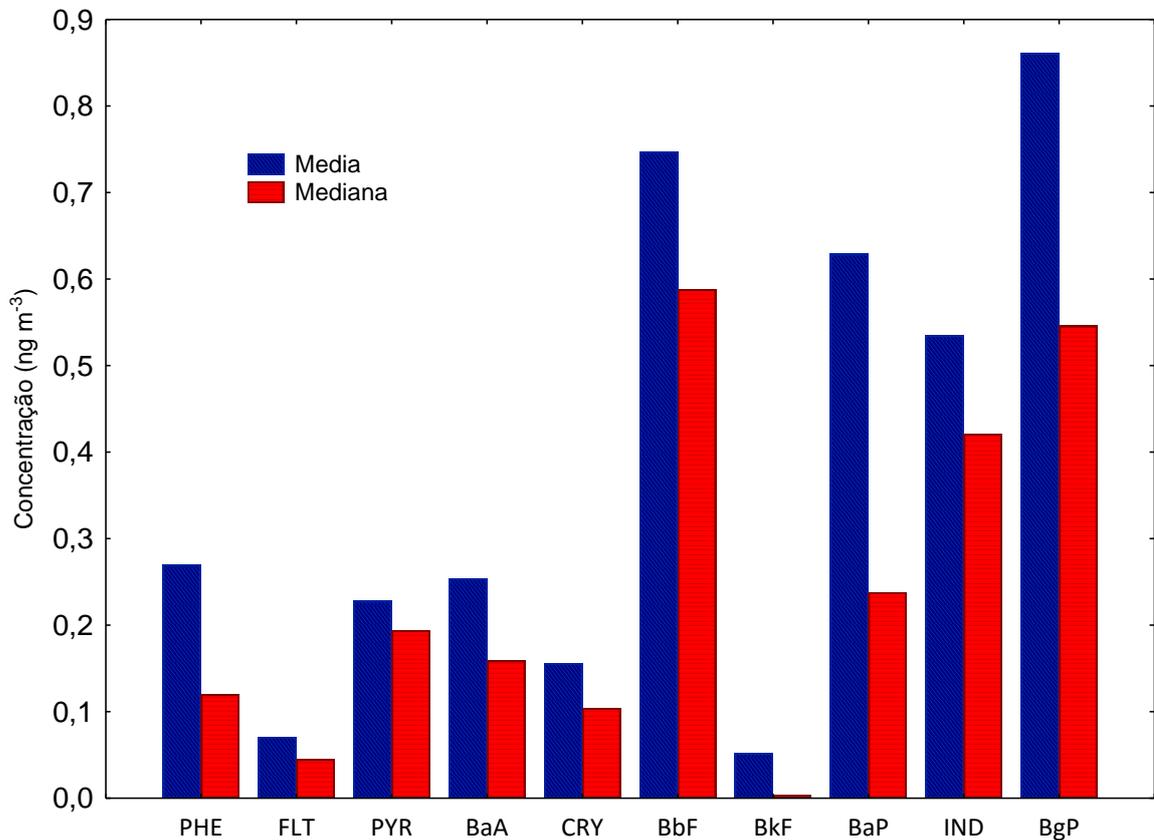


Figura 17: Valores de média e mediana das concentrações (em ng m⁻³), para os HPA determinados no material particulado coletado perto da saída do Túnel André Rebouças.

Estes dados revelam que cerca de 50% da massa dos HPA analisados são HPA carcinogênicos que engloba a soma das concentrações de BaA, BbF, BkF, BaP e IND como é mostrado pela Figura 18.

Trabalhos anteriores demonstram que os valores de HPA carcinogênico foram, para Cubatão cerca de 60% (ALLEN et al., 2008), Campo Grande cerca de 70% (STROHER et al., 2007), Rio de Janeiro (centro da cidade) cerca de 50% (AZEVEDO et al., 1999) e tráfego urbano 40% (NETTO et al., 2001).

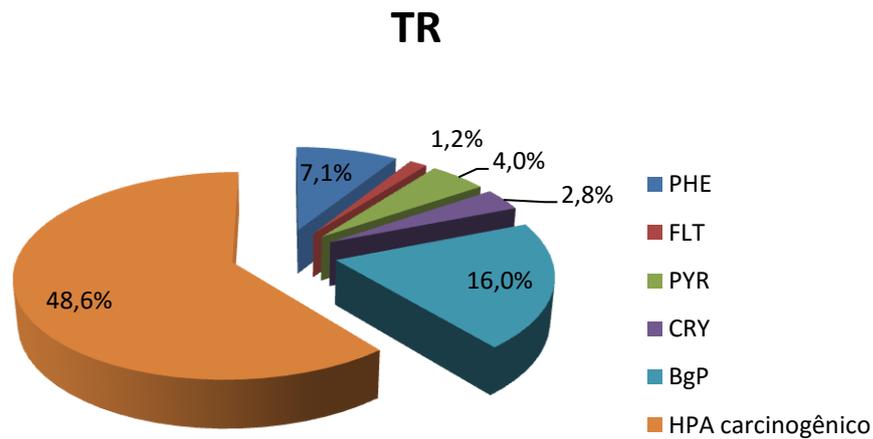


Figura 18: Distribuição percentual dos HPA encontrados para o TR.

Com base nos resultados obtidos e, com a finalidade de propor algumas possíveis fontes desses poluentes, foram calculadas as razões diagnósticas das concentrações. O cálculo foi realizado para cada amostra individualmente e posteriormente obtido o valor médio e o desvio padrão, como apresentado na Tabela 10.

Analisando esta tabela, vemos que, quase todas as razões diagnósticas obtidas neste trabalho mostram que estas são semelhantes a dados obtidos na literatura para fontes como queima de gasolina e/ou emissões veiculares.

Este resultado era esperado já que o local recebe predominantemente emissões de fontes veiculares e a contribuição de outras fontes (industriais, queima de lixo e vegetação etc.) é desprezível. Com os dados do Aeroporto Santos Dumont, localizado a aproximadamente 1 km do centro da cidade e 9 km do local de coleta, foi possível construir a rosa dos ventos, mostrando que a direção predominante dos ventos é do sudeste para o noroeste, com uma velocidade média de 8 km h^{-1} , e ventos de até 30 km h^{-1} . Dessa forma, o local não recebe contribuição das regiões com atividade industrial, como a Baixada Fluminense e a zona oeste.

Tabela 10: Valores das razões diagnósticas para as concentrações de HPA obtidos na saída do Túnel André Rebouças.

Razão diagnóstica	Neste trabalho	Dados da literatura		
		Valor	Fonte	Referência
IND/(IND + BgP)	0,40±0,12	0,18 0,35-0,70	Carros Diesel	RAVINDRA et al.(2008)
BaA/(BaA+CRY)	0,61±0,11	0,73 0,5	Gasolina Diesel	RAVINDRA et al. (2008); KHALILI et al. (1995)
FLT/(FLT+PYR)	0,26±0,18	0,26-0,34	Emissão veicular	ROGULA-KOZLOWSKA et al., (2013); KHALILI et al. (1995)
Σ cHPA/ Σ HPA	0,58±0,16	0,5-0,6	Emissão veicular	ROGULA-KOZLOWSKA et al., (2013) OLIVEIRA et al. (2014)
BaP/BgP	0,49±0,35	0,5-0,6	Emissão veicular	RAVINDRA et al. (2008); PANDEY et al. (1999)

O risco individual à exposição de HPA para humanos foi determinado pelo cálculo do fator de equivalente de carcinogenicidade (CEQ). Este valor é obtido multiplicando-se as concentrações individuais dos HPA pelos respectivos valores de fator equivalente de toxicidade (TEF) relativo ao BaP (BaP_{eq}), desta forma o BaP_{eq} calculado encontra-se na Tabela 11.

Tabela 11: Valores de BaP_{eq} para os dados obtidos na saída do Túnel André Rebouças.

	Média	TEF	BaP_{eq}
PHE	0,27	0,001	2,70E-04
FLT	0,071	0,001	7,10E-05
PYR	0,228	0,001	2,28E-04
BaA	0,254	0,1	2,54E-02
CRY	0,156	0,01	1,56E-03
BbF	0,747	0,1	7,47E-02
BkF	0,052	0,1	5,20E-03
BaP	0,629	1	6,29E-01
IND	0,535	5	2,68
BgP	0,861	0,01	8,61E-03

A CEQ calculada foi de 3,42 que é semelhante à alguns valores encontrados em trabalhos na literatura para regiões como São Paulo (NARDOCCI, 2010) e Duque de Caxias (OLIVEIRA et al., 2014).

A WHO sugere, em termos de câncer de pulmão pela via respiratória, um risco unitário de $8,7 \times 10^{-2} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$ de câncer pela exposição de uma unidade de BaP ($1 \mu\text{g m}^{-3}$) (WHO, 1987).

Assim, esses dados dizem que para cada cem habitantes com expectativa de vida de 70 anos, há um risco de 30 desenvolverem câncer pela exposição aos HPA contidos no material particulado.

- **Amostras obtidas na UERJ e Floresta da Tijuca**

Foram coletadas e analisadas 20 amostras na UERJ e 22 amostras na Floresta da Tijuca, de forma que quase todas as amostras foram coletadas simultaneamente, diferenciando em no máximo duas horas do início da coleta. Estas campanhas foram realizadas de novembro de 2013 a março de 2014.

A Figura 19 representa dois cromatogramas dos extratos de duas amostras coletadas uma em cada local de amostragem. Esta figura mostra que boa parte dos sinais cromatográficos são dos analitos estudados neste trabalho. Porém é possível notar que, além dos analitos estudados, há outros que não pertencem aos 16 HPA analisados.

A Figura 19 mostra também o cromatograma dos íons m/z 178, 152 e 76, usados para a identificação dos HPA nas amostras.

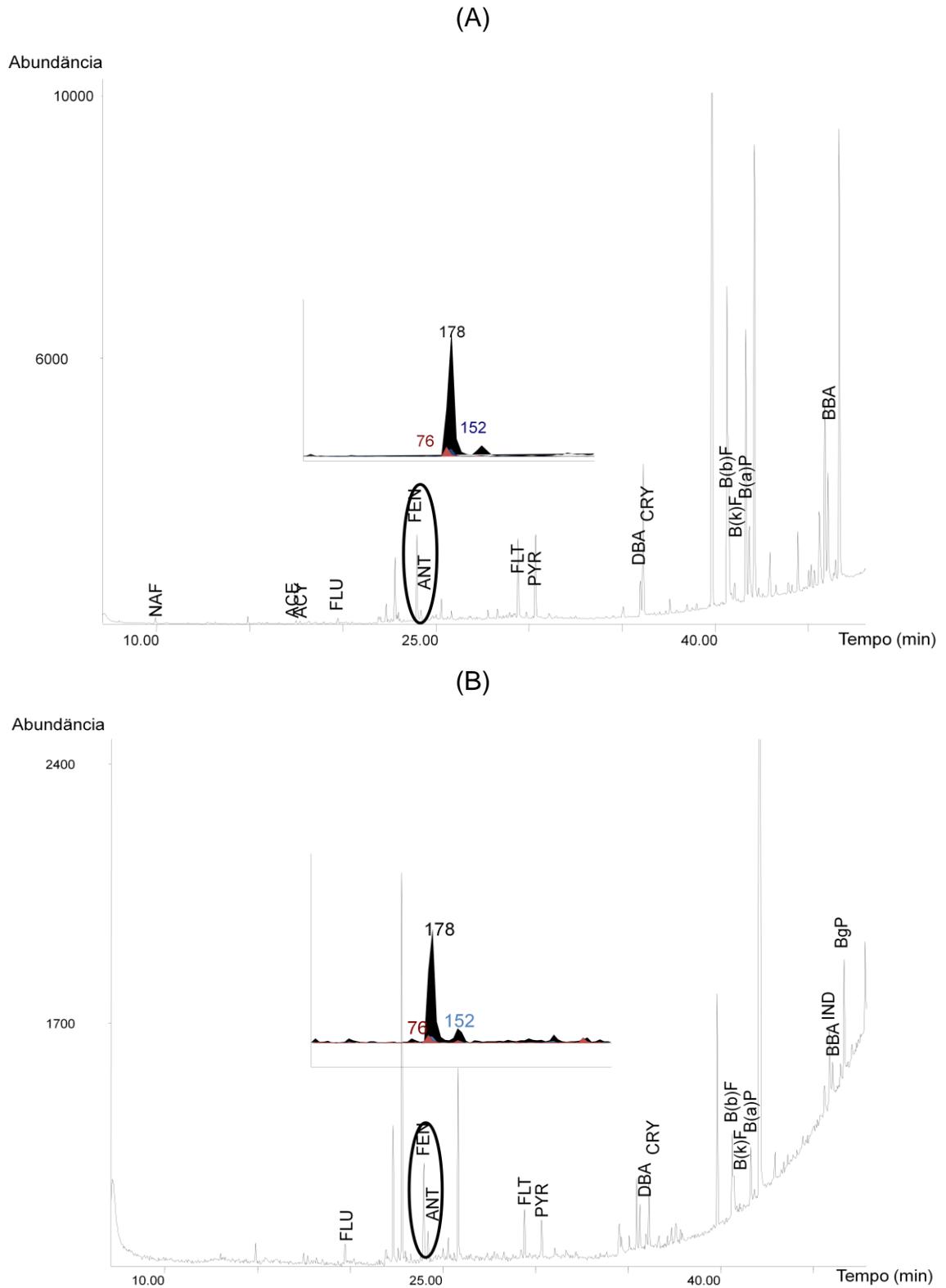


Figura 19: Cromatograma do extrato amostra de material particulado de (A) UERJ, cromatograma de íons totais e de íons selecionados (m/z 178, 152 e 76); (B) Floresta da Tijuca, cromatograma de íons totais e de íons selecionados (m/z 178, 152 e 76).

Os valores médios, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo para as concentrações são apresentados na Tabela 12 e os valores médios são mostrados na Figura 17. O valor médio da concentração de HPA total foi de $0,46 \pm 0,61 \text{ ng m}^{-3}$ e $1,12 \pm 0,71 \text{ ng m}^{-3}$, para a Floresta e a UERJ, respectivamente. Esses valores são 12% e 29 %, respectivamente, dos obtidos nas proximidades da saída do Túnel Rebouças. A massa de HPA representa $0,0243 \text{ ‰}$ e $0,0560 \text{ ‰}$ da massa total de material particulado na Floresta e na UERJ, respectivamente.

Tabela 12: Dados estatísticos dos valores das concentrações em (A) ng m^{-3} de ar e (B) em $\mu\text{g g}^{-1}$ de material particulado.

A		FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP
UERJ	Media	0,008	0,091	0,014	0,089	0,103	0,037	0,119	0,15	0,139	0,068	0,152	0,032	0,196
	Mediana	0,003	0,048	0,007	0,065	0,069	0,033	0,107	0,123	0,125	0,059	0,124	0,018	0,171
	Desvio Padrão	0,010	0,109	0,023	0,106	0,114	0,017	0,043	0,083	0,079	0,036	0,086	0,031	0,109
	Mínimo	<LD	0,007	<LD	0,005	0,012	0,001	<LD	0,003	<LD	<LD	0,002	0,001	0,002
	Máximo	0,041	0,5	0,104	0,503	0,544	0,072	0,240	0,323	0,309	0,152	0,348	0,128	0,512
Floresta	Media	0,009	0,079	0,005	0,040	0,050	0,013	0,034	0,047	0,022	0,016	0,045	0,021	0,053
	Mediana	0,005	0,025	0,004	0,018	0,030	0,007	0,015	0,021	0,022	0,010	0,028	0,005	0,029
	Desvio Padrão	0,013	0,168	0,007	0,06	0,085	0,014	0,057	0,069	0,016	0,015	0,051	0,039	0,057
	Mínimo	<LD	<LD	<LD	0	<LD	<LD	<LD	0,001	<LD	<LD	0	0	<LD
	Máximo	0,053	0,719	0,023	0,258	0,382	0,059	0,247	0,288	0,073	0,063	0,210	0,146	0,195
B		FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP
UERJ	Media	0,510	3,808	0,485	3,694	4,448	1,898	6,295	7,553	7,788	3,621	7,864	1,505	10,558
	Mediana	0,172	2,954	0,334	3,424	3,646	1,638	5,857	6,477	7,168	2,958	6,814	1,002	9,012
	Desvio Padrão	0,882	3,924	0,428	3,163	3,886	1,410	4,703	5,691	6,082	2,873	6,500	1,513	9,551
	Máximo	3,595	18,211	1,694	14,442	17,307	5,811	20,815	23,123	24,566	12,066	27,716	6,019	40,804
	Mínimo	<LD	0,403	<LD	0,281	0,662	0,042	<LD	0,154	<LD	<LD	0,141	0,079	0,140
Floresta	Media	14,892	0,770	4,101	0,456	2,297	2,593	0,841	2,683	2,736	1,789	0,998	2,879	1,046
	Mediana	11,720	0,325	1,966	0,267	1,505	1,754	0,778	1,318	1,570	1,454	0,945	2,180	0,355
	Desvio Padrão	9,800	1,228	5,629	0,530	1,996	2,221	0,567	4,422	2,549	1,163	0,514	2,310	1,547
	Máximo	47,450	5,106	23,017	1,937	8,018	8,048	2,239	19,610	10,745	3,798	2,076	10,252	6,457
	Mínimo	<LD	<LD	<LD	0,027	<LD	<LD	<LD	0,108	<LD	<LD	0,014	0,028	<LD

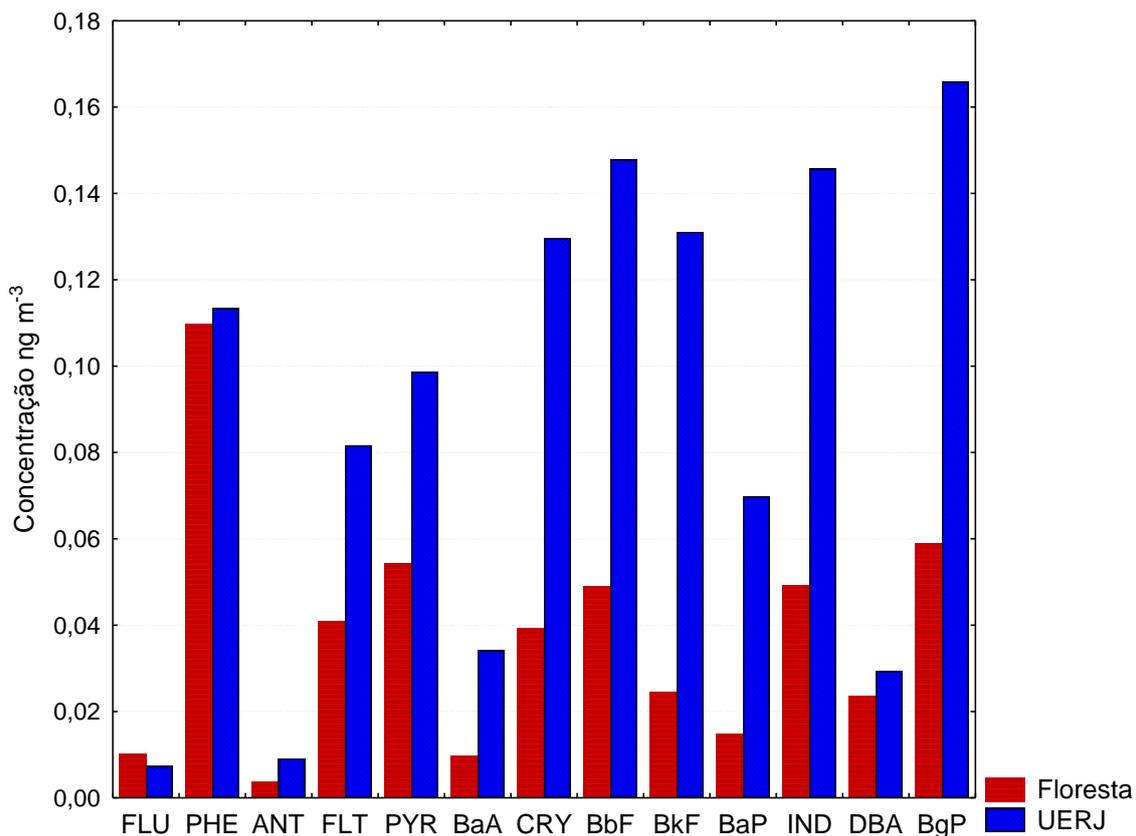


Figura 20: Valores médios das concentrações de HPA (ng m⁻³) para os dois locais de amostragem.

Analisando a Figura 20 é possível perceber que o valor médio para a concentração dos compostos aromáticos de maior massa molecular foi maior na UERJ que na FT, cerca de 35 a 70% de diferença. Para os compostos de 3 e 4 anéis aromáticos, estes não apresentaram tanta diferença nos valores médios, cerca de 13 a 40% de diferença. Além disso, o Fluoreno apresentou um valor médio ligeiramente maior na Floresta.

Estes resultados podem estar relacionados com a presença de fontes veiculares em ambos os locais de amostragem.

Analisando a Figura 21 vemos que a porcentagem de HPA carcinogênico foi maior para a UERJ que na FT.

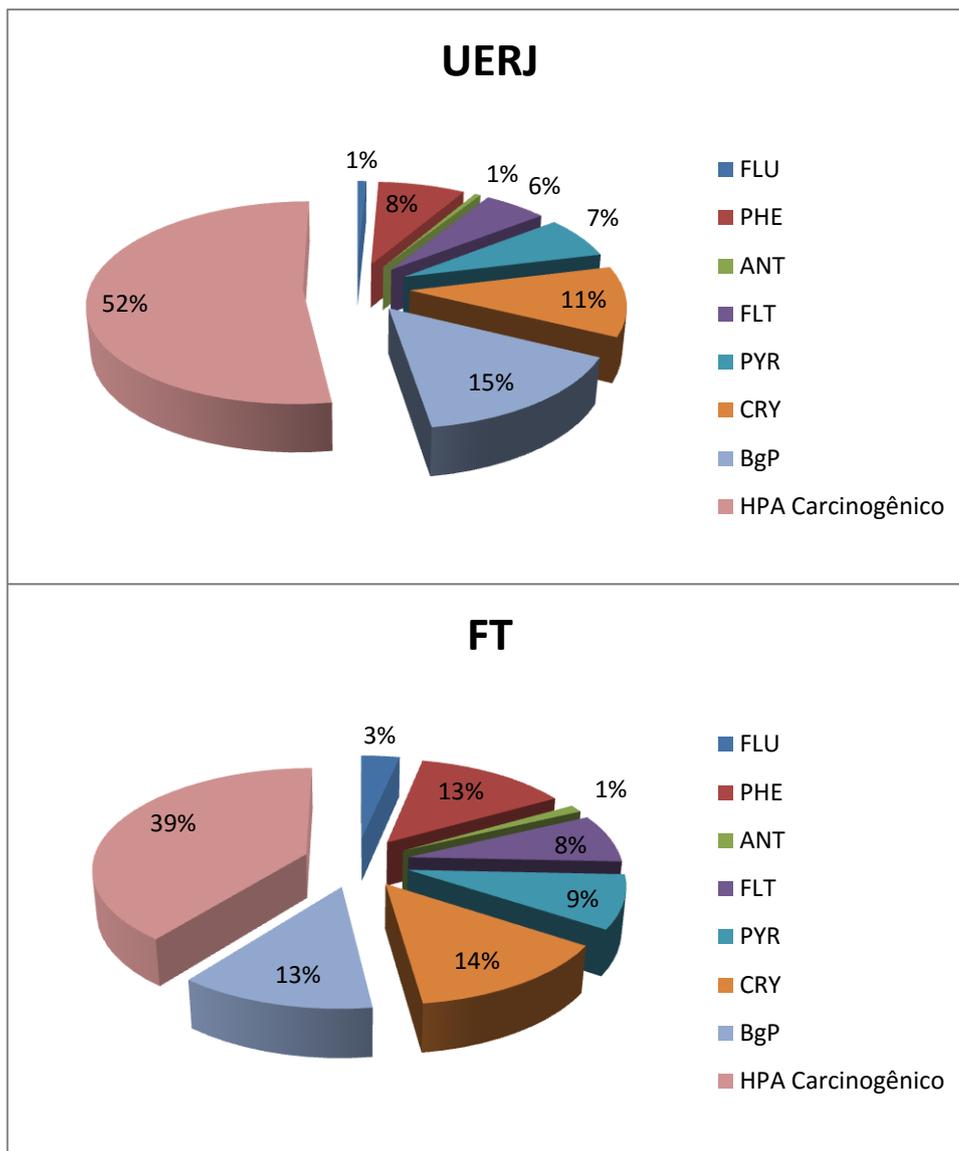


Figura 21: Contribuição percentual para cada HPA presente no material particulado.

É possível ver também que os HPA mais leves como FLU, PHE e ANT contribuíram com um percentual menor na UERJ (9%) que na FT (17%), este dado sugere que a FT recebe poluentes oriundos do transporte de massas de ar.

A Figura 22 mostra outro panorama para os dados obtidos. Eles mostram os valores médios obtidos para cada mês. Os dados mostram que os valores obtidos na UERJ são semelhantes para os meses amostrados, sendo que o valor médio das concentrações de quase todos os HPA foram maiores no mês de fevereiro. Já na Floresta, o mês de janeiro apresentou um aumento

significativo das concentrações dos HPA (menos FLU e CRY), podendo este dado estar associado ao fato de que este é um mês de férias e que o Parque possui maior visitação neste período.

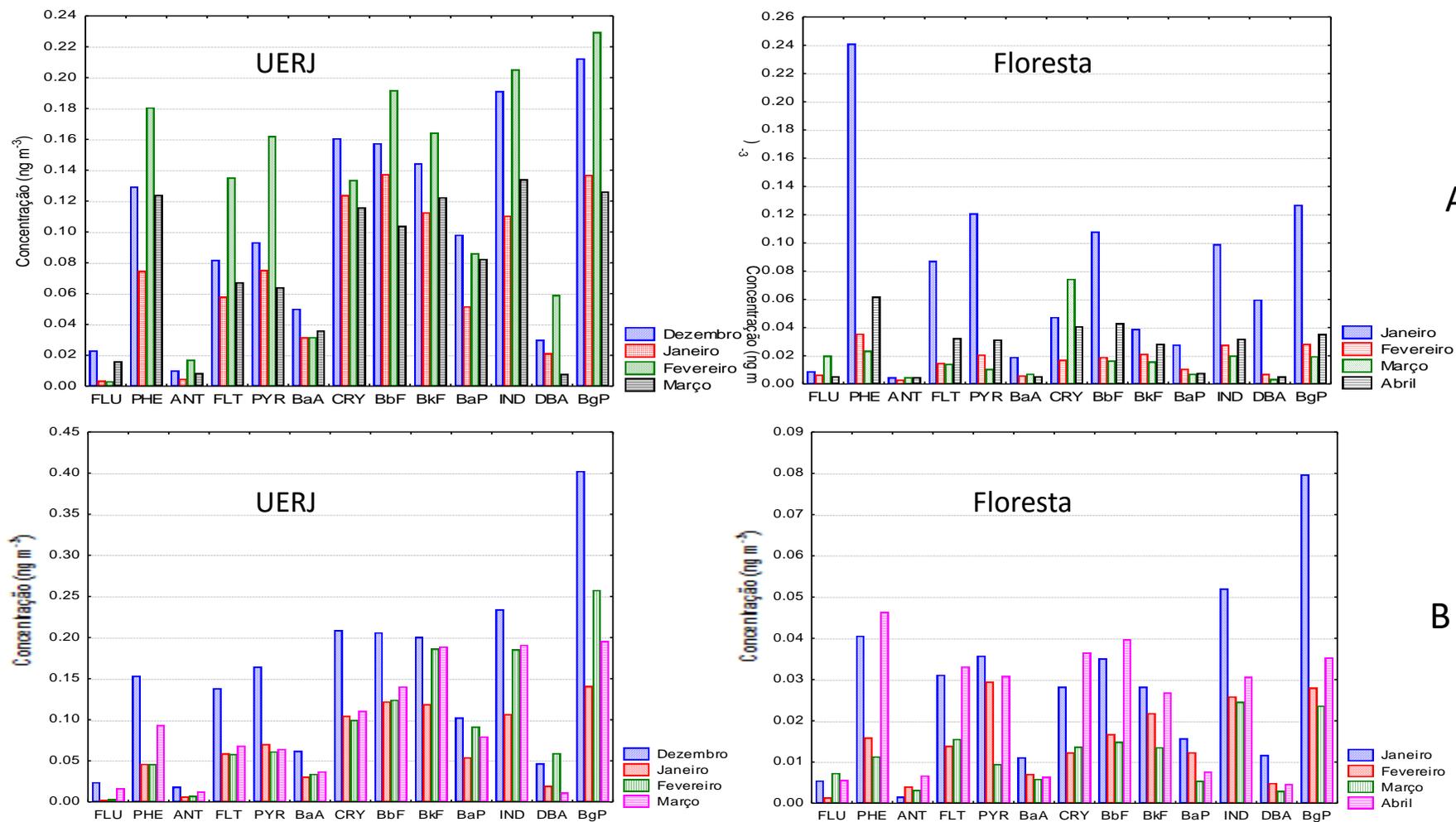


Figura 22: Valores de média (A) e de mediana (B) das concentrações de HPA ($\mu\text{g m}^{-3}$) para cada mês de análise.

Os valores de CEQ para os HPA foram calculados e estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Valores de BaP_{eq} para as concentrações determinadas na FT e UERJ.

Compostos	Média		TEF	BaP _{eq}	
	UERJ	FT		UERJ	FT
FLU	0,008	0,009	0,001	8,00E-06	9,00E-06
PHE	0,091	0,079	0,001	9,10E-05	7,90E-05
ANT	0,014	0,005	0,01	1,40E-04	5,00E-05
FLT	0,089	0,04	0,001	8,90E-05	4,00E-05
PYR	0,103	0,05	0,001	1,03E-04	5,00E-05
BaA	0,037	0,013	0,1	3,70E-03	1,30E-03
CRY	0,119	0,034	0,01	1,19E-04	3,40E-05
BbF	0,15	0,047	0,1	1,50E-02	4,70E-03
BkF	0,139	0,022	0,1	1,39E-02	2,20E-03
BaP	0,068	0,016	1	6,80E-02	1,60E-02
IND	0,152	0,045	5	7,60E-01	2,25E-01
DBA	0,032	0,021	0,1	3,20E-03	2,10E-03
BgP	0,196	0,053	0,01	1,96E-03	5,30E-04

A soma total dos valores individuais para cada ponto de coleta é de 0,866 para a UERJ e 0,252 para a Floresta, estes valores são mais baixos que o encontrado para TR. O valor determinado para a UERJ é similar a alguns valores determinados para o *background* urbano, isto é, locais que recebem poluentes urbanos, porém não possuem condições de tráfego como em ambientes urbanos (ROGULA-KOZLOWSKA et al., 2013).

O valor determinado para a FT é cerca de 1/4 do valor encontrado para a UERJ, o que sugere que o risco é menor para o ar da área da Floresta.

Os resultados obtidos na FT e UERJ, apesar de mais baixos que no TR, indicam que existe um risco à saúde das pessoas que são expostas diariamente a estes ambientes (COLLINS, 1998).

Neste caso, o risco casos de câncer pela exposição aos HPA contidos no material particulado é de 8 a cada 100 habitantes para a UERJ e 2 a cada 100 habitantes para a FT (WHO, 1987).

Vale ressaltar que os resultados da UERJ são para uma altura de aproximadamente 26 metros. Assim estes valores no nível do solo podem ser ainda maiores.

O risco à mutagenicidade (MEQ) foi calculado pela fórmula:

$$\text{MEQ} = 0,082[\text{BaA}] + 0,017[\text{CRY}] + 0,25[\text{BbF}] + 0,11[\text{BkF}] + 1[\text{BaP}] + 0,31[\text{IND}] + 0,29[\text{DBA}] + 0,19[\text{BgP}]$$

Para a FT o valor encontrado foi de 0,062 e para a UERJ foi de 0,220, os quais mostram valores de risco de mutagenicidade bem inferior a valores encontrados na literatura (ROGULA-KOZLOWSKA et al., 2013, NARDOCCI, 2010 e OLIVEIRA et al., 2014).

- **Razões diagnósticas**

Com o objetivo de identificar a origem dos HPA na região de estudo, as razões diagnósticas foram calculadas utilizando os valores individuais obtidos em cada determinação e posteriormente calculados os valores médios, como são apresentados na Tabela 14.

Como podemos observar, as razões diagnósticas BaP/BgP e IND/(IND+BgP) calculadas para a Floresta da Tijuca e a UERJ foram muito semelhantes, na faixa de 0,37 – 0,49, e correspondem a valores para emissão veicular de diesel.

Comparando os dados obtidos nestes dois locais de amostragem (UERJ e FT) com os dados do TR, vemos algumas diferenças entre as razões diagnósticas.

Tabela 14: Comparação dos valores médios das razões diagnósticas para cada mês dos locais de amostragem com os valores de literatura para as possíveis fontes.

Sítios de amostragens e prováveis fontes		BaP/BgP	BaA (BaA+CRY)	IND (IND+BgP)	FLT (FLT+PYR)
Floresta da Tijuca	JAN	0,29±0,08	0,32±0,06	0,46±0,05	0,47±0,08
	FEV	0,41±0,30	0,40±0,22	0,45±0,10	0,44±0,11
	MAR	0,25±0,10	0,31±0,22	0,49±0,04	0,63±0,17
UERJ	JAN	0,30±0,08	0,22±0,04	0,43±0,04	0,77±0,24
	FEV	0,36±0,10	0,29±0,05	0,46±0,03	0,83±0,08
	MAR	0,33±0,11	0,17±0,10	0,37±0,20	0,84±0,01
Gasolina		0,3-0,78	0,73	0,18	<0,5
Diesel		0,3-0,4	0,5 0,45	0,37 0,46	>0,5
Carvão		0,9-6,6			
Veículos		0,3-0,78 0,5-0,6	0,22-0,55	0,6 0,18	
Refino de petróleo		0,65-1,7			
Fonte		ANDRADE et al., 2009	RAVINDRA et al., 2008	ANDRADE et al., 2009 e RAVINDRA et al., 2008	RAVINDRA et al., 2008

A razão FLT/(FLT + PYR) mostra uma influência de emissões de queima de diesel para a UERJ (valores maiores que 0,5) e fontes mistas para a FT (valores próximos a 0,5). Estes valores são maiores que os obtidos no TR, que mostram claramente influência de queima de gasolina (0,26 ± 0,18).

A mesma diferença pode ser observada para a razão BaA/(BaA + CRY). Os valores obtidos para a FT e UERJ são mais baixos que para o TR (0,61 ± 0,11). Em geral, como encontrado na literatura (RAVINDRA et al., 2008), os valores maiores correspondem a emissões de veículos a gasolina, enquanto que valores mais baixos caracterizam emissões de diesel.

Na Tabela 15, são mostrados dados registrados pela Administração do Parque indicando a média diária de visitantes que foram de carro ao Parque (Setor Floresta da Tijuca) nos dias em que houve coleta. Pode ser observado que o número de visitantes foi maior no mês de janeiro, que corresponde ao

período de férias escolares e, no qual o Parque recebeu, também, o maior número de visitantes totais.

Tabela 15: Valores médios diários de visitantes ao Setor Floresta da Tijuca.
Dados fornecidos pela Administração do Parque.

	Visitantes em					
	Pedestres	Ciclistas	veículos	Total	Motos	Carros
Janeiro	105	12	1283	1400	19	442
Fevereiro	34	2	440	475	5	169
Março	154	8	1083	1246	23	324

No mês de março de 2014, entretanto, foi observado, também, um número alto de visitantes, isto pode ser a causa dos valores das razões diagnósticas para estes dois meses serem similares.

Em fevereiro a visitação diminui cerca de dois terços em relação a janeiro. Isto pode ser o motivo pelo qual as razões para este mês sejam diferentes das de janeiro e março.

Os dados meteorológicos e o modelo de circulação de ar, que será mostrado num próximo tópico, mostram que a Floresta recebe massas de ar da região urbana, impactada pelo trânsito veicular.

Dessa forma, os HPA presentes no material particulado coletado na Floresta podem ter origem em emissões locais, dos veículos que transitam no Parque, e no transporte de poluentes.

A diferença das razões diagnósticas entre os meses de fevereiro e janeiro/março sugere que a contribuição relativa destas fontes é diferente, assim, estes dados podem estar relacionados ao fato de que a principal fonte de HPA para o mês de fevereiro é de transporte enquanto que para os meses de janeiro e março, podem ser de emissão *in situ*. As emissões *in situ*, podem ser oriundas da presença dos veículos usados na administração e manutenção do Parque e, principalmente, dos veículos particulares e de turismo que transitam em seu interior.

Na Figura 23 é mostrada a porcentagem dos tipos de visitantes que o Parque (Setor Floresta da Tijuca) recebeu para os três meses de análise.

É possível notar por esta figura que no mês de janeiro a visitação ao Parque por meio de veículos (motos e carros) foi a maior para os três meses. O maior número de visitantes pode ser uma das causas dos maiores valores de concentrações médias e medianas encontrados para o mês de janeiro.

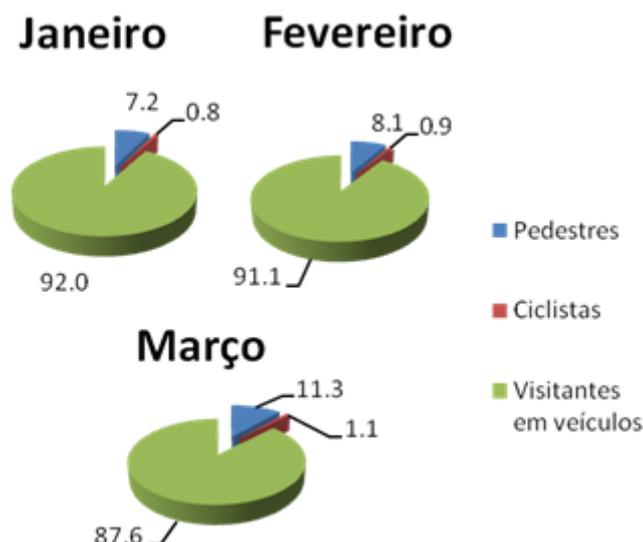


Figura 23: Relação em porcentagem dos meios de transporte usados pelos visitantes do Parque.

- **Dados de Simulação das Trajetórias das massas de ar**

A Figura 24 mostra uma das simulações realizadas a fim de verificar a origem das massas de ar que atingem a Floresta. Essa é uma simulação representativa das obtidas para todos os dias de coleta.

As trajetórias mostram que, durante o período de coleta, a Floresta recebe principalmente ar proveniente da área urbana, sugerindo que o ar da cidade esteja afetando os parâmetros de qualidade de ar em seu interior.

Os valores mais baixos para as concentrações na área da Floresta, em comparação com a área urbana, podem ser explicados pelos processos de diluição, deposição e decomposição ao longo da trajetória do ar. Todas as simulações feitas obtiveram o mesmo tipo de trajetórias, isto é, as massas de ar que atuaram na cidade durante o período de coleta foram massas de ar continental.

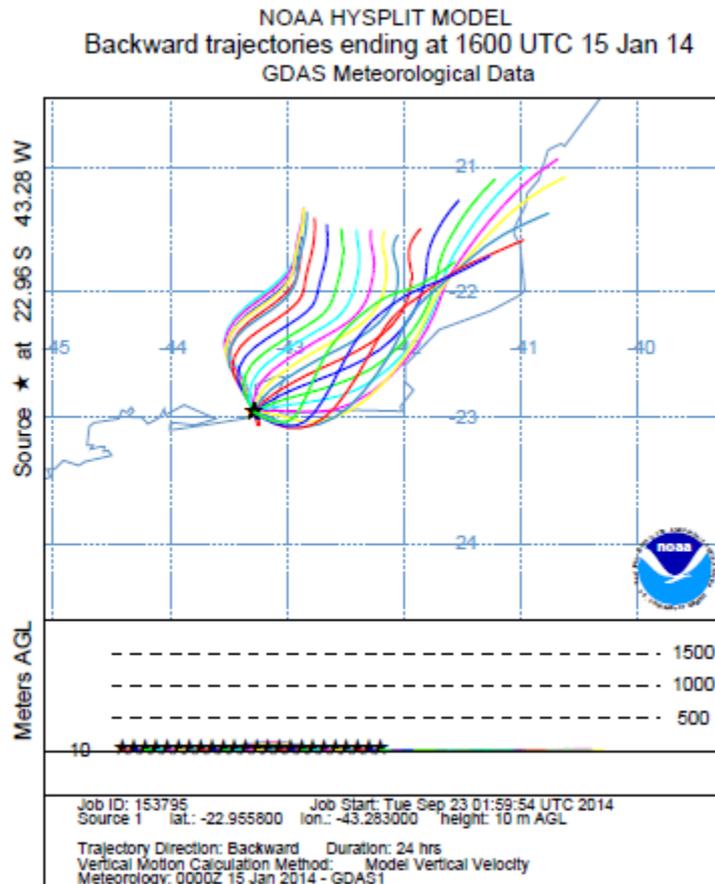


Figura 24: Simulação do movimento das massas de ar que chegaram à Floresta da Tijuca entre os dias 14 e 15 de janeiro de 2014, correspondendo ao período de coleta de uma amostra de material particulado.

- **Análise estatística multivariada**

A análise estatística multivariada foi realizada usando análise de componentes principais (ACP) e análise de agrupamento de dados (análise de *cluster*).

Na Figura 25, é possível observar que, com exceção dos resultados obtidos para o Filtro 9 da Floresta da Tijuca e o Filtro 20 da UERJ, os dois locais de coleta foram separados por uma distância de ligação de três unidades. Essa separação entre os valores de concentração obtidos para os compostos analisados na UERJ e na Floresta indica que, provavelmente, as fontes de emissão são diferentes em ambos locais, como já mencionado anteriormente.

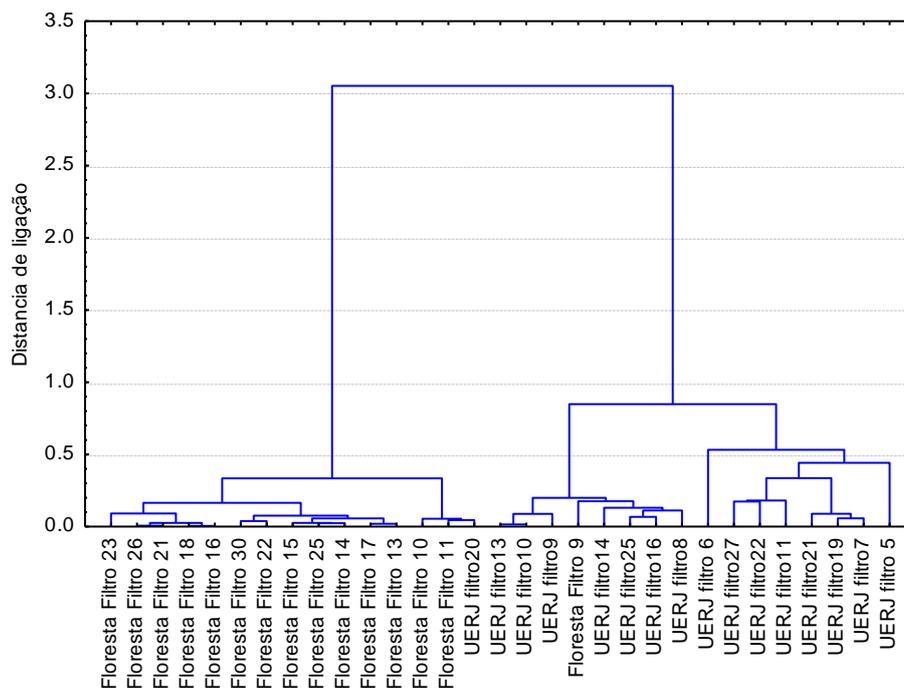


Figura 25: Análise de agrupamento dos dados para as coletas realizadas.

Como já discutido, os HPA determinados no material particulado coletado na UERJ são oriundos predominantemente das emissões veiculares, tanto dos veículos leves como dos pesados que circulam na região. Já os compostos determinados na Floresta podem ser devidos ao transporte desde a área urbana e a emissões locais que variam na época do ano e dia de semana por estarem relacionadas principalmente à visitação do Parque.

Nas Tabelas 16 e 17 são mostrados os resultados obtidos na análise de componente principal. Os três primeiros fatores explicam 90% da variância. O CP1 inclui os compostos de 5-6 anéis (BbF, BkF, BaP, IND e BgP), relacionados principalmente às emissões de gasolina. O CP3 inclui os compostos com três anéis (PHE, FLT e PYR) e CP2 inclui o FLU e ANT que podem estar associados a emissões de veículos a diesel e aos processos de refino de petróleo (RAVINDRA et al., 2008), porém devido ao seu valor de pressão de vapor relativamente alto, 0,71 Pa, esta substância tende a se apresentar predominantemente na fase vapor e, por este motivo, pode estar em concentrações menores no material particulado e num componente principal separado na análise.

Tabela 16: Autovalores, variância total, autovalores acumulados e variância acumulada para os dados obtidos pela ACP.

Componentes	Autovalor	Variância Total (%)	Autovalor acumulado	Variância Acumulada (%)
1	8,82	67,88	8,82	67,88
2	2,02	15,56	10,85	83,44
3	0,87	6,68	11,72	90,12
4	0,64	4,95	12,36	95,07
5	0,21	1,59	12,57	96,67
6	0,16	1,22	12,73	97,89
7	0,11	0,82	12,83	98,71
8	0,06	0,47	12,89	99,19
9	0,05	0,36	12,94	99,55
10	0,03	0,20	12,97	99,75
11	0,02	0,14	12,99	99,89
12	0,01	0,08	13,00	99,97
13	3,80E-03	0,03	13,00	100,00

Na Figura 26 foram representados os componentes principais CP1 e CP2. É possível visualizar que os dados obtidos para as amostras coletadas na FT são separados dos obtidos na UERJ.

Tabela 17: Carga individual das CP's obtidas pela ACP

Variável	CP1	CP2	CP3	CP4
FLU	-0,08	0,97	0,18	-0,09
PHE	0,26	0,33	0,85	-0,02
ANT	0,22	0,82	0,32	0,31
FLT	0,29	0,30	0,81	0,36
PYR	0,37	0,11	0,87	0,18
BaA	0,53	0,31	0,64	0,31
CRY	0,53	0,16	0,79	0,10
BbF	0,72	0,01	0,41	0,28
BkF	0,94	0,02	0,26	0,16
BaP	0,93	0,07	0,27	0,22
IND	0,93	0,05	0,29	0,19
DBA	0,41	0,06	0,20	0,88
BgP	0,79	0,10	0,50	0,26

A Tabela 17 mostra a distribuição individual de cada HPA nas diferentes CP obtidas. A CP1 possui carga de HPA pesados (BkF, BbF, BaP, IND e BgP)

CP2 possui uma carga de HPA leves (FLU e PHE) e a CP3 possui carga de HPA de massa molar média (FLT, PYR, CRY) e a CP4 o DBA.

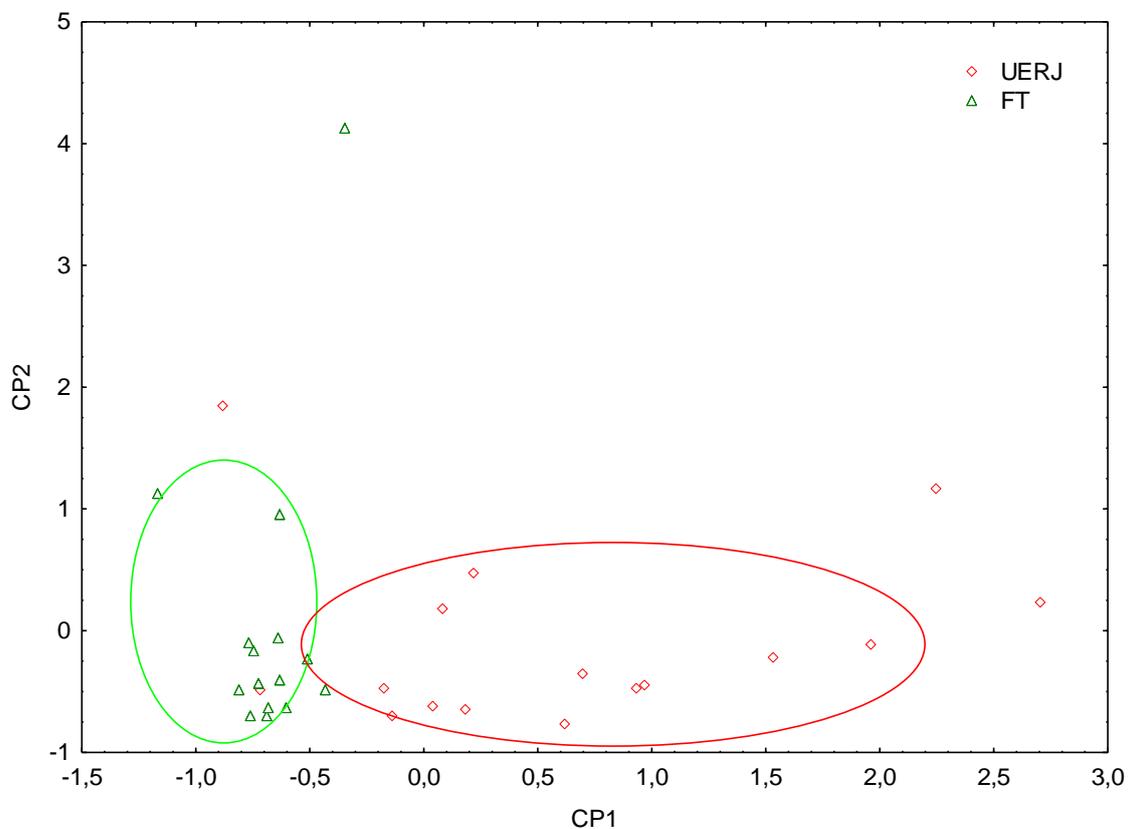


Figura 26: Diagrama dos dados de HPA pela análise de componente principal do CP1 *versus* o CP2.

Uma análise mais detalhada desta figura revela também que os dados individuais da UERJ se dispersaram na CP1 enquanto que os dados da FT não se distribuíram em nenhum desses fatores.

Este fato pode ser um indício de que os poluentes presentes na FT são, em grande parte oriundos do transporte de massas de ar, isto é a cidade parece afetar a qualidade do ar na FT.

- **Determinação de carbono orgânico e carbono elementar**

Para a determinação do material carbonáceo no material particulado foi realizado uma análise termo-óptica para determinar a concentração de OC e CE no material particulado. A Tabela 18 mostra os resultados obtidos por esta análise.

Tabela 18: Valores de média, mediana, desvio padrão e variância para os dados de OC, EC, TC e da razão OC/EC encontrados na Floresta da Tijuca e na UERJ.

	Parâmetros	EC $\mu\text{g m}^{-3}$	OC $\mu\text{g m}^{-3}$	TC $\mu\text{g m}^{-3}$	Razão OC/EC
UERJ	Média	3,22	6,47	9,69	2,02
	Desvio padrão	0,74	2,55	3,05	0,52
	Mediana	3,22	5,88	9,23	1,91
	Variância	0,55	6,48	9,32	0,27
Floresta da Tijuca	Média	1,01	6,10	7,11	5,36
	Desvio padrão	0,46	8,92	9,27	3,09
	Mediana	0,89	3,93	4,78	4,81
	Variância	0,21	79,60	85,90	9,57

A Figura 27 mostra a constituição do material carbonáceo do material particulado e é possível ver uma clara separação dos valores individuais para a concentração de EC e da razão OC/EC.

Esses dados mostram que a concentração de carbono elementar na UERJ é maior que na Floresta, sugerindo então que as emissões primárias, devidas à queima de material orgânico, são mais importantes na UERJ que na Floresta (THORPE e HARRISON, 2008).

A concentração de carbono orgânico na Floresta da Tijuca apresentou valores entre quatro a cinco vezes a concentração de carbono elementar, o que sugere que este material particulado possui grande contribuição de poluentes secundários (BAUER et al., 2002; MATTHIAS-MASER e JAENICKE, 2000). Os valores de carbono elementar na Floresta da Tijuca podem estar associados ao *background* da atmosfera, uma vez que seu valor médio é de $1,01 \mu\text{g m}^{-3}$ (PIO et al., 2007).

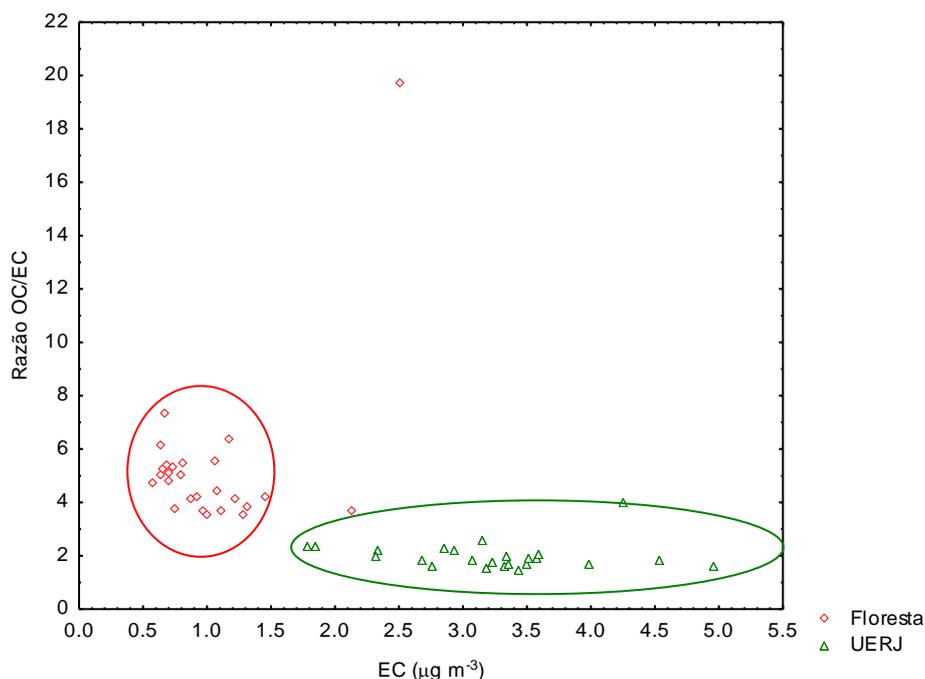


Figura 27: Valores para a razão OC/EC versus EC no material particulado da FT e UERJ

- **Atividade Toxicológica**

Respostas mutagênicas na presença de metabolização, apresentadas na Tabela 19, foram detectadas no ponto UERJ. Estes resultados podem ser atribuídos à presença de pró-mutágenos como HPA (RAINHO et al., 2013). As respostas mutagênicas mais altas, na presença de metabolização, foram detectadas no mês de novembro. Estes resultados podem estar relacionados à alta concentração de HPA, devido da intensa emissão de poluentes lançados por veículos nessa parte da cidade (RAINHO et al., 2013).

Respostas mutagênicas na ausência de metabolização foram detectadas nos três meses de estudos, para o ponto UERJ, indicando uma predominância de mutágenos diretos presentes no material particulado (RAINHO et al., 2013). A presença de mutágenos diretos, advindos de partículas do ar, tem sido amplamente demonstrada em amostras urbanas em todo o mundo, assim como a dos derivados de HPA, nitro-HPA e HPA oxigenados (CREBELLI et al., 1988; SATO et al., 1995). Os compostos nitrogenados resultam de emissões diretas de combustão diesel (emissões primárias) e, também, dos processos secundários na atmosfera (SATO et al., 1995; PITTS JR et al., 1985). No Brasil, a presença de nitro compostos no ar atmosférico foi reportada no Rio de

Janeiro (RAINHO *et al.*, 2012; RAINHO *et al.*, 2013), Porto Alegre (CORONAS *et al.*, 2008; e VARGAS *et al.*, 2003) e São Paulo (UMBUZEIRO *et al.*, 2008; SATO *et al.*, 1995; MARTINS *et al.*, 1999).

As amostras coletadas na UERJ apresentaram os maiores valores para a mutagenicidade em unidades de rev μg^{-1} , em comparação às amostras obtidas na Floresta da Tijuca, o que pode estar relacionado ao tráfego de veículos. Nesse ponto a atividade mutagênica foi detectada pelas três linhagens do estudo (TA98, YG1021 e YG1024).

O resultado positivo para a linhagem TA98 na ausência de metabolização indica a presença de mutágenos diretos como os nitros HPA e na presença de metabolização indica a presença de pró mutágenos como os HPA (CLAXTON *et al.*, 2004 e UMBUZEIRO *et al.*, 2008).

Tabela 19: Atividade mutagênica em rev μg^{-1} induzida pelos extratos orgânicos de MP 2,5 μm , coletados nos dois pontos de estudo.

Ponto	Mês	TA 98		YG1021		YG1024	
		Sem S9	Com S9	Sem S9	Com S9	Sem S9	Com S9
UERJ	Novembro	17,27 \pm 3,36	16,16 \pm 1,27	41,46 \pm 4,20	33,16 \pm 2,03	6,20 \pm 1,50	5,03 \pm 1,42
	Dezembro	Nd	nd	4,44 \pm 0,35	Nd	nd	nd
	Janeiro	2,38 \pm 0,22	nd	8,00 \pm 0,73	Nd	3,02 \pm 0,41	nd
Floresta	Novembro	Nd	nd	nd	Nd	nd	nd
	Dezembro	Nd	nd	nd	Nd	nd	nd
	Janeiro	Nd	nd	nd	Nd	nd	nd

1 – UERJ; 2 – Floresta da Tijuca; n.d. – não detectado. Negativo: DMSO para ensaio de mutagenicidade sem S9 mix: TA98, (46.3 \pm 19.1); YG1021, (49 \pm 3.61); YG1024, (71.7 \pm 9.5). Para o ensaio de mutagenicidade com S9 mix: TA98, (16.0 \pm 7.21); YG1021, (61.3 \pm 4.16); YG1024, (22.3 \pm 4.04). Controles Positivos para ensaio de mutagenicidade sem S9 mix: 4-nitroquinolina óxido (0,5 μg placa⁻¹) for TA98, (296.7 \pm 462); YG1021, (303.7 \pm 461.1); YG1024, (147.5 \pm 26.16). Para ensaio de mutagenicidade com S9 mix: 2-aminofluoreno (1 μg /plate) for TA98, (104 \pm 76.2); YG1021, (311 \pm 158); YG1024, (114 \pm 38.4).

A linhagem YG1021, na ausência de metabolização indica a presença de mutágenos diretos como os nitros HPA e a linhagem YG1024 indica a presença de mutágenos diretos como os nitros HPA e amino HPA. A redução nos valores para YG1021 e YG1024 na presença de metabolização comparada aos valores na ausência deste, é característico da presença de compostos nitro (CLAXTON et al., 2004 e UMBUZEIRO et al., 2008).

Nos meses de dezembro e janeiro houve uma redução nos valores detectados para as amostras coletadas na UERJ, apresentando somente resultados positivos na ausência de metabolização. Este resultado pode estar relacionado ao período de férias, no qual ocorre uma diminuição no tráfego de veículos no *campus* e as condições climáticas como pluviosidade, umidade, dinâmica dos ventos e radiação UV também podem ter interferido.

Nas amostras coletadas na Floresta da Tijuca, não foi detectada atividade mutagênica na ausência e presença de metabolização exógena para nenhuma das linhagens do estudo. Esse resultado pode estar relacionado às menores emissões no local, assim como a uma possível dispersão e/ou adsorção dos poluentes na Floresta e deverá ser investigado em trabalhos futuros.

Determinação de COVs pelo método TO-15

- **Avaliação do método**

O método cromatográfico desenvolvido foi suficientemente adequado para a separação e identificação cromatográfica de 52 dos 57 analitos contidos no padrão. Já os analitos com dois átomos de carbono: etano, eteno e etino não foram possíveis de serem separados bem como os compostos com 3 átomos de carbono: propano e propeno. A aplicação de um método cromatográfico que envolvesse criogenia e outra coluna seria necessária para que essas separações ocorram. Porém não é do interesse deste trabalho a quantificação destes analitos já que estes apresentam baixa reatividade em comparação com os compostos com maior número de átomos de carbono e, por esse motivo, tem pouca importância desde o ponto de vista da formação de poluentes secundários, como ozônio, e da qualidade do ar. Outros dois analitos apresentaram-se coeluídos a outros dois, esta coeluição ocorreu com os analitos *o*-, *p*-Xileno e com *trans*-2-penteno e ciclopentano.

Na Figura 28 é mostrado um cromatograma típico de uma injeção de padrão. Este cromatograma mostra que todos os 52 analitos contidos na faixa de C4-C12 são eluidos com menos de 60 min de análise cromatográfica, porém em algumas amostras havia presença de picos além do tempo de retenção do dodecano. Então, para se evitar o acúmulo de analitos no interior da coluna, essa mesma foi levada a 240°C para garantir a completa eluição dos analitos contidos nos *canisters*.

É possível ver também que alguns analitos como o 2,4-dimetil-pentano e metil-ciclopentano saíram com tempos de retenção muito próximos entre si e que o mesmo ocorreu com o *o*-xileno e o estireno. Porém, por se tratar de analitos com diferentes íons diagnósticos, eles puderam ser separados no cromatograma do íon selecionado (Figura 29).

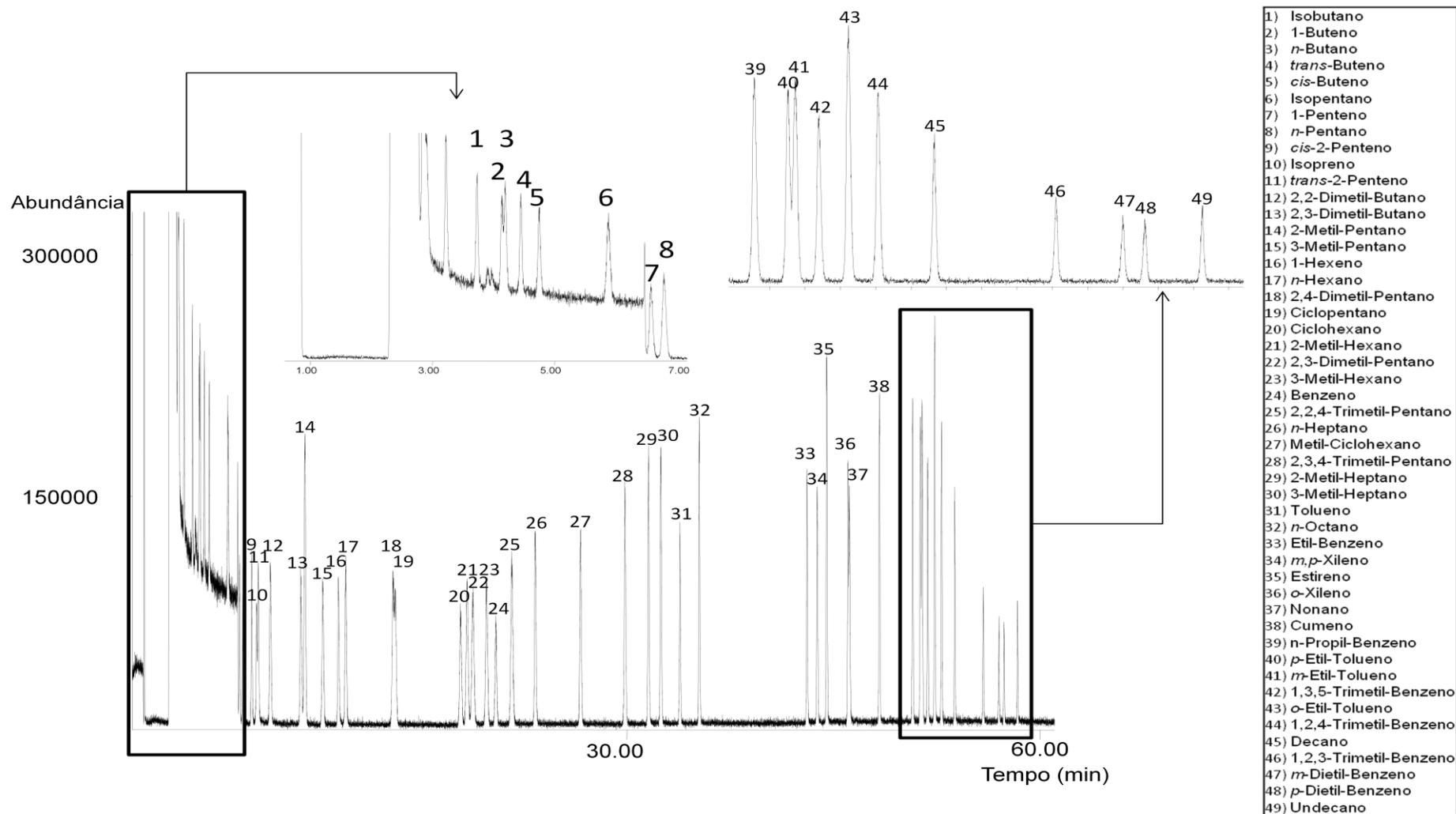


Figura 28: Cromatograma de íons totais para a injeção de 100mL de mistura padrão.

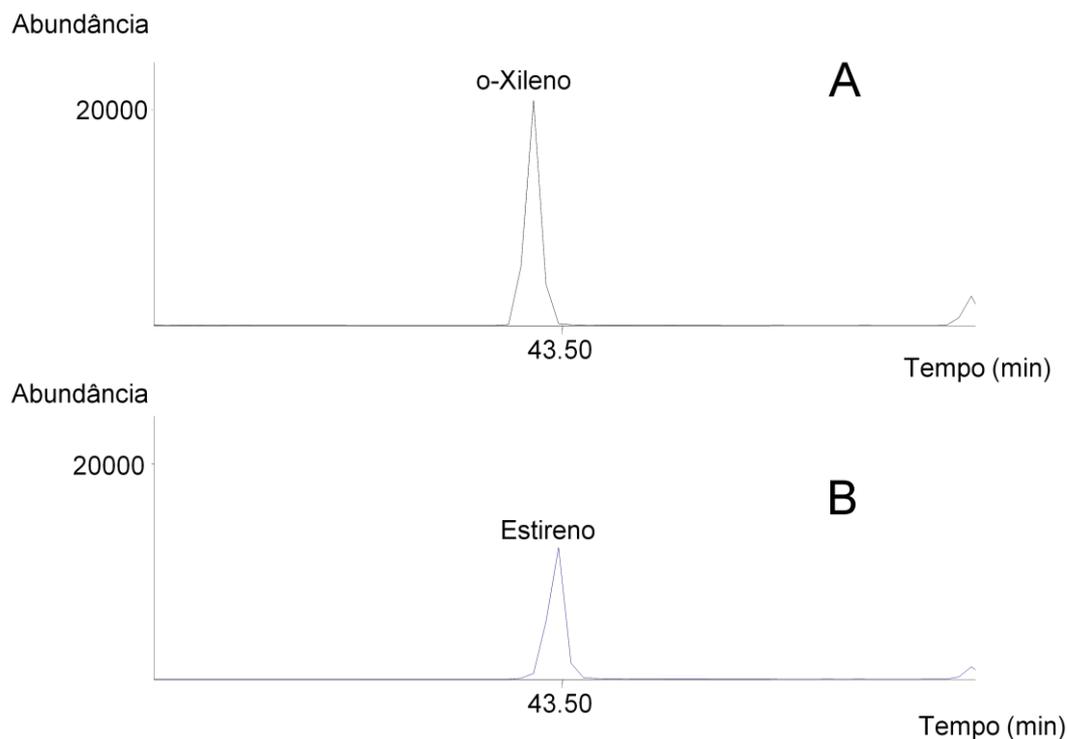


Figura 29: Cromatograma do íon selecionado (A) cromatograma do íon m/z 91 e (B) cromatograma do íon m/z 104.

A fim de abranger toda a faixa de concentração dos analitos presentes nas amostras coletadas na Floresta da Tijuca e na UERJ, duas curvas analíticas com os mesmos analitos foram construídas em duas faixas de concentração distintas.

Para a primeira faixa de concentração foi usado uma mistura padrão contendo 57 analitos precursores de ozônio na faixa de concentração de 20-60 ppbC.

Para a segunda faixa de concentração foi usado uma mistura padrão contendo os mesmos 57 analitos precursores de ozônio a 100 ppb.

Em ambos os casos foram injetados volumes de 10 mL até 300 mL, obtendo-se duas curvas analíticas para cada composto que apresentaram R^2 superior a 0,99. As curvas foram construídas com a análise em triplicata de cada volume.

Para verificar a reprodutibilidade das análises foram realizadas 10 injeções da mesma quantidade de padrão e comparadas quadruplicatas das mesmas amostras ambientais. Os resultados obtidos apresentaram-se dentro da faixa de 25% de erro considerada aceitável pelo Método TO-15 (EPA,

1999). Até para alguns compostos considerados mais complicados como estireno (EPA, 1999), os valores obtidos perteceram a esta faixa de erro.

Os valores de LD e de LQ foram de no máximo 0,02 e 0,07 $\mu\text{g m}^{-3}$, valor considerado aceitável para o método (EPA, 1999). Estes valores corresponderam à injeção de 1 mL de mistura padrão 20-60 ppbC, sendo o menor volume de mistura padrão que gerou um sinal cromatográfico três vezes maior que o ruído do aparelho.

- **Amostras da FT e UERJ**

Na análise das amostras de ar da FT e da UERJ, por se tratar de uma matriz com uma complexidade maior que o padrão, foi observada a presença de outros sinais cromatográficos que não estavam presentes no cromatograma dos padrões. Por esse motivo, esses compostos não poderiam ser identificados inequivocamente e, assim, não foram quantificados. Todas as amostras ambientais foram analisadas no prazo máximo de sete dias após a coleta. A estabilidade geralmente informada para esse tipo de amostras é de 30 dias (EPA, 1999). Porém análises realizadas no laboratório mostraram que para as condições ambientais e de coleta deste trabalho o período de estabilidade, para obter uma diferença menor que 25%, é de aproximadamente 15 dias.

Na Figura 30 é apresentado um cromatograma de uma amostra da UERJ. Como podemos ver a complexidade deste cromatograma é maior que a da mistura padrão, como é de se esperar para qualquer tipo de análise de meio ambiente.

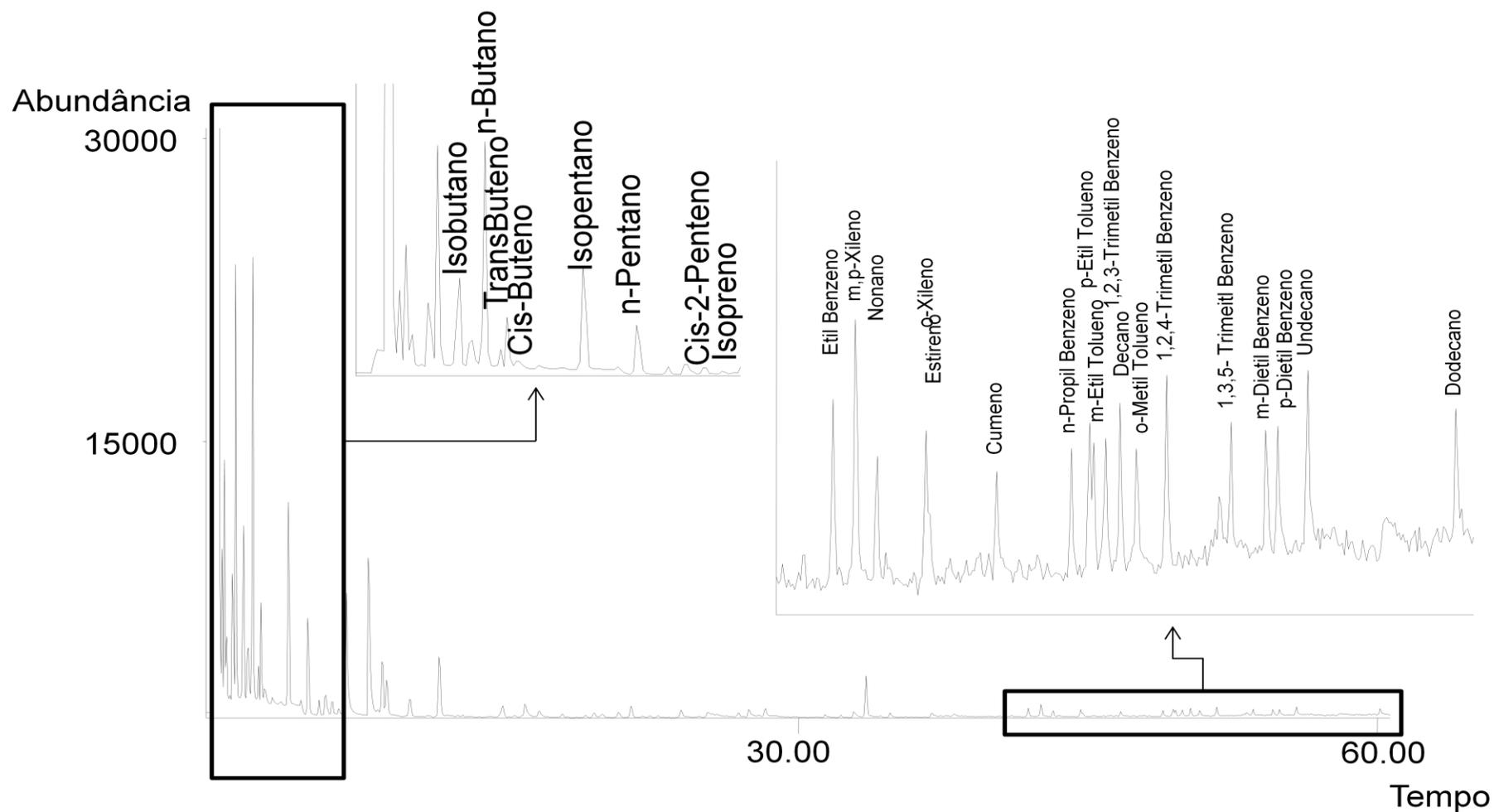


Figura 30: Cromatograma de íons totais para uma alíquota de ar da UERJ.

Este cromatograma nos mostra que houve analitos que não foram determinados em nenhuma das amostras coletadas. Nas Tabelas 20 e 21 são apresentados os resultados obtidos nos dois locais de coleta: concentração média, desvio padrão, mínimo e máximo o número de vezes que os mesmos foram quantificados nas amostras coletadas.

Tabela 20: Valores de concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) médios, mínimos, máximos e desvio padrão para os COVs coletados na FT.

Analitos	Floresta da Tijuca concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$				
	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Número de dados válidos
Isobutano	11,03	4,23	61,52	14,87	14
1-Buteno	7,19	4,00	29,26	6,58	14
<i>n</i> -Butano	11,41	4,20	55,41	13,31	14
<i>trans</i> -Buteno	4,19	0,73	11,68	3,38	12
<i>cis</i> -Buteno	3,41	1,33	6,36	2,17	8
Isopentano	6,10	1,01	17,71	4,98	14
1-Penteno	1,27	0,71	1,83	0,79	2
<i>n</i> -Pentano	4,60	1,13	10,15	2,98	14
<i>cis</i> -2-Penteno	1,56	0,00	7,83	2,39	11
Isopreno	4,53	0,99	10,15	2,91	14
<i>trans</i> -2-Penteno	1,12	0,47	1,58	0,52	4
2,3-Dimetil-Butano	0,94	0,36	1,84	0,55	7
2-Metil-Pentano	2,68	0,42	7,94	2,35	12
3-Metil-Pentano	1,99	0,55	5,33	1,59	12
1-Hexeno	1,33	1,33	1,33	ND	1
<i>n</i> -Hexano	7,74	1,43	31,97	7,72	14
Ciclohexano	1,11	0,53	1,88	0,50	5
2,4-Dimetil-Pentano	1,21	0,36	2,75	1,34	3
Metil-Ciclopentano	1,75	0,55	3,56	1,03	11
2-Metil-Hexano	1,46	1,02	2,22	0,48	6
2,3-Dimetil-Pentano	0,75	0,75	0,75	ND	1
<i>n</i> -Heptano	3,88	0,75	11,28	2,79	12
Metil-Ciclohexano	1,23	0,34	2,19	0,65	7
3-Metil-Hexano	1,95	1,24	2,92	0,71	4
2-Metil-Heptano	0,33	0,29	0,40	0,05	4
<i>n</i> -Octano	0,53	0,30	0,81	0,18	7
3-Metil-Heptano	0,21	0,17	0,26	0,06	2
Benzeno	3,07	0,82	9,45	2,39	12
Tolueno	5,28	0,97	14,78	3,82	13
Etil-Benzeno	0,82	0,09	2,15	0,66	14
<i>m,p</i> -Xileno	0,76	0,18	2,13	0,52	14
<i>o</i> -Xileno	0,69	0,23	1,48	0,45	13
Estireno	1,96	0,44	11,38	3,36	10
Cumeno	0,34	0,15	0,78	0,21	9
<i>n</i> -Propil-Benzeno	0,46	0,21	1,10	0,39	8
<i>p</i> -Etil-Tolueno	0,88	0,30	2,13	0,54	11
<i>m</i> -Etil-Tolueno	0,19	0,03	0,69	0,19	10
1,2,3-Trimetil-Benzeno	0,28	0,07	0,99	0,36	6
<i>o</i> -Etil-Tolueno	15,89	5,37	46,58	15,28	6

Tabela 20: Valores de concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) médios, mínimos, máximos e desvio padrão para os COVs coletados na FT. (continuação)

Analitos (continuação)	Floresta da Tijuca concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$				
	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Número de dados válidos
1,2,4-Trimetil-Benzeno	0,72	0,07	1,80	0,60	11
1,3,5- Trimetil-Benzeno	0,50	0,25	0,97	0,40	3
<i>m</i> -Dietil-Benzeno	0,47	0,13	0,80	0,47	2
<i>p</i> -Dietil-Benzeno	0,47	0,47	0,47	ND	1
Nonano	1,11	0,68	1,98	0,44	7
Decano	1,46	1,04	2,38	0,60	5
Undecano	1,41	0,26	2,50	0,92	4
Dodecano	2,02	0,18	10,12	2,95	10

Tabela 21: Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão para os COVs coletados na UERJ.

Analitos	UERJ concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$				
	Média	Mínimo	Máximo	Desvio. Padrão	Número de dados válidos
Isobutano	9,73	4,29	26,60	8,19	7
1-Buteno	8,77	4,48	26,34	7,93	7
<i>n</i> -Butano	12,76	5,31	35,85	11,10	7
<i>trans</i> -Buteno	4,72	1,39	12,97	4,38	6
<i>cis</i> -Buteno	3,13	1,36	9,35	2,84	7
Isopentano	14,36	6,62	40,82	12,21	7
1-Penteno	0,57	0,20	1,54	0,56	5
<i>n</i> -Pentano	11,55	5,96	33,91	10,06	7
<i>Cis</i> -2-Penteno	1,96	1,04	3,93	1,01	7
Isopreno	3,82	1,13	5,40	1,57	7
<i>trans</i> -2-Penteno	0,57	0,40	0,71	0,12	6
2,3-Dimetil-Butano	1,02	0,59	1,58	0,33	6
2-Metil-Pentano	5,38	1,84	11,57	3,76	7
3-Metil-Pentano	3,85	1,61	7,03	2,26	7
1-Hexeno	0,99	0,79	1,19	0,29	2
<i>n</i> -Hexano	7,87	3,80	14,83	3,89	7
Ciclohexano	1,23	0,61	2,49	0,76	5
2,4-Dimetil-Pentano	0,65	0,48	0,77	0,15	3
Metil-Ciclopentano	3,02	1,21	6,02	1,83	7
2-Metil-Hexano	1,87	0,59	3,21	1,00	5
2,3-Dimetil-Pentano	0,88	0,70	1,12	0,22	3
<i>n</i> -Heptano	6,28	2,85	9,45	2,63	7
Metil-Ciclohexano	1,61	0,85	3,45	0,98	6
3-Metil-Hexano	1,81	0,64	4,01	1,23	6
2,2,4-Trimetil-Pentano	0,76	0,76	0,76	ND	1
2-Metil-Heptano	0,47	0,28	0,78	0,18	6
<i>n</i> -Octano	0,97	0,60	1,69	0,44	7
3-Metil-Heptano	0,47	0,23	0,86	0,34	3
Benzeno	3,79	1,66	8,09	2,65	5
Tolueno	15,36	5,29	36,83	12,12	7
Etil-Benzeno	2,17	0,85	5,44	1,54	7

Tabela 21: Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão para os COVs coletados na UERJ. (continuação)

Analitos	UERJ concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$				
	Média	Mínimo	Máximo	Desvio. Padrão	Número de dados válidos
<i>m,p</i> -Xileno	2,09	1,32	3,80	0,87	7
<i>o</i> -Xileno	1,72	0,97	3,05	0,73	7
Estireno	1,23	0,35	3,02	1,08	6
Cumeno	0,38	0,20	0,56	0,13	5
<i>n</i> -Propil-Benzeno	0,52	0,26	0,97	0,24	6
<i>p</i> -Etil-Tolueno	1,87	0,99	3,19	0,89	6
<i>m</i> -Etil-Tolueno	0,41	0,20	0,84	0,23	6
1,2,3-Trimetil-Benzeno	0,49	0,14	0,89	0,28	6
<i>o</i> -Etil-Tolueno	23,66	11,55	44,24	12,51	6
1,2,4-Trimetil-Benzeno	1,93	0,61	4,24	1,32	7
1,3,5-Trimetil-Benzeno	0,59	0,10	1,48	0,57	5
<i>m</i> -Dietil-Benzeno	0,63	0,08	1,40	0,69	3
<i>p</i> -Dietil-Benzeno	0,30	0,29	0,32	0,02	2
Nonano	1,77	1,13	3,03	0,80	6
Decano	1,94	1,12	3,13	0,85	6
Undecano	1,86	0,80	2,83	1,00	5
Dodecano	6,84	0,35	24,83	9,19	7

Nas Figuras 31 e 32 são mostrados os valores médios e medianos das concentrações obtidas.

Analisando estas duas tabelas, vemos que os valores médios e medianos das concentrações para ambos os locais demonstram que os dois locais estão impactados por fontes antrópicas.

Esses resultados confirmam os já apresentados para os HPA que indicam que a Floresta da Tijuca, por estar situada dentro de perímetro urbano, pode estar recebendo poluição da cidade por meio de transporte de massas de ar.

A UERJ, no entanto, apresentou valores bem elevados de isopreno ($3,82 \mu\text{g m}^{-3}$) quando comparado com os valores obtidos para a FT ($4,53 \mu\text{g m}^{-3}$). As concentrações relativamente altas de isopreno na região da UERJ pode estar associada ao alto grau de estresse ao qual as plantas da região estão submetidas. Inclusive, durante a coleta de duas amostras coletadas havia funcionários da prefeitura do Rio de Janeiro promovendo a poda da grama situada ao lado do local de coleta, para estes dias os valores de concentração obtidos foram de $5,0$ e $5,4 \mu\text{g m}^{-3}$.

É possível ver que, quanto menor a cadeia carbônica, maior o valor médio para a concentração destes compostos na Floresta da Tijuca. Conforme a literatura (FINLAYSON-PITTS E PITTS, 2000), quanto maior a cadeia carbônica, maior o coeficiente de velocidade de reação com o radical OH, o que torna estes compostos mais lábeis na atmosfera. Estes resultados reforçam a hipótese de que o transporte dos poluentes para a Floresta é uma importante fonte dos mesmos neste local.

Na Floresta da Tijuca foram coletadas amostras em duas condições diferentes: dias úteis, onde o trânsito de pessoas e automóveis é relativamente pequeno, e em dias de finais de semana e feriados, nos quais há grande movimentação de visitantes e veículos de transporte próprios e de empresas de turismo para chegar ao Parque.

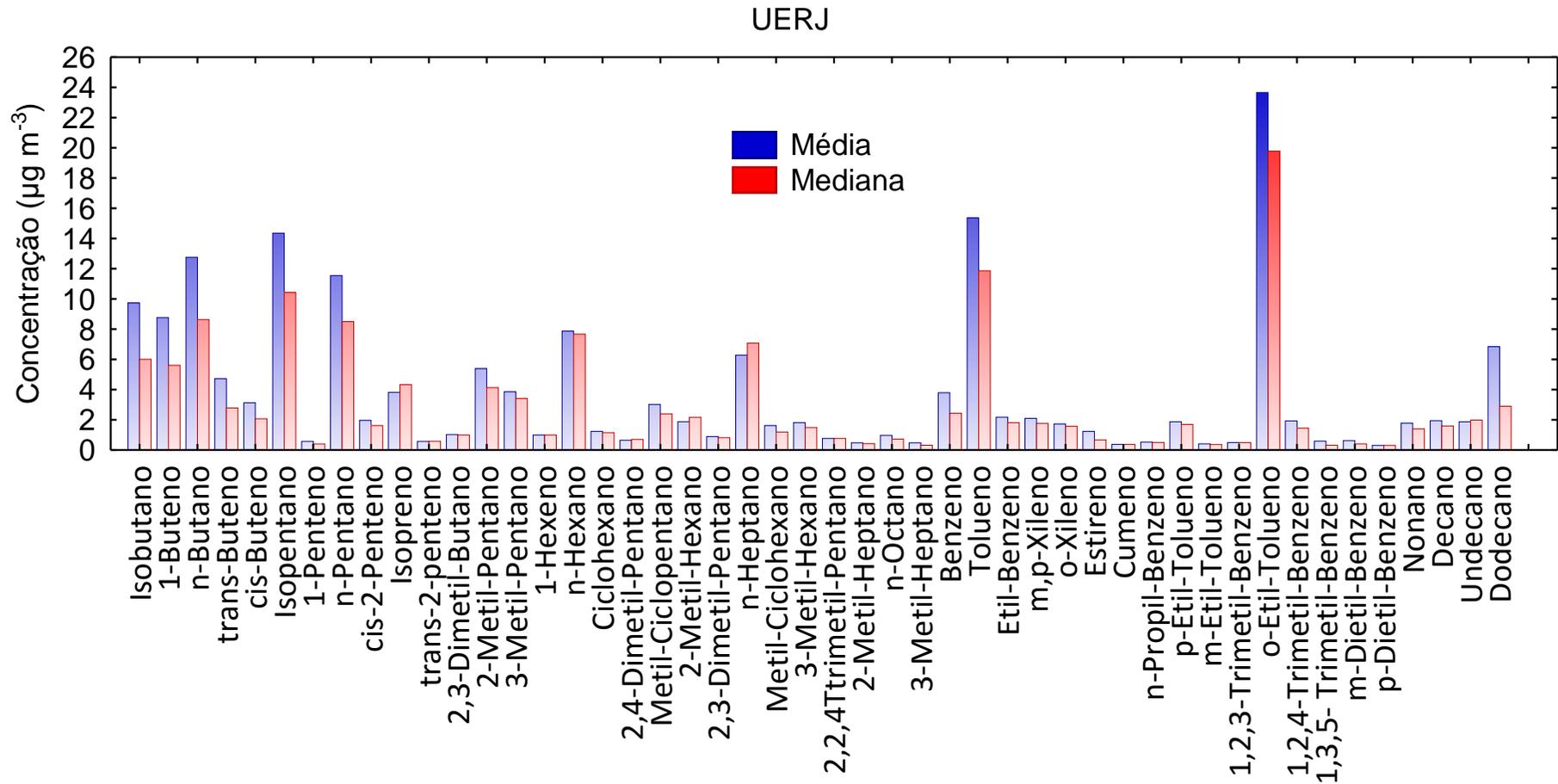


Figura 31: Valores médios e medianos para as concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) obtidas na UERJ.

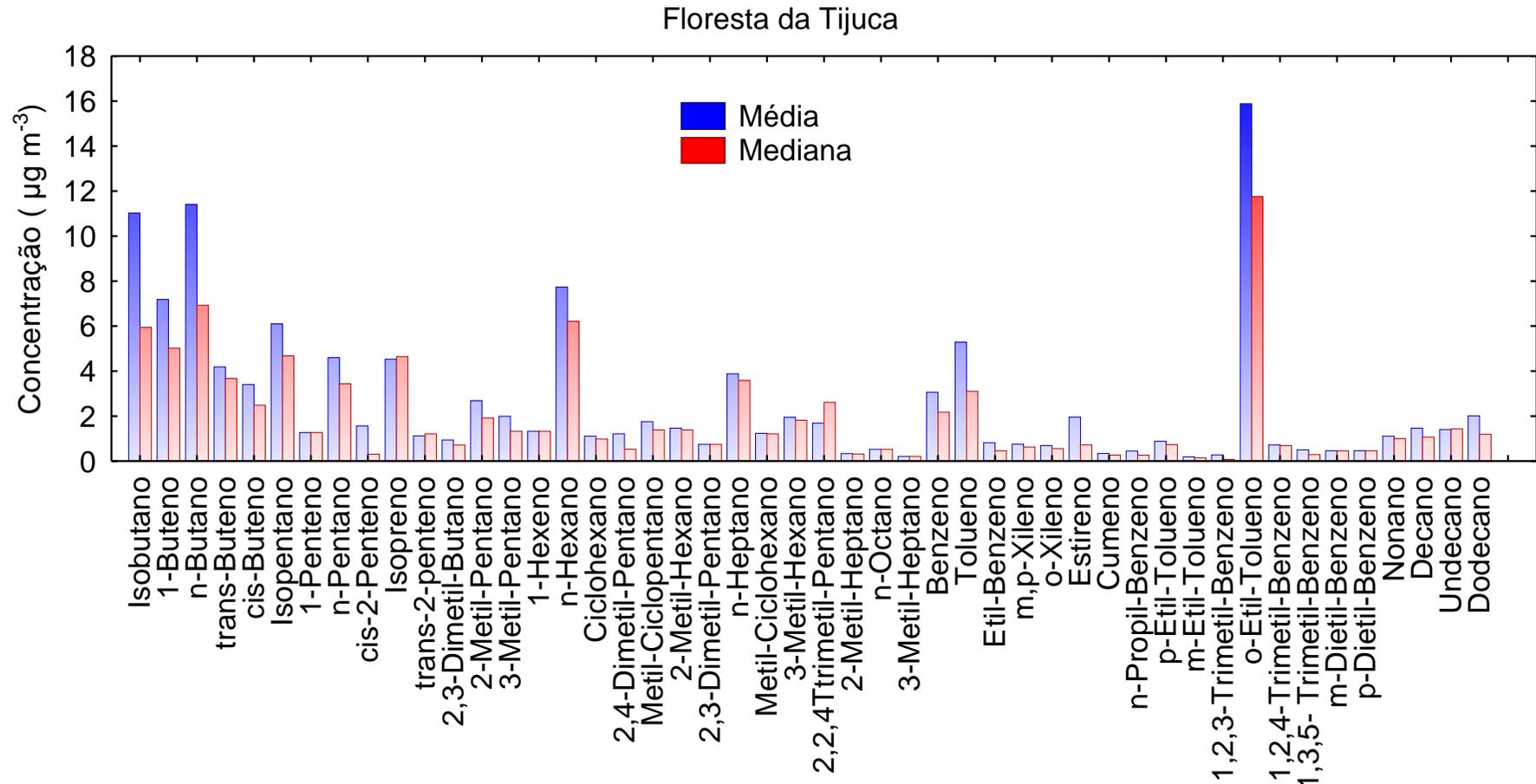


Figura 32: Valores médios e medianos para as concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) obtidas para a Floresta da Tijuca.

Nas Figuras 33 e 34 são mostrados os valores médios e medianos para ambas as condições de coleta. Analisando esta figura nota-se que a distribuição dos valores médios encontrados para essas duas condições é bem diferente, os valores médios para as concentrações dos compostos mais leves como os de C_4 e C_5 , bem como os valores médios para as concentrações dos compostos aromáticos como os BTEX, são maiores em finais de semana e feriados, o que pode estar associado ao fato destes poluentes serem emitidos no próprio local, uma vez que a atividade na Floresta e nos acessos é mais intensa.

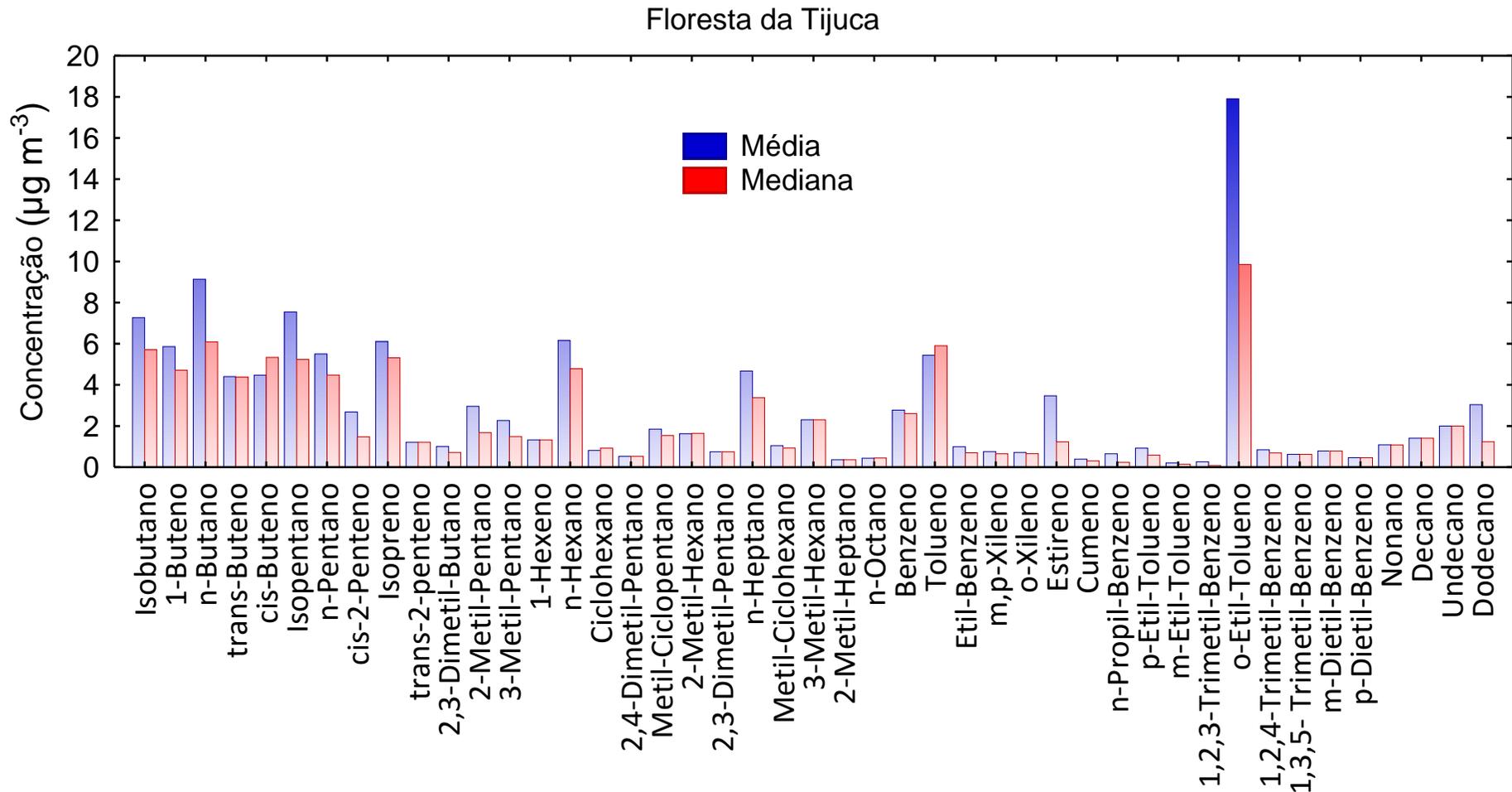


Figura 33: Valores médios e medianos para as concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) obtidas na FT em dias úteis.

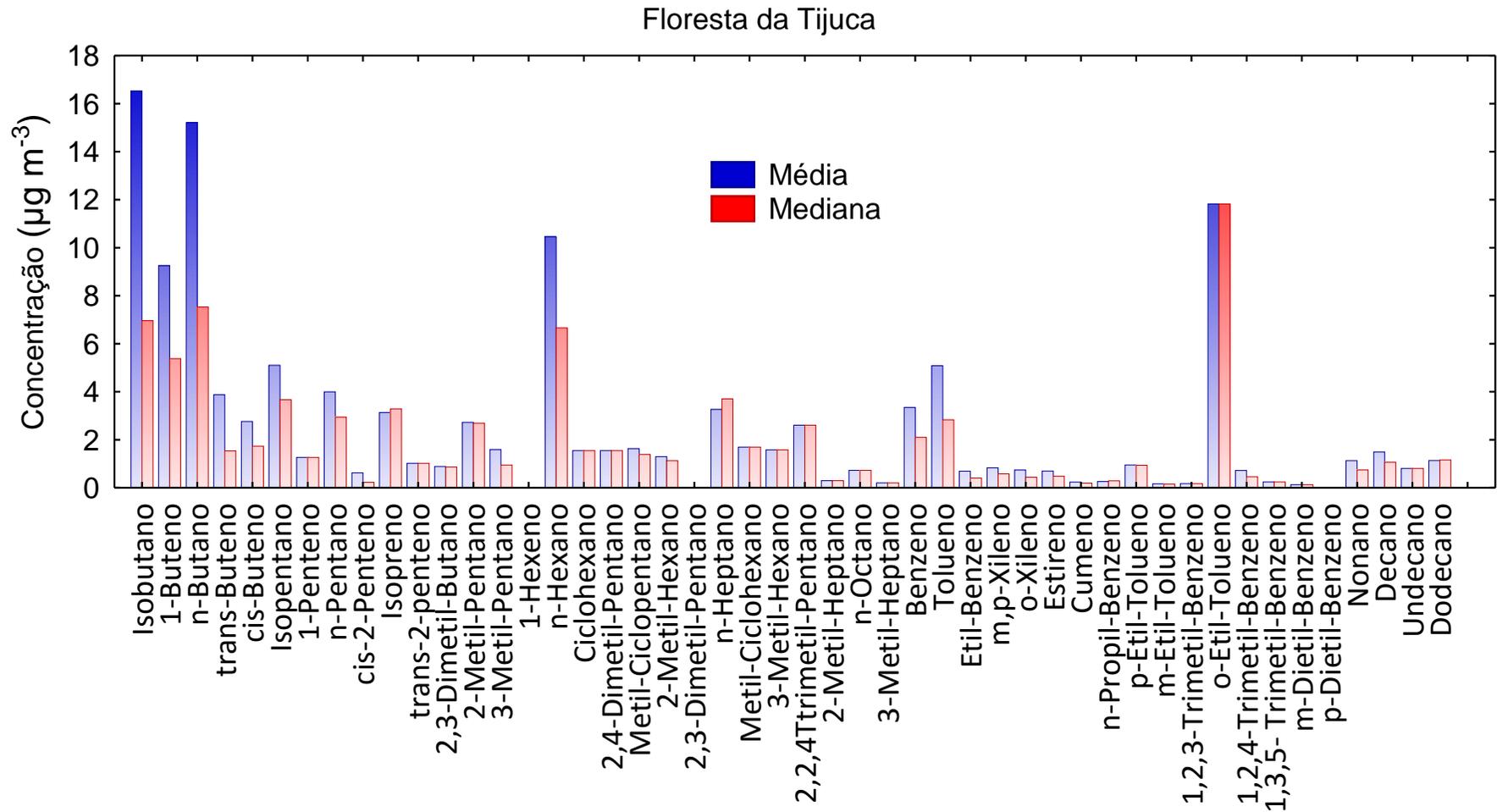


Figura 34: Valores médios e medianos para as concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) obtidas na FT em finais de semana e feriados.

- **Análise estatística multivariada**

A fim de entender as possíveis fontes desses analitos, foi realizada análise de componente principal. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 22 onde é observado que os primeiros 4 componentes respondem por 79,2% da variância.

Tabela 22: Autovalores, variância total, valor acumulado dos autovalores e variância acumulada dos quatorze componentes encontrados na ACP.

CP's	Autovalor	Variância Total (%)	Autovalor acumulado	Variância Acumulada (%)
1	15,32	43,77	15,32	43,8
2	5,73	16,37	21,05	60,1
3	4,10	11,72	25,15	71,9
4	2,56	7,32	27,72	79,2
5	2,05	5,84	29,76	85,0
6	1,40	4,00	31,16	89,0
7	0,97	2,78	32,13	91,8
8	0,79	2,26	32,93	94,1
9	0,52	1,48	33,44	95,6
10	0,39	1,11	33,83	96,7
11	0,33	0,93	34,16	97,6
12	0,29	0,81	34,44	98,4
13	0,18	0,52	34,63	98,9
14	0,16	0,44	34,78	99,4

A Tabela 23 mostra a carga de cada variável para os quatorze componentes encontrados.

Tabela 23: Carga para as componentes obtidas pela análise de componente principal para os dados de COVs.

Variáveis	CP's													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Isobutano	0,03	0,98	-0,03	-0,04	-0,03	0,00	0,02	0,09	0,12	0,02	-0,01	0,00	0,04	0,03
1-Buteno	0,11	0,98	0,03	-0,04	-0,01	-0,01	0,05	0,09	0,12	0,01	0,01	0,02	0,02	-0,02
<i>n</i> -Butano	0,16	0,98	0,04	0,00	0,02	-0,03	0,04	0,09	0,09	0,02	0,01	0,01	0,02	-0,02
<i>trans</i> -Buteno	0,43	0,79	0,09	-0,05	0,03	-0,09	-0,09	0,03	-0,14	0,14	-0,03	0,20	-0,15	0,01
<i>cis</i> -Buteno	0,29	0,70	0,37	0,07	0,10	-0,14	-0,31	-0,04	-0,18	0,00	-0,04	0,28	-0,14	0,02
Isopentano	0,94	0,22	0,06	0,01	0,10	0,03	-0,17	0,04	-0,06	-0,05	-0,02	0,07	0,02	0,03
<i>n</i> -Pentano	0,94	0,20	-0,05	0,06	0,06	0,10	-0,03	0,08	-0,07	-0,12	-0,04	0,06	0,00	0,13
<i>cis</i> -2-Penteno	0,70	0,15	0,50	0,01	0,07	-0,04	-0,35	-0,17	-0,02	0,22	0,06	0,02	-0,17	0,00
Isopreno	0,11	-0,15	0,02	0,36	-0,11	0,05	-0,16	-0,05	-0,87	0,01	0,01	0,00	-0,16	0,00
<i>trans</i> -2-Penteno	0,27	-0,03	0,06	-0,07	-0,18	-0,03	-0,83	-0,39	-0,18	0,03	0,02	-0,02	0,09	0,00
2,3-Dimetil-Butano	0,65	0,47	0,16	0,05	0,01	0,09	-0,13	-0,02	-0,06	0,54	0,00	0,02	0,12	0,00
2-Metil-Pentano	0,84	0,17	-0,01	-0,05	0,28	-0,08	-0,20	0,06	-0,01	0,19	-0,07	0,00	0,21	-0,12
3-Metil-Pentano	0,92	0,13	0,03	0,00	0,30	-0,03	-0,12	0,02	0,03	0,05	0,04	0,06	0,15	0,01
<i>n</i> -Hexano	0,18	0,96	-0,10	0,05	-0,01	-0,01	0,06	0,02	0,00	-0,06	0,01	-0,12	0,01	0,03
Metil-Ciclopentano	0,78	0,29	0,12	0,00	0,34	-0,04	-0,05	0,04	0,11	0,14	0,09	0,07	0,27	0,01
2-Metil-Hexano	0,61	-0,15	0,04	0,17	0,19	-0,10	-0,11	0,20	-0,04	0,01	0,49	-0,01	0,48	-0,01
<i>n</i> -Heptano	0,88	0,18	0,17	-0,01	-0,04	-0,03	0,02	-0,11	-0,18	0,03	0,15	-0,09	0,21	-0,17
Metil-Ciclohexano	0,53	0,06	0,02	-0,08	0,26	-0,07	-0,24	0,07	0,10	0,03	0,02	-0,01	0,75	0,02
<i>n</i> -Octano	0,35	-0,03	-0,07	-0,06	0,20	0,03	0,09	0,29	0,14	0,01	0,02	-0,04	0,84	-0,02
Benzeno	0,49	0,79	-0,05	0,04	0,09	0,00	-0,01	0,21	-0,10	0,11	-0,07	0,00	0,20	-0,05
Tolueno	0,67	0,36	-0,16	0,15	0,27	0,09	0,22	0,32	-0,05	0,02	-0,03	0,05	0,34	0,01
Etil-Benzeno	0,66	0,18	-0,16	0,27	0,32	0,14	0,16	0,35	-0,10	-0,05	-0,05	-0,02	0,34	0,01
<i>m,p</i> -Xileno	0,68	0,28	-0,09	-0,01	0,29	0,21	0,28	0,33	0,11	-0,05	-0,07	-0,06	0,30	0,04
<i>o</i> -Xileno	0,74	0,20	-0,23	0,05	0,36	0,17	0,21	0,23	0,15	0,00	0,01	0,01	0,22	0,06

Tabela 23: Carga para as componentes obtidas pela análise de componente principal para os dados de COVs. (continuação)

Variáveis	CP's													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Estireno	0,00	0,03	0,02	0,96	-0,12	0,10	0,07	0,04	-0,20	0,01	0,01	-0,02	-0,05	0,02
Cumeno	0,34	0,38	0,07	0,24	0,64	0,02	0,10	0,07	0,06	0,02	0,00	0,46	-0,17	0,01
<i>n</i> -Propil-Benzeno	0,16	-0,09	-0,05	0,69	0,66	0,02	-0,05	0,11	-0,15	0,00	0,04	0,13	0,03	-0,06
<i>p</i> -Etil-Tolueno	0,52	0,05	-0,04	-0,10	0,65	0,20	0,10	0,19	0,10	0,14	-0,04	-0,04	0,27	0,00
<i>m</i> -Etil-Tolueno	0,43	0,10	-0,04	0,00	0,81	0,13	0,04	0,26	0,05	0,13	-0,10	-0,03	0,12	0,07
1,2,3-Trimetil-Benzeno	0,09	-0,04	0,09	-0,12	0,93	0,13	0,07	0,23	0,06	-0,10	0,01	-0,07	0,09	0,04
<i>o</i> -Etil-Tolueno	0,16	-0,10	-0,05	0,02	0,94	0,12	0,01	0,05	0,03	-0,01	0,09	0,04	0,20	-0,08
1,2,4-Trimetil-Benzeno	0,33	0,07	0,08	-0,10	0,50	0,69	0,09	0,23	0,10	0,01	-0,07	0,09	0,12	0,16
Nonano	0,19	0,15	0,02	0,02	0,14	-0,05	0,22	0,90	0,04	0,00	-0,02	0,02	0,26	0,00
Decano	0,02	0,21	-0,05	0,07	0,37	0,03	0,07	0,89	0,01	0,00	0,06	-0,01	0,05	0,00
Dodecano	-0,05	-0,16	-0,05	0,16	0,19	0,94	0,00	-0,09	-0,08	0,01	0,01	-0,04	-0,06	-0,05
Expl.Var	9,74	6,63	0,65	1,82	5,00	1,65	1,42	2,64	1,13	0,50	0,34	0,42	2,48	0,12
Prp.Totl	0,28	0,19	0,02	0,05	0,14	0,05	0,04	0,08	0,03	0,01	0,01	0,01	0,07	0,00

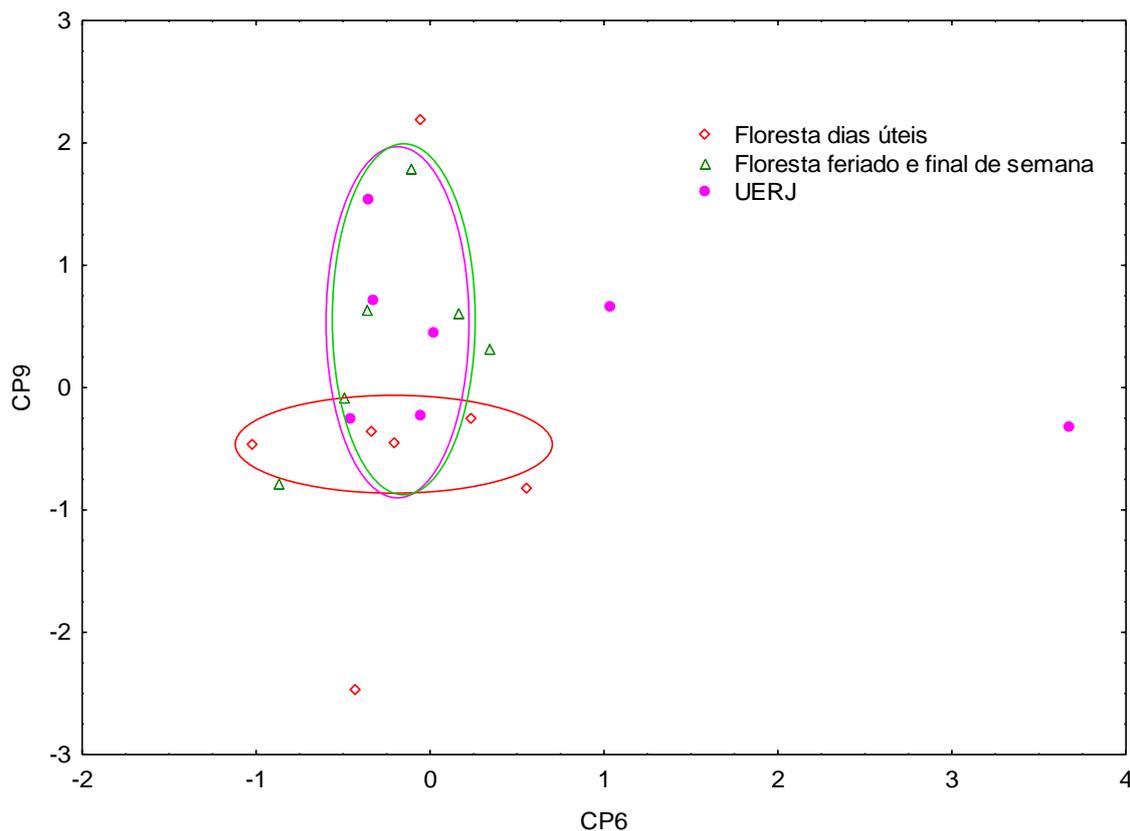


Figura 35: Análise de componente principal, CP6 *versus* CP9 para os valores individuais obtidos.

Na Figura 35 foi representado o CP9 em função do CP6. O CP9 possui grande carga da variável isopreno (0,87), de origem biogênico, e o CP6 do dodecano, um COV antrópico (0,94). Pode ser observado na figura que os resultados para os dias úteis na Floresta da Tijuca são separados dos resultados para a Floresta nos feriados e fins de semana e para a UERJ. Novamente isso pode ser interpretado como uma consequência do aumento da circulação de veículos e visitantes no Parque durante os feriados e finais de semana, nos quais o público realiza diversas atividades, principalmente piquenique e churrascos nas áreas próximas a Cascatinha e Centro de Visitantes. Todas essas atividades e movimentação de pessoas, além de causar danos como o acúmulo de lixo, atropelamento de animais e destruição da flora, parece estar ocasionando um impacto sobre a qualidade do ar.

- **Razões diagnósticas**

A fim de buscar um maior entendimento e considerando que o Isopreno é um composto biogênico e o Benzeno e Tolueno apresentam relações características para ambientes urbanos e industriais foram calculadas as razões entre tolueno, benzeno e isopreno, como apresentado na Tabela 24.

Tabela 24: Valores médios para as razões de concentrações entre Benzeno/Tolueno, Isopreno/Benzeno e Isopreno/Tolueno e a comparação com alguns trabalhos da literatura.

		Razão Benzeno/Tolueno	Razão Isopreno/Benzeno	Razão Isopreno/Tolueno
Media	Floresta dias úteis	0,45	2,73	1,19
	Floresta final de semana e feriado	0,70	1,41	1,13
	UERJ	0,22	1,36	0,34
Dados da literatura	Túnel em Roma	0,19 ¹		
	Parque Florestal em Roma	0,23 ¹		
	Praça Saenz Peña	0,81 ²		
	Alto da Bandeira	0,94 ²		
	Parque Florestal na China	1,29 ³		
	250 m de um posto de gasolina	0,74 ⁴		
	Avenida Presidente Vargas	0,55 ⁵		
	Volta Redonda	6,25 ⁵		
	Kartodromo aberto	0,49 ⁵		
	Avenida Brasil	0,70 ⁶	0,11 ⁶	0,08 ⁶

Fontes: 1 – YASSAA et al. (2006); 2 – CUSTÓDIO et al. (2010); 3 – YU Y. et al. (2008), 4- CORREA et al. (2012); 5 – LAURENTINO et al. (2012), 6 – MARTINS (2015).

A relação benzeno/tolueno média para a UERJ (0,22) é praticamente igual à informada por Martins et al. (2007) para a Praça Saenz Peña no Bairro da Tijuca (0,23). Os valores obtidos para a Floresta da Tijuca indicam

claramente que nesse local a concentração de benzeno é relativamente maior (0,45 para dias úteis e 0,7 para finais de semana e feriado).

Esse comportamento é esperado e é devido a que o tempo de vida do benzeno na troposfera é cinco vezes maior que o do tolueno (FINLAYSON PITTS e PITTS, 2000) e por tanto a concentração de tolueno diminui mais rapidamente ao tempo que é transportado, a comparação do valor encontrado para a Floresta da Tijuca em dias de feriados e finais de semana com os dados obtidos a 250 m de um posto de gasolina mostra grande semelhança, diferença de 6% entre as médias, o que pode ser influência dos veículos que ficam estacionados dentro da Floresta.

Por outro lado as relações isopreno/benzeno e isopreno/tolueno mostram que em geral as emissões biogênicas são, como esperado, mais relevantes na Floresta e, quando estes dados são comparados com dados ao longo da Avenida Brasil, vemos que as emissões biogênicas são maiores.

Na Figura 36 são apresentados os valores para cada coleta e com eles é possível realizar outras análises que o valor médio pode mascarar.

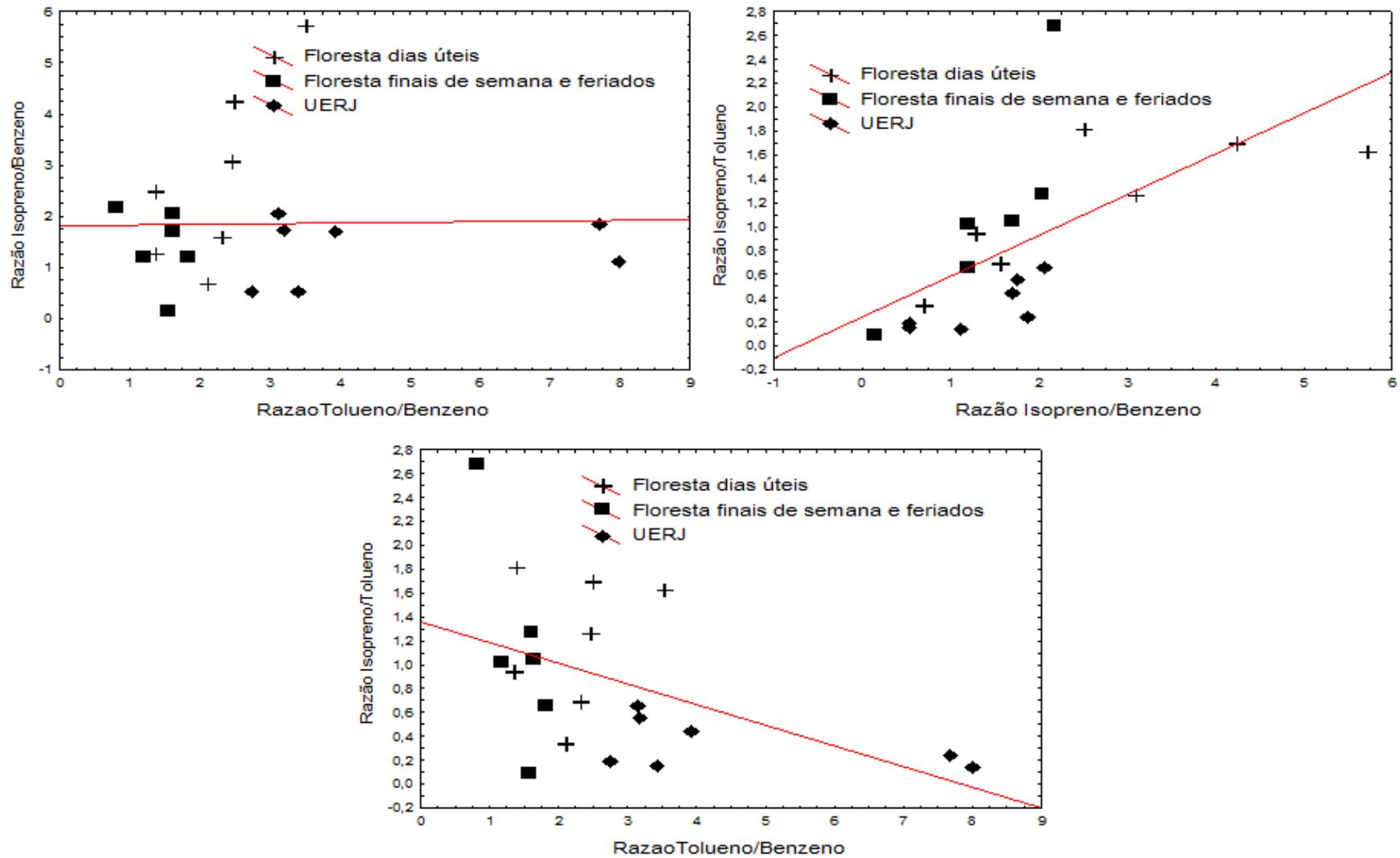


Figura 36: Valores individuais encontrados para as razões Isopreno/Benzeno, Tolueno/Benzeno e Isopreno/Tolueno.

Analisando esta figura, vemos que os maiores valores para as razões Tolueno/benzeno são, predominantemente, das amostras coletadas na UERJ, o que mostra o claro predomínio das emissões antrópicas. Os maiores valores para a razão Isopreno/benzeno foram observados para as amostras da FT para dias úteis, isto é, dias de pouca atividade no local.

Vale ressaltar que grande parte das amostras obtidas em finais de semana e feriados foram coletadas com incidência de luz solar mais baixa que em dias úteis, pois na maior parte dos casos o dia estava nublado, diferente de grande parte das amostras coletadas na UERJ e floresta em dias úteis, em cujo caso o dia encontrava-se, geralmente, com céu aberto e com alta incidência da radiação solar. Infelizmente esse tipo de situação não pode ser controlada *a priori*, especialmente porque as condições do tempo na Floresta mudam muito durante o dia.

Como se sabe que um dos fatores que podem aumentar a emissão de isopreno é a radiação solar, os dados dos finais de semana podem estar suprimidos pela baixa incidência do mesmo. Isto é, a concentração de isopreno na Floresta em finais de semana, pode estar associada a um estresse diferente das amostras de dias de semana.

Vale ressaltar também que alguns valores encontrados na UERJ, podem estar associados ao fato de que, como já mencionado, nos primeiros dias de coleta, funcionários da Prefeitura do Rio de Janeiro promoviam a poda da grama na região do entorno do local destinado para coleta. Este estresse a que a grama foi submetida, pode ser a principal causa dos altos valores nas concentrações de isopreno encontrados para as três primeiras amostragens.

Estas razões parecem ser satisfatórias em diferenciar uma região altamente impactada com emissões antrópicas de outra com fontes naturais, porém impactada pela atividade humana.

- **Dados de visitação ao Setor Floresta da Tijuca do Parque Nacional.**

Em busca de obtermos mais uma discussão relevante ao trabalho, foi feito uma busca para os dados de visitação à FT para o período de coleta, estes dados são apresentados na Tabela 25 e mostram que em dias de finais de semana e feriados, a visitação ao Parque tanto por pedestres quanto por veículos automotores aumenta consideravelmente, cerca de três vezes em dias

úteis e, no caso de total de veículos, os finais de semana podem apresentar valores de 500% em dias úteis.

Esta comparação reforça os resultados obtidos que indicam que os valores de média e mediana das concentrações de COVs antrópicos são maiores em feriados e finais de semana que em dias úteis.

Com isto o que esse trabalho sugere é que as atividades de visitação ao Parque, que levam a uma maior movimentação de veículos automotores, podem causar um impacto negativo, diminuindo a qualidade do ar no local o que poderá, também, afetar as espécies vivas.

Tabela 25: Número de visitas registradas ao Setor Floresta da Tijuca para os dias em que houve coleta. Dados fornecidos pela Administração do Parque.

	Pedestres	Ciclistas	Visitantes em veículos	Total	Motos	Carros	Trilhas (Bom Retiro)
23/fev	108	5	628	741	0	222	0
25/fev	159	8	528	695	0	228	0
27/fev	144	5	503	652	0	204	0
28/fev	319	58	1794	2171	0	681	0
01/mar	482	183	2679	3344	0	1056	266
03/mar	198	6	504	708	0	223	44
14/mar	384	64	1460	1908	0	566	265
15/mar	369	46	2062	2477	0	871	356
04/jun	369	29	2117	2515	0	793	0
05/jun	98	6	856	960	0	289	0
08/jun	48	13	379	440	0	133	0
10/jun	362	7	443	812	0	138	0
12/jun	214	5	368	587	0	142	0

Os dias que configuram dias úteis são 23, 25 e 27 de fevereiro, 03 de março, 08, 10 e 12 de junho, já os dias que configuram finais de semana e feriados são 28 de fevereiro, 01, 14 e 15 de março, 04 e 05 de junho.

A Figura 37 mostra que a distribuição percentual dos visitantes na Floresta foi diferente para os três meses de coleta, sendo que a visitação por veículos foi a maior para todos os meses (cerca de 70 a 82% dos visitantes).

Analisando estes dados considerando os dias úteis em separado dos dias de final de semana e feriados, podemos perceber que há, em dados percentuais, maior visitação por pedestre em dias úteis (26,6%) que em finais de semana (15,1%) como mostrado na Figura 38.

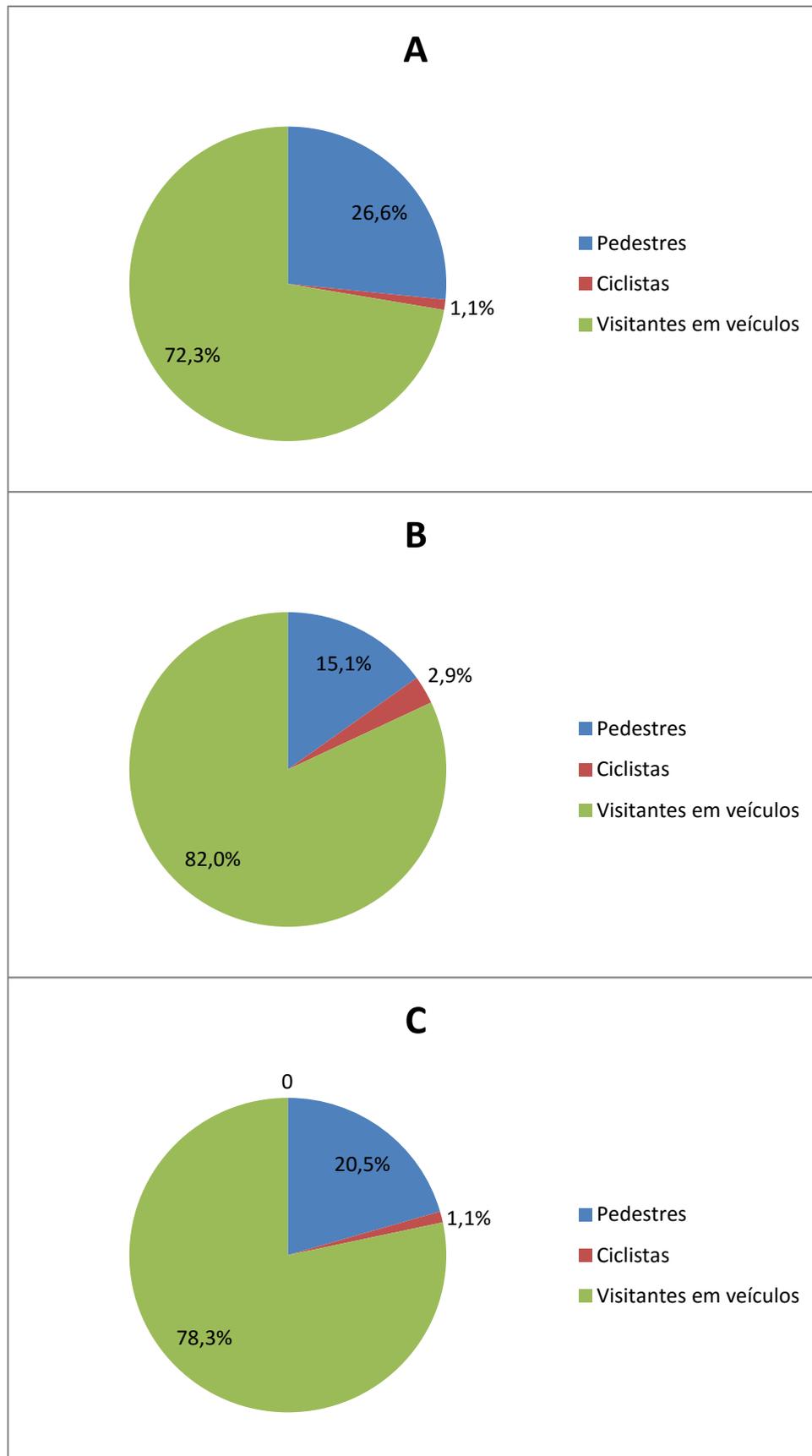


Figura 37: Divisão (%) dos tipos de visitantes que foram ao Parque durante os dias de coleta, A – Fev/2015, B – Mar/2015 e C – Jun/2015.

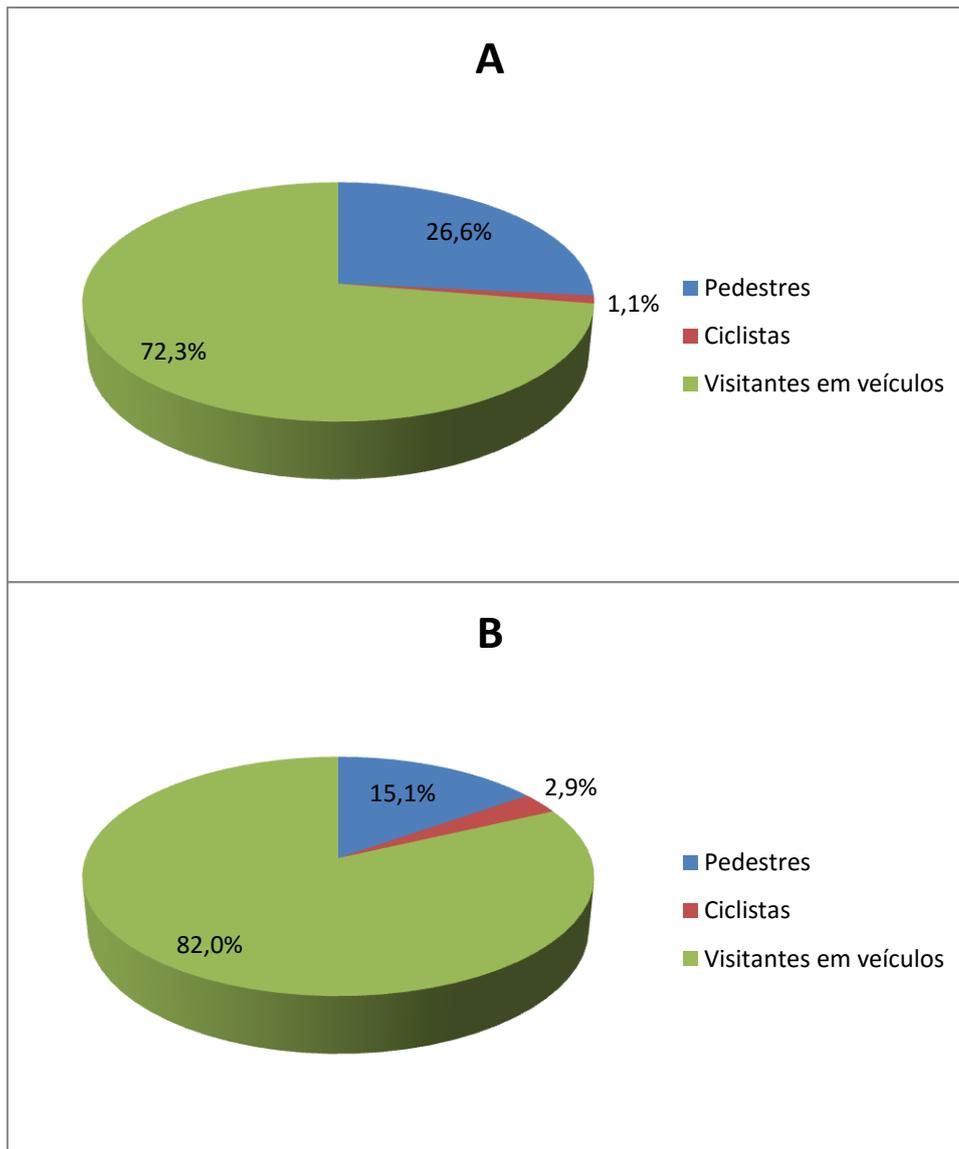


Figura 38: Divisão (%) dos tipos de visitantes que foram ao Parque durante os dias de coleta, A – dias úteis e B – Finais de semana e feriados.

- **Simulação do movimento das massas de ar**

As Figuras 39 até 51 mostram os resultados da simulação realizada com o modelo HYSPLIT em todos os dias de coleta, considerando o mesmo horário em que a coleta ocorreu.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1400 UTC 23 Feb 15
 GDAS Meteorological Data

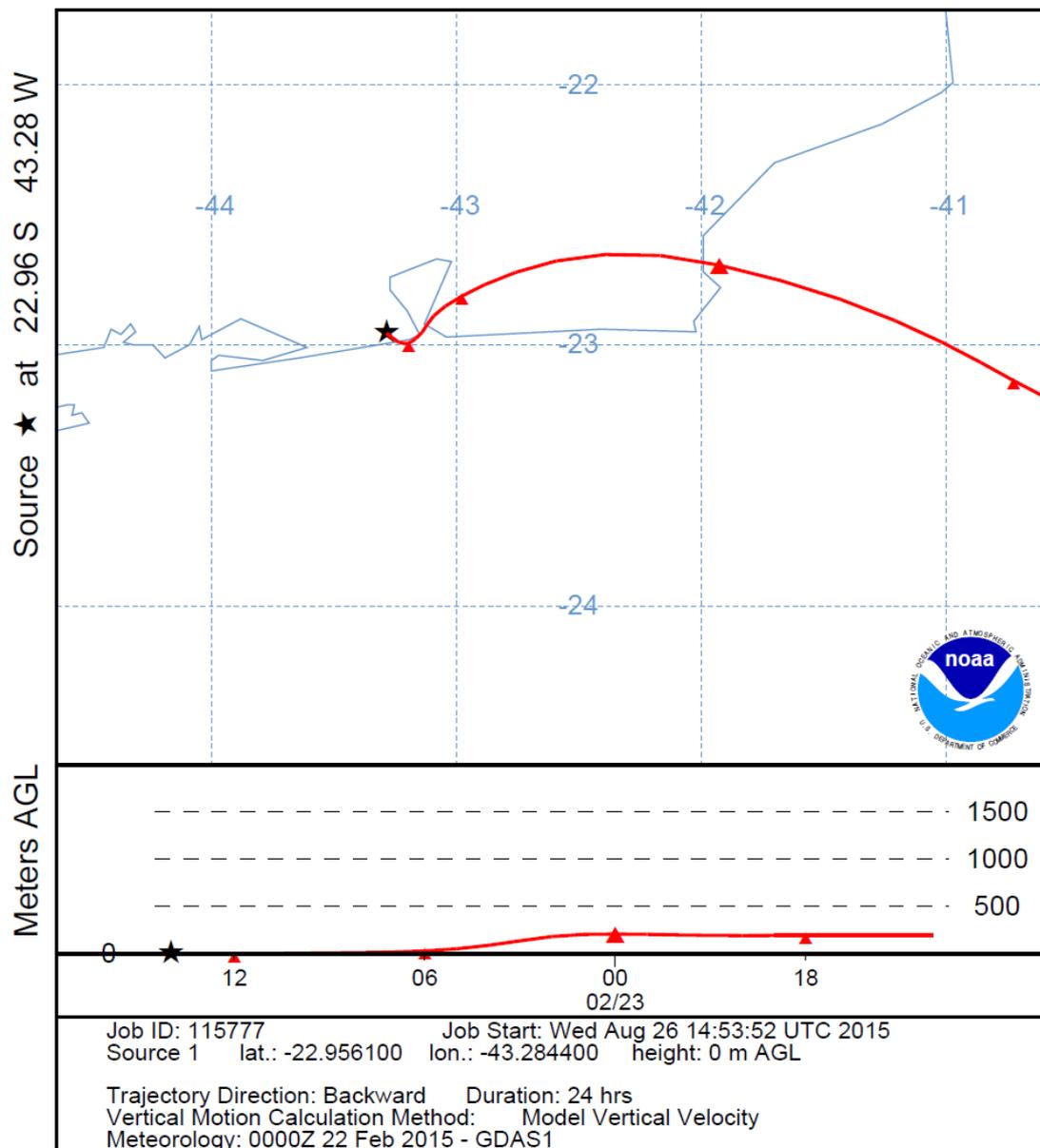


Figura 39: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 23 de fevereiro de 2015.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1400 UTC 25 Feb 15
 GDAS Meteorological Data

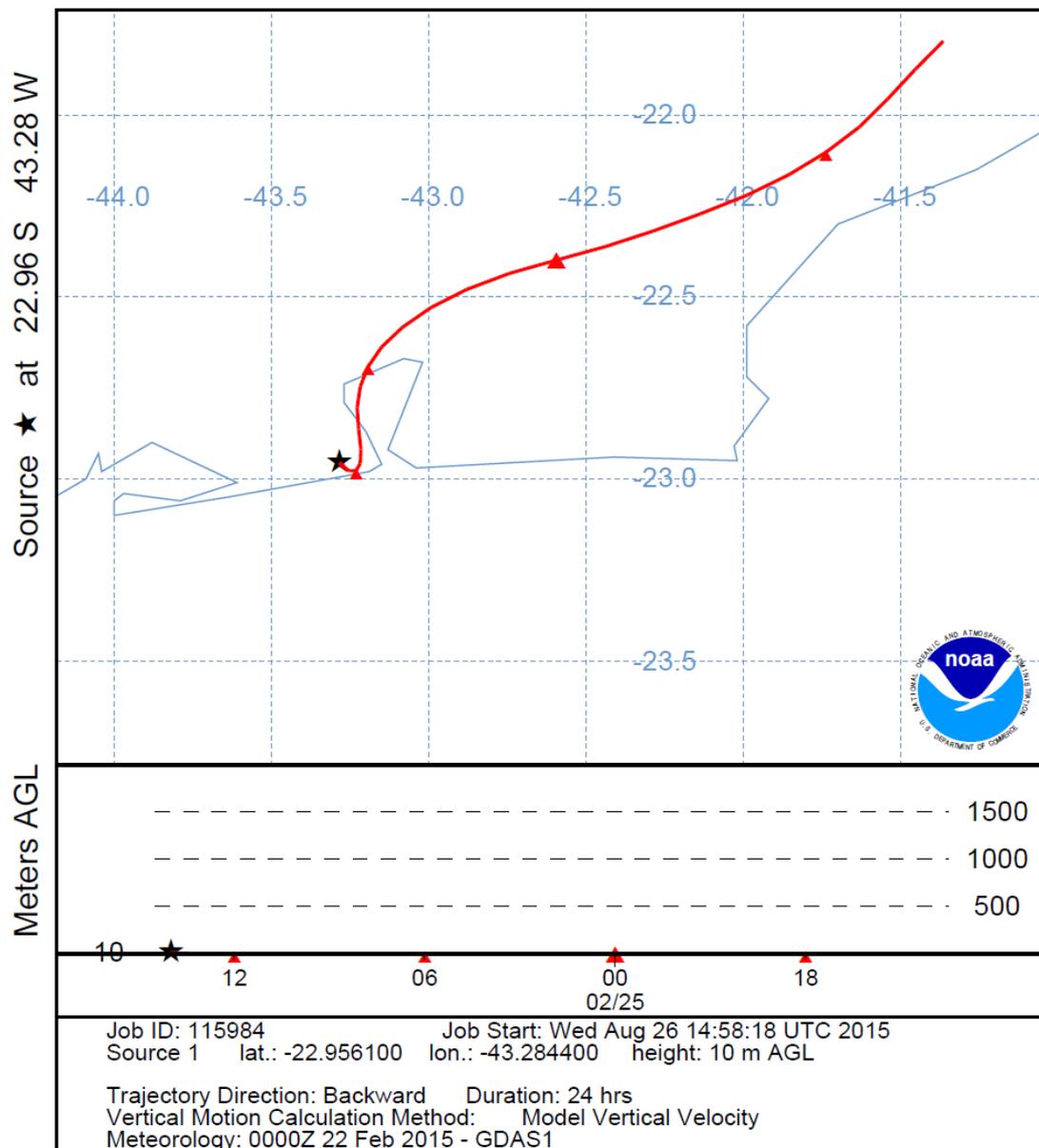


Figura 40: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 25 de fevereiro de 2015.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1400 UTC 27 Feb 15
 GDAS Meteorological Data

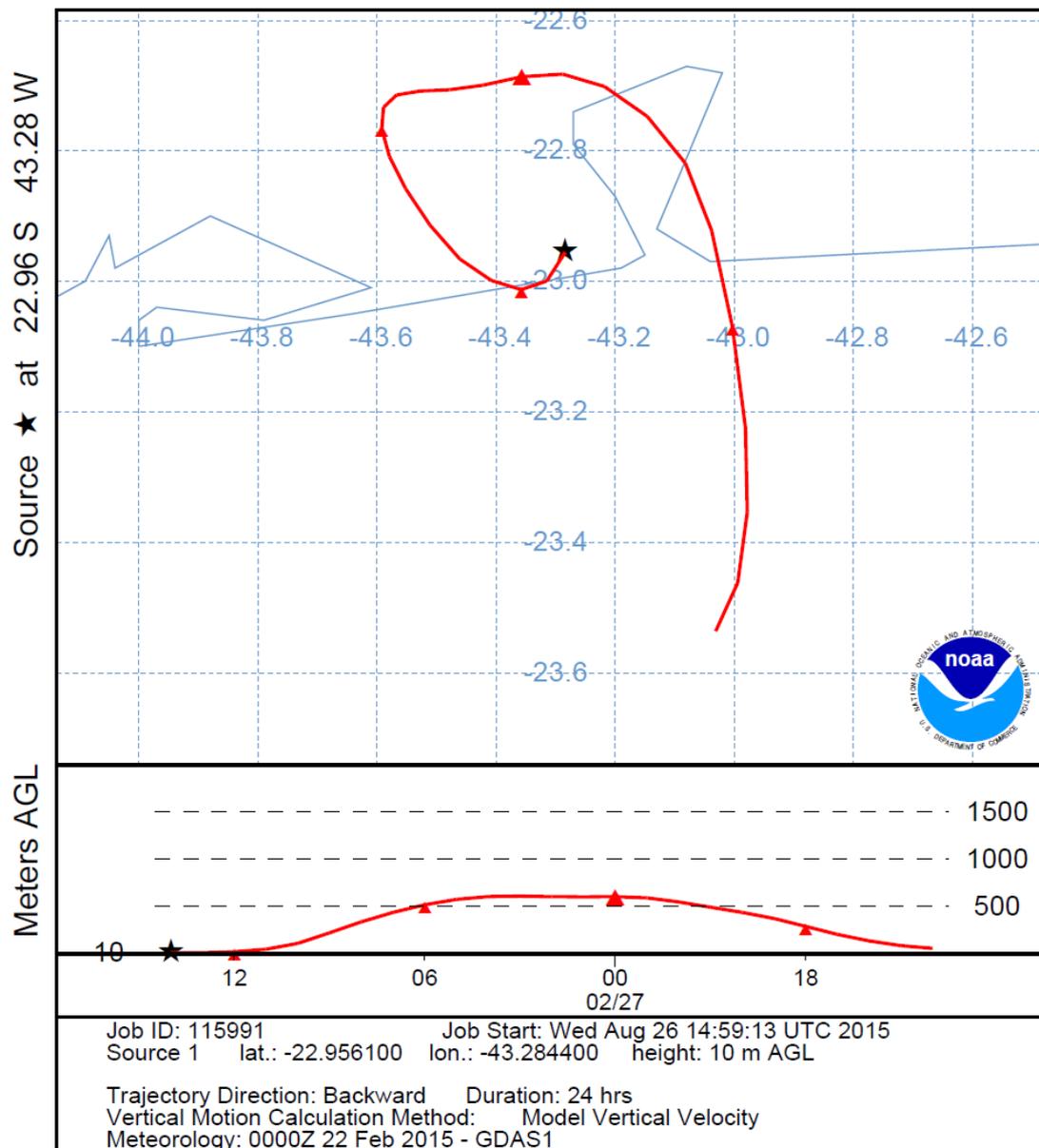


Figura 41: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 27 de fevereiro de 2015.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1400 UTC 28 Feb 15
 GDAS Meteorological Data

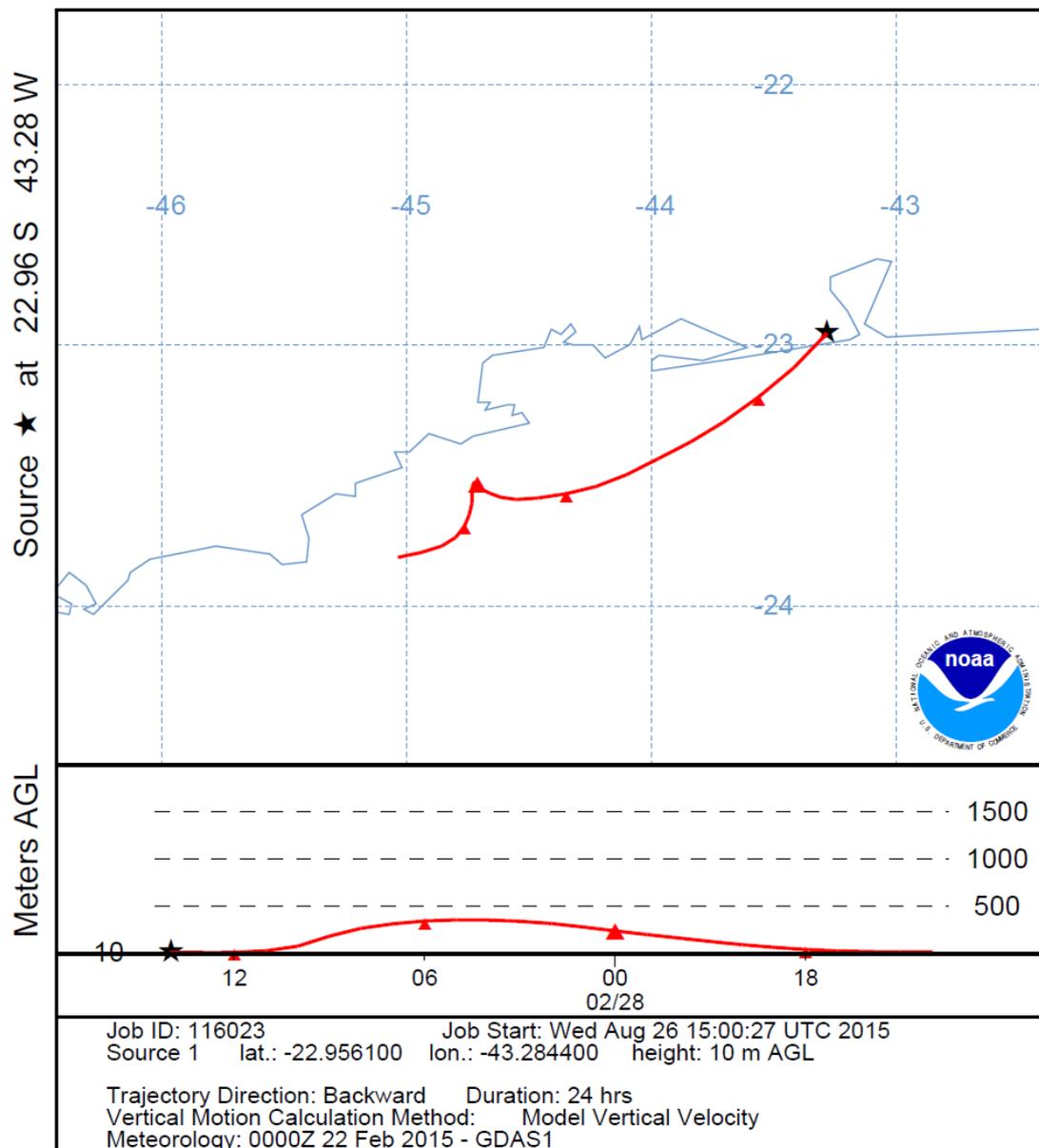


Figura 42: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 28 de fevereiro de 2015.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1400 UTC 01 Mar 15
 GDAS Meteorological Data

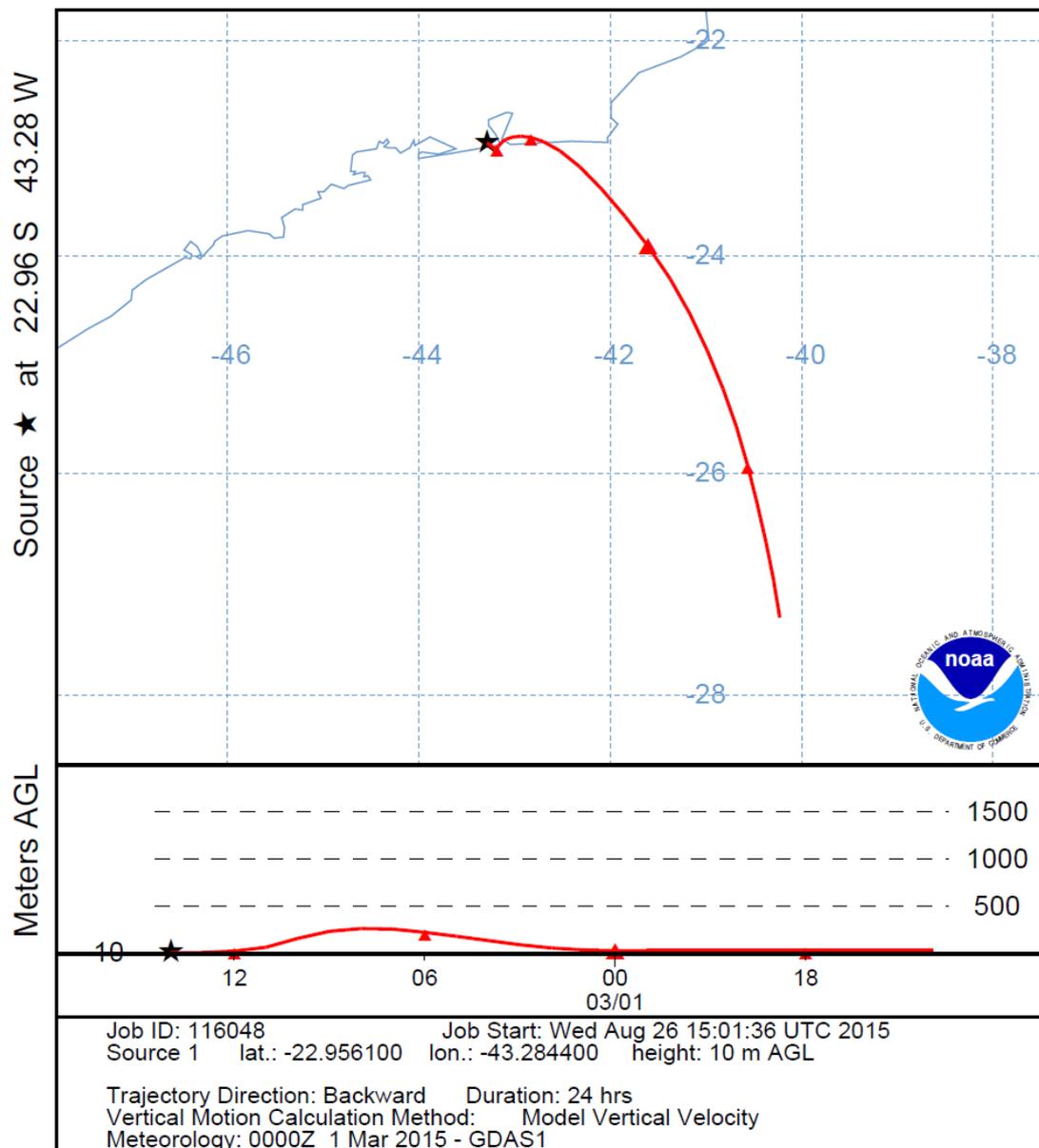


Figura 43: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 01 de março de 2015.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1400 UTC 03 Mar 15
 GDAS Meteorological Data

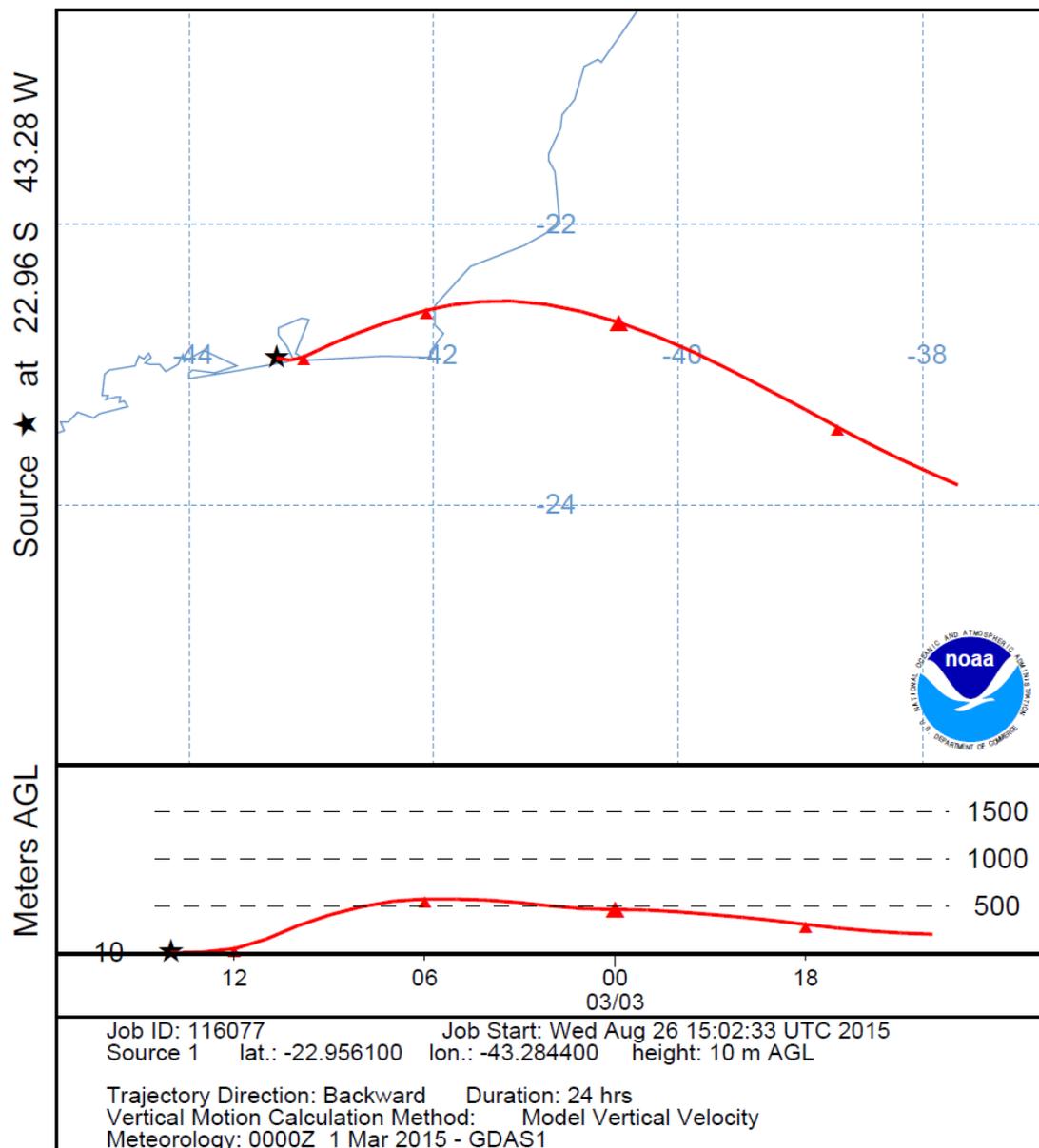


Figura 44: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 03 de março de 2015.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1400 UTC 14 Mar 15
 GDAS Meteorological Data

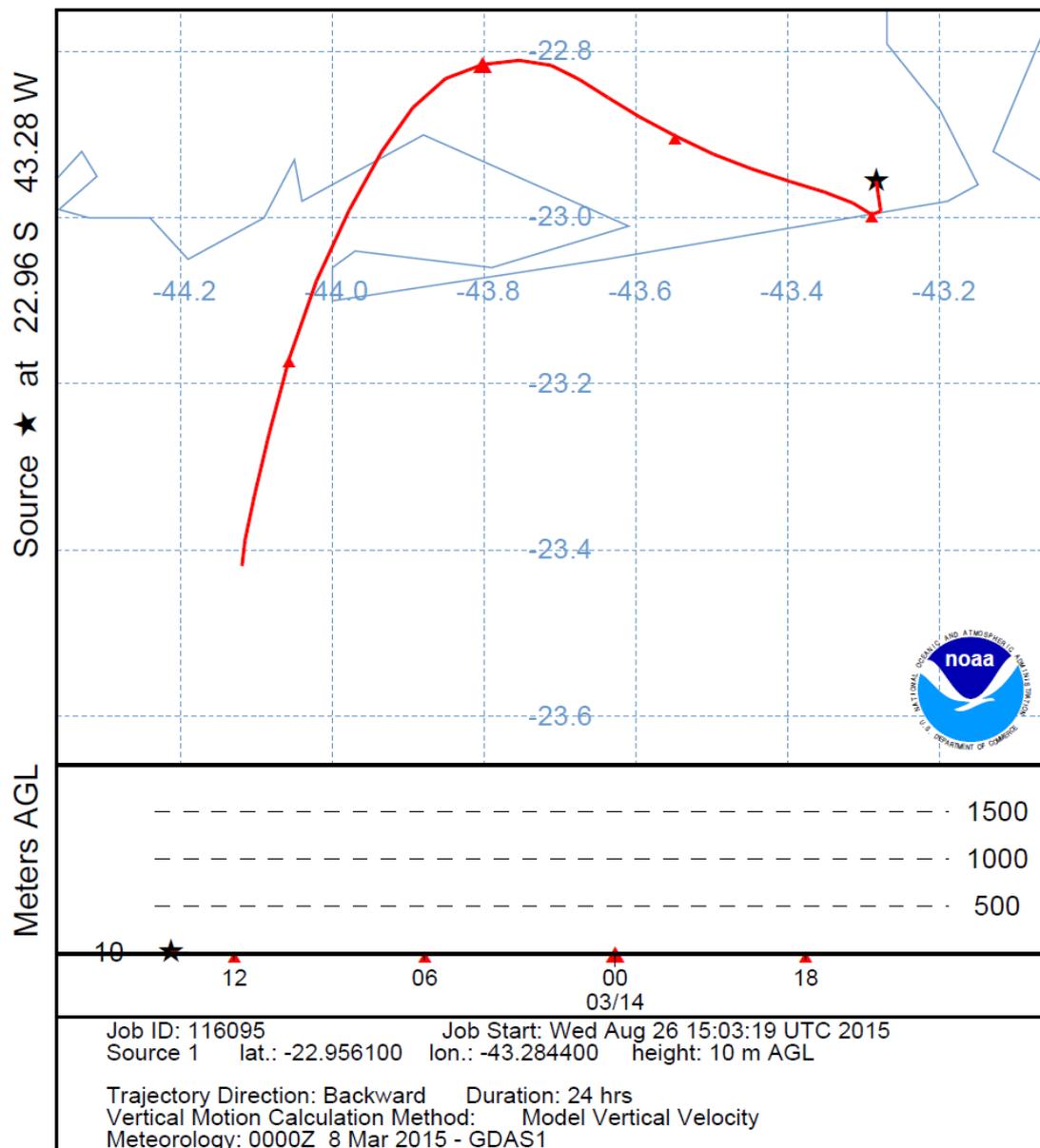


Figura 45: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 14 de março de 2015.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1400 UTC 15 Mar 15
 GDAS Meteorological Data

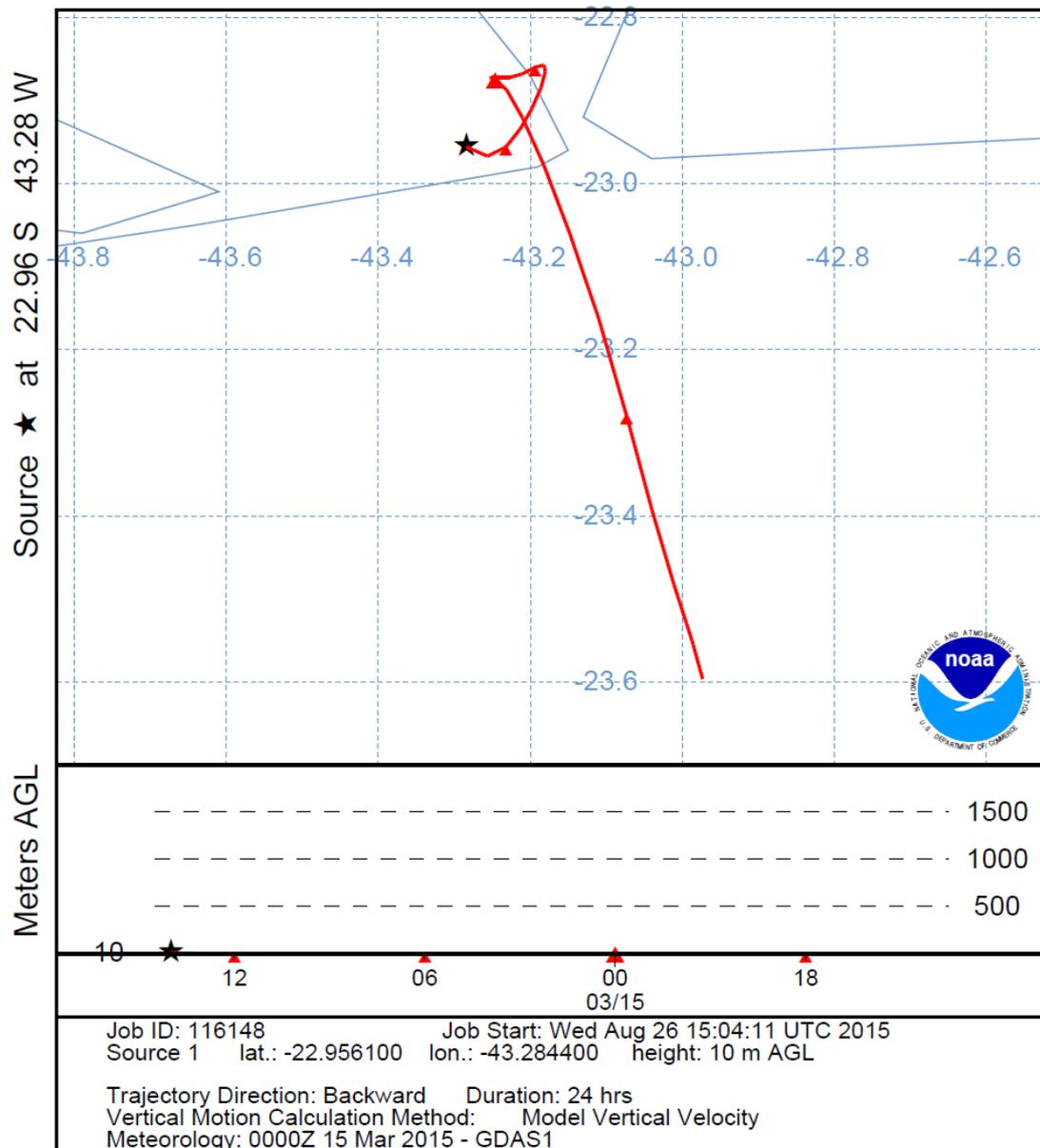


Figura 46: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 15 de março de 2015.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1400 UTC 04 Jun 15
 GDAS Meteorological Data

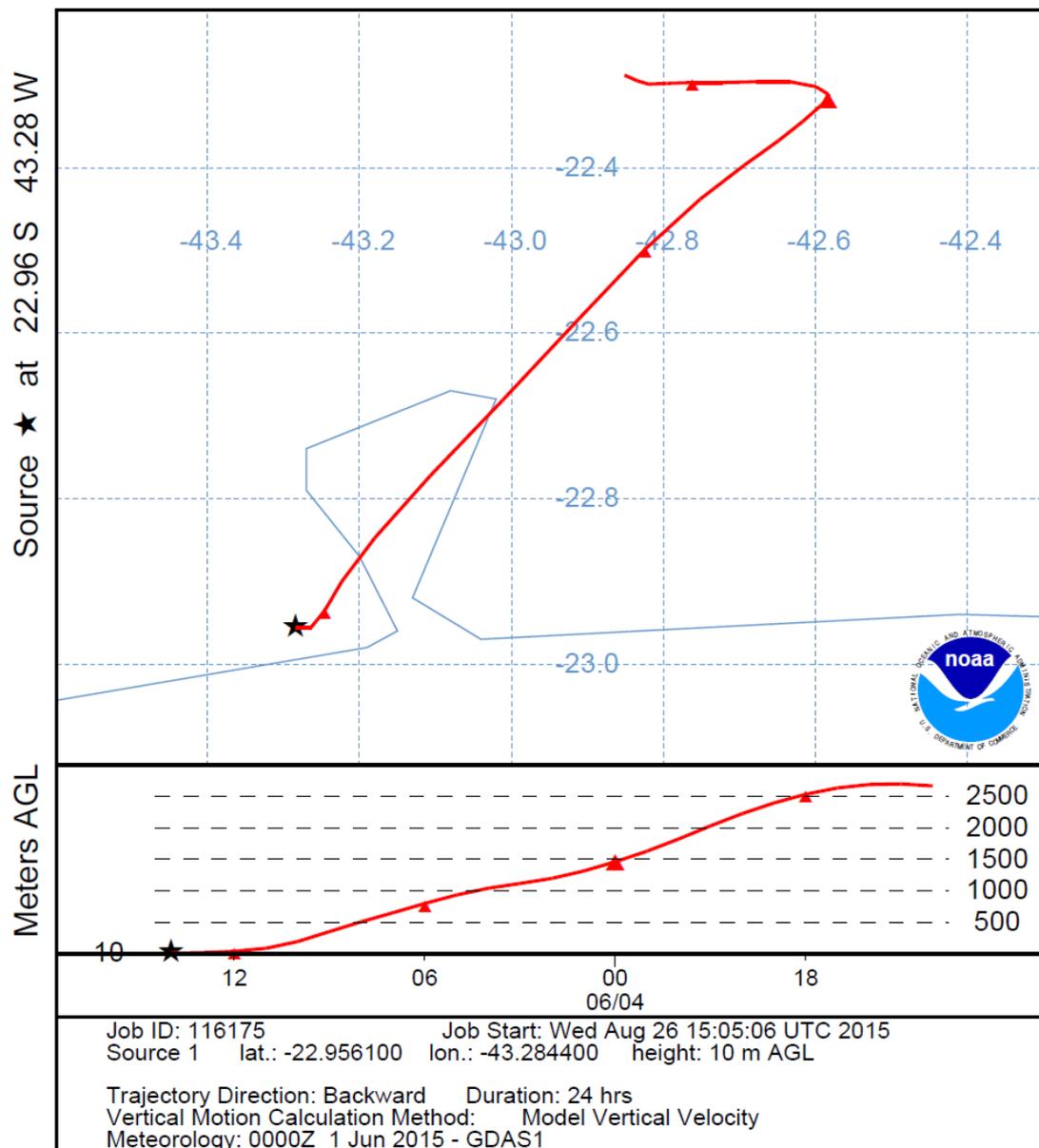


Figura 47: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 04 de Junho de 2015.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1400 UTC 05 Jun 15
 GDAS Meteorological Data

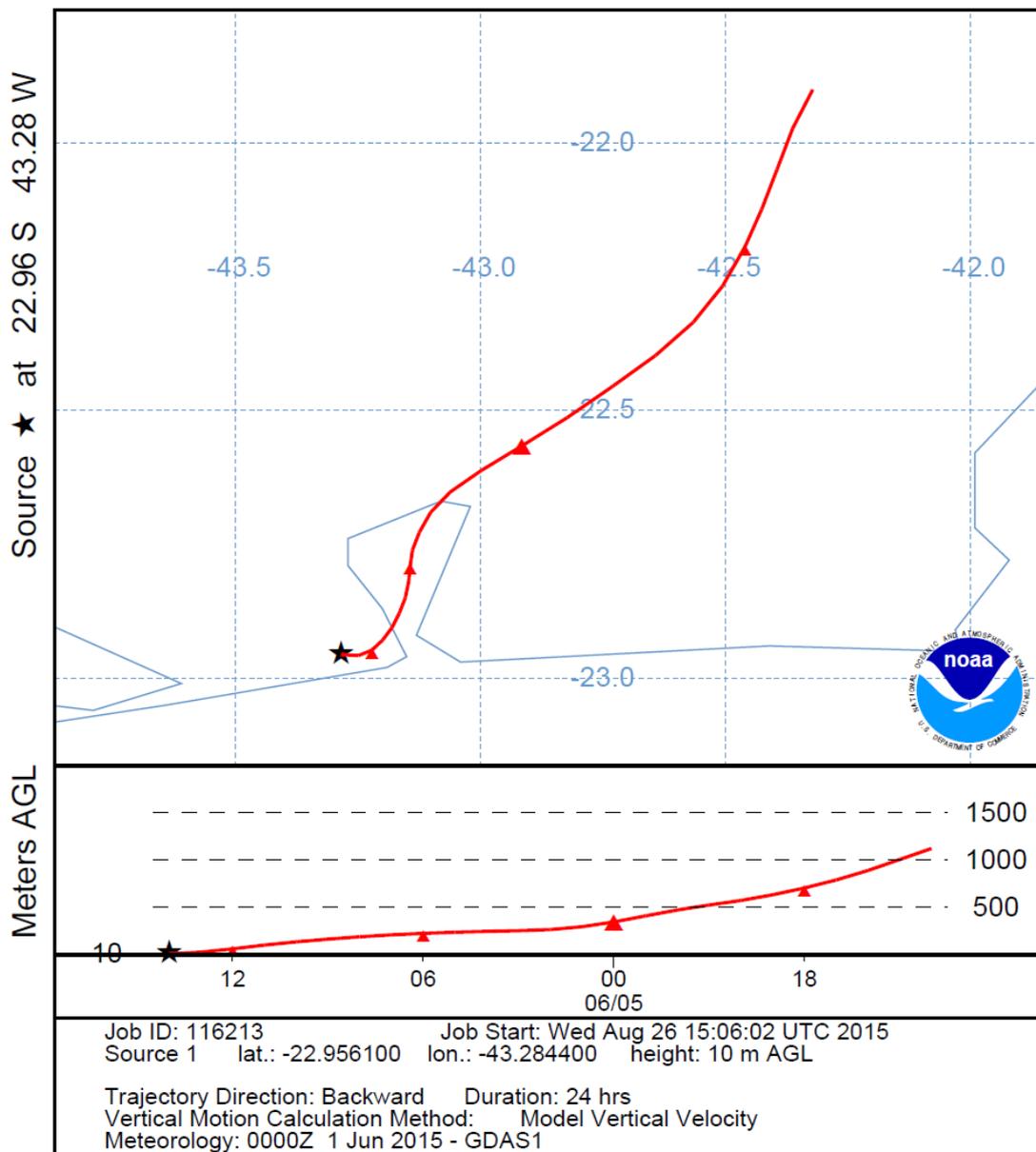


Figura 48: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 05 de Junho de 2015.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1400 UTC 08 Jun 15
 GDAS Meteorological Data

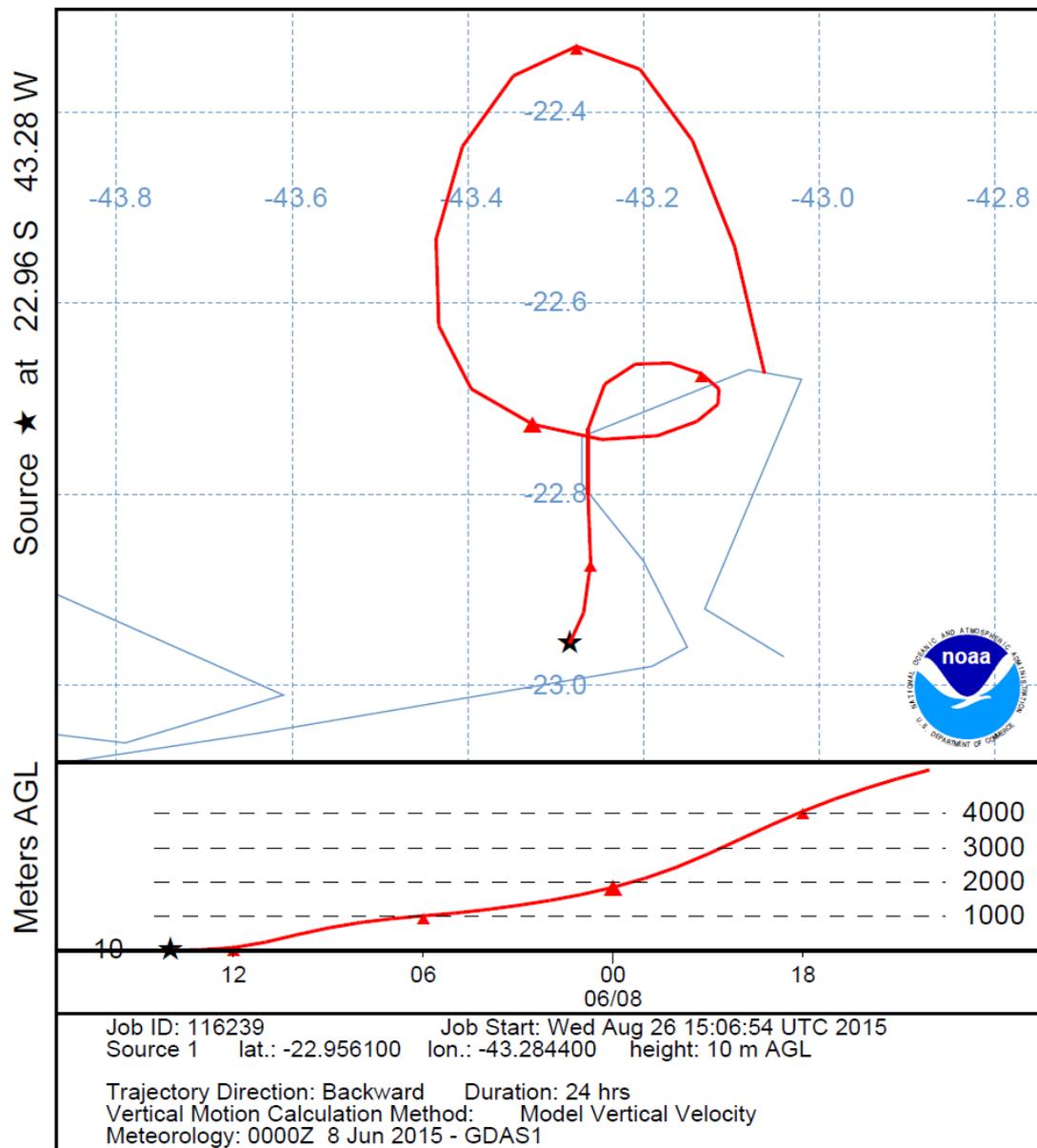


Figura 49: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 08 de Junho de 2015.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1400 UTC 10 Jun 15
 GDAS Meteorological Data

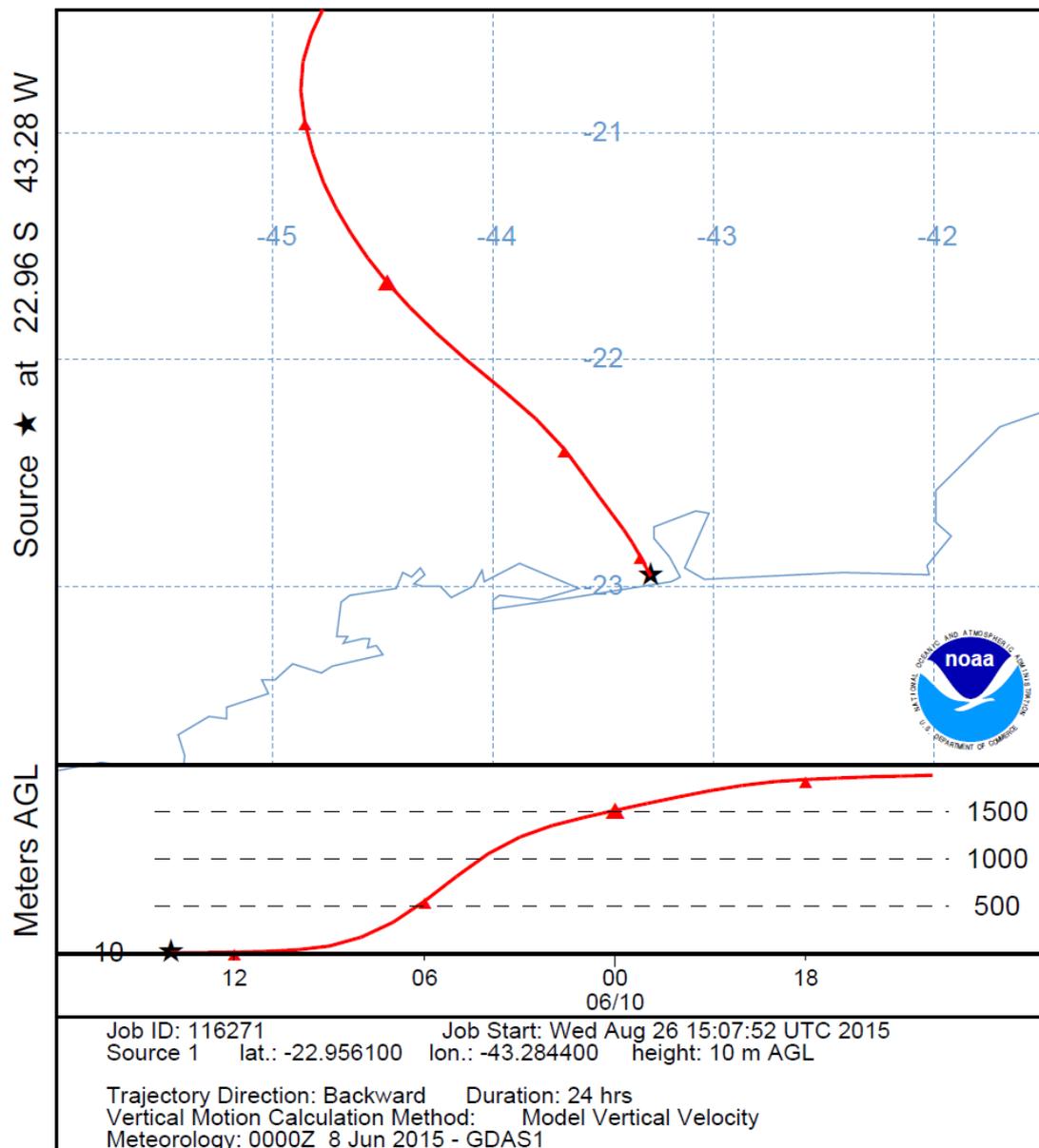


Figura 50: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 10 de Junho de 2015.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1400 UTC 12 Jun 15
 GDAS Meteorological Data

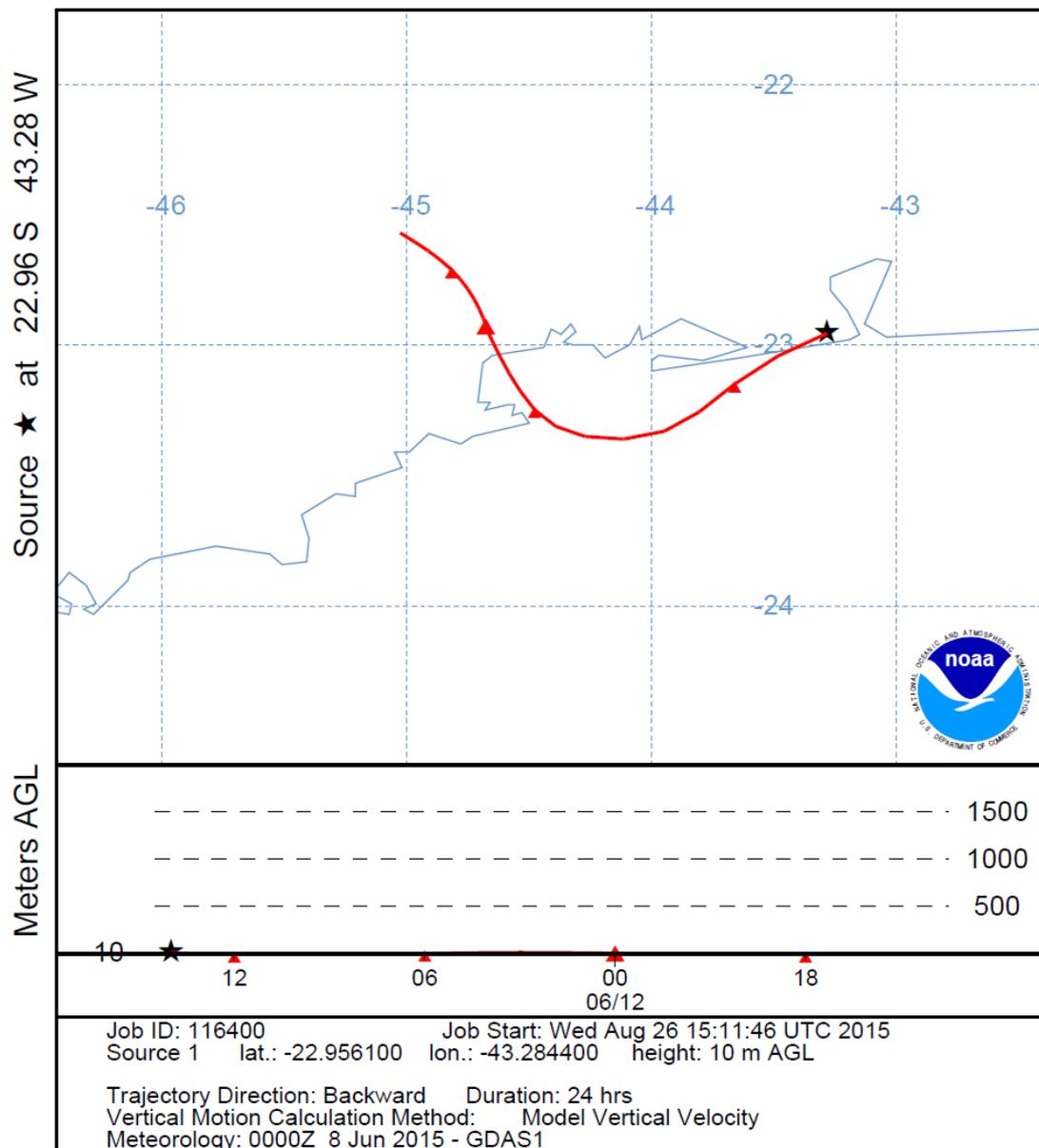


Figura 51: Simulação da trajetória da massa de ar que chegou à FT no momento da coleta para o dia 12 de Junho de 2015.

Estas figuras mostram que não houve uma direção preferencial para a circulação do ar nos dias de coleta, pois, ora o deslocamento das massas de ar era oriundo ou passava pela Baía de Guanabara, ora vinha do continente a oeste ou a leste, porém, quando ia para o mar aberto, voltava para a Floresta. É possível ver, na Figura 39, do dia 15 de março, que as massas de ar que chegaram à Floresta nesse dia eram oriundas apenas do Oceano Atlântico.

Além disso, as trajetórias de massas de ar apresentaram diferentes alturas, uma vez que em alguns casos o ar transportado era o ar que circula bem rente ao solo.

Analisando a Tabela 26, pode ser observado que o transporte de poluentes para a Floresta não é igual para todos os dias do ano, podendo receber massas de ar provenientes da região oceânica ou da região continental, nesse caso, tendo passado previamente por áreas urbanas e industriais. Quando as massas de ar que chegam à Floresta são oriundas do mar, a concentração total dos COVs analisados é cerca de 10 a 20% da concentração quando as massas de ar que chegam à Floresta são oriundas do continente.

Tabela 26: Comparação da concentração de COVs com a origem das massas de ar e os parâmetros dos dias de coleta.

Amostras coletadas	Data da coleta	COVs Total ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Origem das massas de ar	Característica do dia de coleta
Floresta 1	23/02	39,72	Marítima	dia útil
UERJ 1		150,05	Marítima	dia útil
Floresta 2	25/02	123,79	Continental	dia útil
UERJ 2		129,46	Continental	dia útil
Floresta 3	27/02	78,76	Marítima	dia útil
UERJ 3		146,55	Marítima	dia útil
Floresta 4	28/02	43,29	Marítima	final de semana
Floresta 5	01/03	59,79	Marítima	final de semana
Floresta 6	03/03	39,20	Marítima	dia útil
UERJ 6		88,87	Marítima	dia útil
Floresta 7	14/03	21,14	Marítima	final de semana
Floresta 8	15/03	57,86	Marítima	final de semana
Floresta 9	04/06	137,75	Continental	feriado
Floresta 10	05/06	285,37	Continental	feriado
Floresta 11	08/06	178,57	Continental	dia útil
UERJ 11		307,07	Continental	dia útil
Floresta 12	10/06	190,97	Continental	dia útil
UERJ 12		269,89	Continental	dia útil
Floresta 13	12/06	52,05	Marítima	dia útil
UERJ 13		88,38	Marítima	dia útil

Analisando cada figura gerada na simulação das trajetórias de massas de ar anteriormente mostradas, é possível observar, também, que, no caso do transporte de massas de ar continental, o ar que chega na Floresta pode possuir aporte de poluentes oriundos até mesmo de outras cidades como Niterói, as cidades da Baixada Fluminense, como Duque de Caxias (que é um dos polos industriais do Estado do Rio de Janeiro), isto é, o transporte de poluentes devido à movimentação das massas de ar pode ser uma importante

fonte destes poluentes, o que não descarta a contribuição local, como discutido anteriormente quando foram comparado as diferenças entre os dias de finais de semana e feriados com os dias úteis. A Tabela 25, também mostra que apenas os dias 04 e 05 de junho foram dias de feriado e/ou finais de semana em que a origem das massas de ar é marítima, isto é, a elevação de certos poluentes como Benzeno e os compostos aromáticos substituídos, visto na discussão anterior não parece ter relação com a origem das massas de ar e sim com a intensificação do transito de veículos dentro da Floresta.

Capítulo 5: Considerações finais

Os valores de concentração de HPA total obtidos neste estudo mostraram-se superiores para o TR aos obtidos na UERJ e FT (3,84, 1,12 e 0,40 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente), o TR foi escolhido para caracterizar as emissões de veículos leves.

A análise de agrupamento de dados para os valores de concentrações de HPA determinadas na FT e na UERJ mostra dois grupos, um para cada local de amostragem, o que sugere que as fontes de emissão são diferentes para os dois locais.

Com os dados de visitação ao Parque foi possível verificar que, quanto maior o número de visitantes na FT, maior é a média da concentração dos HPA.

Os valores encontrados para as razões diagnósticas dos HPA mostram que todos os locais estão impactados por emissões veiculares, porém valores diferentes foram obtidos para a FT para o mês de janeiro, o que foi associado ao aumento de visitação por veículos ao Parque.

Os valores obtidos para a razão BaA/(BaA + CRY) no TR (0,61) puderam caracterizar a emissão de veículos leves, enquanto que para a FT e UERJ, para diferentes meses (de 0,17 a 0,40), as razões se assemelham a fontes veiculares diversas (veículos leves e pesados).

Para a FT, as razões BaP/BgP e BaA/(BaA + CRY) foram maiores para os meses de maior visitação ao Parque (janeiro e fevereiro) em comparação a fevereiro, onde a visitação foi cerca de 1/3 dos outros meses. Essa diferença pode estar associada ao fato de que há uma maior emissão de poluentes oriundos dos veículos que transitam no Parque.

As respostas dos ensaios mutagênicos para o material particulado coletado na FT e na UERJ mostram que, apesar dos HPA estarem presentes em ambos os locais, a presença dos mesmos na Floresta não apresenta risco à saúde humana. Contudo, as respostas mutagênicas obtidas nas amostras da UERJ apresentaram respostas positivas.

No entanto, vale ressaltar que não foi possível verificar as respostas mutagênicas do $\text{MP}_{2,5}$ da Floresta para feriados e finais de semana.

A concentração de carbono elementar (EC) foi maior na UERJ que na FT, sugerindo que a UERJ possui grande contribuição de processos de

combustão, enquanto que na FT a razão OC/EC foi cerca de quatro vezes maior que a da UERJ. Esse dado foi associado a possível presença de poluentes secundários na FT.

Os valores para as concentrações dos COVs mostram que há presença de emissões biogênicas tanto para a FT quanto para a UERJ. O valor médio para a concentração de isopreno foi 16% maior na FT. Os valores relativamente altos na UERJ sugerem que as plantas podem estar sofrendo grande estresse nessa região, uma vez que quanto maior o estresse das plantas, maior é a emissão de compostos terpenóides.

De forma geral, a concentração total dos COVs é maior na UERJ que na FT, cerca de 30% maior em média ($110 \mu\text{g m}^{-3}$ para a FT e $168 \mu\text{g m}^{-3}$ para a UERJ).

Foi verificado também que os valores médios da concentração dos COVs na FT foram maiores nos finais de semana que nos dias úteis, o que pode estar associado ao aumento de visitação ao Parque por veículos automotores.

A simulação das trajetórias de massas de ar realizadas para os dias de coleta, mostraram que quando o ar era continental a concentração de COVs totais na FT era 2 a 3 vezes maior de que quando o ar era de origem marítimo. Porém o mesmo não foi verificado para a UERJ o que poderia indicar que nessa área as principais fontes são locais.

Capítulo 6: Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a Floresta da Tijuca está impactada pelas atividades humanas, tanto as de visitação e circulação de pessoas e veículos dentro do Parque Nacional como pelo transporte de massas de ar provenientes da cidade de Rio de Janeiro e outras áreas urbanas próximas.

Referências

- ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R.; NÓBREGA, R. P. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 648 - 654, 2009.
- ALLEN, A. G.; ROCHA, G. O., CARDOSO, A. A.; PATERLINI, W.C.; MACHADO, C. M. D.; ANDRADE, J. B. Atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons from road transport in southeast Brazil. *Transportation Research Part D*, v. 13, p. 483 – 490, 2008.
- ANDRADE, J. B.; DA ROCHA, G. O.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; VASCONCELOS, P. C.; OLIVEIRA, F. S.; CARVALHO, L. S.; CONCEIÇÃO, L. S. Quantification and Source Identification of Atmospheric Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Dry Deposition Fluxes at Three Sites in Salvador Basin, Brazil, Impacted by Mobile and Stationery Sources, *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 20, p. 680-692, 2009.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo; Portaria nº 309, de 28 de dezembro de 2001, Diário Oficial da União, 27/12/2001
- ATKINSON, R. Atmospheric Chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 2063-2101, 2000.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA, 1995. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles> acesso em 16/11/2015.
- AZEVEDO, D. A.; MOREIRA, L. S.; SIQUEIRA, D. S. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 33, p. 4987-5001, 1999.
- AZIMI, S.; ROCHER, V.; MULLER, M.; MOILLERON, R.; THEVENOT, D. R. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). *Science of The Total Environment*, v. 337, Issues 1–3, 20, p. 223–239, 2005.
- BAUER, H.; KASPER-GIEBL, A.; LÖFLUND, M.; GIEBL, H.; HITZENBERGER, R.; ZIBUSCHKA, F.; PUXBAUM, H. The contribution of bacteria and fungal

spores to the organic carbon content of cloud water, precipitation and aerosols. *Atmospheric Research*, v. 64, p. 109-119, 2002.

BAEK, S.; GOLDSTONE, M.; KIRK, P.; LESTER, J.; PERRY, R. Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere* v. 22, p. 503-520, 1991.

BOSTROM, C. E.; GERDE, P.; HANBERG, A.; JERNSTROM, B.; JOHANSSON, C.; KYRKLUND, T.; RANNUG, A.; TORNQVIST, M., K.; WESTERHOLM, R.; VICTORIN, K. Cancer Risk Assessment, Indicators and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the Ambient Air. *Swedish Environmental Protection Agency*, Stockholm, 1999.

BRASIL, Lei 6.938/81 de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília, DF, 1981

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº1469/MS de 29 de dezembro de 2000. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/port/1469_01rdc.htm acessado em 10/09/2015.

BRAUSSEUR, G.P., ORLANDO, J.J. and TYNDALL, G.S. Atmospheric Chemistry and Global Change. *Oxford University Press*, Oxford. 654, 1999.

BRAGA, A. L. F.; PEREIRA, L. A. A. P.; PROCÓPIO, M.; ANDRÉ, P. A.; SALDIVA, P. H. do N. Associação entre poluição atmosférica e doenças respiratórias e cardiovasculares na cidade de Itabira, Minas Gerais, Brasil, *Caderno de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 23 Sup 4: S570-S578, 2007.

BREIVIK, K.; VESTRENG, V.; ROZOVSKAYA, O.; PACYNA, J. M. Atmospheric emission of existing inventories and data need. *Environmental Science and Policy* v. 9, p. 663-674, 2006.

CASAL, C. S. Desenvolvimento de metodologia para avaliação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e derivados em emissões de motores usando diesel/biodiesel. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2012.

CASTRO, L. M.; PIO, C. A.; HARRISON, R. M.; SMITH, D. J. T.; Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations *Atmospheric Environment*, v. 33, p. 2771–2781, 1999.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. DECRETO Nº 52.469, de 12 de Dezembro de 2007.

CHEN, B.; XUAN, X.; ZHU, L.; WANG, J.; GAO, Y.; YANG, K.; SHEN, X.; LOU, B. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China. *Water Research*, v.38, p.3558-3568, 2004.

CHEOLLEE, B.; SHIMIZU, Y.; MATSUDA, T.; MATSUI, S. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in deposited road particles (DRPs) from Lake Biwa area, Japan. *Environmental Science and Technology*, v. 39, p. 7402-7409, 2005.

CLAXTON, L. D.; MATTHEWS, P. P.; WARREN, S. H. The genotoxicity of ambient outdoor air, a review: Salmonella mutagenicity. *Mutation Research*, v. 567, n 2-3, p. 347-399, 2004.

COLLINS, J.F.; BROWN J.P.; ALEXEFF, G. V.; SALMON, A. G. Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives. *Regulatory Toxicology Pharmacology*. v. 28, p. 45–54, 1998.

CONAMA – COMISSÃO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – nº003,1990. Padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Data da legislação 28/06/1990. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/pot/conama> Acesso em setembro de 2015.

CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A.; DEL GRANDE M. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (Estado de São Paulo, Brasil). *Química Nova*, v. 29, p. 61-65, 2006.

CORONAS, M. V.; HORN, R. C.; DUCATTI, A.; ROCHA, J. V.; VARGAS, V. M. F. Mutagenic activity of airborne particulate matter in petrochemical industrial

area. *Mutation Research/Genetic toxicology and Environmental Mutagenesis*, v. 650(2), p. 196-201, 2008.

CORREA, S. M., ARBILLA, G., MARQUES, M. R. C., OLIVEIRA, K. M. P. G. The impact of BTEX e missions from gas stations into the atmosphere. *Atmospheric Pollution Research*, v. 3, p 163-169, 2012.

COUNTWAY, R. E.; DICKHUT, R. M.; CANUEL, E. A. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary. *Organic Geochemistry*, v. 34, p. 209-224, 2003.

CUSTÓDIO, D.; GUIMARÃES, C.S.; VARANDAS, L.; ARBILLA, G. Pattern of volatile aldehydes and aromatic hydrocarbons in the largest urban rainforest in the Americas, *Chemosphere* (Oxford), p. 1-7, 2010.

DEVOS, O.; COMBET, E.; TASSEL, P.; PATUREL, L. Exhaust emissions of PAHs of passenger cars. *Polycyclic Aromatic Compounds* v. 26, p. 69-78, 2006.

DUDEVERA, N.; ANDERSSON, S., ORLOVA, I.; GATTO, N.; REICHEL, M.; BOLAND, W.; GERSHENZON, J. The nonmevalonate pathway supports both monoterpene and sesquiterpene formation in snapdragon flowers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United of States of America*, v. 102(3), p. 933-938, 2005.

EMEP (A scientifically based and policy driven program under the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution for international co-operation to solve transboundary air pollution problems), 2007. Disponível em: <http://www.emep.int/S>, acesso 16/11/2015.

EPA - Environmental Protection Agency 3550B – Ultrasonic extraction. Revision 2, 1996, disponível em: <http://www.trincoll.edu/~henderson/textfi~1/416%20notes/3550b.pdf>. Acessado em 01/01/2010.

EUD (European Union Directive), Directive 2004/107/EC of the European parliament and of the council. Official Journal of European Union L. 23, pp. 3-16, 2004. Disponível em: <http://eur->

lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/oj/2005/l_023/l_02320050126en00030016.pdf

Acesso em 16/11/2015.

FERNANDES, M. B.; SICRE, M. A.; BOIREAU, A., TRONCZYNSKI, J. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distribution in the Seine River and its estuary, *Marine Pollution Bulletin*, v. 34, p. 857-867, 1997.

FHWA. Empirical Studies on Traffic Flow in Inclement Weather. Report No. FHWA-OP- 07-073. 2006.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments and applications. Florida: Academic Press, 2000.

FREITAS, S. R.; NEVES, C. L.; CHERNICHARO, P. Tijuca National Park: two Pioneering restorationist initiatives in atlantic forest in southeastern Brazil. *Brazilian Journal Biology*, 66(4): 975-982, 2006.

FU, S.; ZHONG-CHI, Y.; LI, K.; XIAO-BAI, X. Spatial characteristics and major sources and polycyclic aromatic hydrocarbons from soil and respirable particulate matter in a mega-city, China. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, v. 85, p. 15–21, 2010.

GODOI, A. F. L.; RAVINDRA, K.; GODOI, R. H. M.; ANDRADE, S. J.; SANTIAGO-SILVA, M.; VAN VAECK, L.; VAN GRIEKEN, R. Fast Chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal of Chromatography A* v. 1027, p. 49–53, 2004.

GOLOMB, D.; RYAN, D.; UNDERHILL, J.; WADE, T.; ZEMBA, S. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay-II polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* v. 31 (9), p. 1361–1368, 1997.

GOUVEIA, N.; MENDONÇA, G. A. S.; LEON, A. P.; CORREIA, J. E. M.; JUNGER, W. L.; FREITAS, C. U.; DAUMAS, R. P.; MARTINS, L. C.; GIUSSEPE, L.; CONCENIÇÃO, G. M. .S; MANERICH, A.; CUNHA-CRUZ, J. Poluição do ar e efeitos na saúde nas populações de duas grandes metrópoles brasileiras, *Epidemiologia e Serviços de Saúde*, v. 12, p. 29-40 , 2003.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. *Revista Virtual de Química*, v. 3 (5): p. 434-445, 2011.

GUENTER, A.; KARL, T.; HARLEY, P.; WIEDINMYER, C.; PALMER, P. I.; GERON, C. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry Physics*, v.6, 3181–3210, 2006.

GUO, H.; LEE, S. C.; HO, K. F.; WANG, X. M.; ZOU, S. C. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment* v. 37, p. 5307–5317, 2003.

GUPTA, S.; SAKSENA, S.; SHANKAR, V. R.; JOSHI, V. Emission factors and thermal efficiencies of cooking biofuels from developing countries. *Biomass and Bioenergy* v. 14, p. 547-559, 1998

GRANDE ENCICLOPÉDIA LAROUSSE CULTURAL. 2 ed. São Paulo: *Nova Cultural Ltda.*,. 6.112 p. 24 vol. 21, 1998.

HARNER, T. e BIDLEMAN, T. F., Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science and Technology* v. 32, p. 1494–1502, 1998.

HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. Volatile organic compounds in the atmosphere Royal Society of Chemistry, 1995. Disponível em: http://books.google.com/books?id=uN3xtF6vmAcC&printsec=frontcover&dq=volatile+organic+compounds&hl=pt-BR#PP_R7,M1. Acesso em: 03/11/2015.

ILLINOIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban runoff – sources, sinks and treatment: a review, Chicago, 2010. Disponível em: <http://www.drscw.org/dissolvedoxygen/DPAH1.pdf> Acesso em: Setembro 2015.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, censo demográfico 2010, disponível em <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=330455> acesso em setembro de 2015.

INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE (ICMBio) disponível em <http://www.parquedatijuca.com.br/>, acesso em setembro de 2015.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA – INMET (2015) Dados meteorológicos disponíveis em: <http://www.inmet.gov.br/sonabra/maps/automaticas.php>. Último acesso setembro de 2015.

JEANNEAU, L.; FAURE, P.; MONTARGES-PELLETIER, E.; RAMELLI, M. Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system: Changes in organic markers. *Science of the Total Environment*, v. 372, p. 183-192, 2006.

JENKINS, L. e J. SIEGEL, R. A. Long term inhalation screening studies of benzene, toluene, p-xylene and cumene on experimental animals. *Toxicology Applied Pharmacology*. V. 16, p 818-823, 1970.

KADO, N. Y.; GUIRGUIS, G.N; FLESSEL, C. P.; CHAN, R.C.; CHANG, K., WESOLOWSKI J.J. Mutagenicity of fine(<2.5µm) airborne particles: diurnal variation in community air determined by a Salmonella micro preincubation (microsuspension) procedure. *Environmental Mutagenesis*, v. 8, n. 1, p. 53-66, 1986.

KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H. An experimental investigation of high performance natural gas engine with direct injection. *Energy* v. 36, p. 3563 - 3571, 2011.

KALILI, N. R.; SCHEFF, P. A.; HOLSEN, T. M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, v. 29, p. 533–542, 1995.

KANSAL, A. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, Issue 1, p.17–26, 2009.

KEMP, D. D. *Global Environment Issues – A Climatological Approach*. 2ed. USA, *Routledge*, 1994.

KESSELMEIER, J. e STAUDT, M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology, and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 33, p. 23-88, 1999.

KOPPMANN, R. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Edited by University of Wuppertal, Germany. 522p, 2007.

KHAN, F. e GHOSHAL, A. K. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. v. 13, Issue 6, p.527–545, 2000.

KISS, G.; GELENCSEK, A.; KRIVACSY, Z.; HLAVAY, J. Occurrence and determination of organic pollutants in aerosol, precipitation, and sediment samples collected at Lake Balaton. *Journal of Chromatography A* v. 774, p. 349–361, 1997.

LAOTHAWORNKITKUL, J.; TAYLOR, J. E.; PAUL, N. D.; HEWITT, C. N. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system, *New Phytologist* V. 183, p. 27–51, 2009.

LAURENTINO, L. S., MARQUES, M. R. C., CORREA, S. M. IMPACTO AMBIENTAL DE KARTÓDROMOS SITUADOS NA CIDADE DO RIO DE JANEIRO: MONITORAMENTO DE BTEX NO AR E DO NÍVEL DE RUÍDO. *Química Nova*, v. 35, n. 9, p. 1865-1869, 2012.

LI Z.; PORTER E.N.; SJODIN A.; NEEDHAM L.L.; Lee S.; RUSSELL A.G.; Mulholland J.A. Characterization of PM_{2.5}- bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta-seasonal variations at urban, suburban and rural ambient air monitoring sites. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 4187–4193, 2009.

LIAO, H.; ADAMS, P. J.; SEINFELD, J. H.; MICKLEY, L. J.; JACOB, D. J. Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified GCM simulation. *Journal Geophysics Research*, v. 108, p. 4001, 2003.

LIAO, C. M.; CHIANG, K. C. Probabilistic risk assessment for personal exposure to carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in Taiwanese temples. *Chemosphere*, v. 63, n. 9, p. 1610-1619, 2006.

LIM, M. C. H.; AYOKO, G. A.; MORAWSKA, L.; RISTOVSKI, Z. D.; JARAYTANE, E. R. Influence of fuel composition on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of in-service passenger cars. *Atmospheric Environment*, v. 41, p. 150 - 160, 2007.

LUNA, A. S.; PAREDES, M. L. L.; OLIVEIRA, G. C. G.; CORREA, S. M. Prediction of ozone concentration in tropospheric levels using artificial neural networks and support vector machine at Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 98 p. 98 – 104, 2014

MAIOLI, O. L. G. Distribuição e fontes de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos analisados em quatro matrizes de dois sistemas estuarinos brasileiros influenciados por plantações de cana-de-açúcar. Tese de Doutorado em Ciências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MANOLI, E. e SAMARA, C. Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thessaloniki sewage treatment plant. *Journal of Environmental Quality* v. 28, p. 176–187, 1999.

MARKES International – MARKES, disponível em <http://www.markes.com/Products/Instrumentation/CIA-Advantage.aspx> acesso em setembro de 2015.

MARON, D.M. e AMES B. N. Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutation Research*, v. 113, n. 3-4, p. 173-215, 1983.

MARTELLINI, T., GIANNONI, M., LEPRI L., KATSOYIANNIS A. One year intensive PM_{2.5} bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications. *Environmental Pollution*, v. 164, p.252–258, 2012.

MARTIN, B. S.; KADO, N. Y.; CARVALHO, I. R. F.; OKAMOTO, R. A.; GUNDEL, L. A. Genotoxicity of fractionated organic material in airborne particles from São Paulo, Brazil, *Mutation Research*, v.446, n.1, p.83-94, 1999.

MARTINS, L. C.; LATORRE, M. do R. D. de O.; CARDOSO, M. R. A.; GONÇALVES, F. L. T.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. Poluição atmosférica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil, *Revista Saúde Pública*, v. 36(1) p.88-94, 2002.

MARTINS, E. M.; ARBILLA, G.; BAUERFELDT, G.; DE PAULA, M. Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. *Chemosphere*, v. 67 (10), p. 2096-2103, 2007.

MARTINS, E. M.; NUNES, A. C. L.; CORRÊA, S. M. Understanding Ozone Concentrations During Weekdays and Weekends in the Urban Area of the City of Rio de Janeiro. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, p. 1967-1975, 2015.

MATTIHIAS-MASER, S.; JAENICKE, R.. The size distribution of primary biological aerosol particles in the multiphase atmosphere. *Aerobiologia*, v. 16, p. 207-210, 2000.

MIGUEL, A. H.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. B.; HERING, R. A.. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology* v.. 32, p. 450–455, 1998.

MOHANRAJ, R.; SOLARAJ, G.; DHANAKUMAR, S. PM_{2.5} and PAH concentration in urban atmosphere of Tiruchirappalli. India. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, V. 87, P. 330–335, 2011.

NARDOCCI, A. C. Avaliação probabilística de riscos aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para a população da cidade de São Paulo. Tese de Livre Docência – Faculdade de Saúde Pública da USP, 2010.

PEREIRA NETTO, A. D.; BARRETO, R. P.; MOREIRA, J.C.; ARBILLA, G. Preliminary comparison of PAH in total suspended particulate samples taken at

Niterói and Rio de Janeiro Cities, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 66, p. 36-43, 2001.

NIKOLAOU, A.; KOSTOPOULOU, M.; LOFRANO, G.; MERIC, S. Determination of PAHs in Marine Sediments: Analytical methods and environmental concerns. *Global NEST Journal*, v. 11 (4): p. 391–405, 2009.

OLIVEIRA R. L., VARANDAS L., ARBILLA G. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in the vicinity of a petrochemical complex located in a densely populated area of the Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Pollution Research*, v. 5, p. 87–95, 2014.

PANDEY, P. K.; PATEL, K. S.; LENICEK, J. Polycyclic aromatic hydrocarbons: need for assessment of health risks in India? Study of an urban-industrial location in India. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 59, p. 287–319, 1999.

PARK, S. S.; KIM, Y. J.; KANG, C. H. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 2917–2924, 2012.

PATUREL, L.; SABER, A.; COMBET, E.; JOUMARD, R.; Analysis of PAH emissions from passenger cars by high resolution Shpol' skii spectrofluorimetry. *Polycyclic Aromatic Compounds* v. 9, issues 1-4, 1996.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 16 p. 1313 – 1330, 2005.

PIO, C. A.; LEGRAND, M.; OLIVEIRA, T.; AFONSO, J.; SANTOS, C.; CASEIRO, A.; FIALHO, P.; BARATA, F.; PUXBAUM, H.; SANCHEZ-OCHOA, A.; KASPER-GIEBL, A.; GELLENCSEK, A.; PREUNKERT, S.; SCHOCK, M. Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at non-urban sites on a west-east transect across Europe. *Journal of Geophysical Research*, v. 112, 2007.

PITTS JR, J. N. On the trail of atmospheric mutagens and carcinogens: a combined chemical/microbiological approach, *American Zoologist*, v. 25, n. 2, p. 415-431, 1985.

POLAKIEWIEZ, L.; GODOI, E. L.; VASCONCELOS, P. C.; PIRES, M. A. F.; ORTIZ, N. Estudo de HPA no Estuário de São Vicente-SP, Brasil utilizando um amostrador cerâmico, *VI SIMPÓSIO DE ENGENHARIA AMBIENTAL*, Serra Negra, SP, 2008.

POUGY, N.; MARTINS, E.; VERDI, M.; OLIVEIRA, J. A.; MAURENZA, D.; AMARO, R.; MARTINELLI, G. Urban forests and the conservation of threatened plant species: the case of the Tijuca National Park, Brazil , *Natureza e Conservação*. v. 12(2): p.170–173, 2014.

RAINHO, C. R.; VELHO, A. M. A.; AIUB, C. A. F.; CORRÊA, S. M.; MAZZEI, J. L.; FELZENSZWALB, I. Evaluation of urban airborne particulate matter (PM_{2.5}) in the city of Rio de Janeiro (Brazil) by mutagenicity assays, in *Essays on Environmental Studies*, A. Sarin, Ed., p.1-8, Athens Institute for Education and Research, Athens, Ga, USA, (2012).

RAINHO, C. R.; VELHO, A. M.; AIUB, C. A. F.; CORRÊA, S. M.; MAZZEI, J. L.; FELZENSZWALB, I. Prediction of health risk due to polycyclic aromatic hydrocarbons present in urban air in Rio de Janeiro, Brazil. *Genetics and Molecular Research*, v. 12(3), p. 3992-4002, 2013.

RAINHO, C. R.; VELHO, A. M. A.; AIUB, C. A. F.; CORRÊA, S. M.; MAZZEI, J. L.; FELZENSZWALB, I. Genotoxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitro-Derived in Respirable Airborne Particulate Matter Collected from Urban Areas of Rio de Janeiro(Brazil), *BioMed Research International*, v. 2013, Article ID 765352, 2013.

RAVINDRA, K.; MOR, S.; AMEENA, KAMYOTRA, J. S., KAUSHIK, C. P. Variation in spatial pattern of criteria air pollutants before and during initial rain of monsoon. *Environmental Monitoring and Assessment* v. 87, p. 145–153, 2003.

RAVINDRA, K., SOKHI, R., GRIEKEN, R. V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, v 42, p 2895-2921, 2008.

RAIYANI, C. V.; SHAH, P. G.; JANI, DESAI, N. M.; VENKAI AH, K.; PATEL, J. S.; PARIKH, D. J.; KASHYAP, S. K. Characterisation and problems of indoor air

pollution due to cooking stove smoke. *Atmospheric Environment* v. 27A, p. 1643–1655, 1993.

REGO, E. C. P.; NETTO, A. D. P. PAHs and BTEX in Groundwater of Gasoline Stations from Rio de Janeiro City, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, V. 79(6), p.660-664, 2007.

RIBEIRO, F. A. L. Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Dissertação de mestrado. UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2001.

RIVM, Environmental risk limits in The Netherlands. Report no. 601640 001, Dutch National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), 1999.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. introdução à química ambiental – 2 ed. Porto Alegre, Bookman, 2009.

ROGGE, W. F.; HILDEMANN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavyduty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* v.27, p. 636–651, 1993.

ROGULA-KOZLOWSKA W, KOZIELSKA B, KLEJNOWSKI K. Concentration, origin and health hazard from fine particle-bound PAH at three characteristic sites in Southern Poland. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, v. 91, p. 349–355, 2013.

SATO, M. I. Z.; UMBUZEIRO, G.A.; COIMBRÃO, C. A. Mutagenicity of airborne particulate organic material from urban and industrial areas of São Paulo, Brazil, *Mutation Research*, v. 335, p.317-330, 1995.

SCHMIDT, H.; LASKUS, L.; ABRAHAM, H.J.; BALTENSBERGER, U.; LAVANCHY, V.; BIZJAK, M.; BURBA, P.; CACHIER, H.; CROW, D.; CHOW, J.; GNAUK, T.; EVEN, A.; TEN BRINK, H.M.; GIESEN, K.; HITZENBERGER, R.; HUEGLIN, C.; MAENHAUT, W.; PIO, C.; CARVALHO, A.; PUTAUD, J.-P.; TOOM-SAUNTRY, D.; PUXBAUM, H. Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmospheric Environment* v. 35, p. 2111-2121, 2001.

SEINFELD, J. H. e PANDIS, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics* Ed. John Wiley & Sons Inc., New York, 1998.

SIGMA-ALDRICH Catálogo de Produtos, disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>. Acesso em setembro de 2015.

SILVA, C. P. Estudos observacionais das principais fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC) em floresta intacta de terra firme na Amazônia central. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual da Amazônia. 2010.

SILVA, L. S. V.; PIOVANO, E. L.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. Quantitative evaluation of sedimentary organic matter from Laguna Mar Chiquita, Argentina. *Organic Geochemistry*, v. 39, p. 450-464, 2008.

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Applied Geochemistry*, v 17, p 129-162, 2002.

SLEZAKOVA, K.; CASTRO, D.; BEGONHA, A.; DELERUE-MATOS, C.; AALVIM-FERRAZ, M. D. C.; MORAIS, S.; PEREIRA, M. D. C. Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: health and environmental implications. *Microchemical Journal*, v. 99, p. 51–59, 2011.

SOCLO, H.H., GARRIGUES, P.H., EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in coastal marine sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France). *Marine Pollution Bulletin*, v.40, p. 387-396, 2000.

STOUT, S. A.; UHLER, A. D.; ERNSBON-MATTINGLY, S. D. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterways. *Environmental Science and Technology*, v 38, p 2987-2994, 2004.

STROHER, G. L.; POPPI, N. R.; RAPOSO JR, J. L.; DE SOUZA, J. B. G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry and source identifications by methods of diagnostic ratio in the ambient air of Campo Grande, Brazil. *Microchemical journal*, v. 86 p. 112 – 118, 2007.

TOLOSA, I.; MORA, S.; SHEIKHOESLAMI, M. R.; VILLENEUVE, J. P.; BARTOCCHI, J.; CATTIN, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea Sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v. 48, p. 44-60, 2004.

THORPE, A. e HARRISON, R. M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Science of the Total Environment*, v. 400, p. 270-282, 2008.

UERJ - Universidade do Estado do Rio de Janeiro - disponível em http://www.sigaassetas.uerj.br/haroldo_fotos.html acesso em setembro de 2015.

VAN JAARSVELD, J. A.; VAN PUL, W. A. J.; DE LEEUW, F. A. Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region. *Atmospheric Environment* v. 31, p. 1011-1024, 1997.

VARGAS, V. M. E. Mutagenic activity as a parameter to assess ambient air quality for protection of the environment and human health. *Mutation Research*, v. 544, n. 2-3, p.313-319, 2003.

VARGAS, V. M. E.; HORN, R.C.; GUIDOBONO, R.R.; MITTELSTAEDT, A., B.; AZEVEDO, I. G. Mutagenic activity of airborne particulate matter from the urban area of Porto Alegre, Brazil. *Genetics and Molecular Biology*, v. 21, n. 2, p. 247-253, 1998.

VASCONCELLOS, P. C.; BRITO, J. ; RIZZO, L. V. ; HERCKES, P. ; CAUMO, S. E. S. ; FORNARO, A. ; YNOUE, R. Y. ; ARTAXO, P.; ANDRADE, M. F. . Physical-chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 13, p. 12199-12213, 2013.

VIEIRA, A. C. P.; ISSO, B.; MENEZES, P. C. Parque Nacional da Tijuca. Uma Floresta na Metr pole, Rio de Janeiro, Ed. Adrea Jakobsson Est dio, 2010.

WANG, S. C. ; PAULSON, S. E.; GROSJEAN, D., FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Aerosol formation and growth in atmospheric organic/NOX systems-1., Outdoor smog chamber studies of C7- and C8- hydrocarbons. *Atmospheric Environment* v. 26A, p. 403 – 420, 1992.

WANIA, F. e MACKAY, D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology* v. 30, p. 390–396, 1996.

WATANABE, M.; ISHIDATA, M.; NOHMI, T. A sensitive method for the detection of mutagenic nitroarenes: construction of nitroreductase-overproducing derivatives of *Salmonella typhimurium* strains TA98 and TA100. *Mutation Research*, v. 216, n.4, p. 211-220, 1989.

WILSON, R. H. Health hazards encountered in the manufacture of synthetic rubber. *Journal American Medical Association* v. 124, p. 701-703, 1944.

WHO - World Health Organization - International Agency for Research on Cancer -IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Agents classified by the IARC monographs. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>

Acesso em: 27/06/2015.

WHO – World Health Organization – Air Quality Guidelines for Europe. 1987.

YASSAA N., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., CICCIOLO, P. Isomeric analysis of BTEXs in the atmosphere using β -cyclodextrin capillary chromatography coupled with thermal desorption and mass spectrometry. *Chemosphere*, v. 63, p. 502–50, 2006.

YING, Z. M.; TIE, X. X.; LI, G. H. Sensitivity of ozone concentrations to diurnal variations of surface emissions in Mexico City: A WRF/Chem modeling study. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 4, p. 851-859, 2009.

YU, Y., WEN, S., LU, H., FENG, Y., WANG, X., SHENG, G., FU, J. Characteristics of atmospheric carbonyls and VOCs in Forest Park in South China. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 137, p. 275–285, 2008.

ZHANG, J.; CAI, L. Z.; YUAN, D. X.; CHEN, M. Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in Mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, v. 49, p. 479-486, 2004.