



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**O ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS GASES-TRAÇO
O₃, NO_x, CO, SO₂ E DE COV_s NA ATMOSFERA
DA CIDADE DE SÃO PAULO**

ANGELICA PRETTO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientadora:
Dra. Luciana Vanni Gatti**

**Co-Orientador:
Dr. José Roberto Rogero**

**São Paulo
2005**



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**O estudo do comportamento dos gases-traço O_3 , NO_x , CO , SO_2 e
de COVs na atmosfera da cidade de São Paulo**

Angelica Pretto



Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau
de doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientadora: Dra. Luciana Vanni Gatti

Co-orientador: Dr. José Roberto Rogero

SÃO PAULO

2005

Dedicatória

Aos meus pais Elói e Clarice, que apesar da distância, sempre estiveram presente. Obrigada pela oportunidade de estar aqui, pelo carinho, compreensão e dedicação durante toda a minha vida. A vocês, o meu amor eterno. Sempre.

Ao meu marido e grande companheiro Cícero pelo amor, carinho, compreensão e incentivo constante que me foi dado durante o decorrer deste trabalho. Obrigada por tudo, você tem grande mérito na realização desta tese.

Agradecimentos

À Dra. Luciana Vanni Gatti pela orientação e contribuição na minha formação, pelas palavras de incentivo e motivação durante o desenvolvimento do trabalho e pela amizade que foi construída ao longo desses anos de convívio.

Ao co-orientador Prof. Dr. José Roberto Rogero, pelo apoio recebido assim que cheguei, que sem ele não teria sido possível eu desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso que contribuiu muito na minha formação e me incentivou a trilhar novos caminhos. Muito obrigada!

À toda a equipe do LQA, em ordem alfabética: Amélia Yamazaki, Ana Maria Córdova Leal, Carla Roberta Trostdorf, Débora Souza Alvim, Elaine Arantes Jardim Martins, Eleosmar Gasparin, Herbert Piazzon, Lílian Polakiewicz, Luiz de Paula Reino, Maria Helena dos Santos, Mônica Tais Siqueira D'Amelio e Simone Avino. Agradeço àqueles que contribuíram desde o árduo trabalho de montagem das estações de amostragem no topo dos prédios, passando pelo aprendizado nas manutenções e calibrações dos monitores de gases, pelas amostragens e análises dos COVs (identificação e quantificação), pela amizade e agradáveis conversas e pela paciência daqueles que revisaram este texto. Meu agradecimento especial a Amelinha que contribuiu muito em todas as fases deste trabalho e que também me ensinou muito no campo pessoal. Foi um grande prazer ter tido a oportunidade de conviver com você Amélia! Obrigada por tudo!

Ao IPEN e ao LQA por me fornecer condições adequadas para realização deste trabalho e pelo apoio em todas as atividades que foram solicitadas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo e auxílio financeiro para esta pesquisa e a Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro para a execução do projeto temático: "Meteorologia e Poluição Atmosférica em São Paulo".

Aos membros da comissão de avaliação do meu exame de qualificação, Prof^a Maria Aparecida Faustino Pires e Prof. Eduardo Landulfo.

A prontidão dos coordenadores das estações meteorológicas em ceder dados meteorológicos quando foram solicitados: ao Prof. Ricardo de Camargo da Estação da Cidade Universitária e ao Prof. Artêmio Plana Fattori da Estação da Água Funda.

À Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) por ceder dados sempre que foram solicitados.

A todos que ajudaram e contribuíram para a realização das campanhas nos túneis (Maria Maluf e Jânio Quadros). Ao pessoal do IAG, sempre muito atenciosos: Prof^a. Maria de Fátima Andrade, Odon Sanchez Ccoyllo, Edmilson Dias de Freitas, Rosana Astolfo, Rita Yuri Ynoue, Leila Droprinchisk Martins, entre outros.... a CETESB e a CET, que foram imprescindíveis para a realização destes experimentos.

Ao prof. Sérgio Machado Corrêa, da UERJ, pela realização das análises dos compostos carbonílicos e disposição em ensinar a aplicar o modelo OZIPR.

Aos amigos que contribuíram muito na fase inicial, quando cheguei em São Paulo: Fernando Cardoso Pereira, Júlio César Bauly, Mari Estela de Vasconcelos e ao casal Carol e Robinho!

À toda minha família, em especial a minha prima-irmã Karina Pretto pela amizade, apoio e contribuição na etapa final desta tese e a "tia" Diva Caussi Sandri pela revisão do texto e sugestões.

Às minhas amigas de longa data: Flávia Galarza e Fábria Scheibler, que mesmo de longe sempre acompanharam e torceram pela realização deste trabalho. As minhas novas amigas irmãs que ganhei aqui em São Paulo: Emy Niyama e Selma Koakuzu! Meninas, muito obrigado por tudo!

Aos padrinhos e amigos: Lydia e Massuo. Obrigada pela disposição e paciência na revisão do texto e pelos momentos agradáveis e únicos que passamos juntos nos últimos tempos!

Enfim, agradeço a todos meus verdadeiros amigos, que riram comigo nos momentos alegres e que deram um apoio essencial nos momentos difíceis desta etapa de minha vida. Muito obrigada!

Resumo

PRETTO, Angelica. O estudo do comportamento dos gases-traço O_3 , NO_x , CO , SO_2 e de COVs na atmosfera da cidade de São Paulo. Orientadora: Luciana Vanni Gatti. São Paulo IPEN, 2005. Tese (Doutorado).

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) apresentou um grande desenvolvimento comercial e industrial nas últimas décadas, tornando-se o maior pólo industrial da América Latina e uma das maiores metrópoles do mundo, com aproximadamente 18 milhões de habitantes e com uma frota veicular em torno de 7,8 milhões de veículos leves. A RMSP enfrenta problemas crônicos de poluição atmosférica, registrada desde a década de 80, provenientes majoritariamente das fontes veiculares seguidas das emissões industriais. É importante ressaltar que esta preocupação não é apenas da cidade de São Paulo, mas de muitas metrópoles do mundo que sofrem com elevados níveis de poluição.

Neste trabalho foi realizado um estudo da variabilidade sazonal e diurna dos gases-traço monóxido de carbono (CO), ozônio (O_3), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2) e de compostos orgânicos voláteis (COVs) medidos na cidade de São Paulo. Foi investigada a influência da meteorologia local nas concentrações desses gases-traço na atmosfera de São Paulo.

Foram realizados oito experimentos nos períodos de verão, primavera e inverno, em que foram analisados os gases-traço (CO , NO_x , O_3 , SO_2 , COVs), material particulado e as condições meteorológicas como temperatura, umidade relativa, velocidade de vento e radiação solar. As maiores concentrações dos gases e partículas foram encontradas no período do inverno, exceto para o ozônio, que atinge os máximos na primavera e verão. O aumento da concentração do ozônio está fortemente influenciado pela maior quantidade de radiação solar que atinge a superfície, favorecendo as reações fotoquímicas de formação. Foi estudada a formação do Ozônio troposférico, relacionando-o com CO , NO_x e COVs e sua interdependência das condições meteorológicas.

Foi realizado um estudo dos principais COVs associados com as emissões veiculares. As coletas foram feitas em dois túneis da cidade de São Paulo, sendo um com características de emissão de veículos leves e o outro com características de emissão de veículos leves e pesados. Os compostos orgânicos mais abundantes na área urbana da cidade de São Paulo foram tolueno, m,p-xileno, n-butano, 2 ou 3 metilpentano, isobutano, n-pentano, 1,2,4 trimetil benzeno, etil benzeno e benzeno. A maior parte dos COVs foram associados às fontes móveis. De acordo com a escala de reatividade MIR (1994) e concentração dos COVs analisados, os principais precursores do O_3 , para a

cidade de São Paulo foram: m,p-xileno, 1,2,4 trimetilbenzeno, tolueno, 1,3,5 trimetilbenzeno, o-xileno, etil benzeno, buteno e 2,3 dimetil pentano.

Foi avaliado também o efeito do transporte vertical do ozônio nas medidas de superfície realizadas na Cidade Universitária - USP (julho de 1999 a fevereiro de 2001 e janeiro de 2003 a setembro de 2003). A concentração média de ozônio no período noturno para todos os dias analisados foi de 10 ppb. O valor mediano ficou mais abaixo com 8,1 ppb entre as 0h e 6h30min e 6,0 ppb entre às 20h e 23h59min. Avaliando todos os dias amostrados, foi entre às 3h e 4h da manhã que ocorreram as maiores frequências dos picos noturnos de O_3 atingindo valores de 65,4 ppb. Os processos que provocam o aumento das concentrações noturnas de ozônio, são os jatos noturnos que trazem parcelas de ar de camadas de 300 até 1200 m de altitude e ocorrências de sistemas frontais.

Este trabalho mostra as interações das emissões na atmosfera da cidade de São Paulo, bem como a identificação e quantificação de COVs provenientes das fontes veiculares e o efeito do transporte vertical nas concentrações de ozônio na superfície.

Abstract

PRETTO, Angelica. The study of behavior of the gases traces O_3 , NO_x , CO , SO_2 and VOCs in the atmosphere of Sao Paulo city. Advisor: Luciana Vanni Gatti. Sao Paulo. IPEN, 2005. Thesis (Doctorship).

The Metropolitan Region of Sao Paulo (MRSP) has experienced great commercial and industrial development in the last decades making it the biggest industrial region in Latin America and one of the biggest metropolitans in the world consisting of around 18 million inhabitants and a car fleet of around 7.8 million light vehicles. MRSP has experienced chronic problems of atmospheric pollution, which have been registered since 1980, mainly due to both vehicle and industry emissions. It is important to note that this problem not only concerns Sao Paulo, but also many of the world's largest cities, which suffer high levels of air pollution as well.

A study of temporal and spatial variability of carbon monoxide (CO), ozone (O_3), nitrogen oxides (NO_x), sulfur dioxide (SO_2) and volatile organic compounds (VOCs) was accomplish in this research. The influence of local and regional weather conditions regulating the atmospheric concentrations of gas traces in the Sao Paulo Metropolitan Region was investigated.

Eight experiments were carried out in summer, spring and winter. The biggest concentrations of gases and particles were found in winter, except for the ozone, which reaches maximums in the spring and summer. The increase of the ozone concentration is influenced strongly by the large amount of solar radiation that reaches the surface, favoring the photochemistry's reactions. The troposphere ozone formation was studied, relating it with CO , NO_x and VOCs and its interdependence of meteorological conditions.

A study of main VOC associates with emissions to propagate was carried out. Collections were taken from two tunnels of the city of Sao Paulo, with one sample having characteristics of light vehicle emissions while the other had characteristics of both light and heavy vehicle emissions. The more abundant organic composites in the urban area of the city of Sao Paulo were qualified and quantified as: toluene, m,p-xylene, n-butane, 2ou3 methyl pentane, isobutene, n-pentane, 1,2,4 trimetil benzene, etil benzene and benzeno. The most part of COVs were associated with the mobile sources.

With the Maximum Incremental Reactivity (MIR), the ranking photochemical ozone formation reactivities of VOCs, in Sao Paulo City were: m,p-xylene, 1,2,4 trimetil benzene, toluene, 1,3,5 trimetilbenzeno, o-xylene, etil benzene, butene and 2ou3 methyl pentane.

Another study was carried out with the effect of the vertical ozone transport in the measures of surface in University City - USP (July, 1999 to February, 2001 and of January, 2003 to September, 2003). The average ozone concentration in the nocturnal period for every day analyzed was at 10 ppb. The average value was lower at 8.1 ppb, between 0h and 6h30min and 6.0 ppb between 20h and 23h59min. Considering every evaluated day, the biggest frequencies of the O₃ nocturnal peaks reached 65.4 values of ppb between 3h and 4h in the morning. The processes that provoked the increase of the nocturnal ozone concentrations were the nocturnal spurts that brought parcels of air layers from 300 up to 1200 meters and the passage of a front system.

This research shows the interactions of the pollutant emissions in the atmosphere of Sao Paulo city, as well as the identification and quantification of COVs, proceeding from the sources to propagate and the effect of the vertical transport in the ozone concentrations on the surface.

Lista de Acrônimos

Ar	Argônio
AOS	Aerossóis Orgânicos Secundários
BC	Black Carbon
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CET	Companhia Estadual de Trânsito
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CG	Cromatografia Gasosa
CH ₄	Metano
CH ₃ OO [•]	Metil hidroperóxido
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLP	Camada Limite Planetária
CLN	Camada Limite Noturna
CM	Camada de Mistura
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
COVNM _s	Compostos Orgânicos Voláteis Não Metano
CR	Camada Residual
DCE	Detector de Captura de Elétrons
DEM	Detector de Espectrometria de Massas
DIC	Detector de Ionização por Chama
DNPH	Dinitrofenil hidrazina
DOAS	Differential Optical Atomic Spectrophotometer
EUA	Estados Unidos da América
FAPESP	Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo
FR	Fator Resposta
GNV	Gás Natural Veicular
HC	Hidrocarbonetos
HCHO	Formaldeído
He	Helio
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HO [•]	Hidroxila
HO ₂ [•]	Hidroperóxido
HONO	Ácido nitroso
IAG	Instituto de Astronomia Geofísica e Ciências Atmosféricas - USP
IF	Instituto de Física - USP
IGBP	International Geosphere Biosphere Programme
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LEMA	Laboratório de Estudos de Meio Ambiente - USP
LFA	Laboratório de Física Atmosférica - USP
LPDTA	Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais - UNICAMP
LQA	Laboratório de Química Atmosférica- IPEN
MIR	Maximum Incremental Reactivity
MP10	Material particulado até 10 μm
MTBE	Metil tert butil éter
NAAQS	National Air Quality Standard
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NIOSH	National Institute of Occupational Safety and Health
N ₂	Nitrogênio
N ₂ O ₅	Pentóxido de dinitrogênio
NO	Óxido nítrico
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO ₃ [•]	Radical nitrato
NO _x	Óxidos de nitrogênio
O ₃	Ozônio
O ₂	Oxigênio
PAN	Nitrato de peroxi acetila
PIB	Produto Interno Bruto
PROCONVE	Programa de Controle Nacional da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PTS	Partícula total em suspensão
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SO ₂	Dióxido de enxofre
SODAR	Sonic Detection and Ranging
SPRING	Sistema de Processamento de Informações Georeferenciadas
TJQ	Túnel Jânio Quadros
TM	Thematic Mapper
TMM	Túnel Maria Maluf
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
U.S.A.	Estados Unidos da América
U.S.EPA	United States Environmental Protection Agency
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultra violeta
VOCs	Volatile Organic Compounds
WMO	World Meteorological Organization

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	A ATMOSFERA	2
1.1.1	Interação entre a radiação solar e terrestre com os gases-traço e aerossóis	5
1.1.1.1	Óxidos de Nitrogênio, Compostos Orgânicos Voláteis, Monóxido de Carbono e Aerossóis na produção e destruição do Ozônio Troposférico	9
1.2	HISTÓRICO DOS ESTUDOS DE GASES-TRAÇO E AEROSSÓIS EM ESCALA GLOBAL	16
1.3	A METEOROLOGIA E SUA INFLUÊNCIA NA POLUIÇÃO DO AR	25
1.3.1	A Camada Limite Planetária	26
1.3.2	Circulações Locais	27
2	OBJETIVOS	30
3	CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL ESTUDADO, EXPERIMENTOS REALIZADOS E METODOLOGIA DAS MEDIDAS DE GASES-TRAÇO NA CIDADE DE SÃO PAULO	32
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO	33
3.1.1	Caracterização Climática	35
3.1.2	Principais Fontes Emissoras de Poluentes na Região Metropolitana de São Paulo	39
3.2	EXPERIMENTOS REALIZADOS E DESCRIÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM	42
3.2.1	Experimentos Realizados	42
3.2.2	Descrição dos locais de amostragem	43
3.3	METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE	46
3.3.1	Descrição da Instrumentação utilizada nas medidas de CO, O ₃ , NO _x e SO ₂	46
3.3.1.1	Monitor de CO	47
3.3.1.2	Monitor de O ₃	49
3.3.1.3	Monitor de NO – NO ₂ – NO _x	50
3.3.1.4	Monitor de SO ₂	51
3.3.1.5	Calibração dos Monitores de Gases	52
3.3.2	Descrição da Instrumentação utilizada nas medidas de Compostos Orgânicos Voláteis (COVNM's e compostos carbonílicos)	53
3.3.2.1	Compostos Orgânicos Voláteis Não Metano – COVNM's	53
3.3.2.2	Compostos Carbonílicos	59
3.3.3	Descrição da Instrumentação utilizada na medida de Material Particulado Inalável	64
3.3.4	Dados Meteorológicos Coletados durante os Experimentos	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1	VARIABILIDADE SAZONAL E DIÁRIA DOS GASES-TRAÇO E DAS CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS NA CIDADE DE SÃO PAULO ENTRE 1999-2003	67
4.2	ANÁLISE DA VARIABILIDADE DAS CONCENTRAÇÕES DOS GASES-TRAÇO EM FUNÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DISPERSÃO	87
4.3	INFLUÊNCIA DE MOVIMENTOS DESCENDENTES NA TROPOSFERA NA CONCENTRAÇÃO NOTURNA DE OZÔNIO NA CIDADE UNIVERSITÁRIA, SÃO PAULO	103
4.4	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE COVs NA ATMOSFERA DA CIDADE DE SÃO PAULO	107
4.5	INVESTIGAÇÃO EM TÚNEIS SOBRE OS PRINCIPAIS COVs PROVENIENTES DAS FONTES MÓVEIS QUE CIRCULAM NA CIDADE DE SÃO PAULO	117

5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	128
5.1	CONCLUSÕES	129
5.2	PERSPECTIVAS FUTURAS	131
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - CAMADAS DA ATMOSFERA E AS VARIAÇÃO DA TEMPERATURA (°C) EM RELAÇÃO A ALTURA (KM) E PRESSÃO (MBAR) (ADAPTADO DE NASA'S EARTH SCIENCE ENTERPRISE).....	2
FIGURA 1.2 - ESQUEMA GERAL DOS PRINCIPAIS PROCESSOS QUÍMICOS E FÍSICOS QUE AFETAM OS COMPOSTOS NA TROPOSFERA (ADAPTADO DE WUEBBLES ET AL., 2003).....	5
FIGURA 1.3 - ESQUEMA PARA ILUSTRAR A FUNÇÃO CENTRAL DO RADICAL HO [•] NA OXIDAÇÃO DE GASES-TRAÇO TROPOSFÉRICO (FONTE:HOBBS, 2000).....	6
FIGURA 1.4 - ESQUEMA ILUSTRANDO A QUÍMICA DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO, ACOPLANDO OS CICLOS QUÍMICOS DE O ₃ , NO _x , HO _x (RO ₂ [•] =RADICAIS PEROXI ORGÂNICOS) (FONTE: JACOB, 2000)...	10
FIGURA 1.5 - ESQUEMA DAS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA CONVERSÃO NO-NO ₂ E FORMAÇÃO DE O ₃ EM [A]: SISTEMA NO-NO ₂ -O ₃ EM AUSÊNCIA DE COVS E [B]: SISTEMA NO-NO ₂ -O ₃ NA PRESENÇA DE COVS (ADAPTADO DE ATKINSON, 2000).....	11
FIGURA 1.6 - ISOLINHAS DE FORMAÇÃO DE OZÔNIO EM RELAÇÃO AS CONCENTRAÇÕES DE NO _x E COVS (FONTE: SEINFELD E PANDIS, 1998).....	12
FIGURA 1.7 - RANKING DOS 26 COVNMS DE ACORDO COM AS SIGNIFICÂNCIAS FOTOQUÍMICAS EXPRESSAS EM PROPENO-EQUIVALENTE (08.04 - 02.05.1999 EM MUNIQUE, ALEMANHA) (FONTE: RAPPENGLÜCK E FABIAN, 1999).....	14
FIGURA 1.8 - ESQUEMA DAS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA FORMAÇÃO DO O ₃ A PARTIR DA CONVERSÃO CO-CO ₂ (ADAPTADO DE ATKINSON, 2000).....	16
FIGURA 1.9 - CONCENTRAÇÃO DE NO, NO ₂ , NO _x , O ₃ , β-PINENO E NO ₃ MEDIDAS E MODELADAS DURANTE EXPERIMENTO EM CÂMARA FECHADA (FONTE: HOFFMANN ET AL., 1997).....	20
FIGURA 1.10 - CICLO DIURNO DA CAMADA LIMITE PLANETÁRIA, DE UM DIA TÍPICO SEM NUVENS (ADAPTADO DE STULL, 1991).....	27
FIGURA 1.11 - ESQUEMA DA INFLUÊNCIA DE UMA ÁREA URBANA NO FLUXO DE VENTO (ADAPTADO DE COTTON E PIELKE, 1992).....	28
FIGURA 1.12 - ESQUEMA DA CIRCULAÇÃO DO VENTO EM UMA ÁREA URBANIZADA - ILHA DE CALOR (ADAPTADO DE GRIFFIN, 2000).....	28
FIGURA 3.1 - [A]: MAPA DA AMÉRICA DO SUL, INDICANDO A REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO. [B]: MAPA DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO, APRESENTANDO O CONTOURO DO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO (FONTE: HTTP://WWW.MAPS-CONTINENTS.COM/SOUTH-AMERICA-POLITICAL.HTM E CETESB 2003).....	33
FIGURA 3.2 - [A]: MOSAICO DE COMPOSIÇÕES DAS IMAGENS TM DO SATÉLITE LANDSAT-5 MOSTRANDO A NOTÁVEL EXTENSÃO DA OCUPAÇÃO URBANA NA REGIÃO. [B]: OCUPAÇÃO DO SOLO (FONTE: IGBP E HTTP://WWW.CDBRASIL.CNP.M.EMBRAPA.BR).....	34
FIGURA 3.3 - VISÃO TRIDIMENSIONAL DA RMSP, SERRA DA MANTIQUEIRA, SERRA DO MAR E PARTE DO LITORAL PAULISTA (FONTE: FREITAS, 2003).....	35
FIGURA 3.4 - CLIMATOLOGIA DA PRECIPITAÇÃO NO BRASIL INTEGRANDO MEDIDAS DE 1960 A 1991 (FONTE: CLIMANÁLISE, INPE).....	36
FIGURA 3.5 - QUANTIDADE DE DIAS DESFAVORÁVEIS A DISPERSÃO E PRECIPITAÇÃO MENSAL ACUMULADA NA ESTAÇÃO MIRANTE DE SANTANA NOS ANOS DE 1996 A 2003 (ADAPTAÇÃO DE CETESB, 2000 E 2004).....	37
FIGURA 3.6 - FREQUÊNCIA DE INVERSÕES TÉRMICAS OCORRIDAS MENSALMENTE ABAIXO DE 200M, DE 201M A 400M E DE 401M A 600M DE ALTURA NOS ANOS DE 1996 ATÉ 2003 NO AEROPORTO DE CONGONHAS (ADAPTAÇÃO DE CETESB, 2000 E 2004).....	38
FIGURA 3.7 - KM DE CONGESTIONAMENTOS PELA HORA DO DIA EM DIFERENTES MESES PARA A RMSP (FONTE: COMPANHIA ESTADUAL DE TRÂNSITO).....	41
FIGURA 3.8 - [A]: MAPA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO MOSTRANDO A LOCALIZAÇÃO DO IPEN E DO INSTITUTO DE FÍSICA, [B]: LOCAL NO TOPO DO INSTITUTO DE FÍSICA UTILIZADO PARA REALIZAR A COM COLETA DOS GASES-TRAÇO E DE PARÂMETROS METEOROLÓGICOS (1999-2001), [C]: TORRE LOCALIZADA NO IPEN E UTILIZADA PARA REALIZAR A COLETA DE GASES-TRAÇO E DE PARÂMETROS METEOROLÓGICOS (2002-2003), [D]: CONTAINER ONDE ESTÃO COLOCADOS OS EQUIPAMENTOS DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE E COLETOR DE CHUVA, [E]: MONITORES DE GASES-TRAÇO EM TEMPO REAL.....	44

FIGURA 3.9 – VISTA AÉREA DA RMSP, INDICANDO O TERMINAL DE ÔNIBUS DOM PEDRO E A ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR DA CETESB LOCALIZADA O PARQUE DOM PEDRO E SEUS RESPECTIVOS INSTRUMENTOS DE MEDIÇÃO (FOTOS: ANGELICA PRETTO, AGOSTO DE 2003).	45
FIGURA 3.10 – [A] E [B]: LOCAL DE AMOSTRAGEM DENTRO DO TÚNEL JÂNIO QUADROS, [C] E [D]: LOCAL DE AMOSTRAGEM FORA DO TÚNEL JÂNIO QUADROS (FOTOS: ANGÉLICA PRETTO, MARÇO 2004).	46
FIGURA 3.11 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO ANALISADOR DE CO POR CORRELAÇÃO DE FILTRO DE GÁS.	47
FIGURA 3.12 – ESQUEMA DO SISTEMA DE SECAGEM UTILIZADO PARA MONITOR DE CO.....	48
FIGURA 3.13 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO ANALISADOR DE O ₃	50
FIGURA 3.14 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO ANALISADOR DE NO-NO ₂ -NO _x POR QUIMILUMINESCÊNCIA.	51
FIGURA 3.15 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO ANALISADOR DE SO ₂ POR FLUORESCÊNCIA PULSADA.	52
FIGURA 3.16 – [A]: ESQUEMA DA AMOSTRAGEM COM CANISTER, [B]: FOTO DE UMA AMOSTRAGEM COM CANISTER E [C]: FOTO DO SISTEMA DE LIMPEZA UTILIZADO NESTE TRABALHO.....	54
FIGURA 3.17 – [A]: INJEÇÃO DA AMOSTRA COM O CANISTER CONECTADO AO CROMATÓGRAFO E [B]: CILINDRO DE PADRÃO CONECTADO AO CROMATÓGRAFO.	55
FIGURA 3.18 – ESQUEMA DA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS COLETADAS EM CANISTERS CONECTADOS AO CROMATÓGRAFO.	56
FIGURA 3.19 – CROMATOGRAMAS SUPERPOSTOS DE UM BRANCO E PADRÕES DOS ALCENOS PARA A CURVA DE CALIBRAÇÃO, NOS DOIS DETECTORES: DEM E DIC.	58
FIGURA 3.20 – CONVERSÃO DA HIDRAZINA EM CARBONILAS-HIDRAZONAS (FONTE: CORRÊA, 2003).	60
FIGURA 3.21 – [A]: ESQUEMA DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM DE CARBONILAS E [B]: FOTO DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM DE CARBONILAS (FOTO CEDIDA POR SÉRGIO M. CORRÊA).	61
FIGURA 3.22 – OTIMIZAÇÃO DO VOLUME DE AMOSTRAGEM PARA A QUANTIDADE DE CARBONILAS PRESENTE (FONTE: CORRÊA, 2003).	62
FIGURA 4.1 – SÉRIE TEMPORAL DOS VALORES MÉDIOS DA RADIAÇÃO SOLAR INCIDENTE DURANTE O PERÍODO DIURNO NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP. DADOS COLETADOS ENTRE 14 DE JULHO A 31 DE DEZEMBRO DE 2000.	68
FIGURA 4.2 – [A]: VARIAÇÃO DIÁRIA DA CONCENTRAÇÃO DE O ₃ ENTRE 27 DE AGOSTO A 31 DE OUTUBRO DE 2000, [B]: SÉRIE TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DE O ₃ DE JANEIRO A JUNHO DE 2000 E [C]: SÉRIE TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DE O ₃ DE JULHO A DEZEMBRO DE 2000 (CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP).	70
FIGURA 4.3 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES MÁXIMOS DAS CONCENTRAÇÕES DE O ₃ (PPB) PARA O TOTAL DE DIAS AMOSTRADOS (848 DIAS).	71
FIGURA 4.4 – [A]: VARIAÇÃO DIÁRIA DA CONCENTRAÇÃO DE CO ENTRE 15 DE JUNHO A 31 DE JULHO DE 2000, [B]: SÉRIE TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DE CO DE JANEIRO A MAIO DE 2000 E [C]: SÉRIE TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DE CO DE JUNHO A OUTUBRO DE 2000 (CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP).	72
FIGURA 4.5 – [A] E [B]: VARIAÇÃO DIÁRIA DA CONCENTRAÇÃO DE NO E DE NO ₂ ENTRE 25 DE JUNHO A 31 DE OUTUBRO DE 2000 E [C]: SÉRIE TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DE NO E NO ₂ DE JUNHO A OUTUBRO COLETADOS NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP.	74
FIGURA 4.6 – [A]: VARIAÇÃO DIÁRIA DA CONCENTRAÇÃO DE SO ₂ AMOSTRADO ENTRE 05 DE JULHO A 10 DE OUTUBRO DE 2000 E [B]: SÉRIE TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DE SO ₂ DE JULHO DE 2000 A JANEIRO DE 2001 NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP.	75
FIGURA 4.7 – SÉRIE TEMPORAL PARA PRECIPITAÇÃO MENSAL ACUMULADA NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP DE JUNHO DE 1999 A AGOSTO DE 2003.....	77
FIGURA 4.8 – PRECIPITAÇÃO (EM PORCENTAGEM) DISCRIMINADA EM DIFERENTES HORÁRIOS DO DIA E NOITE NOS PERÍODOS ESTUDADOS [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I), (1999 P), (2000 P), (2000 V), (2003 V)].	78
FIGURA 4.9 – DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DA DIREÇÃO DO VENTO; DISCRIMINADA EM DIA E NOITE DURANTE AS ESTAÇÕES SECA [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I)], CHUVOSA [(2000 V), (2003 V)] E TRANSIÇÃO [(1999 P), (2000 P)].	79

FIGURA 4.10 – DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DA DIREÇÃO DO VENTO DURANTE A NOITE NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP NAS OITO ESTAÇÕES ESTUDADAS [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I), (2000 V), (2003 V), (1999 P) E (2000 P)].	80
FIGURA 4.11 – DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DA DIREÇÃO DO VENTO DURANTE O DIA NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP NAS OITO ESTAÇÕES ESTUDADAS [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I), (2000 V), (2003 V), (1999 P) E (2000 P)].	80
FIGURA 4.12 – MAPA DA RMSP, INDICANDO A CIDADE UNIVERSITÁRIA E AS PRINCIPAIS RODOVIAS PRÓXIMAS A USP (FONTE: GUIA QUATRO RODAS, 2003).	81
FIGURA 4.13 – CICLOS DIURNOS DOS VALORES MÉDIOS DAS VARIÁVEIS METEOROLÓGICAS INTEGRANDO AS MEDIDAS A CADA 30 MINUTOS DE [A]: TEMPERATURA, [B]: UMIDADE RELATIVA, [C]: PRESSÃO E [D]: VELOCIDADE DE VENTO OBTIDAS NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP, DURANTE AS ESTAÇÕES DE INVERNO [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I)], VERÃO [(2000 V), (2003 V)] E PRIMAVERA [(1999 P), (2000 P)].	83
FIGURA 4.14 – MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE [A]: O ₃ , [B]: NO, [C]: CO, [D]: NO ₂ , [E]: MP ₁₀ E [F]: SO ₂ OBTIDAS NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP DURANTE AS ESTAÇÕES SECA [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I)], CHUVOSA [(2000 V), (2003 V)] E PRIMAVERA [(1999 P), (2000 P)].	85
FIGURA 4.15 – SÉRIE TEMPORAL DE [A]: UMIDADE RELATIVA, VELOCIDADE DE VENTO; [B]: O ₃ , NO, NO ₂ ; [C]: SO ₂ , BC, MP ₁₀ E TEMPERATURA INDICANDO OS PERÍODOS QUE FORAM CLASSIFICADOS COMO DESFAVORÁVEIS À DISPERSÃO (DE 25 DE JULHO A 08 DE SETEMBRO DE 2000).	88
FIGURA 4.16 – CICLOS DIURNOS DOS VALORES MÉDIOS EM DIAS CHUVOSOS INTEGRANDO AS MEDIDAS A CADA 30 MINUTOS DE [A]: TEMPERATURA, [B]: UMIDADE RELATIVA, [C]: MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE CO, [D]: MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE O ₃ , [E]: MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE NO, [F]: MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE NO ₂ OBTIDAS NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP.	90
FIGURA 4.17 – CICLOS DIURNOS DOS VALORES MÉDIOS EM DIAS DESFAVORÁVEIS À DISPERSÃO INTEGRANDO AS MEDIDAS A CADA 30 MINUTOS DE [A]: UMIDADE RELATIVA, [B]: TEMPERATURA, [C]: PRESSÃO, [D]: MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE CO, [E]: MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE NO, [F] MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE O ₃ , [G]: MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE NO ₂ E [H]: MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES DE MATERIAL PARTICULADO INALÁVEL OBTIDAS NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP.	94
FIGURA 4.18 – CICLOS DIURNOS DOS VALORES MÉDIOS EM DIAS DESFAVORÁVEIS À DISPERSÃO E DE TODOS OS DIAS AMOSTRADOS POR ESTAÇÃO (A CADA 30 MIN) DE [A]: UMIDADE RELATIVA, [B]: TEMPERATURA, [C]: CONCENTRAÇÕES DE NO, [D]: CO, [E]: NO ₂ E [F]: O ₃ OBTIDAS NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP. [I=INVERNO, P=PRIMAVERA E V=VERÃO].	95
FIGURA 4.19 – RADIAÇÃO MÉDIA DIÁRIA POR MÊS DOS DIAS COM POUCA OU SEM NUVENS DE JULHO A DEZEMBRO DE 2000 OBTIDOS NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP.	96
FIGURA 4.20 – CICLO DIURNO DOS VALORES MÉDIOS DA VELOCIDADE DE VENTO INTEGRADOS A CADA 30 MINUTOS, OBTIDAS NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP DURANTE AS ESTAÇÕES DE INVERNO (I) E VERÃO (V).	99
FIGURA 4.21 – DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DA DIREÇÃO DO VENTO DURANTE OS DIAS POLUÍDOS NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP NAS OITO ESTAÇÕES ESTUDADAS [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I), (2000 V), (2003 V), (1999 T) E (2000 T)].	100
FIGURA 4.22 – RELAÇÕES ENTRE AS VARIÁVEIS E SUAS CORRELAÇÕES CRUZADAS COM AS VARIÁVEIS CANÔNICAS.	102
FIGURA 4.23 – NÚMERO DE CASOS (EM %) DE AUMENTO DE CONCENTRAÇÃO DE O ₃ DURANTE A NOITE POR MÊS AMOSTRADO ENTRE 0H E 6H30MIN. COLETAS REALIZADAS ENTRE JULHO DE 1999 A FEVEREIRO DE 2001 E JANEIRO DE 2003 A SETEMBRO DE 2003 NA CIDADE UNIVERSITÁRIA, USP.	104
FIGURA 4.24 – FREQUÊNCIA DE OBSERVAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES DE O ₃ (EM %) MAIORES QUE 20 PPB ENTRE 0H E 6H30MIN (HORA LOCAL). COLETAS REALIZADAS ENTRE JULHO DE 1999 A FEVEREIRO DE 2001 E DE JANEIRO A SETEMBRO DE 2003 NA CIDADE UNIVERSITÁRIA, USP.	104
FIGURA 4.25 – FREQUÊNCIA DE OBSERVAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES DE O ₃ MAIORES QUE 20 PPB ENTRE 20H30MIN ATÉ 6H (HORA LOCAL). COLETAS REALIZADAS ENTRE JULHO DE 1999 A FEVEREIRO DE 2001 E DE JANEIRO A SETEMBRO DE 2003 NA CIDADE UNIVERSITÁRIA, USP.	105

FIGURA 4.26 – [A]: MEDIDAS DAS CONCENTRAÇÕES DE O ₃ ; [B, C, D, E]: DADOS DO SODAR DURANTE OS DIAS 27 E 28 DE JULHO DE 1999.....	106
FIGURA 4.27 – SÉRIE TEMPORAL DO O ₃ DE 12 DE JUNHO A 06 DE AGOSTO DE 2003 COLETADO NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP (IPEN), INDICANDO OS DIAS EM QUE FORAM COLETADAS AS AMOSTRAS DE COVS.	107
FIGURA 4.28 – ANÁLISES REALIZADAS DAS CONCENTRAÇÕES DOS COVS MAIS ABUNDANTES DE AMOSTRAS EM TRIPLICATA E QUADRUPLICADA, COLETADAS NO DIA 12 DE JUNHO DE 2003, DAS 6H04MIN ÀS 6H34MIN E DAS 7H30MIN ÀS 7H58MIN.	108
FIGURA 4.29 – CONCENTRAÇÕES DOS COVS MAJORITÁRIOS DE AMOSTRAS COLETADAS NO DIA 24 DE JULHO DE 2003, DAS 6H ATÉ 18H30MIN (TEMPO DE AMOSTRAGEM:30MIN).....	109
FIGURA 4.30 – RANKING DAS CONCENTRAÇÕES DOS 24 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS MAIS ABUNDANTES REGISTRADOS NOS DIAS 04 A 06 DE AGOSTO DE 2003, NA CIDADE UNIVERSITÁRIA E PARQUE DOM PEDRO. MÉDIA DAS AMOSTRAS COLETADAS ENTRE 7H-9H.	110
FIGURA 4.31 – RANKING DE FORMAÇÃO DE O ₃ DOS 24 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS ANALISADOS NOS DIAS 04 A 06 DE AGOSTO DE 2003, NA CIDADE UNIVERSITÁRIA E PARQUE DOM PEDRO. MÉDIA DAS AMOSTRAS COLETADAS ENTRE 7H-9H.	111
FIGURA 4.32 – CONCENTRAÇÃO DE GASES: O ₃ , NO, NO ₂ E CO (PPB) E VARIÁVEIS METEOROLÓGICAS: TEMPERATURA, VELOCIDADE DO VENTO E RADIAÇÃO, DE 04 A 06 DE AGOSTO DE 2003, NA CIDADE UNIVERSITÁRIA.	113
FIGURA 4.33 – CONTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DE 24 COVS PARA AMOSTRAS COLETADAS NOS DIAS 04 A 06 DE AGOSTO DE 2003, NA CIDADE UNIVERSITÁRIA E NO PARQUE DOM PEDRO, AMOSTRADAS ENTRE 7H E 9H. OUTROS*: SOMATÓRIA DAS CONCENTRAÇÕES DE PENTENO, HEXENO, DICLORO METANO E TRICLOROETILENO.	114
FIGURA 4.34 – CORRELAÇÃO ENTRE OS COVS DO DIA 24 DE JULHO DE 2003, NA CIDADE UNIVERSITÁRIA – USP. EIXO X - VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DOS COVS NA COLUNA 1 VERSUS EIXO Y - VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DOS COVS NA COLUNA 2.	114
FIGURA 4.35 – CONCENTRAÇÕES DE FORMALDEÍDO, ACETALDEÍDO E ACETONA DE AMOSTRAS COLETADAS NO DIA 24 DE JUNHO DE 2003, DAS 6H ÀS 20H (TEMPO DE AMOSTRAGEM: 2H)....	117
FIGURA 4.36 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CO ₂ , DENTRO E FORA DO TÚNEL JÂNIO QUADROS, NOS DIAS 23 A 25 DE MARÇO DE 2004 ENTRE 8H E 17H.	123
FIGURA 4.37 – CONCENTRAÇÕES DE CO, SO ₂ , NO E NO ₂ NO INTERIOR E NO EXTERIOR DO TÚNEL JÂNIO QUADROS, DE 23 A 25 DE MARÇO DE 2004.	124
FIGURA 4.38 – NÚMERO TOTAL DE VEÍCULOS POR HORA NO TÚNEL JÂNIO QUADROS, ENTRE OS DIAS 23 A 25 DE MARÇO DE 2004.	124
FIGURA 4.39 – NÚMERO TOTAL DE VEÍCULOS POR HORA NO TÚNEL MARIA MALUF, NOS DIAS 05 E 06 DE MAIO DE 2004.	125
FIGURA 4.40 – SÉRIE TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DOS COVS MAIS ABUNDANTES, DE CO E DO NÚMERO TOTAL DE VEÍCULOS POR HORA NO TÚNEL JÂNIO QUADROS, DOS DIAS 23 A 25 DE MAIO DE 2004.....	127

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – ESTIMATIVAS GLOBAIS DE EMISSÕES POR FONTES ANTRÓPICAS DE COVNMs (FONTE: SEINFELD E PANDIS, 1998).	13
TABELA 1.2 – CONCENTRAÇÕES DE DIVERSOS COVs EM UNIDADES DE PPB, EM DIVERSAS CIDADES DO MUNDO.	22
TABELA 1.3 – CONCENTRAÇÕES DE ALGUNS COVs, EM UNIDADES DE PPB, NA CIDADE DE SÃO PAULO (CÓLON ET AL., 2001).	23
TABELA 1.4 – CONCENTRAÇÕES DOS PRINCIPAIS COVs EM UNIDADES DE PPB, EM TÚNEIS DE DIVERSAS CIDADES DO MUNDO.	25
TABELA 3.1 – PERÍODOS DE TEMPO, LOCAIS E DIAS AMOSTRADOS DE CADA EXPERIMENTO E SUAS RESPECTIVAS DENOMINAÇÕES.	42
TABELA 3.2 – ESPECIFICAÇÃO DOS MONITORES DE GASES.	46
TABELA 3.3 – ESPECIFICAÇÕES DO ANALISADOR DE CO.	48
TABELA 3.4 – ESPECIFICAÇÕES DO ANALISADOR DE O ₃	49
TABELA 3.5 – ESPECIFICAÇÕES DO ANALISADOR DE NO-NO _x	51
TABELA 3.6 – ESPECIFICAÇÕES DO ANALISADOR DE SO ₂	52
TABELA 3.7 – VARIÁVEIS METEOROLÓGICAS ANALISADAS E SEUS RESPECTIVOS LOCAIS DE COLETA EM CADA EXPERIMENTO REALIZADO.	65
TABELA 4.1 – PRECIPITAÇÃO MENSAL ENTRE 1996 E 2003 MEDIDA NA ESTAÇÃO MIRANTE DE SANTANA EM SÃO PAULO.	76
TABELA 4.2 – PRECIPITAÇÃO ACUMULADA NA CIDADE UNIVERSITÁRIA (USP) DURANTE A ESTAÇÃO SECA [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I)], A ESTAÇÃO DE PRIMAVERA [(1999 P), (2000 P)] E A ESTAÇÃO CHUVOSA [(2000 V), (2003 V)].	77
TABELA 4.3 – NÚMERO DE DIAS CLASSIFICADOS COMO CHUVOSOS E A RESPECTIVA PRECIPITAÇÃO ACUMULADA PARA OS PERÍODOS ESTUDADOS NA CIDADE UNIVERSITÁRIA (USP).	89
TABELA 4.4 – TEMPERATURA MÉDIA POR ESTAÇÃO DO ANO E PERÍODO DO DIA PARA TODOS OS DIAS E DIAS DESFAVORÁVEIS À DISPERSÃO DOS INVERNOS.	96
TABELA 4.5 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CO (PPB) POR ESTAÇÃO DO ANO E PERÍODO DO DIA PARA TODOS OS DIAS E DIAS DESFAVORÁVEIS À DISPERSÃO DOS INVERNOS.	97
TABELA 4.6 – CARGAS CANÔNICAS PARA CADA UM DOS CONJUNTOS DE VARIÁVEIS AVALIADAS ENTRE 8H E 14H.	101
TABELA 4.7 – CARGAS CRUZADAS PARA CADA UM DOS CONJUNTOS DE VARIÁVEIS AVALIADAS ENTRE 8H E 14H.	101
TABELA 4.8 – CARGAS CANÔNICAS PARA CADA UM DOS CONJUNTOS DE VARIÁVEIS AVALIADAS ENTRE 14H E 19H.	102
TABELA 4.9 – CARGAS CRUZADAS PARA CADA UM DOS CONJUNTOS DE VARIÁVEIS AVALIADAS ENTRE 14H E 19H.	102
TABELA 4.10 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA E DESVIO PADRÃO PARA DUAS AMOSTRAS ANALISADAS EM TRIPLICATA E QUADRUPLICADA.	109
TABELA 4.11 – CONCENTRAÇÃO DOS PRINCIPAIS COVs DETECTADOS EM AMOSTRAS COLETADAS NO PARQUE DOM PEDRO E NA CIDADE UNIVERSITÁRIA (PPB), NOS DIAS 04 A 06 DE AGOSTO DE 2003, ENTRE 7H E 9H.	112
TABELA 4.12 – CONCENTRAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO, M-P,O XILENO E HEXANO, NA CIDADE DE SÃO PAULO, OBTIDAS NESTE ESTUDO E POR COLÓN ET AL. (2001).	115
TABELA 4.13 – CONCENTRAÇÕES DE FORMALDEÍDO (PPB), ACETALDEÍDO E ACETONA DE AMOSTRAS COLETADAS NOS DIAS 04 À 06 DE AGOSTO DE 2003, DAS 7H ÀS 9H (IPEN E PQ. DOM PEDRO).	116
TABELA 4.14 – CONCENTRAÇÕES DE FORMALDEÍDO E ACETALDEÍDO NA CIDADE DE SÃO PAULO, RELATADOS NA LITERATURA.	116
TABELA 4.15 – CONCENTRAÇÃO (PPB) DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS REFERENTES AS AMOSTRAS COLETADAS DENTRO E FORA DO TÚNEL JÂNIO QUADROS NO DIA 23/03/2004.	118
TABELA 4.16 – CONCENTRAÇÃO (PPB) DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS REFERENTES AS AMOSTRAS COLETADAS DENTRO E FORA DO TÚNEL JÂNIO QUADROS NO DIA 24/03/2004.	119

TABELA 4.17 – CONCENTRAÇÃO (PPB) DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS REFERENTES AS AMOSTRAS COLETADAS DENTRO E FORA DO TÚNEL JÂNIO QUADROS NO DIA 25/03/2004.	120
TABELA 4.18 – CONCENTRAÇÃO (PPB) DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS, REFERENTES AS AMOSTRAS COLETADAS, DENTRO E FORA DO TÚNEL MARIA MALUF NO DIA 05/05/2004.	121
TABELA 4.19 – CONCENTRAÇÃO (PPB) DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS, REFERENTES AS AMOSTRAS COLETADAS, DENTRO E FORA DO TÚNEL MARIA MALUF NO DIA 06/05/2004.	122
TABELA 4.20 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA (PPB) DOS 33 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS MAIS ABUNDANTES QUANTIFICADOS NOS TÚNEIS JÂNIO QUADROS (24 E 25/03/2004) E MARIA MALUF COLETADOS DAS 8H ÀS 18H (05 E 06/05/2004).	126
TABELA 4.21 – CONCENTRAÇÕES DOS PRINCIPAIS COVS, EM UNIDADES DE PPB, NOS TÚNEIS JÂNIO QUADROS E MARIA MALUF (NESTE ESTUDO) E NO TÚNEL 9 DE JULHO (COLÓN ET AL., 2001).	127

1 INTRODUÇÃO

1.1 A Atmosfera

A atmosfera terrestre age como um escudo que protege a Terra do impacto de meteoros e da penetração de radiação, como dos raios ultravioletas do Sol. É pela atmosfera que a energia solar, que controla o clima, é transmitida e modificada. Sua composição é essencial para a existência da vida no planeta (Hare, 1996).

A atmosfera é caracterizada por variações de temperatura e pressão dependendo da altura. A variação do perfil vertical da temperatura é a base para distinguir as camadas da atmosfera (Figura 1.1).

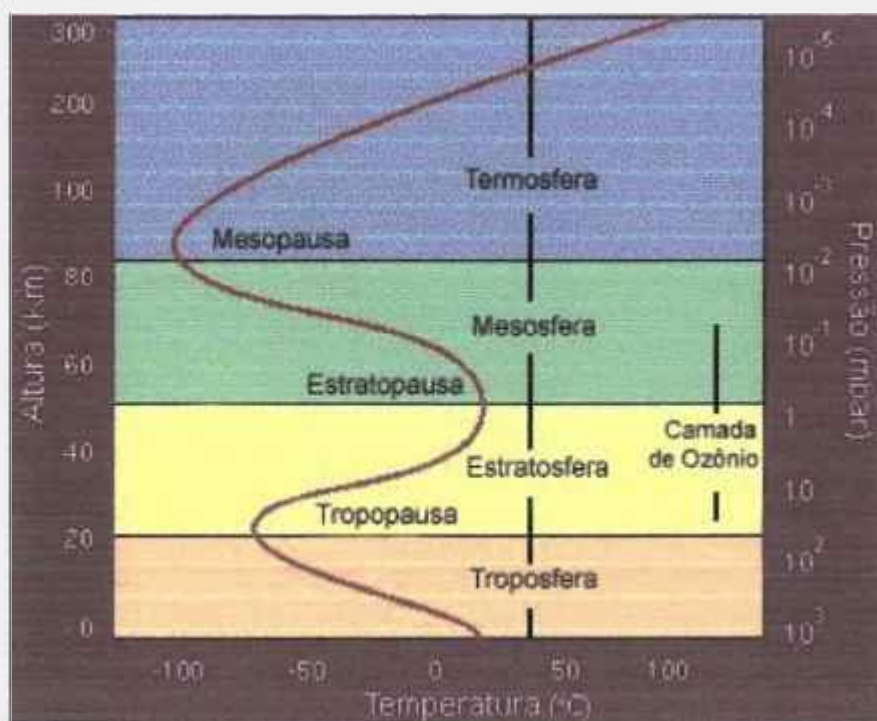


Figura 1.1 - Camadas da atmosfera e as variações da temperatura (°C) em relação a altura (km) e pressão (mbar) (Adaptado de NASA's Earth Science Enterprise).

A camada denominada troposfera estende-se a partir da superfície terrestre até cerca de 10-18 km de altitude, dependendo da latitude e do período do ano. É caracterizada pela diminuição da temperatura com a altitude e mistura vertical rápida. Ela é subdividida em camada limite planetária e atmosfera livre, e as interações entre estas camadas ocorrem através de movimentos verticais. Na troposfera ocorre a maioria dos processos que regulam o clima do planeta (Seinfeld e Pandis, 1998).

A estratosfera varia entre 18 a 50 km de altura. A temperatura é maior que na alta troposfera, aumentando a medida que aumenta a altitude. Acima da estratosfera há ainda três camadas distintas: a mesosfera, que apresenta o ponto mais frio da atmosfera; a termosfera, caracterizada por altas

temperaturas e a exosfera, região onde as moléculas gasosas podem ter energia suficiente para escapar da atração gravitacional da Terra.

A composição química gasosa da troposfera é relativamente homogênea, composta basicamente por nitrogênio ($N_2 \sim 78,08\%$), oxigênio ($O_2 \sim 20,95\%$), argônio ($Ar \sim 0,93\%$), dióxido de carbono ($CO_2 \sim 0,037\%$) e outros gases como CO , O_3 , CH_4 , NO , NO_2 , SO_2 , hidrocarbonetos e outros componentes (aproximadamente $0,003\%$). Além dos gases mencionados acima, vapor de água também é encontrado na troposfera variando de acordo com a altitude, temperatura, localidade e época do ano. Esta quantidade de vapor de água contribui significativamente para os processos químicos atmosféricos, pois é fonte dos radicais hidroxila ($HO^\bullet$) e hidroperóxido ($HO_2^\bullet$), representando um papel importante no ciclo hidrológico e no sistema terrestre como um todo (Seinfeld e Pandis, 1998).

Uma propriedade particular da troposfera é que a maior parte dos compostos nela presentes estão em constante troca, incluindo os gases mais abundantes, como N_2 e O_2 , sendo consumidos e regenerados constantemente por processos biológicos, como por exemplo, atividade microbiológica do solo, fotossíntese, respiração e emissões foliares (Wuebbles et al., 2003).

Os ciclos dos gases atmosféricos envolvem um grande número de processos. Eles têm sido alterados pela atividade humana incluindo a industrialização, urbanização e a agricultura, que são os principais responsáveis pela emissão das grandes quantidades de gases e partículas para a atmosfera. Essas emissões têm provocado mudanças substanciais na composição química da atmosfera, na razão de deposição de ácidos e outros produtos tóxicos encontrados na superfície da terra (Wuebbles et al., 2003). Em geral, os gases são emitidos na baixa troposfera por processos químicos, atividade biológica, emissões vulcânicas, decaimento radioativo e atividades antrópicas, como por exemplo, as emissões veiculares, industriais, de queima de biomassa e evaporação de combustível.

O tempo de permanência dos gases e aerossóis na atmosfera varia de minutos a séculos, dependendo do número e da efetividade dos processos de remoção. A maioria das espécies emitidas para a troposfera possuem um tempo de vida curto e são destruídas na própria troposfera (Schroeder e Lane, 1988). A interação inicial entre os poluentes e o ar atmosférico depende do tamanho da fonte de emissão (em termos de área), das condições topográficas da região e das condições iniciais de flutuação dos poluentes. A camada de poluentes é misturada na baixa região da troposfera. Esses poluentes são relativamente leves, circulam e dispersam verticalmente e horizontalmente conforme a

orientação dos ventos, que promovem interação entre os poluentes na fase-vapor e aerossóis. A interação direta dos poluentes é um importante passo na cadeia da poluição, que pode resultar nas transformações químicas e físicas dos poluentes (Schroeder e Lane, 1988).

Os gases podem ser removidos por reações químicas, por atividade biológica ou por processos físicos que muitas vezes resultam em deposição ácida (Schwartz, 1989; Gorham, 1993), na formação de material particulado secundário (Bidleman, 1988; Odum et al., 1996, 1997; Bonn e Moorgat, 2002), na formação de ozônio (Penkett et al., 2003), além de contribuírem na capacidade oxidante da atmosfera (formação de radicais livres) (Seinfeld e Pandis, 1998).

Os processos de transporte e difusão ocorrem simultaneamente na atmosfera. A dispersão representa a combinação entre os processos de difusão e de transporte. A distância que um determinado poluente se propaga depende do tempo que está livre para dispersão e do seu tempo de residência na atmosfera. Como resultado dos processos de dispersão dos poluentes, alguns contaminantes são depositados rapidamente, e conseqüentemente se acumulam nas proximidades de suas fontes de emissão, enquanto que os contaminantes que são removidos mais gradualmente são transportados por distâncias maiores (Schroeder e Lane, 1988). Os movimentos são em geral categorizados de acordo com a escala espacial: global, sinótica (da ordem de 1000Km), mesoescala (10-500Km) e pequena escala (abaixo de 10Km) (Wuebbles et al., 2003; Seinfeld e Pandis, 1998).

Muitas vezes a circulação de elementos químicos no sistema terrestre é descrita em termos de ciclos biogeoquímicos globais. Um dos desafios da comunidade científica é quantificar o balanço global dos elementos ou compostos químicos "chave" na composição atmosférica, os ciclos biogeoquímicos e o balanço químico do sistema terrestre para entender e eventualmente administrar o impacto das atividades humanas (Wuebbles et al., 2003).

Um esquema dos processos que afetam a poluição do ar na troposfera, que vai desde a formação dos contaminantes até a deposição dos mesmos na crosta terrestre está mostrado na Figura 1.2.

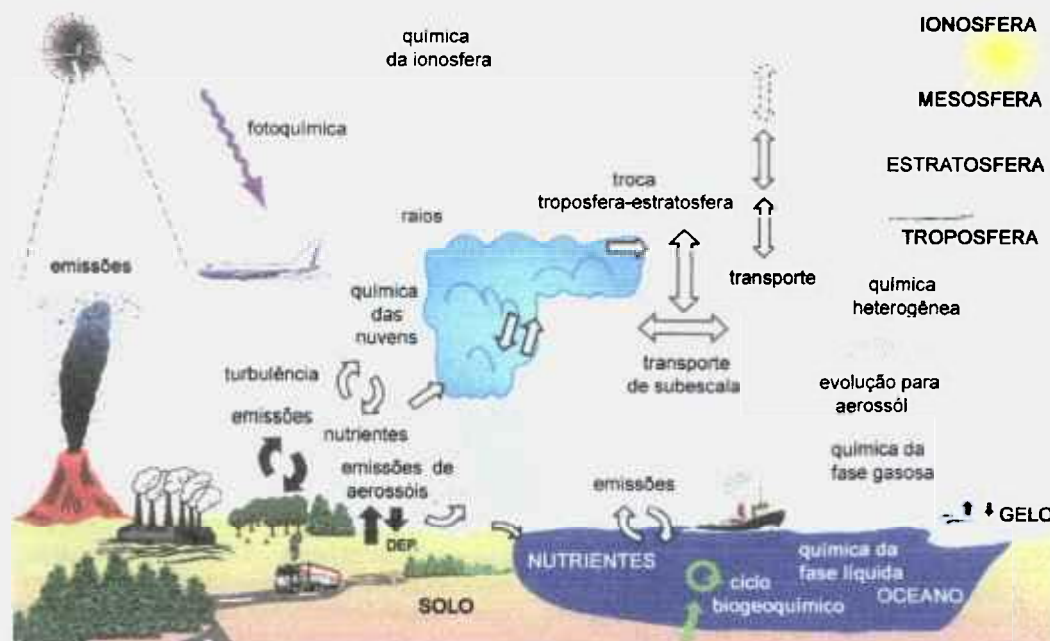


Figura 1.2 – Esquema geral dos principais processos químicos e físicos que afetam os compostos na troposfera (Adaptado de Wuebbles et al., 2003).

1.1.1 Interação entre a radiação solar e terrestre com os gases-traço e aerossóis

As interações entre os gases e aerossóis atmosféricos e a energia proveniente do Sol desempenham um papel importante no balanço de energia e conseqüentemente na temperatura da superfície da Terra (Hobbs, 2000).

A radiação solar que atinge a crosta terrestre fornece energia suficiente para desencadear uma série de reações fotoquímicas de oxidação nas moléculas orgânicas, óxidos de nitrogênio e outros compostos contidos nela. Na maioria dos casos ocorrem reações via radicais livres, sendo estes altamente reativos. Nos últimos anos, uma quantidade maior de radiação ultravioleta tem sido transmitida à troposfera devido à redução da concentração de ozônio estratosférico, provocando um aumento na taxa de fotodissociação na troposfera, alterando assim a química da troposfera (Kerr e McElroy, 1993; Kirchhoff et al., 1997).

A capacidade oxidante da troposfera é determinada pela carga total de O_3 , $HO^\bullet$, $HO_2^\bullet$ e H_2O_2 . O radical $HO^\bullet$ é uma das espécies oxidantes mais importantes na química da troposfera, caracterizado por sua alta reatividade e tempo de vida curto (cerca de 1 segundo). O tempo de vida de muitos gases atmosféricos é determinado pelas suas reações com o radical $HO^\bullet$. A oxidação pelo radical $HO^\bullet$ é o principal sumidouro de uma grande variedade de espécies químicas importantes, incluindo CO , NO_2 , SO_2 , gases do efeito estufa, como o metano

(CH₄), e alguns gases responsáveis pela diminuição da camada de ozônio estratosférico (Figura 1.3) (Hobbs, 2000; Wuebbles et al., 2003).

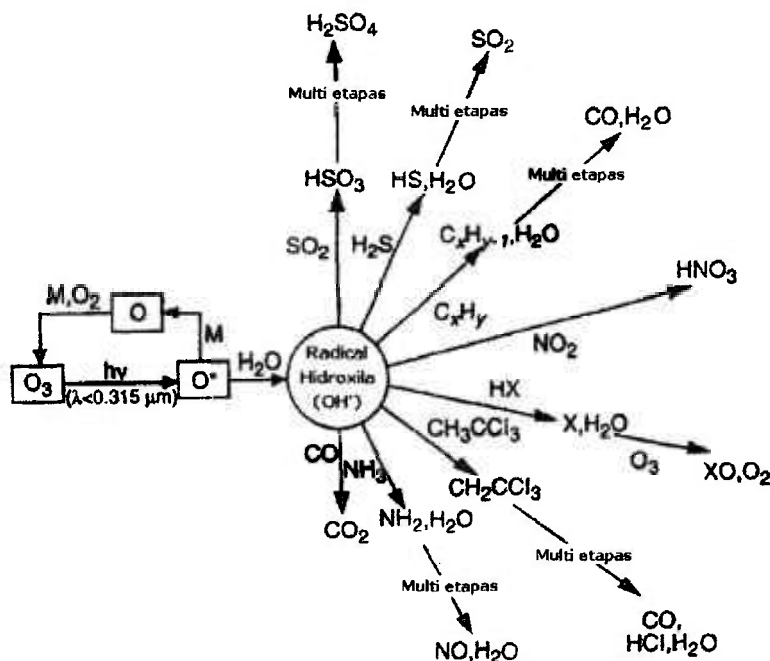


Figura 1.3 – Esquema para ilustrar a função central do radical HO• na oxidação de gases-traço troposférico (Fonte: Hobbs, 2000).

A maior fonte de HO• na baixa troposfera é pela fotólise de ozônio ($\lambda \leq 335\text{nm}$) na presença de vapor de água (equações 1.1 a 1.3). Cerca de 10% do O(¹D) produzido na baixa troposfera reage com H₂O para formar HO• sendo formados cerca de 0,2 HO• por molécula de O₃ dissociada (25°C, pressão atmosférica e com 50 % de umidade relativa) (Seinfeld e Pandis, 1998, Atkinson et al., 2000). Existem outras fontes de radical HO• na troposfera, incluindo a fotólise do ácido nitroso (HONO), do formaldeído e de outros compostos carbonílicos em presença de óxido nítrico (NO); e também pela reação de ozônio (O₃) com alcenos em períodos de ausência de luz (Atkinson et al., 2000).

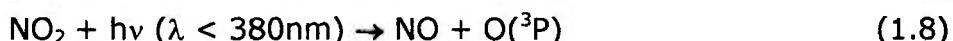
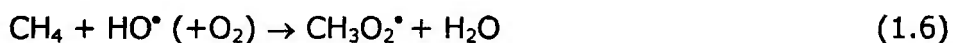


O radical HO• encontra-se em níveis mensuráveis somente durante o período do dia, quando é formado principalmente por reação fotoquímicas. Ele é precursor de outros oxidantes como o radical hidroperóxido (HO₂•) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (equações 1.4 e 1.5) (Seinfeld e Pandis, 1998).

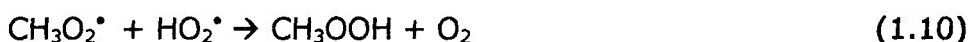


Embora a formação de $\text{HO}^\bullet$ ocorra principalmente após a destruição de O_3 (equação 1.1 a 1.3), reações subsequentes de $\text{HO}^\bullet$, com compostos orgânicos voláteis, podem levar à regeneração do O_3 pela conversão de NO a NO_2 (Atkinson, 2000).

O termo composto orgânico volátil (COV) é utilizado para denominar os compostos orgânicos voláteis na atmosfera, excluindo CO e CO_2 . Os COVs são divididos em 2 classes: a primeira, de compostos orgânicos não metano (COVNM), na qual se incluem os compostos orgânicos oxigenados, os halogenados e os hidrocarbonetos; e em a segunda classe na qual o metano faz parte. O metano é estudado separadamente pois é o hidrocarboneto predominante na atmosfera. Sua alta concentração é influenciada pelo fato de seu tempo de vida ser longo, cerca de $14 \pm 2,5$ anos. Os compostos orgânicos voláteis (COVs) levam ao consumo do radical $\text{HO}^\bullet$ e na presença de concentrações maiores de NO , como em ambientes urbanos, ocorre a formação do NO_2 (equações 1.6 e 1.7) (Seinfeld e Pandis, 1998). Em geral, o NO_2 é dissociado na troposfera por energia de comprimentos de onda menores que 380nm contribuindo para a formação de O_3 troposférico (equações 1.8 e 1.9) (Hobbs, 2000).



Quando as concentrações de NO são baixas na troposfera, o radical metil hidroperóxido ($\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$) é consumido principalmente pela oxidação com o radical $\text{HO}_2^\bullet$ (equação 1.10). O ácido acético formado pode ser removido da troposfera por deposição úmida, dissolvido em gotas de nuvens e por transformações químicas, como fotodissociação e reação com radical $\text{HO}^\bullet$ (Seinfeld e Pandis, 1998; Hobbs, 2000).



O radical $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ formado pela dissociação do ácido acético ou de acordo com a equação 1.7 pode reagir com oxigênio, formando o formaldeído (HCHO) segundo a equação 1.11 (Seinfeld e Pandis, 1998; Hobbs, 2000).



A fotólise do formaldeído é uma fonte significativa de radicais e de CO na troposfera. Ele se dissocia com a energia resultante da luz de comprimentos de onda entre 301 a 356 nm (equações 1.12 e 1.13). Nos comprimentos de onda menores predomina o caminho (1) que resulta na formação de CO e de H_2 . Nos

comprimentos de onda maiores predomina o caminho (2), onde outros dois radicais são formados e posteriormente tem a formação do radical $\text{HO}_2^\bullet$ e novamente do CO (equação 1.14) (Seinfeld e Pandis, 1998). O CO é um intermediário na oxidação do CH_4 e a maior parte do CO presente em uma atmosfera limpa é proveniente desta fonte (Baird, 2002, Seinfeld e Pandis, 1998).



O CO também desempenha papel importante na capacidade oxidante da atmosfera em virtude da reação deste composto com o radical $\text{HO}^\bullet$ (1.15) (Jacob, 2000; Seinfeld e Pandis, 1998).



O $\text{NO}_3^\bullet$ desempenha um papel menos significativo na química da atmosfera, quando comparado aos outros oxidantes. Ele é formado quando altas concentrações de NO_2 e O_3 ocorrem simultaneamente, por uma reação não fotoquímica (equação 1.16). Este processo torna-se importante no período da noite, principalmente em cidades poluídas. Nesse período, a concentração do radical $\text{HO}^\bullet$ cai praticamente a zero devido à ausência de luz (energia), e como o $\text{NO}_3^\bullet$ apresenta um comportamento similar ao radical $\text{HO}^\bullet$, oxida os hidrocarbonetos formando ácido nítrico (equação 1.17) (Wayne et al., 1991; Baird, 2002; Penkett et al., 2003).

Em geral, durante o dia, o radical $\text{NO}_3^\bullet$ é rapidamente dissociado por via fotoquímica (tempo de vida média da ordem de $\sim 5\text{s}$) gerando novamente NO (equação 1.18) ou NO_2 (equação 1.19), sendo esta última reação a mais favorecida (Seinfeld e Pandis, 1998).

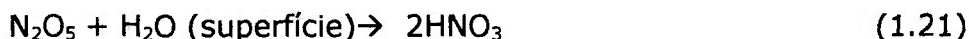


O $\text{NO}_3^\bullet$ pode também reagir com NO_2 formando pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5) (equação 1.20).

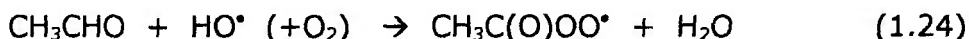
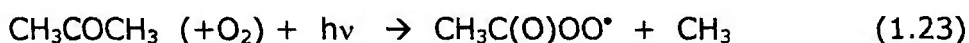
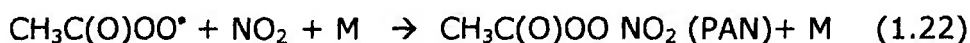


A deposição seca e úmida de N_2O_5 e a absorção deste por partículas de aerossol parecem ser os processos mais importantes na perda de NO_x através deste composto durante a noite (Jacob, 2000; Wesely e Hicks, 2000; Dentener e

Crutzen, 1993). O N_2O_5 também pode reagir com a água para formar HNO_3 (equação 1.21), sendo efetiva somente durante a noite (Mentel et al., 1996; Atkinson et al., 1997; Penkett et al., 2003).



A formação de peroxiacetilnitrato (PAN) é outro mecanismo de consumo de NO_x em ambientes ricos em hidrocarbonetos (Singh et al., 1993). O PAN é formado pela reação entre NO_2 e o radical acetilperóxido (equação 1.22), que por sua vez, é formado pela oxidação de hidrocarbonetos e compostos carbonílicos, como a oxidação da acetona na presença de radiação solar (equação 1.23) ou do acetaldeído pelo radical $\text{HO}^\bullet$ (equação 1.24).



O principal meio de consumo atmosférico do PAN é sua decomposição térmica, a qual permite a regeneração de NO_2 (Penkett et al., 2003). O PAN é um importante poluente urbano, sendo irritante para os olhos e tóxico para as plantas (Baird, 2002) e tendo um tempo de vida média de aproximadamente 1 hora a 22°C (295K) ou de vários meses a -33°C (240K) (Moxim et al., 1996).

1.1.1.1 Óxidos de Nitrogênio, Compostos Orgânicos Voláteis, Monóxido de Carbono e Aerossóis na produção e destruição do Ozônio Troposférico

A formação, destruição e acumulação do ozônio na baixa troposfera são fenômenos complexos, que envolvem processos químicos e físicos na baixa troposfera e trocas de ar com a estratosfera (Zhang e Kim Oanh, 2002). Conhecimentos sobre as reações de formação e destruição do ozônio fornecem oportunidades para implementar estratégias no controle da qualidade do ar em locais onde os oxidantes fotoquímicos apresentam-se em altas concentrações.

Observações na superfície terrestre indicam que ocorreu um aumento gradual e significativo, num fator de duas vezes ou mais, nas concentrações globais de ozônio troposférico nos últimos cem anos (Wuebbles et al., 2003). O aumento nas concentrações do O_3 na troposfera tem adquirido uma grande importância devido ao O_3 ter participação ativa no chamado "aumento do efeito estufa", pela absorção de radiação solar, além de ser uma das fontes primárias do radical $\text{HO}^\bullet$ e ser altamente fitotóxico e nocivo para a saúde humana (Trainer et al., 2000).

A principal fonte de O_3 na troposfera é a interação entre seus gases precursores NO_x , COVs e CO em presença de radiação ultravioleta ($\lambda \leq 335\text{nm}$). Além de ser produzido fotoquimicamente na troposfera, é possível ocorrer o transporte vertical de ozônio oriundo de camadas mais altas da troposfera e da estratosfera (Logan, 1985; Roelofs e Lelieveld, 1997; Wuebbles et al., 2003).

Os mecanismos que controlam a variabilidade diurna do ozônio na superfície podem ser separados em duas categorias: um controle mecânico que tem uma natureza dinâmica (relacionada com a mistura e deposição) e um controle químico (Logan, 1985). A deposição será mais ou menos eficiente dependendo das características da superfície. A Figura 1.4 ilustra um esquema simplificado das principais reações envolvidas na regulação das concentrações de ozônio. As moléculas de O_2 e O_3 na estratosfera absorvem radiação ultravioleta com comprimento de onda menor que 290nm, reduzindo significativamente a quantidade de radiação ultravioleta que atinge a superfície terrestre (Brasseur et al., 1999).

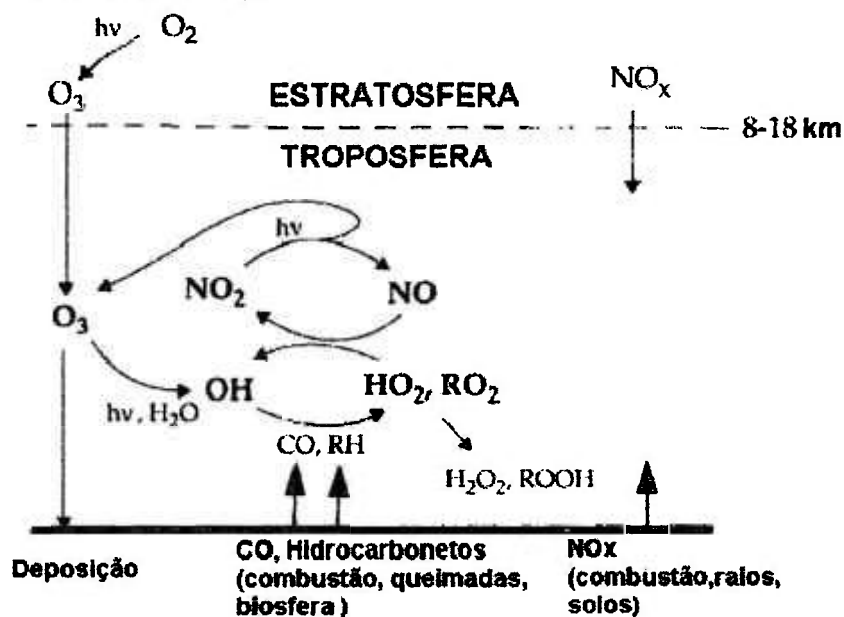
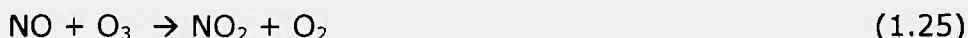


Figura 1.4 – Esquema ilustrando a química do ozônio troposférico, acoplando os ciclos químicos de O_3 , NO_x , HO_x ($RO_2^\bullet$ = radicais peroxi orgânicos) (Fonte: Jacob, 2000).

Qualquer fator que afete a concentração dos radicais $HO^\bullet$, $HO_2^\bullet$ ou $RO_2^\bullet$ ou o número de moléculas de NO que são convertidas para NO_2 afetará a velocidade de formação de O_3 . Estes fatores incluem fontes e sumidouros de radicais, NO_x ou vias de reação que alterem o número de moléculas de NO que são convertidas para NO_2 (Atkinson, 2000).

Os NO_x representam um fator crítico na regulação da concentração de O_3 troposférico e do radical $HO^\bullet$. Em regiões com altas concentrações de NO_x , o ozônio é produzido fotoquimicamente na ciclagem de NO e NO_2 . A molécula de

NO reage com O_3 formando NO_2 (equação 1.25), em um período de minutos a horas, dependendo das concentrações de outros oxidantes. E, a dissociação fotoquímica do NO_2 resulta na formação O_3 (equações 1.8 e 1.9) (Seinfeld e Pandis, 1998; Hobbs, 2000).



A eficiência dos mecanismos de formação do ozônio em baixas altitudes está relacionada com as concentrações de COVs e de NO_x . Na Figura 1.5 é apresentado um esquema das reações entre O_3 , NO e NO_2 em presença de radiação ultravioleta resultando em um estado pseudo-estacionário com uma produção ou perda líquida igual a zero (Figura 1.5 [a]). Porém, na presença de COVs ocorre a formação de radicais intermediários $HO_2^\bullet$ e $RO_2^\bullet$, que por sua vez, reagem com NO produzindo NO_2 , fornecendo como resultado uma produção líquida de O_3 (Figura 1.5 [b]) (Atkinson, 2000).

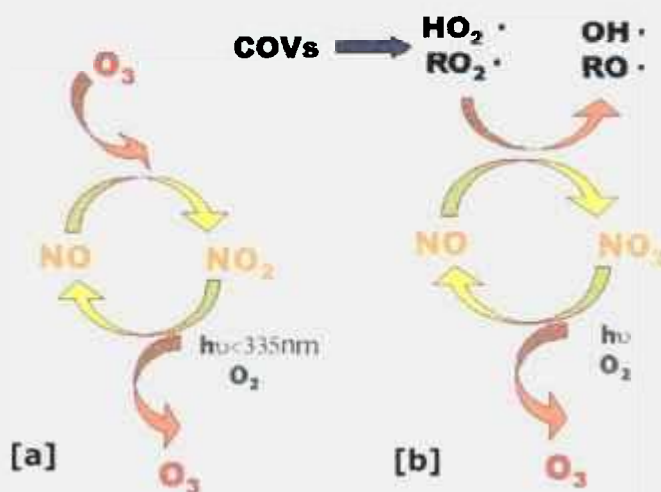


Figura 1.5 – Esquema das reações envolvidas na conversão NO- NO_2 e formação de O_3 em [a]: sistema NO- NO_2 - O_3 em ausência de COVs e [b]: sistema NO- NO_2 - O_3 na presença de COVs (Adaptado de Atkinson, 2000).

A produção ou a perda líquida de O_3 são determinadas pela razão COVs/ NO_x . O aumento ou a diminuição dos precursores não significa que irá aumentar ou diminuir a concentração do ozônio formado. Quando a relação COVs/ NO_x é grande, a formação do ozônio é controlada basicamente pela concentração de NO_x . Por outro lado, quando a relação COVs/ NO_x é menor, a formação do ozônio é controlada basicamente pela concentração de COVs (Seinfeld e Pandis, 1998).

A influência das concentrações de NO_x e COVs na formação do ozônio troposférico é apresentada na Figura 1.6. As curvas são as isolinhas de concentração de ozônio em unidades de ppm, construídas por simulação.

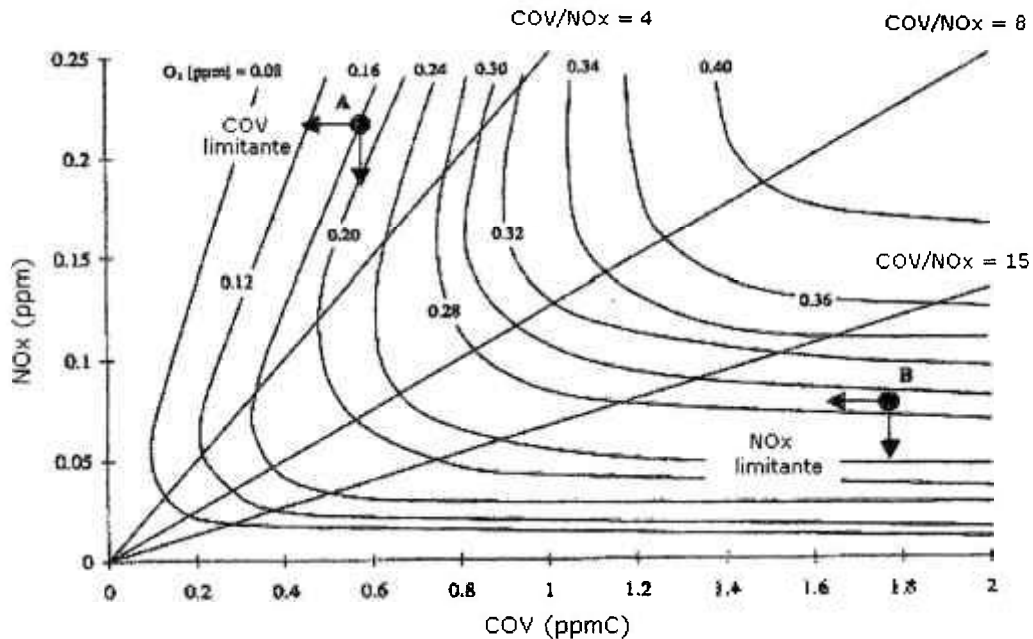


Figura 1.6 – Isolinhas de formação de ozônio em relação às concentrações de NO_x e COVs (Fonte: Seinfeld e Pandis, 1998).

As principais fontes de NO_x para a atmosfera são as emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis através da reação de N₂ com O₂ em altas temperaturas (Penkett et al, 2003). As emissões globais estimadas de NO_x, provenientes da queima de combustíveis fósseis, aumentaram de 18,1 Tg N.ano⁻¹ em 1970 para 24,3 Tg N.ano⁻¹ em 1986 (Seinfeld e Pandis, 1998). Na Região Metropolitana de São Paulo, os veículos são responsáveis por cerca de 96% de NO_x do total emitido (Cetesb, 2004). Em termos de emissões globais, os navios nos oceanos também são importantes fontes de NO_x, sendo responsáveis por aproximadamente 10 % (Corbett et al., 1999; Lawrence e Crutzen, 1999).

Outras fontes importantes de NO_x para a atmosfera são as emissões do solo (cerca de 12 Tg N.ano⁻¹) e da queima de biomassa (cerca de 8 Tg N.ano⁻¹). As fontes de NO_x troposférico menos quantificadas são provenientes dos relâmpagos (estima-se cerca de 5 Tg N.ano⁻¹) (Lawrence et al., 1995; Price et al. 1997, Penkett et al., 2003), embora forneçam uma contribuição significativa nas concentrações de NO_x na troposfera superior (Ridley et al. 1996; Zhang et al., 2000). Estimativas apontam que cerca de 23% da produção global de NO_x nos trópicos se deva aos relâmpagos (Bond et al., 2002). Outras fontes de NO_x resultam das emissões de aviões e do transporte proveniente da estratosfera (Kasibhatla et al., 1991, Lamarque et al. 1996; Strand e Hov, 1996).

A importância da vegetação, como fonte das emissões dos COVNMs para a atmosfera foi reconhecida por Went em 1960. Atualmente sabe-se que o

isopreno e monoterpenos são os principais compostos voláteis emitidos pelas fontes biogênicas para a atmosfera terrestre, com uma emissão de aproximadamente 503 Tg.ano⁻¹ e 127 Tg.ano⁻¹, respectivamente. Estima-se que a emissão total de COVNM's pelas fontes biogênicas é de 1150 Tg.ano⁻¹ e que aproximadamente metade da emissão global de COVNM's é proveniente de florestas tropicais (Guenter et al., 1995, 2000).

As emissões dos COVNM's pelas fontes antrópicas são responsáveis pela emissão de cerca de 142 Tg.ano⁻¹ (Tabela 1.1). A emissão veicular contribui com aproximadamente 25% do total (Seinfeld e Pandis, 1998).

Tabela 1.1 – Estimativas globais de emissões por fontes antrópicas de COVNM's (Fonte: Seinfeld e Pandis, 1998).

Atividade	Emissão (Tg.ano ⁻¹)
PRODUÇÃO/DISTRIBUIÇÃO DE COMBUSTÍVEL	
Petróleo	8
Gás natural	2
Refinamento de óleo	5
Distribuição de gasolina	2,5
CONSUMO DE COMBUSTÍVEL	
Carvão mineral	3,5
Lenha	25
Resíduos da colheita	14,5
Carvão vegetal	2,5
Esterco	3
Transporte	36
Indústria Química	2
Uso de solventes	20
Queima incontrolável de biomassa	8
OUTROS	10
TOTAL	142

Os COVs são removidos da troposfera por processos físicos ou por processos químicos de fotólise ou por reações com O₃ e com os radicais HO[•] e HO₂[•] (Carter, 1994; Seinfeld e Pandis, 1998).

Dentre os COVNM's presentes em uma atmosfera urbana, a classe dos aromáticos têm grande significância na formação do O₃. Segundo Rappenglück e Fabian (1999), as espécies mais importantes na formação do O₃ na cidade de Munique, de acordo com a significância fotoquímica, expressa em propeno equivalente, são: m e p-xileno e tolueno, "perdendo" unicamente para o eteno. A diferença de significância fotoquímica dos principais COVNM's, exceção ao eteno, para a área urbana de Munique é apresentada na Figura 1.7. Entre os compostos do grupo BTEX, o benzeno está no final do ranking, tendo uma importância relativamente pequena em termos de atividade fotoquímica.

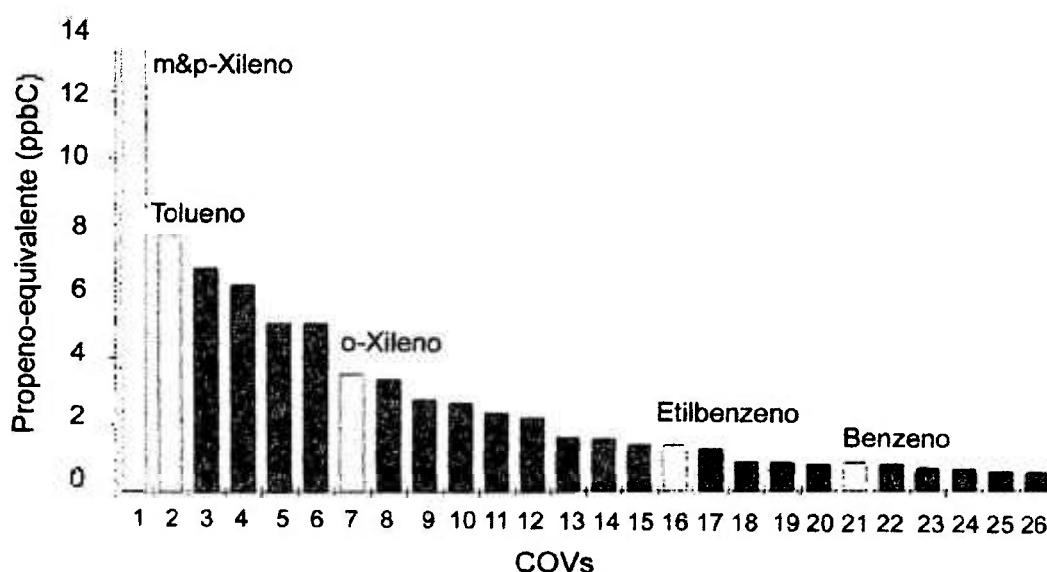


Figura 1.7 – Ranking dos 26 COVNMs de acordo com as significâncias fotoquímicas expressas em propeno-equivalente (08.04 - 02.05.1999 em Munique, Alemanha) (Fonte: Rappenglück e Fabian, 1999).

Durante os processos de oxidação dos COVNMs, são formados intermediários como compostos carbonílicos, além de diversos radicais, que influenciam a capacidade oxidante da atmosfera (Atkinson, 2000). São considerados compostos carbonílicos: aldeídos, cetonas, ésteres, amidas, anidridos, ácidos carboxílicos, entre outros. Estes compostos afetam a saúde humana e seus produtos de fotólise são considerados a maior fonte de radicais livres.

Os compostos orgânicos presentes na atmosfera estão em equilíbrio entre a fase gasosa e os aerossóis (Finizio et al., 1997). A fase na qual o composto existe na atmosfera pode influenciar significativamente o seu processo de remoção e o seu tempo de residência (Bidleman, 1988; Odum et al., 1996; Hofmann et al. 1997; Forstner et al., 1997). Os processos heterogêneos de reações entre compostos gasosos e partículas de aerossóis e as alterações no fluxo espectral de radiação solar são pouco conhecidos.

Alguns hidrocarbonetos gasosos são responsáveis por uma fração significativa do material particulado que pode ser formado a partir de uma série de reações de oxidação. Devido à volatilidade, os produtos da oxidação são considerados um dos parâmetros mais importantes que determinam a significância de gases precursores em termos de seu potencial formador de partículas (Wang et al., 1992).

Hidrocarbonetos com mais de seis átomos de carbono são considerados como contribuintes na formação de partículas de aerossóis orgânicos secundários (AOS) nas condições atmosféricas (Seinfeld e Pandis, 1998). Esta produção foi observada em laboratório, quando ocorria um aumento das partículas de aerossóis a partir de precursores gasosos orgânicos. Os produtos da oxidação de COVs acumulam-se na fase gasosa até atingir uma concentração crítica, condensando-se na fase de aerossol (Hoffman et al., 1997). Muitos estudos têm tentado determinar quantitativamente a parcela de aerossóis formados a partir de COVs e quais são os principais COVs que levam a esta transformação (Seinfeld e Pandis, 1998).

Tem sido verificado que dentre os gases orgânicos antrópicos, são os compostos aromáticos que dominam o processo de formação dos AOS. Isto sugere que a formação de AOS antrópico na área urbana deva ser modelada baseando-se nas misturas orgânicas complexas de compostos aromáticos encontrados nestes centros (Odum et al., 1997). Numa atmosfera urbana durante períodos severos de "smog", os AOS são a maior fonte de material particulado fino e influenciam as concentrações de ozônio troposférico.

O CO também está relacionado com a produção e a destruição de O_3 na troposfera, dependendo das concentrações de NO_x . Estima-se que a reação de CO com o radical $HO^\bullet$ é responsável pela produção de 40 a 60 % do radical $HO_2^\bullet$ na troposfera (Equação 1.13) (Brühl e Crutzen, 1999). A fração do radical $HO_2^\bullet$ que reage com NO para formar O_3 , contribui em 20 a 40 % para a produção do O_3 troposférico global. Por outro lado, devido à reação do radical $HO_2^\bullet$ com O_3 , a oxidação de CO também pode ser responsável pela perda química de 10 a 30 % do O_3 (Collins et al., 1997). Um esquema das reações de formação do ozônio a partir da oxidação do CO é apresentado na Figura 1.8.

A incerteza no inventário de emissões de CO para a troposfera é grande. As fontes são predominantemente de origem antrópica, provenientes da queima incompleta de combustíveis fósseis ($350 \pm 550 \text{ Tg CO.ano}^{-1}$) e de biomassa ($300 \pm 700 \text{ Tg CO.ano}^{-1}$) (Kanakidou e Crutzen, 1999). As fontes naturais de CO são as emissões oceânicas ($20 \pm 200 \text{ Tg CO.ano}^{-1}$) e as emissões biogênicas da vegetação ($60 \pm 160 \text{ Tg CO.ano}^{-1}$) (Seinfeld e Pandis, 1998).

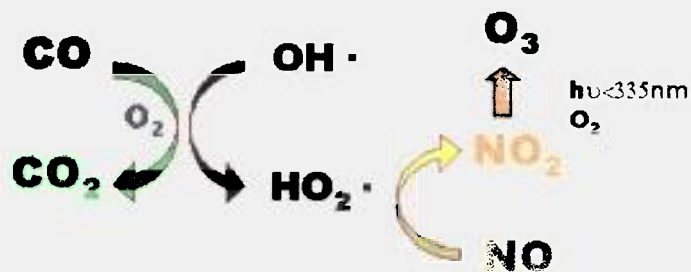


Figura 1.8 – Esquema das reações envolvidas na formação do O_3 a partir da conversão $CO-CO_2$ (Adaptado de Atkinson, 2000).

Devido aos seus efeitos na saúde humana e por ser precursor da poluição secundária, numerosos esforços têm sido feitos para reduzir as emissões antrópicas de CO . Os resultados desta diminuição poderão provocar um aumento do radical $HO^\bullet$ e assim aumentar a taxa de remoção de CH_4 , alterando a capacidade oxidante da atmosfera (Brasseur et al., 1999). É estimado que uma redução das emissões de CO de 500 a 250 $Tg\ CO \cdot ano^{-1}$ causaria um aumento de 3,5 % na concentração de radical $HO^\bullet$ na troposfera com uma diminuição na concentração de CH_4 (Kanakidou e Crutzen, 1999).

1.2 Histórico dos estudos de gases-traço e aerossóis em escala global

A presença dos gases-traço presentes na atmosfera é datada desde o início da vida terrestre, quando surgiram as plantas e microrganismos que conduziram à conversão dos gases produzidos por processos biogeoquímicos em moléculas orgânicas. A partir da revolução industrial, em meados do século XVIII, foram observadas mudanças drásticas na composição da atmosfera, devido principalmente ao aumento da queima de combustíveis fósseis e de biomassa, à crescente demanda de novos produtos e à intensificação da agricultura. Assim, esforços têm de ser feitos para manter as emissões sob controle. Para atingir este objetivo, pesquisas foram designadas para estimar as emissões de poluentes, estudar as transformações químicas e físicas que ocorrem no ar e avaliar os efeitos a curto e longo prazo à saúde e ao ambiente.

Alguns episódios chamam a atenção para o problema da poluição atmosférica como, por exemplo, o que ocorreu no Vale Meuse (Meuse Valley), Bélgica, em dezembro de 1930. A emissão pelas indústrias em conjunto com um período de dias desfavoráveis à dispersão provocou altas concentrações de poluentes ao longo do rio Meuse. A saúde da população foi afetada, principalmente com doenças respiratórias. Ocorreu um aumento expressivo no número de atendimentos médicos e de mortes, sendo os idosos os mais afetados (Roholm, 1937).

Em outubro de 1948, na Pensilvânia (Donora), as emissões industriais de diversas empresas grandes com uma condição de inversão térmica e um sistema de alta pressão causou efeito similar. Problemas respiratórios foram diagnosticados em mais de 40% da população, associados à poluição atmosférica (Gammage, 1998; Davis, 2000).

Um dos mais clássicos episódios ocorreu em 1952, em Londres, quando um sistema de alta pressão permaneceu por um período de três dias e uma camada de ar, contendo poluentes, ficou estagnada sobre a cidade. Ocorreram cerca de 4000 mortes a mais quando comparados ao número médio de períodos semelhantes (Hobbs, 2000; Wuebbles et al., 2003).

Haagen-Smit e Fox (1956) mostraram que a produção de ozônio era responsável pelo chamado "Smog de Los Angeles", causado pela oxidação fotoquímica de misturas contendo COVs e óxidos de nitrogênio (NOx). Assim, foram fornecidas evidências de que as moléculas dos COVs também eram capazes de atuar como precursores da poluição secundária, desempenhando um papel importante na poluição fotoquímica e conseqüentemente na degradação da qualidade do ar.

As crianças, os idosos e as mulheres grávidas possuem maior dificuldade em se adaptar as variações dos níveis de poluição. As pessoas saudáveis têm uma maior capacidade de adaptação a essas variações, sendo menos atingidas (Glinianaia, 2004). Estudos epidemiológicos mostram que altas concentrações de gases e partículas podem provocar grandes aumentos na mortalidade, sobretudo por causas respiratórias. As doenças mais freqüentemente relacionadas com a mortalidade são: bronquite, enfisema, tuberculose, pneumonia e doença degenerativa miocárdica (Davis, 2000).

Estudos mostram que concentrações elevadas de partículas e de gases na atmosfera estão diretamente correlacionadas com a mortalidade (Schwartz, 1991; 1993; Touloumi et al., 1997; Vigotti et al., 1996; Verhoeff et al., 1996; Simpson et al., 1997; Saldiva et al. 1992; 1995). No caso dos aerossóis, mesmo quando as exposições forem aquelas encontradas em níveis ambientes (como por exemplo, uma concentração média entre 30 até 150 $\mu\text{g.m}^{-3}$ de partículas menores que 10 μm de diâmetro) estão associadas com efeitos adversos à saúde e a redução do tempo de vida de seres humanos (Wuebbles et al., 2003).

Schwartz (1991) constatou haver correlação significativa entre partícula total em suspensão (PTS) e a mortalidade na cidade de Detroit (U.S.A.). Associação positiva entre PTS e SO_2 e mortalidade por problemas respiratórios foram observadas em Milão, Itália (Verhoeff et al., 1996). Correlação positiva também foi encontrada para material particulado até 10 μm (MP_{10}) e mortalidade

diária, em Birmingham, Inglaterra. O aumento da mortalidade era causado normalmente por problemas respiratórios e cardiovasculares (Schwartz, 1993). Simpson et al. (1997) mostraram uma associação positiva entre mortalidade por problemas vasculares de pessoas com 65 anos ou mais quando maiores concentrações de O_3 eram registradas.

Saldiva et al. (1995) mostrou uma correlação positiva e significativa entre MP_{10} e mortalidade diária de idosos na cidade de São Paulo. Um aumento de aproximadamente 13% do número de mortes diário de idosos foi associado a aumento nas concentrações de MP_{10} igual a $100 \mu g.m^{-3}$. Foi observada também uma correlação positiva entre mortalidade de crianças menores de 5 anos e concentrações de NO_x .

Foi realizado um estudo utilizando-se ratos como marcadores da poluição atmosférica, comparando uma área de grande concentração de poluentes atmosféricos (Largo do Paissandu - São Paulo) com uma cidade considerada "limpa" (Atibaia - cerca de 70 km de São Paulo) (Saldiva et al., 1992). Os ratos foram divididos em dois grupos (cada grupo em um dos locais) e após seis meses, os dois grupos foram comparados. Os animais que permaneceram em São Paulo apresentaram inflamações das células que recobriam os alvéolos, muco mais rígido, entre outras alterações, enquanto que o grupo permanecido em Atibaia não apresentou estes sintomas, sugerindo assim que a exposição à poluição atmosférica pode causar lesões em ratos.

Outro experimento com ratos, onde os mesmos permaneceram em ambientes com concentrações controlada de ozônio. Foi possível observar que a exposição prolongada ao ozônio pode danificar o aparelho respiratório, contribuindo para o desenvolvimento de doenças e aumentando o risco de câncer nos ratos. Os autores ressaltam que os resultados não podem simplesmente ser extrapolados para as condições humanas, principalmente porque os ratos respiram apenas pelo nariz, enquanto os humanos respiram também pela boca, indicando a necessidade de pesquisas adicionais (Wagner et al., 2003).

Apesar disso, foi demonstrado que efeitos adversos à saúde humana são causados quando são encontrados níveis de concentração de ozônio de 75 ppb na superfície, mesmo que isto ocorra por um período curto. Atualmente estas concentrações são comumente encontradas durante a estação de verão, em diversas regiões da Europa e América do Norte e em outras regiões do mundo, onde há uma grande fonte de emissão dos precursores do ozônio (NO_x , hidrocarbonetos, CO) (Wuebbles et al., 2003). A presença do ozônio troposférico pode reduzir a capacidade de respirar, aumentar a possibilidade de contrair

bronquite, pneumonia, agravar a asma e danificar os tecidos do pulmão (U.S.EPA, 1997; Burnet et al., 1994).

Algumas das grandes metrópoles mundiais, como a cidade do México, vem enfrentando problemas com os altos índices de poluição, especialmente com altas concentrações de ozônio. Isto se deve pelo favorecimento de sua elevação acima do nível do mar de 2.200 m e sua localização ser em uma planície rodeada de montanhas. As concentrações de ozônio excedem o padrão Mexicano em mais que 300 dias ao ano. Num estudo sobre esses elevados picos de concentrações de ozônio na Cidade do México, foi levantada a hipótese que a interação entre partículas de aerossóis, radiação solar e os processos fotoquímicos são a chave para as elevadas concentrações de O_3 (Raga e Raga, 2000).

Um estudo da variação temporal de ozônio da troposfera durante os períodos de 1901–1940 e 1987–1998 obtidos da cidade de Atenas, Grécia, foi realizado por Varotsos et al. (2001). Segundo este estudo, a concentração média de ozônio no período diurno, na superfície, do início até o final do século 20 aumentou 1,8 vezes, e durante o período noturno as concentrações médias de O_3 mantiveram-se praticamente as mesmas. Os dados das concentrações de O_3 entre 1901 e 1940 utilizados neste trabalho foram medidos no Observatório Nacional de Atenas (NOA-National Observatory of Athens) usando papéis colorimétricos “De James”. Estes papéis foram expostos ao ar durante o período diurno (8h–20h) e noturno (20h–8h), protegidos do sol e da chuva. As medidas eram correlacionadas com uma escala cromática que variava, entre 0 e 21, de acordo com as concentrações de O_3 , umidade relativa e tempo de exposição. Uma descrição completa deste método é descrita por Varotsos e Cartalis (1991).

Concentrações elevadas de O_3 também são registradas no período noturno. Este aumento das concentrações de O_3 durante à noite foi associado ao transporte vertical, que ocorre quando há passagens de frentes e jatos noturnos (Reitebuch et al., 2000; Oettl et al., 2002). Informações de SODAR e do perfil da temperatura potencial equivalente (θ_E) tem sido utilizados no estudo destes processos convectivos e de transporte vertical de O_3 (Reitebuch et al., 2000; Oettl et al., 2002; Betts et al., 2002).

Nos últimos 20 anos, uma grande quantidade de trabalhos experimentais envolvendo estudos atmosféricos ambientais, em câmaras de laboratórios, têm sido realizados com o objetivo de entender os processos que ocorrem na atmosfera. Hoffmann et al. (1997) realizaram um experimento em câmara fechada onde verificaram as correlações entre os gases β -pineno (COV), NO, NO_2 e O_3 (Figura 1.9). No tempo “zero” foram colocados na câmara uma

concentração inicial de NO e a metade dela de NO₂ ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). Observa-se que a partir do acréscimo do composto orgânico volátil (β -pineno) a concentração de NO diminui e a de NO₂ aumenta, mostrando o papel dos COVs na conversão de NO a NO₂. O ozônio começa a ser produzido assim que as concentrações de NO e NO₂ se igualam. A partir de altas concentrações de ozônio e NO₂ começa a formar o NO₃ (equação 1.16). Nesta câmara fechada pode-se observar como os COVs, NO, NO₂, NO₃ e o O₃ estão correlacionados entre si. No entanto, na atmosfera encontram-se condições atmosféricas diferentes, além de outras espécies químicas que interferem neste conjunto de reações.

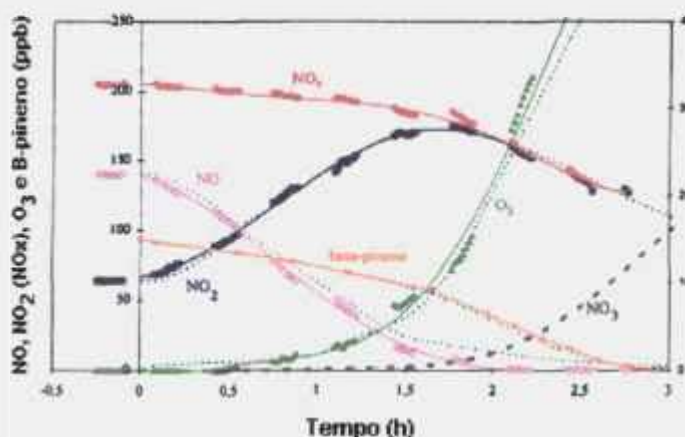


Figura 1.9 - Concentração de NO, NO₂, NO_x, O₃, β -pineno e NO₃ medidas e modeladas durante experimento em câmara fechada (Fonte: Hoffmann et al., 1997).

A incerteza em relação às estimativas globais, ilustra bem as dificuldades intrínsecas associadas a avaliação das emissões dos COVs. Conseqüentemente, a identificação das fontes, junto com informações detalhadas de sua distribuição espacial, densidade e taxas de emissão, permanece um trabalho fundamental para estabelecer a extensão de quais COVs estão influenciando a qualidade da atmosfera global (Ciccioli, 1993; Friedrich e Obermeier, 1999).

O desenvolvimento de complexos modelos matemáticos capazes de descrever os processos físico-químicos que ocorrem no ar, juntamente com o de técnicas analíticas para a determinação dos COVs possibilitarão um melhor entendimento sobre a regulação do O₃ troposférico. Além disso, irão permitir a adoção de estratégias de controle adequado para proteção ambiental, a avaliação de estratégias de controle para elucidar emissões e prever os efeitos de curto e longo prazo das emissões antrópicas e biogênicas na atmosfera regional e global (Brasseur et al., 1999). Os modelos matemáticos utilizados atualmente apresentaram sucesso limitado na reprodução das concentrações de O₃ observadas e de seus precursores, devido às incertezas no inventário das emissões e nos mecanismos químicos e de transporte.

Além dos COVs serem importantes contribuintes na formação do O₃ e de outros oxidantes na troposfera, também apresentam um caráter prejudicial à saúde, pois, muitos deles apresentam características mutagênicas e carcinogênicas, como é o caso do benzeno e dos hidrocarbonetos clorados (Grosjean et al., 1998, Baldasano et. al, 1998, Bravo et al., 2002).

Estudos envolvendo análises dos COVs presentes na atmosfera têm sido realizados no intuito de haver um melhor conhecimento sobre a composição e as fontes de emissão em áreas urbanas (Rappenglück et al., 1998; Rappenglück e Fabian, 1999; Mukherjee e Viswanathan, 2001; Cólón et al., 2001; Barletta et al., 2002). Concentrações de alguns dos compostos orgânicos, presentes na atmosfera de cinco cidades do mundo: Karachi, Izmir, Atenas, Munique e Santiago do Chile estão apresentados na Tabela 1.2. As amostras foram coletadas em diferentes anos, estações e tempos de amostragem. Houve também diferenças no tipo de análise realizado.

A cidade de Karachi, no Paquistão, é uma das maiores metrópoles do mundo com mais de 14 milhões de habitantes. Com o rápido crescimento da população, ocorreu um aumento expressivo no número de veículos, de 1,1 milhões em 1980 para 4,2 milhões em 1999. O maior problema relacionado a frota veicular, é a idade dos veículos, que em geral são velhos, com tecnologia ultrapassada e manutenção limitada, sem controle de emissão. Há também outras fontes de emissão provenientes de uma grande área industrial, incluindo as duas maiores refinarias, indústrias de cimento, termoeletricas, aço, têxtil, indústrias petroquímicas entre outras (Barletta et al., 2002).

A cidade de Izmir é densamente povoada e tem aproximadamente 2,5 milhões de habitantes. Está localizada no litoral da Turquia, Mar Aegean, na base de um plano estreito entre montanhas elevadas. O clima é caracterizado por um verão quente e seco e um inverno frio e chuvoso. As maiores concentrações de ozônio são observadas nas estações da primavera e verão. Há um grande fluxo de veículos durante o período diurno e engarrafamentos freqüentes durante a manhã e à noite, nas horas do pico do tráfego, em determinadas áreas do centro da cidade. Há também muitas fontes industriais que contribuem com as emissões de COVNM's (Muezzinoglu et al., 2001), que foram as maiores observadas quando comparadas às demais quatro cidades.

A área da Grande Atenas, Grécia, é o maior aglomerado na região leste do Mediterrâneo, com mais de 3 milhões de habitantes e um aumento nos níveis de poluição nas ultimas décadas. Concentrações elevadas de ozônio são freqüentes e ocorrem geralmente durante o verão e início do outono (Rappengluck et al., 1998). Está situado na bacia do Mediterrâneo cercado por

montanhas, que favorece a ocorrência de episódios de altas concentrações de compostos primários e secundários em condições de estabilidade atmosférica. As principais emissões atmosféricas são provenientes das fontes móveis, o mesmo ocorrendo na região metropolitana de Munique e de Santiago. A população da cidade de Munique, Alemanha, no ano de 1999 era de aproximadamente 1,32 milhões de habitantes e havia uma frota veicular em torno de 700 mil veículos leves (Gehring et al., 2002). A região metropolitana de Santiago tem mais de 5 milhões de habitantes e geograficamente é localizada próximo de altas montanhas, a Cordilheira de La Costa à oeste e a dos Andes à leste.

Tabela 1.2 – Concentrações de diversos COVs em unidades de ppb, em diversas cidades do mundo.

Cidades estudadas	B* (ppbv)	T* (ppbv)	E* (ppbv)	m&p-X* (ppbv)	o-X* (ppbv)	Hexan* (ppbv)
Atenas, Grécia, 1994 ⁽¹⁾	11,7 (61)	21,2 (104)	4,0 (19,2)	11,3 (57,4)	5,5 (27,5)	4,1 (25)
Munique, Alemanha, Verão 1993 ⁽²⁾	3,0 (15)	5,7 (32)	1,2 (9,5)	2,9 (32)	1,1 (10)	0,3 (3,2)
Primavera 1994 ⁽³⁾	2,8 (13,8)	4,6 (25,0)	0,6 (4,2)	2,2 (15,3)	0,8 (5,5)	0,3 (1,7)
Santiago, Chile, 1996 ⁽⁴⁾	1,4 (9,7)	3,5 (14,2)	0,5 (2,1)	1,7 (8,9)	0,7 (3,5)	0,6 (8,4)
Izmir, Turquia, 1998 ⁽⁵⁾	17,5 ± 2,6	27,8 ± 2,9	8,6 ± 1,2	19 ± 5,1	19,5 ± 7,5	14,5 ± 1,5
Izmir, Turquia, 1998 ⁽⁶⁾	11,6 ± 3,2	26,7 ± 2,9	4,9 ± 2,5	21 ± 5,4	22 ± 4,1	8,1 ± 3,4
Karachi, Paquistão, 1998-1999 ⁽⁷⁾	5,2 ± 4,5	7,1 ± 7,6	-	3,1 ± 2,9	1,1 ± 1,0	7,5 ± 8,1

(1) De acordo com Rappenglück et al. (1998). Dados dos valores médios (dia/noite). Entre parênteses estão os valores máximos. Amostras coletadas em tubos de adsorção e análise cromatográfica com dessorção térmica, entre 20 de agosto a 20 de setembro de 1994, no centro da cidade de Atenas, próximo a uma rua muito movimentada. Tempo de amostragem: 20 min.

(2) De acordo com Rappenglück e Fabian (1999). Coletas realizadas entre 12 a 26 de agosto de 1993, na região central de Munique, com fonte predominantemente veicular. Dados dos valores médios (dia/noite). Entre parênteses estão os valores máximos.

(3) De acordo com Rappenglück e Fabian (1999). Coletas realizadas entre 08 de abril a 02 de maio de 1994, no mesmo local (2), em Munique, Alemanha. Dados dos valores médios (dia/noite). Entre parênteses estão os valores máximos.

(4) De acordo com Rappenglück et al. (2000). Coletas realizadas no estádio El Corfo, Las Condes, área suburbana de Santiago. Dados dos valores médios. Entre parênteses estão os valores máximos.

(5) De acordo com Muezzinoglu, et al. (2001). Área central da cidade de Izmir em frente a uma construção de uma estação de metrô. Um dois locais com maior trânsito da cidade, com diversas avenidas movimentadas. Amostras durante o período diurno, entre em tubos adsorventes e extração com solvente líquido. Dados dos valores médios ± desvio padrão.

(6) De acordo com Muezzinoglu, et al. (2001). Área no subúrbio central de Izmir, densamente povoada. Procedimento de amostragem: idem anterior (5). Dados dos valores médios ± desvio padrão.

(7) De acordo com Barletta et al. (2002). Dados dos valores médios ± desvio padrão.

*Abreviações: B: Benzeno, T: Tolueno, E: Etilbenzeno, m & p-X: m e p-Xileno, o-X: o-Xileno e Hexan: Hexano.

A grande quantidade e variedade de emissões, as diferentes condições topográficas e climatológicas e as diferentes metodologias de análise proporciona diferenças significativas na composição da atmosfera das cidades urbanas.

Os estudos sobre os compostos orgânicos presentes na atmosfera das cidades brasileiras ainda são escassos (Grosjean et al., 1998; Colón et al., 2001; Azevedo et al., 2004; Nguyen et al., 2001). Colón et al. (2001) realizaram um estudo sobre os principais COVs associados com a emissão veicular na área urbana de São Paulo, onde foram coletadas amostras em seis estações de monitoramento da qualidade do ar: Cerqueira César, parque Ibirapuera, Lapa, Congonhas, Parque Dom Pedro e Túnel 9 de Julho. Neste estudo foi realizada uma comparação entre dois métodos diferentes de coleta: canisters e tubos de adsorção. As coletas foram realizadas em novembro de 1998 (estação da primavera). Na Tabela 1.3 são apresentados os resultados das análises realizadas na Estação Cerqueira César, em que a amostragem foi em canisters e em tubos de adsorção. O local é próximo a uma grande avenida da cidade (Av. Doutor Arnaldo), região com trânsito intenso principalmente no período do "rush" matinal e no final do expediente do trabalho.

Tabela 1.3 – Concentrações de alguns COVs, em unidades de ppb, na cidade de São Paulo (Colón et al., 2001).

Amostragem	B* (ppbv)	T* (ppbv)	E* (ppbv)	m&p-X* (ppbv)	o-X* (ppbv)	Hexan* (ppbv)
Canisters	3,5 ± 0,5	11,9 ± 0,7	2,3 ± 0,1	5,3 ± 0,5	2,0 ± 0,2	2,6 ± 0,2
Tubos de adsorção	2,6 ± 0,4	9,0 ± 0,7	2,0 ± 0,2	4,6 ± 0,5	1,5 ± 0,2	2,0 ± 0,3

Dados dos valores médios ± desvio padrão.

Os COVs dominantes em São Paulo foram o etanol, seguido de 2-propanol e metanol. As concentrações de etanol foram bem maiores que as encontradas em cidades americanas, sendo que a média em São Paulo foi de 414 ppb para as amostras coletadas em canisters e de 90 ppb para as coletadas em tubos de adsorção. Para Los Angeles, os trabalhos encontrados na literatura descrevem valores de 5,3 e 17,7 ppb para o etanol. Os resultados para C₄-C₉ n-aldeídos foram de aproximadamente 10 vezes maiores que os encontrados em Los Angeles ou Azusa, EUA. Isso deve ocorrer, provavelmente, porque no Brasil há adição do álcool na gasolina (~22%) e também por 17% da frota veicular utilizar somente álcool. Para os n-alcanos (C₄-C₁₁) e os compostos aromáticos, as concentrações foram similares ou levemente maiores quando comparadas com Los Angeles e pequenas cidades americanas (Colón et al. 2001).

As emissões veiculares são uma das mais significantes fontes da poluição atmosférica no mundo industrializado. Os combustíveis utilizados são

constituídos por uma mistura química complexa, que contém cerca de 200 a 300 substâncias. A emissão é característica da composição do combustível, que varia de acordo com a região, da regulamentação e tecnologia do motor (Bravo et al., 2002). Pouco ainda é conhecido sobre os tipos e misturas de COVs associados com o caráter evaporativo e das emissões veiculares (Colón et al., 2001).

Desse modo, a melhoria nos inventários de emissões das fontes móveis nas grandes cidades têm sido buscada. Para isso, têm sido realizados estudos em túneis (Pierson et al., 1990; Hsich et al., 1999; John et al., 1999; Oettl et al., 2002; Na et al., 2002) e verificação da emissão dos veículos individualmente (Na et al., 2002). Essa última não é muito difundida, pois, envolve um custo alto e um tempo longo, além de não gerar informações de uma composição representativa da maioria dos veículos que estão em circulação (Na et al., 2002). Medidas das concentrações dos poluentes em túneis podem refletir nas características locais das emissões das fontes móveis, desde que as emissões nos túneis sejam provenientes principalmente das fontes móveis. Essas informações são essenciais para elaborar estratégias de controle para reduzir o ozônio troposférico no meio ambiente, pois os veículos emitem os poluentes primários que são precursores do O_3 .

Os estudos em túneis para avaliar os compostos presentes na atmosfera têm sido realizados desde a década de 1970 (Lonneman et al., 1974; Pierson et al., 1990; Haszpra e Szilagyi, 1994; Duffy e Nelson, 1996; Mugica et al., 1998). Os resultados dos experimentos conduzidos no túnel Lincoln, que une Nova Jersey a Nova York nos Estados Unidos, mostram que as medidas obtidas poderiam ser utilizadas nos estudos dos fatores de emissão e para melhorar os métodos usados para estimar as emissões veiculares totais.

As medidas de gases emitidos pelos carros no trânsito diferem fortemente das expectativas dos modelos matemáticos utilizados (John et al., 1999). Suspeita-se que a primeira razão para essas grandes discrepâncias seja a manutenção dos veículos, que diferem enormemente entre si.

Concentrações de BETX e de 1,3,5 trimetilbenzeno em quatro túneis diferentes, em três cidades, estão apresentadas na Tabela 1.4. Destes, dois túneis são em Taipei, Taiwan: o túnel Zenfun, com 200 m de comprimento e com emissão de veículos leves e motocicletas e o túnel Lishin, com 90 m de comprimento, por onde trafegam apenas motocicletas (Hsich et al., 1999). Um túnel em Seul, o de Sangdo, maior de todos, com 566 m de comprimento, 9 de largura e 7 m de altura. Entre os quatro tipos de combustíveis utilizados nos veículos que trafegam neste túnel, a maior parte são movidos à gasolina,

seguido dos movidos a óleo diesel, a butano e das motocicletas que também utilizam gasolina. Por fim, o túnel 9 de Julho, em São Paulo, com características de emissão de veículos leves, motocicletas e ônibus. Os túneis de Taipei foram aqueles que apresentaram concentrações significativamente maiores quando comparados aos outros dois.

Tabela 1.4 – Concentrações dos principais COVs em unidades de ppb, em túneis de diversas cidades do mundo.

Túneis, Cidades	B* (ppbv)	T* (ppbv)	E* (ppbv)	m&p-X* (ppbv)	o-X* (ppbv)	TMB* (ppbv)
Zenfun, Taipei, 1997 ⁽¹⁾	82,0 ± 21,3	410 ± 94,0	24,5 ± 8,6	69,8 ± 19,7	39,6 ± 9,2	100 ± 26,7
Lishiun, Taipei, 1998 ⁽²⁾	87,0 ± 37,0	345 ± 213	36,4 ± 32,6	104 ± 83,6	74,4 ± 63,7	159 ± 137
Sangdo, Seoul, verão, 2000 ⁽³⁾	4,3 ± 2,3	18,0 ± 13,5	2,0 ± 1,2	4,9 ± 3,3	2,5 ± 1,5	0,9 ± 0,6
Sangdo, Seoul, primav., 2000 ⁽⁴⁾	13,2 ± 16	28,9 ± 29,0	3,8 ± 4,6	19,7 ± 23,9	5,0 ± 6,2	3,0 ± 3,7
Sangdo, Seoul, verão, 2000 ⁽⁵⁾	6,6 ± 2,8	15,3 ± 6,2	1,6 ± 0,6	6,8 ± 3,9	2,1 ± 0,7	1,3 ± 0,6
9 de Julho, São Paulo, 1998 ⁽⁶⁾	11,0 ± 0,4	13,7 ± 0,3	3,0 ± 0,1	10,8 ± 0,2	4,1 ± 0,1	-
9 de Julho, São Paulo, 1998 ⁽⁷⁾	0,4 ± 0,0	5,2 ± 0,1	1,7 ± 0,0	7,3 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,8 ± 0,1

(1) De acordo com Hsich et al. (1999). Túnel Zenfun em Taiwan. Amostragem em canisters, coletado no dia 18 de outubro de 1997. Dados dos valores médios ± desvio padrão

(2) De acordo com Hsich et al. (1999). Túnel Lishiun em Taiwan. Amostragem em canisters, coletado no dia 24 de janeiro de 1998. Dados dos valores médios ± desvio padrão

(3) De acordo com Na et al. (2002). Túnel Sangdo, na Correia do Sul. Amostragem em canisters, no verão, entre 7h – 8h30min. Dados dos valores médios ± desvio padrão.

(4) De acordo com Na et al. (2002). Túnel Sangdo, na Correia do Sul. Amostragem em canisters, durante a primavera, entre 7h – 8h30min. Dados dos valores médios ± desvio padrão.

(5) De acordo com Na et al. (2002). Túnel Sangdo, na Correia do Sul. Amostragem em canisters, durante o inverno, entre 7h – 8h30min. Dados dos valores médios ± desvio padrão.

(6) De acordo com Cólón et al. (2001). Túnel 9 de julho no Brasil. Amostragem em canisters. Dados dos valores médios ± desvio padrão.

(7) De acordo com Cólón et al. (2001). Túnel 9 de julho no Brasil. Amostragem em tubos de adsorção. Dados dos valores médios ± desvio padrão.

*Abreviações: B: Benzeno, T: Tolueno, E: Etilbenzeno, m&p-X: m e p-Xileno, o-X: o-Xileno e TMB: 1,3,5 Trimetilbenzeno.

1.3 A Meteorologia e sua Influência na Poluição do Ar

A poluição atmosférica está diretamente relacionada à dispersão que é determinada pelas condições climáticas interligada à topografia regional, ao efeito da brisa e ao uso e ocupação do solo. Os parâmetros meteorológicos que influenciam na dispersão dos poluentes atmosféricos são: a frequência e persistência de características atmosféricas, como as altas e baixas pressões e o estado de transições associadas aos sistemas frontais.

Os sistemas atmosféricos mais favoráveis à renovação de ar na camada de mistura são as baixas pressões e os sistemas frontais. As baixas pressões estão associadas a movimentos verticais ascendentes (convecção) e os sistemas frontais são sistemas entre baixas e altas pressões e são sempre favoráveis às dispersões por estarem associados a ventos de moderados a fortes e movimentos verticais ascendentes e descendentes. Frequentemente a entrada de frentes frias é precedida de precipitação (Cetesb, 2004).

Os dias sem nuvens são caracterizados por um sistema sinótico de alta pressão (associados a movimentos descendentes - subsidência). São estáveis, possuem um ciclo diurno definido e propiciam períodos desfavoráveis à dispersão da poluição. Estes sistemas contribuem para que os poluentes emitidos nos níveis inferiores da troposfera, fiquem retidos próximos da superfície.

1.3.1 A Camada Limite Planetária

A Camada Limite Planetária (CLP) está localizada na troposfera, camada inferior mais próxima da superfície terrestre. A CLP sofre influência direta da superfície e interage com ela, como por exemplo: troca de calor, emissão de poluentes, transpiração e evaporação do solo.

A altura da CLP é definida como a base da inversão de temperatura em relação à altitude. Sendo assim, o ciclo diurno da CLP é diretamente influenciado pela variação da temperatura da superfície, que oscila principalmente pela intensidade dos raios solares (Stull, 1991). Sua maior extensão vertical ocorre durante o dia, quando são registrados os maiores valores de temperatura, podendo atingir centenas de metros a quilômetros (1000 a 3000 m). Um esquema do ciclo da CLP está apresentado na Figura 1.10. Nos períodos em que há uma menor disponibilidade de energia proveniente do Sol, o crescimento da CLP é limitado, o que contribui para um aumento das concentrações dos poluentes (Stull, 1991). Isso ocorre durante o inverno na RMSP.

Quando o sol se põe, o resfriamento da atmosfera próxima à superfície ocorre mais rápido que o da atmosfera superior. É iniciada uma situação de inversão de temperatura que faz com que uma camada de ar frio fique sobreposta entre uma camada de ar quente, impedindo o movimento ascendente do ar atmosférico. Esta é uma camada termodinamicamente estável, denominada de Camada Limite Noturna (CLN) e atinge dezenas de metros de altura (cerca de 100 a 300 m). Os poluentes ficam estagnados próximos ao solo podendo ocasionar problemas de saúde e no meio ambiente. Este fenômeno

agrava-se quando ocorre em locais como nos grandes centros urbanos ou em ambiente industrializado.

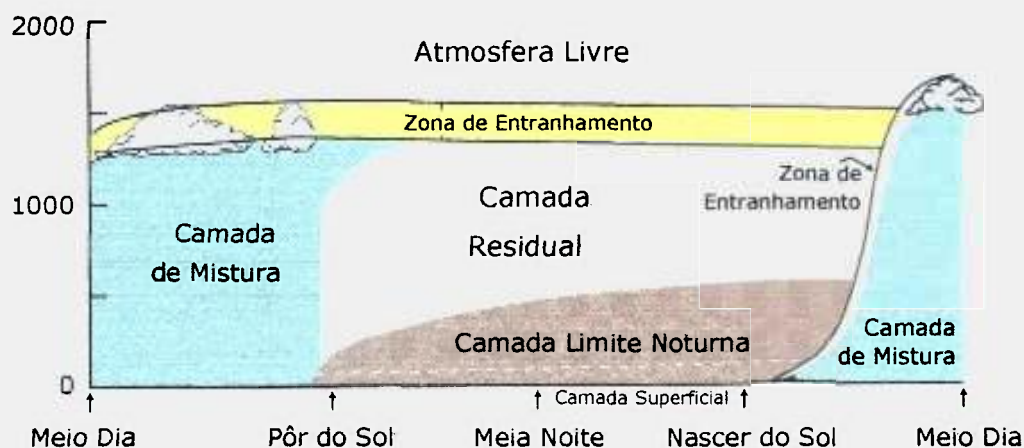


Figura 1.10 - Ciclo diurno da Camada Limite Planetária, de um dia típico sem nuvens (Adaptado de Stull, 1991).

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

1.3.2 Circulações Locais

O regime dos ventos também é de suma importância na dispersão, sendo essencial para que o fenômeno de transporte possa ocorrer. O vento interage com outros parâmetros meteorológicos e é alterado pela rugosidade topográfica (uso e ocupação do solo). Valores pequenos de rugosidade indicam que há corpos d'água e valores elevados indicam a presença de centros urbanos, devido principalmente às altas edificações. Deste modo, a cidade é capaz de desacelerar o fluxo de vento na baixa troposfera (Figura 1.11) (Cotton e Pielke, 1992).

A temperatura média anual em um centro urbano é tipicamente mais alta que a das suas redondezas. O efeito da urbanização, contribui com os contrastes de temperatura atingindo cerca de 10°C ou mais. Este contraste de temperatura forma uma circulação convectiva que colabora para o aumento das concentrações dos poluentes. Este fenômeno é denominado ilha de calor e acarreta em uma série de consequências biológicas, mudanças no ciclo vegetal e nos seres vivos.

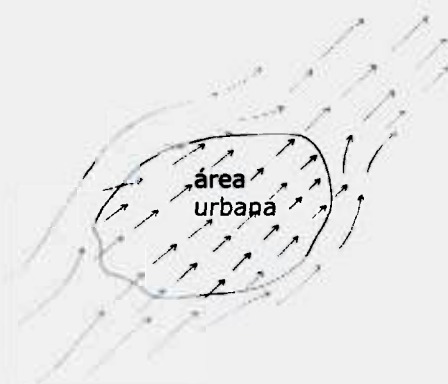


Figura 1.11 - Esquema da influência de uma área urbana no fluxo de vento (Adaptado de Cotton e Pielke, 1992).

Uma ilha de calor urbana se desenvolve, normalmente, quando ventos de escala sinótica são fracos (fortes ventos misturariam o ar da cidade e das áreas rurais e diminuiriam o contraste de temperatura). Nessas condições, em algumas grandes áreas metropolitanas o aquecimento relativo da cidade, comparado com seus arredores, pode promover uma circulação convectiva do ar, ou seja, ar relativamente quente sobe sobre o centro da cidade e é trocado por ar mais frio e mais denso, convergente das zonas rurais (Figura 1.12). A coluna de ar ascendente acumula aerossóis sobre a cidade formando uma nuvem de poeira (poluentes), que podem tornar-se muitas vezes mais concentrados sobre uma área urbana que sobre as áreas rurais (Griffin, 2000).



Figura 1.12 - Esquema da circulação do vento em uma área urbanizada – ilha de calor (Adaptado de Griffin, 2000).

Um dos fatores que contribuem com a ilha de calor é a concentração relativamente alta de fontes de calor nas cidades, como o tipo e cor dos materiais de construção, densidade e geometria das edificações na zona central e tipos de usos de solo nos subúrbios. As propriedades térmicas dos materiais das construções urbanas facilitam a condução de calor mais rapidamente que o solo e a vegetação das áreas rurais, contribuindo para um aumento no contraste de temperatura entre essas regiões. A perda de calor durante a noite, por

radiação infravermelha para a atmosfera e para o espaço, é parcialmente compensada nas cidades pela liberação de calor das fontes antrópicas, tais como veículos, indústrias e construções em geral (Ichinose, 1999; Cotton e Pielke, 1995). As ruas relativamente estreitas entre os altos edifícios também contribuem por aprisionar energia solar através de múltiplas reflexões dos raios solares (Ichinose, 1999).

As circulações de escala local e de mesoescala, como as brisas vale-montanha e marítima também favorecem o transporte de poluentes, contribuindo com a dispersão dos poluentes. As brisas são originadas principalmente pela diferença na capacidade térmica entre a terra e a água. A superfície da terra aquece mais rapidamente do que a superfície de água quando exposta a uma mesma intensidade de radiação solar. A terra relativamente quente aquece o ar mais próximo diminuindo a sua densidade. Um gradiente de pressão horizontal se desenvolve entre a terra e a água, com a pressão mais alta sobre a superfície de água. Em resposta a este gradiente de pressão, o ar frio se desloca para a terra e, por continuidade, surge um deslocamento de ar da terra para a água em níveis mais altos, com o ar ascendente sobre a terra e descendente sobre a água. Dependendo da fonte, a circulação é chamada de circulação de brisa marítima (do mar) ou lacustre (dos lagos). Ambas são um reflexo do contraste de temperatura entre terra e água (Freitas, 2003).

Brisas marítimas ou lacustres são sistemas rasos (baixos níveis atmosféricos), geralmente confinados nas primeiras camadas da troposfera (< 10 km). Tipicamente, a brisa começa próxima à linha de costa, e várias horas após o nascer do sol se expande gradualmente, tanto sobre a terra quanto sobre a água, atingindo sua máxima extensão no meio da tarde. Sobre a terra, a extensão da brisa varia de poucas centenas de metros a muitas dezenas de quilômetros ou mesmo centenas, em casos extremos (Freitas, 2003).

A brisa marítima possui um grande papel na dispersão de poluentes, podendo contribuir para o aumento da turbulência e transporte dos poluentes para áreas distantes das fontes ou mesmo prejudicar a dispersão por apresentar uma circulação parcialmente fechada, ocasionando o aprisionamento de ar poluído próximo às cidades (Griffin, 2000). Após o pôr do sol, as brisas marítimas/lacustres desaparecem e, no final da noite, os ventos em superfície começam a desenvolver a chamada brisa terrestre com uma inversão em sua direção (Atkinson, 1981).

Com a necessidade de haver um melhor entendimento dos fenômenos da poluição atmosférica e assim poder implementar estratégias de controle, mais estudos relacionados com a poluição do ar vêm sendo requeridos.

2 OBJETIVOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- ☆ Estudar a variabilidade sazonal e os fatores que afetam as concentrações dos gases traço (O_3 , CO e NO_x), observadas na superfície, durante o inverno, primavera e verão, em dias tipicamente chuvosos e em dias desfavoráveis à dispersão;
- ☆ Identificar e quantificar os principais compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera da cidade de São Paulo;
- ☆ Identificar e quantificar os COVs provenientes das fontes veiculares;
- ☆ Estudar a contribuição individual dos COVs para a formação do ozônio em São Paulo;
- ☆ Analisar o efeito do transporte vertical de ozônio na concentração medida na superfície.

**3 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL ESTUDADO,
EXPERIMENTOS REALIZADOS e METODOLOGIA DAS
MEDIDAS DE GASES-TRAÇO NA CIDADE
DE SÃO PAULO**

3.1 Caracterização da Região Metropolitana de São Paulo

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) apresentou um grande desenvolvimento econômico, comercial e industrial desde o século passado, tornando-se o maior pólo industrial da América Latina. A RMSP compõe uma das maiores metrópoles do mundo, com aproximadamente 18 milhões de habitantes, menor apenas que as cidades de Tóquio (Japão); Cidade do México (México) e de Bombaim (Índia) (ONU).

A RMSP é constituída por 39 municípios com uma extensão de 8.051 Km², cerca de 0,1% do território brasileiro, distribuída de maneira desordenada, em uma área urbanizada de 1.747km². Está localizada geograficamente na Bacia Sedimentar do Planalto Atlântico, na região sudeste do Brasil e do Estado de São Paulo, 23°33' latitude e 46°39' longitude, junto ao trópico de Capricórnio (Figura 3.1). O principal vale é o do Rio Tietê, orientado no sentido leste-oeste, com uma altitude média de 720 metros. Essa bacia é cercada ao norte pela Serra da Cantareira, também orientada no sentido leste-oeste e com altitudes que atingem até 1.200 metros e a leste-sul pela Serra do Mar, com altitudes que, em geral, ultrapassam os 800 metros. Está distante cerca de 45km do Oceano Atlântico. As altitudes máximas são caracterizadas por serras ao redor da região urbanizada, formando assim uma barreira na dispersão de poluentes (Cetesb 2004).



Figura 3.1 – [a]: Mapa da América do Sul, indicando a Região Metropolitana de São Paulo. [b]: Mapa da Região Metropolitana de São Paulo, apresentando o contorno do município de São Paulo (Fonte: <http://www.maps-continents.com/south-america-political.htm> e Cetesb 2003).

É possível verificar a notável extensão da ocupação urbana da RMSP e as diferenças da ocupação do solo da região nas imagens da Figura 3.2.

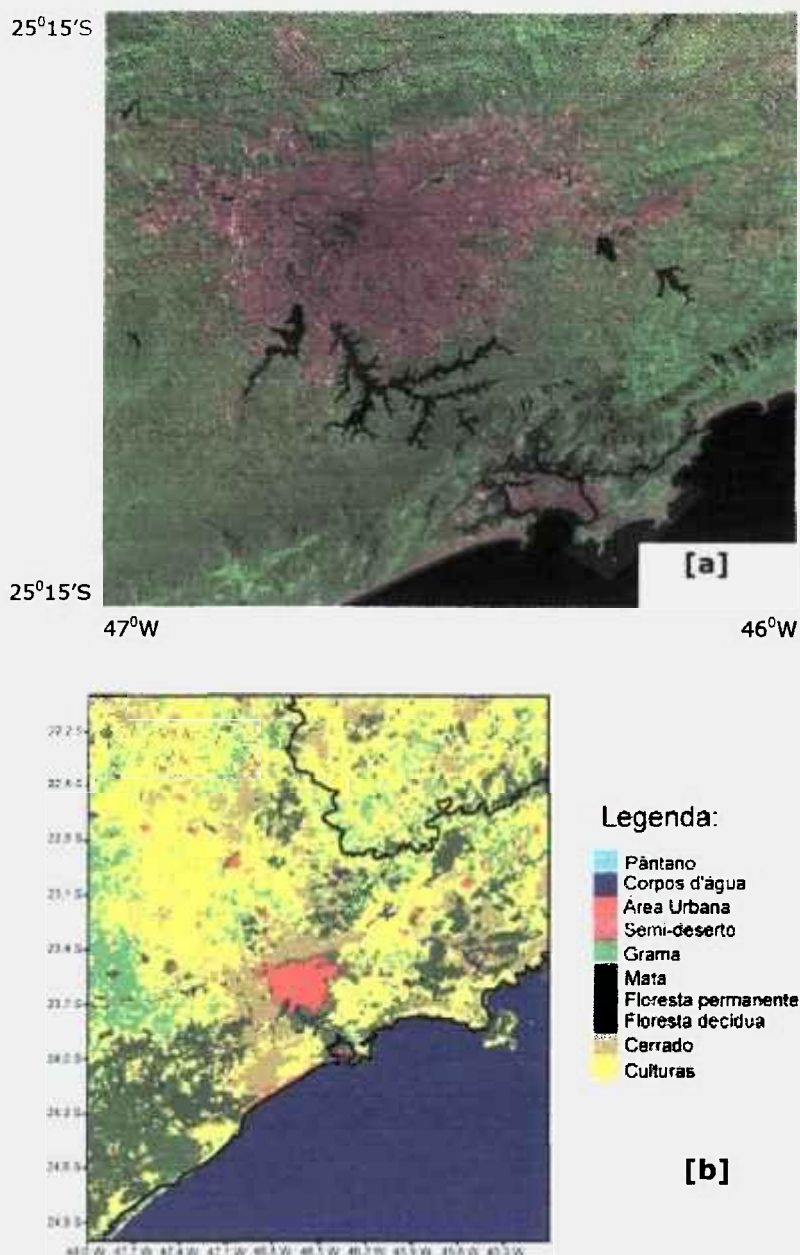


Figura 3.2 – [a]: Mosaico de composições das imagens TM do satélite LANDSAT-5 mostrando a notável extensão da ocupação urbana na região. [b]: Ocupação do solo (Fonte: IGBP e <http://www.cdbrazil.cnpm.embrapa.br>).

Com base nos dados fornecidos pelo International Geosphere Biosphere Programme (IGBP) e utilizando um dos recursos oferecidos pelo SPRING (Sistema de Processamento de Informações Georeferenciadas), Freitas (2003) realizou um refinamento do arquivo original obtendo uma visão tridimensional da RMSP que pode ser visualizada na Figura 3.3.

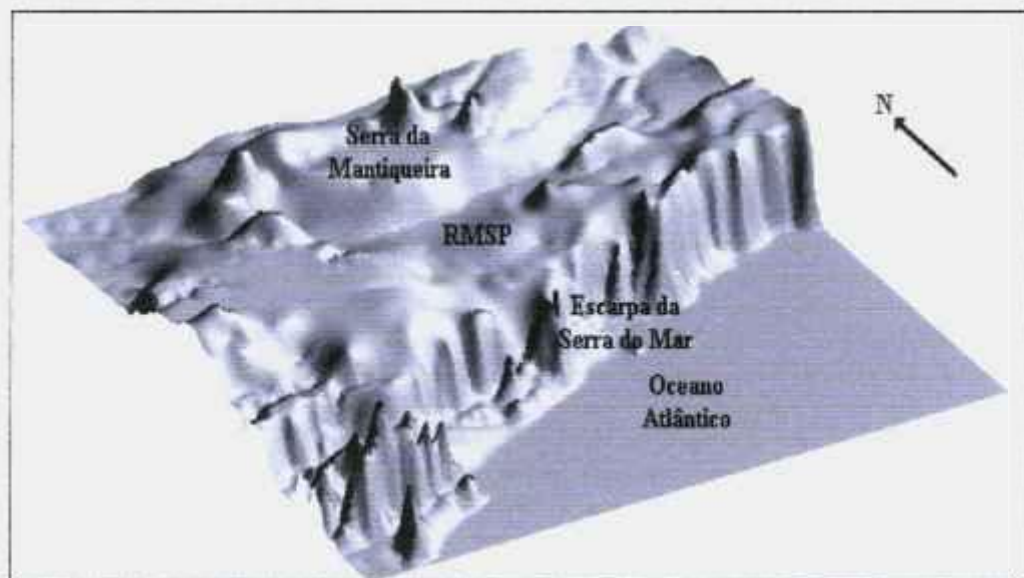


Figura 3.3 – Visão tridimensional da RMSP, Serra da Mantiqueira, Serra do Mar e parte do litoral Paulista (Fonte: Freitas, 2003).

A localização geográfica da RMSP faz com que esta seja influenciada pela atuação de sistemas atmosféricos de grande escala (frentes frias, altas e baixas pressões, entre outros) e pelo aquecimento diferenciado entre as condições de inverno e verão, resultantes da incidência de radiação solar (Miranda, 2001). Além desses fatores, o grande número de construções, o tamanho da população, a proximidade do mar e a presença de montanhas e depressões podem criar fenômenos como brisas marítima e terrestre, circulação de vale-montanha e Ilha de Calor que também influenciam nas condições de dispersão.

3.1.1 Caracterização Climática

O clima da RMSP é classificado como temperado, com um inverno frio e seco e um verão quente e chuvoso; com temperaturas que variam entre 8°C (médias das mínimas) no mês mais frio e 31°C (média das máximas) no mês mais quente.

Na Figura 3.4 é apresentada a taxa média de precipitação no Brasil, de janeiro a dezembro, entre os períodos de 1960 e 1991 (INPE, 2002). Pode-se observar que, na região sudeste do Brasil, os valores mínimos nas taxas de precipitação ocorreram nos meses de junho à agosto e os valores máximos de dezembro à março.

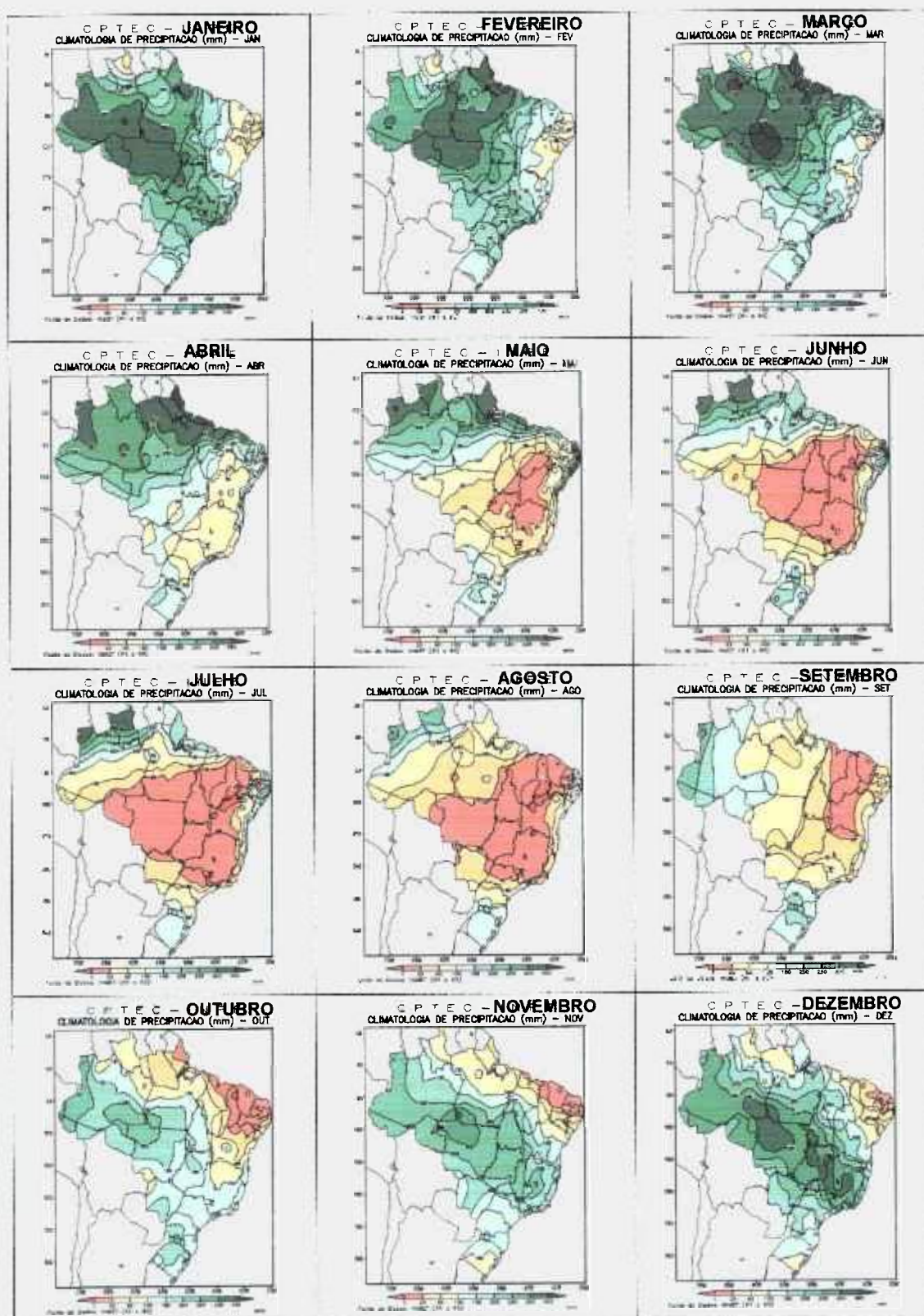


Figura 3.4 – Climatologia da precipitação no Brasil integrando medidas de 1960 a 1991 (Fonte: Climanalise, INPE).

A estação chuvosa na RMSP ocorre nos meses mais quentes. Ela é influenciada pelo aquecimento continental que, associado a sistemas extratropicais (frentes frias) e áreas de instabilidade continental, aumenta a ocorrência de chuvas, favorecendo muito a dispersão dos poluentes emitidos. Nesta estação, o aquecimento continental, associado à convecção tropical, aos sistemas extratropicais (frentes frias) e as áreas de instabilidade continental favorecem a ocorrência de chuvas abundantes na faixa leste do estado, onde se encontra a RMSP (Miranda, 2001; Cetesb, 2004).

A estação seca ocorre nos meses mais frios, em que a RMSP fica sob domínio das altas pressões (anticiclones), com passagens frequentes de sistemas frontais provenientes do sul do continente. Em geral, provoca uma diminuição da velocidade de vento, da temperatura, céu claro e sem ocorrência de precipitação, ou seja, períodos de grande estabilidade atmosférica, proporcionando com isso condições desfavoráveis à dispersão (Cetesb, 2004). Na Figura 3.5 é apresentada a série temporal de ocorrência de dias desfavoráveis à dispersão e precipitação mensal acumulada entre os anos de 1996 a 2003. A umidade relativa nesses períodos de inverno é bastante baixa tendo mínimas de 15%. Em 10 de setembro de 2004 a umidade relativa atingiu 14%, valor mínimo registrado nos últimos 7 anos (Fonte: Climanálise, INPE).

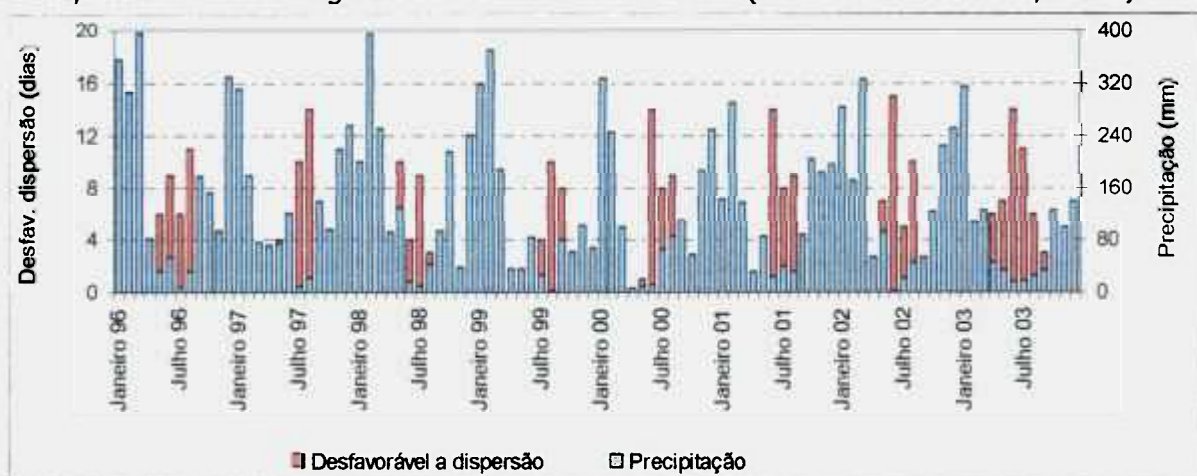


Figura 3.5 – Quantidade de dias desfavoráveis a dispersão e precipitação mensal acumulada na Estação Mirante de Santana nos anos de 1996 a 2003 (Adaptação de Cetesb, 2000 e 2004).

Durante o inverno há frequentes inversões térmicas na RMSP, impedindo o movimento ascendente do ar atmosférico. Em ambiente com grandes emissões, como a RMSP, a inversão térmica leva à retenção dos poluentes nas camadas mais baixas, próximo ao solo, podendo ocasionar problemas de saúde, em casos de alta concentração de gases e partículas e de acordo com o período de duração desses eventos.

É observado que a formação da inversão térmica se dá muito próxima à superfície na RMSP, normalmente abaixo de 200 m, permanecendo por várias horas consecutivas, contribuindo para um aumento das concentrações dos poluentes na baixa troposfera (Cetesb, 2003). A Figura 3.6 apresenta o perfil da ocorrência da inversão térmica abaixo de 200 m, entre 201m a 400m e 401m a 600m, podendo-se observar um aumento na ocorrência de inversões térmicas entre os meses de maio até setembro, com máximas em junho, julho e agosto. Resultados de simulação da evolução temporal da altura da CLP registraram altura máxima durante os dias de estabilidade atmosférica no período de inverno em torno de 500 m – 800 m de altitude (Freitas, 2003).

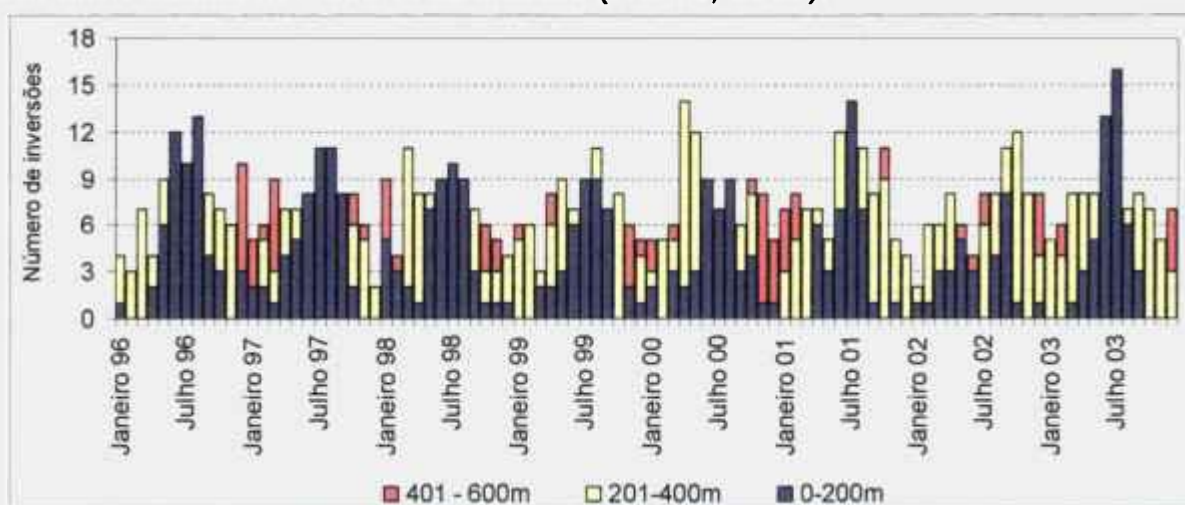


Figura 3.6 – Frequência de inversões térmicas ocorridas mensalmente abaixo de 200m, de 201m a 400m e de 401m a 600m de altura nos anos de 1996 até 2003 no Aeroporto de Congonhas (Adaptação de Cetesb, 2000 e 2004).

Além disso, os mecanismos altamente eficientes na remoção de poluentes da atmosfera, tais como a passagem de sistemas frontais ou a formação de convecção profunda, que são grandes contribuintes de precipitação na região, são bem menos frequentes e intensos no inverno, o que torna este período crítico do ponto de vista da dispersão de poluentes (Freitas, 2003).

A mudança desta estagnação ocorre quando sistemas frontais atingem a região. A passagem de um sistema frontal trás consigo uma nova massa de ar que substitui a poluída, que é um sistema atmosférico de baixa pressão o qual é associado à condição de instabilidade.

Os parâmetros meteorológicos da RMSP variam conforme as condições sinóticas. De acordo com Ccoyllo (1998), em condições sinóticas de alta subtropical do Atlântico sul e de alta polar é registrada alta temperatura, velocidade fraca de vento, ausência de precipitação e baixa umidade relativa. Na RMSP, em dias sob a influência do sistema pré-frontal (PrF), a temperatura é mais elevada, há fortes velocidades de vento e uma umidade relativa menor. Na

condição de frente-fria (FF) ocorrem os valores mais baixos de temperatura, velocidade de vento e precipitação elevada e conseqüentemente, alta umidade relativa. Na condição sinótica de pós-frontal (PoF) ocorrem os valores intermediários de temperatura e de velocidade de vento, precipitação e alta umidade relativa. Essas condições meteorológicas influenciam nas concentrações dos poluentes na baixa troposfera.

3.1.2 Principais Fontes Emissoras de Poluentes na Região Metropolitana de São Paulo

Como conseqüência do acentuado crescimento da população na RMSP e a falta de políticas públicas em relação a melhoria e eficiência do transporte público, ocorreu uma rápida expansão da frota veicular, que não acompanhou o crescimento da região, levando a um colapso do sistema de transporte.

A frota de veículos do município apresentou um crescimento acentuado desde a década de 50. Atualmente, a RMSP têm uma das maiores frotas veiculares do mundo, com aproximadamente de 7,8 milhões de veículos leves, 1/5 do total nacional (Cetesb, 2005). Na época havia um índice de 20 habitantes por veículo, e atualmente esta relação esta em torno de 2,3 habitantes por veículo. Na RMSP, 53,0% das viagens são realizadas em transporte individual e 47,0% em transporte coletivo. Do total das viagens, 63,3% são motorizadas e 36,7% à pé (Izidoro, 2004).

O elevado número de veículos num centro urbano, ao invés do conforto do transporte individual, gera o desconforto, em virtude dos congestionamentos que chegam a quilômetros de extensão em horários de pico, além dos problemas gerados na saúde da população, devido às emissões de poluentes. É importante ressaltar que esta preocupação não é apenas da cidade de São Paulo, mas de muitas das grandes cidades que sofrem com elevados níveis de poluição.

A queima de combustíveis utilizados nos veículos é a maior fonte de emissão de poluentes para a baixa atmosfera na RMSP, responsável por cerca de 95% da poluição do ar na região. Outras fontes de emissão são os processos industriais, com cerca de 2000 indústrias de alto potencial poluidor, seguidos da queima de resíduos, movimentação e estocagem de combustíveis e ressuspensão de poeira e aerossóis (Cetesb, 2005).

De acordo com as estimativas de 2004, as fontes de poluição emitem para atmosfera cerca de 1,7 milhões de t.ano⁻¹ de monóxido de carbono (CO), 404 mil t.ano⁻¹ de hidrocarbonetos (HC), 371 mil t.ano⁻¹ de óxidos de nitrogênio

(NO_x), 63 mil t.ano⁻¹ de material particulado total (MP) e 38 mil t.ano⁻¹ de óxidos de enxofre (SO_x). Desse total, os veículos são responsáveis por 98% das emissões de CO, 97% das emissões de HC, 96% das emissões de NO_x, 50% das emissões de MP e 55% das emissões de SO_x (Cetesb, 2005). O material particulado grosso é o principal componente do solo exposto em ruas de terra e poeira que se acumula nas ruas pavimentadas e é ressuspensionado por ventos e pela própria movimentação dos veículos (Castanho, 1999).

O Brasil foi o pioneiro no desenvolvimento do etanol como combustível veicular e é o único país no mundo que possui uma frota veicular que o utiliza em larga escala. Além dos carros movidos à gasool (mistura 22% de etanol e 78% de gasolina) há uma pequena parcela de veículos movidos somente a álcool em todo o Brasil, devido ao programa pró-álcool implantado pelo governo na década de 80, hoje extinto. Os veículos movidos a etanol hidratado representam 14,5% da frota da RMSP, os movidos a gasool representam 69,5%, e a álcool correspondem a 34% do combustível consumido. Os veículos do tipo "flex-fuel" (bicombustível), lançados recentemente no mercado, correspondem a 1,0% e as motocicletas representam 9,3%. Já os veículos movidos a diesel representam 5,7% da frota. Deve-se também destacar que a frota da RMSP é bastante antiga, sendo que cerca de 50% desta é anterior a 1994 (Cetesb, 2005).

Houve um aumento significativo no uso de carros "convertidos", ou seja, àqueles que utilizam Gás Natural Veicular (GNV), como combustível. De 1996 à 2003 havia cerca de 643.500 unidades convertidas no Brasil e no final de 2004 eram em torno de 827.400 unidades. Estima-se que até a metade de 2005 seja atingido 1 milhão de unidades convertidas. No Estado de São Paulo, no ano de 2000 foram convertidos cerca de 20.100 veículos. Em 2002, cerca de 37.800 veículos passando para 66.800 em 2003 e 48.800 em 2004. A maior parte da frota dos táxis da cidade de São Paulo circula com GNV (<http://www.gasnet.com.br>).

A combustão incompleta tem como produtos: CO, NO_x, SO₂, particulado, carvão grafítico (*Black Carbon* - BC) e compostos orgânicos voláteis, que também são produzidos secundariamente na atmosfera. Compostos como benzeno, xileno e tolueno são emitidos a partir da combustão incompleta ou por evaporação direta do combustível. O álcool é considerado por muitos um combustível mais 'limpo', pois não emite material particulado. Entretanto, o produto de sua combustão incompleta gera inúmeros compostos orgânicos, como aldeídos, aromáticos, álcoois, entre outros compostos que são carcinogênicos.

As características das emissões irão refletir na composição gasosa da RMSP. Há evidências que o uso de combustíveis oxigenados, como o uso do álcool, são uma fonte em potencial de aldeídos, que são mais tóxicos e reativos na atmosfera que os álcoois (Gaffney et al., 1997). Os compostos carbonílicos mais abundantes na atmosfera urbana são o formaldeído e o acetaldeído. A reação de acetaldeído com o $\text{HO}^{\bullet}$ na atmosfera leva a formação do radical peroxi acetilnitrato que reagem com NO_2 para formar o PAN (Coffer et al., 1985). A RMSP é um exemplo excelente de presença de compostos oxigenados na atmosfera proveniente de fontes móveis. Ainda não é conhecido como estes compostos químicos interagem, quando presentes em altas concentrações na atmosfera urbana (Colón et al., 2001).

O grande número de veículos que circulam na RMSP, principalmente durante os dias de semana, provocam picos de congestionamento nas primeiras horas da manhã (8h e 9h) e no final da tarde (18h e 19h), horários estes que geralmente coincidem com uma baixa altura da CLP, contribuindo para que muitas vezes haja altas concentrações de gases e partículas nesses períodos. Na Figura 3.7 são apresentados os dados de congestionamento, de acordo com a hora do dia, durante os três meses de inverno (junho, julho e agosto/97) e um mês no verão (janeiro/98). O mês de julho apresenta os menores picos de congestionamento, provavelmente devido ao período de férias escolares que contribui com a diminuição no trânsito. No entanto, o mês de janeiro, apesar de também ser um período de férias, apresenta valores elevados de picos de congestionamento, que pode ocorrer devido ser este um período de chuvas intensas, causando um aumento na quantidade de km congestionados na cidade.

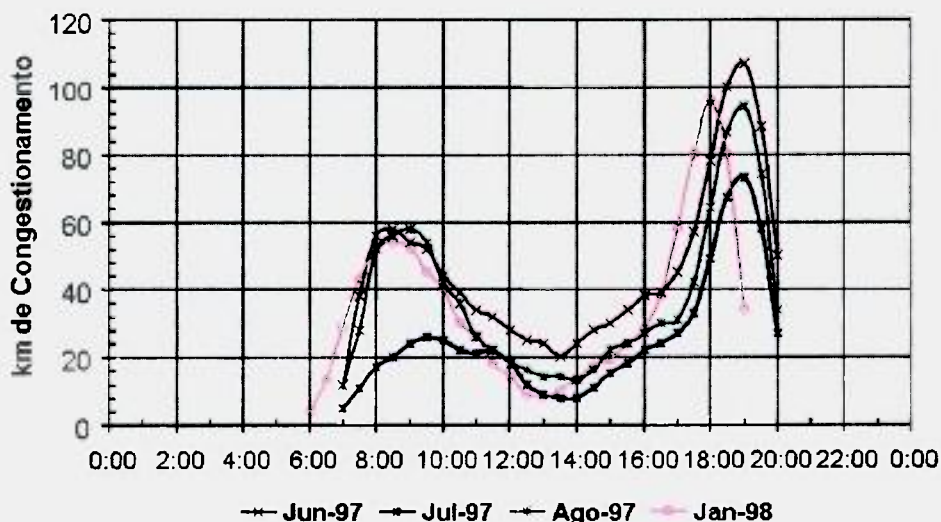


Figura 3.7 – Km de congestionamentos pela hora do dia em diferentes meses para a RMSP (Fonte: Companhia Estadual de Trânsito).

3.2 Experimentos realizados e descrição dos locais de amostragem

As medidas de gases-traço e de aerossóis utilizadas neste trabalho foram obtidas durante os diversos experimentos realizados, em locais que foram determinados pela viabilidade de instalação dos equipamentos necessários para o desenvolvimento do trabalho.

3.2.1 Experimentos Realizados

Foram realizadas quatro campanhas de amostragem de gases-traço durante o inverno (1999 I, 2000 I, 2002 I, 2003 I), duas na estação da primavera (1999 P, 2000 P) e duas na estação do verão (2000 V, 2003 V) envolvendo um grande número de participantes de várias áreas da Ciência Atmosférica. O período de tempo e o local em que foram realizados cada um dos experimentos são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Períodos de tempo, locais e dias amostrados de cada experimento e suas respectivas denominações.

Denominação dos períodos	Local	Períodos
1999 I	IF	25 de julho a 31 de agosto 1999
1999 P	IF	21 de setembro a 29 de outubro 1999
2000 V	IF	26 de dezembro 99 a 14 de janeiro 2000
2000 I	IF	22 de junho a 31 de agosto 2000
2000 P	IF	21 de setembro a 31 de outubro 2000
2002 I	Ipen	16 de junho a 31 de agosto 2002
2003 V	Ipen	21 de janeiro a 01 de março 2003
2003 I	Ipen	04 de julho a 24 de agosto 2003

Nos experimentos realizados foram obtidos dados de concentrações dos gases-traço: CO, NO_x, O₃, (1999 V, 1999 P, 1999 I, 2000 I, 2000 P, 2002 I, 2003 I e 2003 V), SO₂ (2000 I e 2000 P) e COVs (2003 I) e de material particulado de até 10µm (MP₁₀) (1999 I, 2000 I, 2000 P).

Procurando obter maiores informações sobre os compostos emitidos pela frota veicular de São Paulo e sua relação com a poluição do ar, foram realizados experimentos em dois túneis localizados na cidade de São Paulo (túnel Jânio Quadros e túnel Maria Maluf), onde foram analisados os seguintes gases: COVs (hidrocarbonetos, clorados e compostos carbonílicos), CO, CO₂, NO_x, O₃, SO₂, COVs e MP₁₀.

Os dados meteorológicos, correspondentes aos períodos mencionados, foram coletados em todas as campanhas, no intuito de haver um melhor entendimento na relação destes compostos com a dinâmica da atmosfera. As

variáveis meteorológicas foram: umidade relativa, precipitação, velocidade de vento, direção do vento, pressão atmosférica, radiação e temperatura do ar.

As campanhas foram realizadas em conjunto com diversos grupos de pesquisa pertencentes ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG-USP), o Laboratório de Física Atmosférica (LFA-USP) do Instituto de Física, o Laboratório de Estudos de Meio Ambiente (LEMA-USP) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, o Laboratório de Química Atmosférica (LQA) do IPEN, o Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). O auxílio da Companhia Estadual de Trânsito (CET) foi de grande contribuição e essencial para a realização das Campanhas nos dois túneis: Jânio Quadros e Maria Maluf, localizados na cidade de São Paulo. Amostras de compostos carbonílicos foram coletadas no IPEN e no Parque Dom Pedro pelo grupo do LQA-IPEN e analisadas pelo Grupo de Cinética Aplicada a Química Atmosférica e Poluição, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), coordenado pela Prof. Dra. Graziela Arbilla de Klachquin e em colaboração com o Prof. Sergio Machado Corrêa da Faculdade de Tecnologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

3.2.2 Descrição dos locais de amostragem

Os locais escolhidos para a realização dos experimentos foram: a Cidade Universitária – USP, localizada na região oeste da cidade de São Paulo; o Parque Dom Pedro localizado na região central da cidade de São Paulo e os túneis Jânio Quadros e Maria Maluf, que representam locais característicos de emissões de veículos leves e de veículos leves e pesados respectivamente.

Os locais de amostragem dos gases, de materiais particulados e de dados meteorológicos, na Cidade Universitária, foram primeiramente no topo de um dos prédios do Instituto de Física (IF) da USP, nos períodos de 1999 - 2001 e posteriormente foi nas dependências do IPEN, para os períodos de 2002 - 2003 (Figura 3.8).

A partir de 2002, foi necessário alterar o local de amostragem dos experimentos que eram realizados no topo do Instituto de Física. O local mais adequado mostrava ser próximo à torre meteorológica do IPEN, que além de ser um local “elevado” (aproximadamente a mesma altitude da Av. Paulista, considerada um dos pontos mais elevados da cidade), vários dados meteorológicos como temperatura, umidade relativa, direção e velocidade de

vento (3m, 10m, e 30m de altura) estavam sendo gerados por aquela estação. Este local, por ter uma altitude elevada, correspondia a uma amostra de concentração mediana, em que os gases já sofreram alguma dispersão, como também houve tempo de ocorrerem reações formando compostos secundários. Foi adquirido e instalado um container, próximo à torre meteorológica, onde foram colocados os instrumentos necessários para as medidas dos gases (CO , NO_x e O_3) e preparado o local para a realização da coleta de COVs em paralelo aos gases.

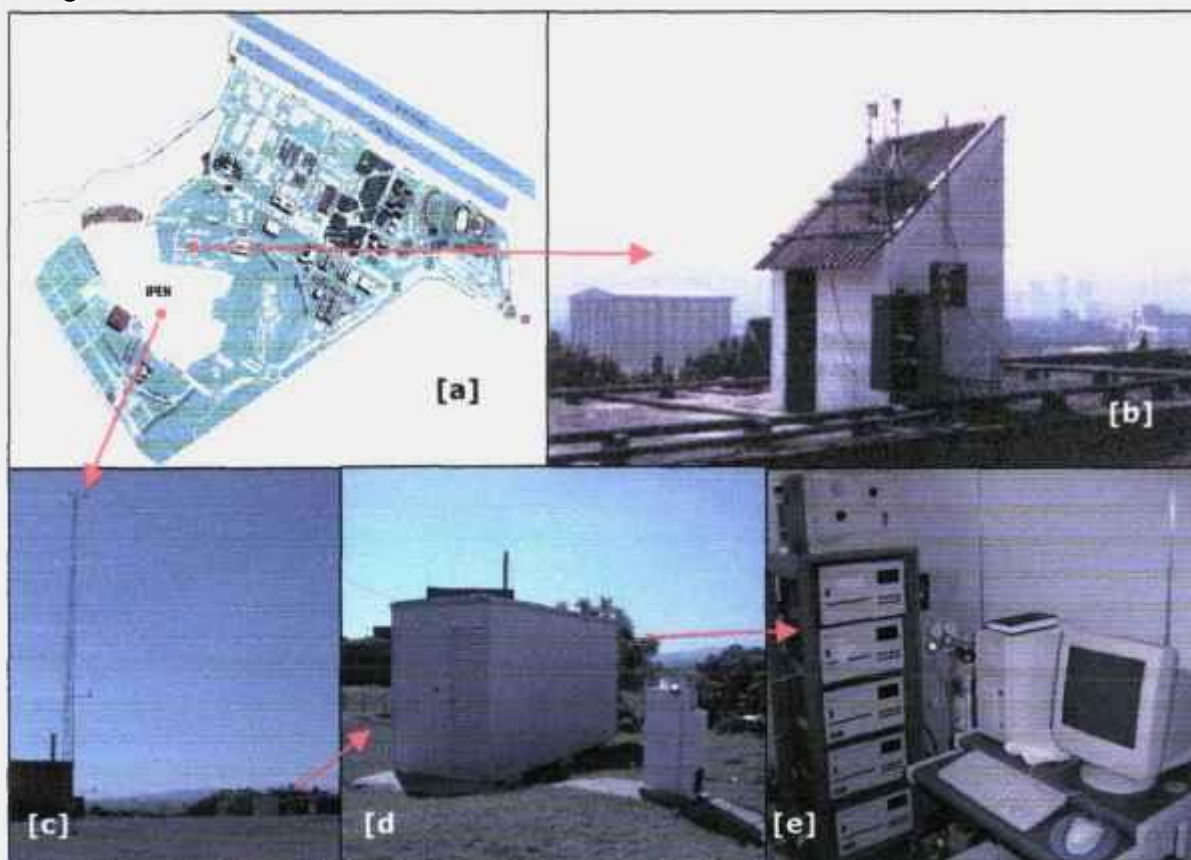


Figura 3.8 – [a]: Mapa da Universidade de São Paulo mostrando a localização do IPEN e do Instituto de Física, [b]: Local no topo do Instituto de Física utilizado para realizar a coleta dos gases-traço e de parâmetros meteorológicos (1999-2001), [c]: Torre localizada no IPEN e utilizada para realizar a coleta de gases-traço e de parâmetros meteorológicos (2002-2003), [d]: Container onde estão colocados os equipamentos de amostragem e análise e coletor de chuva, [e]: Monitores de gases-traço em tempo real.

Em 2003, foram realizadas amostragens no Parque Dom Pedro, centro da cidade de São Paulo. O grupo do LQA coletou amostras de ar e realizou as análises dos COVs presentes. Os dados dos gases: CO , NO_x , SO_2 ; dos aerossóis: MP_{10} e das variáveis meteorológicas foram gerados e fornecidos pela CETESB, na estação de monitoramento da Qualidade do Ar localizada no Parque Dom Pedro (Figura 3.9).



Figura 3.9 – Vista aérea da RMSP, indicando o terminal de ônibus Dom Pedro e a estação de monitoramento da qualidade do ar da Cetesb localizada o Parque Dom Pedro e seus respectivos instrumentos de medição (Fotos: Angelica Pretto, agosto de 2003).

Este local apresenta uma grande emissão de poluentes atmosféricos, provenientes, principalmente, de fontes móveis leves (automóveis) e pesadas (ônibus e caminhões), devido a grande circulação de veículos na região. Além das grandes vias nas proximidades, a existência de um terminal de ônibus (Parque Dom Pedro), por onde circula grande parte da frota de ônibus da cidade de São Paulo que contribui com a emissão dos gases e material particulado. Há outras pequenas fontes de emissão na região central, como por exemplo, ambulantes que comercializam produtos alimentícios.

Como mencionado anteriormente, para obter maiores informações sobre as emissões da frota veicular de São Paulo e dos fatores de emissão de gases da frota veicular da RMSP, foram realizadas amostragens de gases dentro e fora do túnel Jânio Quadros (Figura 3.10), que representa um local característico de emissão de gases provenientes de veículos leves e no túnel Maria Maluf característico de emissão de gases provenientes de veículos leves e pesados. Nestes experimentos, o grupo do LQA realizou as análises dos principais COVs presentes na atmosfera urbana de São Paulo.

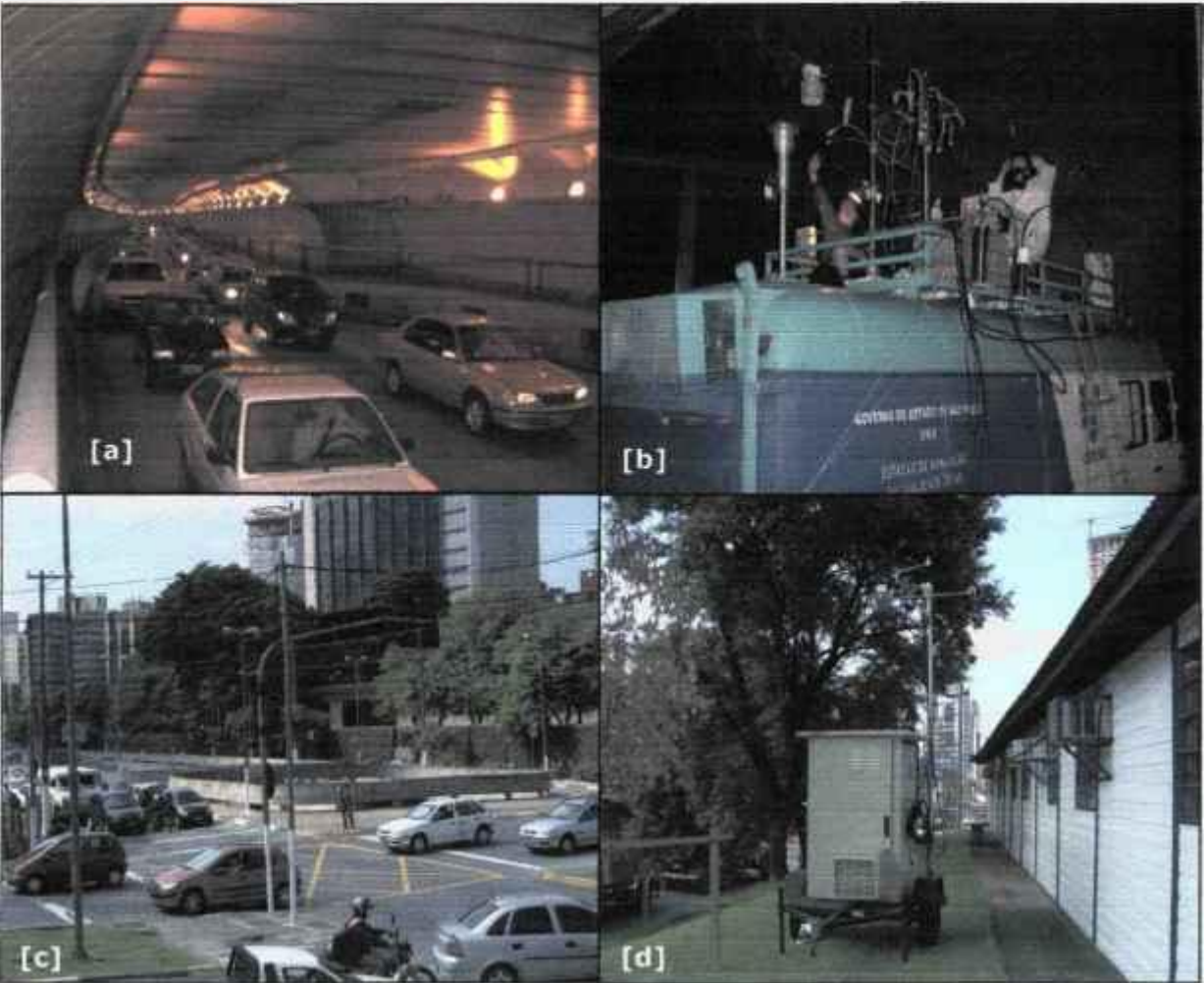


Figura 3.10 – [a] e [b]: Local de amostragem dentro do Túnel Jânio Quadros, [c] e [d]: Local de amostragem fora do Túnel Jânio Quadros (Fotos: Angélica Pretto, março 2004).

3.3 Metodologia de amostragem e análise

3.3.1 Descrição da Instrumentação utilizada nas medidas de CO, O₃, NO_x e SO₂

Para as medidas dos gases-traço de O₃, CO, NO, NO₂ e SO₂ foram utilizados monitores de tempo real da Thermo Environmental Instruments (TEI) Inc. A especificação dos instrumentos está apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Especificação dos monitores de gases.

Gases	Analizador	Modelo TEI
CO	Gas Filter Correlation CO	48C
O ₃	UV Photometric O ₃	49C
NO, NO ₂ , NO _x	Trace level Chemiluminescence NO-NO ₂ -NO _x	42CTL
SO ₂	Fluorescência SO ₂	43C

3.3.1.1 Monitor de CO

O monitor de CO está baseado no princípio de que o monóxido de carbono (CO) absorve radiação infravermelha em um determinado comprimento de onda ($4,6\ \mu\text{m}$). A amostra de ar é submetida a um feixe de radiação infravermelha, em uma câmara de comprimento em torno de 30 – 40 cm. Uma série de espelhos é utilizada para quadruplicar o caminho ótico e desta maneira melhorar a sensibilidade do instrumento.

O principal problema de medidas no infravermelho é a interferência de outros compostos que absorvem nesta região do espectro. Neste caso, temos que a energia da ligação O-H da molécula de água, absorve muito próximo da faixa de interesse, e é um dos principais interferentes, levando a um resultado acima do esperado em períodos de alta umidade relativa.

Para minimizar o efeito dos interferentes, o monitor possui um sistema que alterna a posição de uma roda, cujas metades são preenchidas com CO e N_2 . Quando a amostra passa pelo filtro de CO, produz um feixe de referência, que não foi atenuado pelo CO presente na amostra, mas sim pelos outros compostos que absorvem no comprimento de onda especificado. Ao passar pelo filtro de N_2 , o qual é transparente à radiação infravermelha, o feixe produzido é atenuado por todos os compostos presentes na amostra que absorvem a luz nesse comprimento de onda, incluindo o CO. A diferença entre o feixe de referência e da medida permite obter a concentração de CO da amostra. O esquema de funcionamento do monitor de CO está mostrado na Figura 3.11.

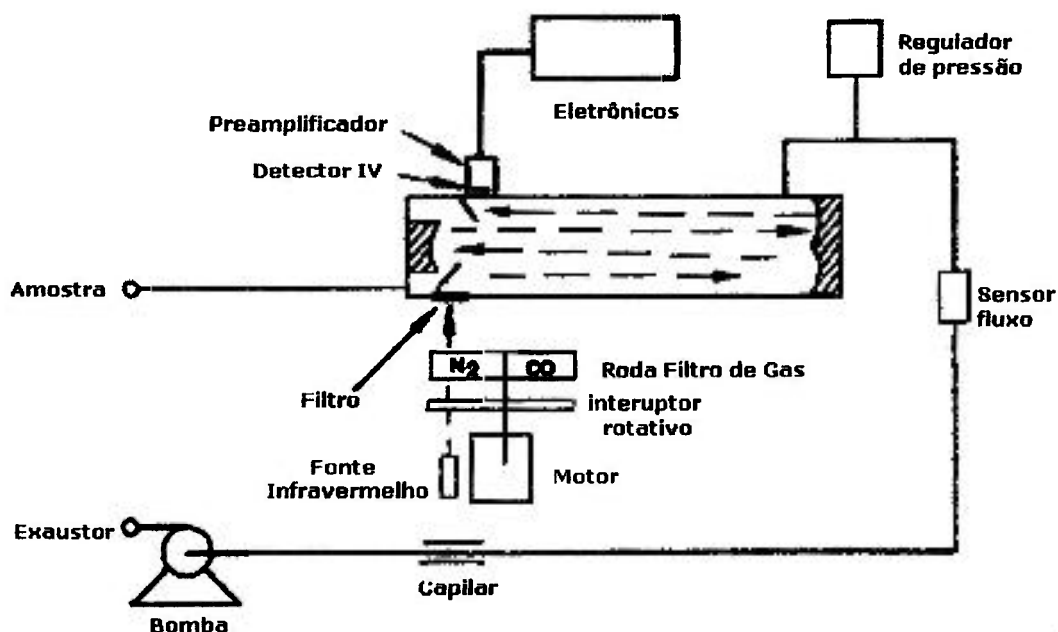


Figura 3.11 – Esquema de funcionamento do analisador de CO por correlação de filtro de gás.

Na Figura 3.12 é apresentado um sistema de secagem do ar utilizado nos monitores de CO para remoção da água no ar. Este sistema desenvolvido pelo pesquisador W. Munger (Universidade de Harvard) foi adaptado para utilização nas medidas realizadas neste estudo. O sistema consiste em passar o ar amostrado por um sistema de resfriamento (Cooler ou dedo frio), que se mantém constante a uma temperatura entre 2 a 5°C. A água, então, é condensada e levada até a um recipiente para armazenagem, por efeito de gravidade e pressão, que é controlada por uma válvula agulha. O ar seco sai diretamente para o monitor de CO, onde é analisado.

Esse sistema possibilitou trabalhar o ar amostrado, a uma umidade relativa de aproximadamente 17%, o que conseqüentemente aumentou muito a precisão e a exatidão dos dados, em períodos de alta umidade relativa e baixas concentrações, como também melhorou muito na calibração deste aparelho.

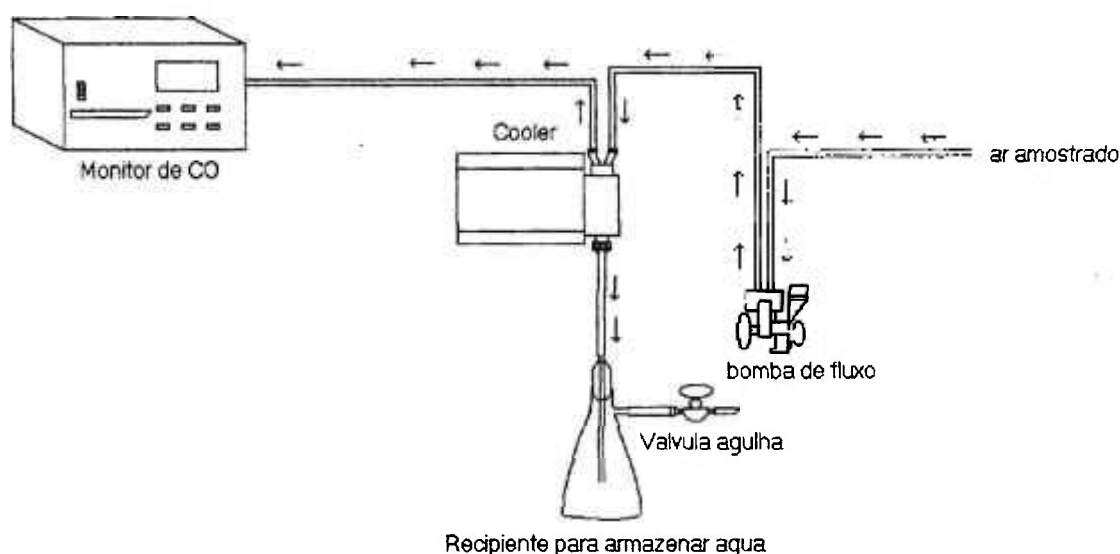


Figura 3.12 – Esquema do sistema de secagem utilizado para monitor de CO.

Na Tabela 3.3 apresenta-se as especificações deste monitor.

Tabela 3.3 – Especificações do analisador de CO.

Características	
Faixa de Concentração	0-1 a 100000 ppm
Ruído	0,02 ppm
Limite de detecção	0,04 ppm
Linearidade	$\pm 1\%$ (≤ 1000 ppm) $\pm 2,5\%$ (≥ 1000 ppm)
Vazão de amostra	0,5 – 2,0 l/min
Temperatura de operação	20-30°C

3.3.1.2 Monitor de O₃

O analisador de ozônio (O₃) está baseado no princípio de que moléculas de O₃ absorvem luz ultravioleta, no comprimento de onda de 254 nm. A concentração de ozônio existente é diretamente proporcional à quantidade de luz ultravioleta absorvida, conforme descreve a lei de Lambert-Beer na Equação 3.1:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-KLC} \quad (3.1)$$

Onde:

K = Coeficiente de absorção molecular, 308 cm⁻¹ (a 0°C e 1 atmosfera)

L = Comprimento da célula (cm)

C = Concentração de ozônio em partes por milhão (ppm)

I = Intensidade da luz UV da amostra com ozônio (amostra de gás)

I_0 = Intensidade da luz UV da amostra sem ozônio (gás de referência)

O esquema de funcionamento do monitor de ozônio é apresentado na Figura 3.13. O ar a ser analisado passa previamente através de um filtro de Teflon, para retirar o material particulado. A determinação da concentração de ozônio é realizada por diferença entre a leitura de um ar isento de ozônio (gás referência) e o ar atmosférico. Para tal, o equipamento utiliza duas válvulas solenóides para alternar a passagem do ar de referência (I_0) e atmosférico pelas duas câmaras de leitura. Para a obtenção do ar de referência, o ar a ser analisado passa por um removedor de ozônio, a fim de eliminar por completo o ozônio da amostra e segue para o detector. As válvulas solenóides alternam o gás de referência e a amostra entre as células A e B, a cada 10 segundos. As intensidades da luz ultravioleta de cada célula são medidas pelos detectores A e B. O analisador determina a concentração de ozônio pela diferença de leitura entre as duas células e calcula a média dos dois detectores para obter a concentração de ozônio.

As especificações deste instrumento estão mostradas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Especificações do analisador de O₃.

Características	
Faixa de Concentração	0-0,05 a 200 ppm
Ruído	0,5 ppb
Limite de detecção	1 ppb
Linearidade	± 1% (para toda a escala)
Vazão de amostra	1 - 3 l/min
Temperatura de operação	20-30° C (pode ser operado com segurança de 5 a 45°C)

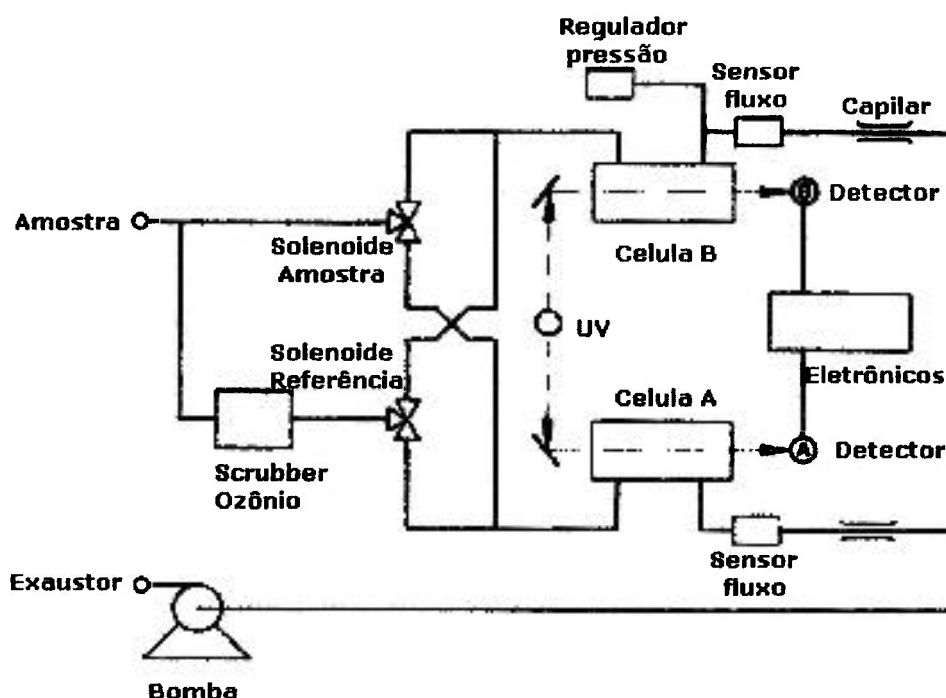


Figura 3.13 - Esquema de funcionamento do analisador de O₃.

3.3.1.3 Monitor de NO – NO₂ - NO_x

O monitor de NO_x está baseado no princípio da reação do óxido nítrico (NO) com o ozônio (O₃), que produz moléculas de NO₂ em estado eletrônico excitado. Quando estas moléculas de NO₂ decaem para um estado de menor energia emitem luz no infravermelho, com uma intensidade linear proporcional à concentração de NO segundo a reação 3.2:



Antes de entrar no monitor, o ar passa por um filtro de Teflon, a fim de eliminar o material particulado. Para a determinação em separado da concentração de NO e de NO_x (NO + NO₂), o ar passa alternadamente por um redutor de NO₂ para NO. Para a determinação de NO_x, todo NO₂ é convertido a NO, por meio de um conversor de molibdênio aquecido a 325°C. Uma fotomultiplicadora detecta a luminescência do NO₂. A diferença entre as duas leituras fornece a concentração de NO ou NO_x. A concentração de NO₂ é obtida pela diferença entre a concentração do NO_x e NO. Um esquema do funcionamento do monitor de NO_x está apresentado na Figura 3.14.

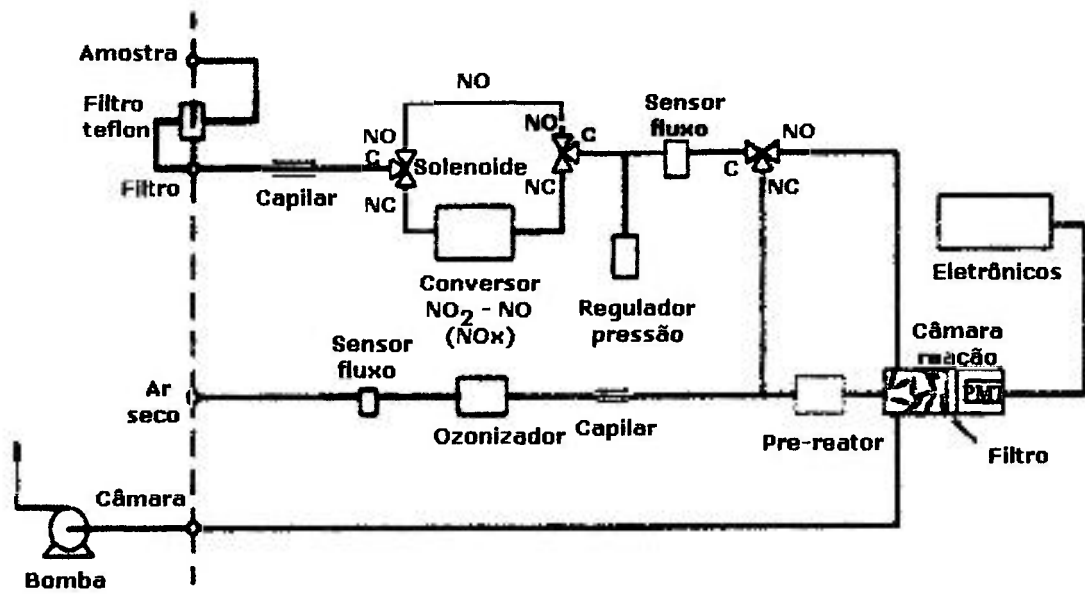


Figura 3.14 – Esquema de funcionamento do analisador de NO-NO₂-NO_x por quimiluminescência.

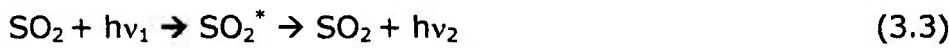
As especificações deste instrumento estão apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Especificações do analisador de NO-NO_x

Características	
Faixa de Concentração	0-0,5 a 200 ppb
Ruído	25 ppt
Limite de detecção	50 ppt
Linearidade	± 1% (para toda a escala)
Vazão de amostra	1 l/min
Temperatura de operação	15-35°C (pode ser operado com segurança de 5 a 40°C)

3.3.1.4 Monitor de SO₂

O equipamento de medição de SO₂ está baseado no princípio em que o SO₂ absorve radiação UV num determinado comprimento de onda e quando decai para um estado de menor energia emite radiação UV em outro comprimento de onda específico, conforme a equação 3.3.



Antes da amostra entrar no monitor ela passa por um filtro onde o material particulado fica retido. Após, passa por um removedor de hidrocarbonetos, mantendo inalteradas as moléculas de SO₂. A amostra segue para uma câmara de fluorescência, onde a luz UV é refletida através de 4 espelhos e as moléculas de SO₂ são excitadas. Quando as moléculas de SO₂^{*} decaem a um estado de menor energia, emitem luz UV proporcional a concentração de SO₂ na amostra. Um filtro deixa passar para o tubo

fotomultiplicador somente a luz UV do decaimento das moléculas de SO_2^* que é então detectada. Um fotodetector, colocado atrás da câmara de fluorescência, monitora continuamente a pulsação da luz UV e está conectado a um circuito para compensar possíveis flutuações dessa luz UV. O esquema de funcionamento do analisador de dióxido de enxofre está apresentado na Figura 3.15.

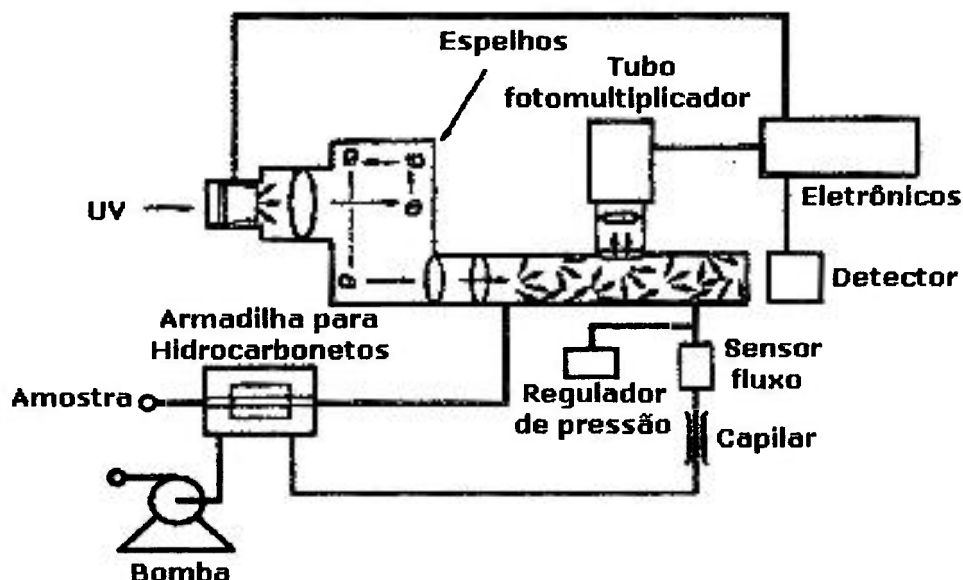


Figura 3.15 – Esquema de funcionamento do analisador de SO_2 por fluorescência pulsada.

As especificações deste instrumento estão apresentadas na Tabela 3.6

Tabela 3.6 – Especificações do analisador de SO_2 .

Características	
Faixa de Concentração	0,05 a 400 ppb
Ruído	25 ppt
Limite de detecção	50 ppt
Linearidade	$\pm 1\%$ (para toda a escala)
Vazão de amostra	1 l/min
Temperatura de operação	15-35°C (pode ser operado com segurança de 5 a 40°C)

3.3.1.5 Calibração dos Monitores de Gases

A calibração dos instrumentos foi realizada utilizando um multicalibrador. Este instrumento permite a diluição dos gases durante a calibração e a geração de um ar "limpo", chamado ar zero. Para a calibração de NO/NO_x , CO e SO_2 foram utilizados padrões primários, fornecidos e certificados pela White Martins.

O padrão de ozônio é gerado através do próprio multicalibrador e o mesmo foi utilizado para realizar as calibrações deste equipamento (monitor de Ozônio).

A calibração dos monitores de NO/NO_x e CO foi realizada a cada dois ou três dias, geralmente em segunda, quarta e sexta-feira, variando de acordo com o experimento. A calibração dos monitores de ozônio e SO₂, foi realizada a cada 15 dias, em virtude destes apresentarem uma estabilidade muito maior, não requerendo uma calibração constante.

3.3.2 Descrição da Instrumentação utilizada nas medidas de Compostos Orgânicos Voláteis (COVNMs e compostos carbonílicos)

3.3.2.1 Compostos Orgânicos Voláteis Não Metano - COVNMs

Amostragem dos COVNMs

A metodologia de amostragem dos COVNMs utilizada neste trabalho foi baseada nos métodos TO-14 e TO-15 da U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (U.S.EPA, 1999a; 1999b), que consistem na amostragem realizada em canisters seguido de pré-concentração criogênica da amostra e posterior análise por cromatografia gasosa com diversos detectores. Esta técnica permite medir concentrações muito pequenas de uma grande variedade de compostos presentes no ambiente.

Os canisters são recipientes esféricos de aço inoxidável, com superfície interna eletropolida, que dá uma característica inerte ao amostrador. Os canisters foram limpos por um sistema comercial da Xontech, que proporciona alto vácuo, aquecimento (120°C) e vapor d'água (método de limpeza da EPA). O procedimento de limpeza adotado foi a utilização de quatro ciclos, sendo dois ciclos de lavagem via úmida e dois via seco. Cada ciclo tem duração de uma hora. A operação é finalizada automaticamente com a produção de vácuo no canister (~30"), deixando-o pronto para a amostragem. Os canisters utilizados possuem capacidade de 6 litros à pressão atmosférica (1 atm).

O processo de amostragem pode ser realizado de modo instantâneo (*grab*) ou de modo integrado. O modo instantâneo possui o inconveniente de se recolher uma atmosfera que pode estar temporariamente fora da média do período, como por exemplo, a passagem de um automóvel. No modo integrado são usados restritores de fluxo, para permitir uma passagem gradual do ar ambiente, para dentro do canister, sendo o mais adequado (Corrêa, 2003).

A amostragem foi feita conectando-se um tubo de teflon ¼" de diâmetro interno ao canister. Um sistema de controle de vazão para restringir o fluxo foi

colocado entre o tubo e o canister, que permitiu controlar o tempo de coleta variando de 30 minutos a 3 horas, de acordo com o objetivo do experimento. Na extremidade do tubo, por onde a amostra entrava, foi colocado filtros de teflon de 1 μ m de poro, para evitar a deposição de material particulado nas paredes do tubo e causar adsorção dos gases. Finalizada a amostragem, a válvula do canister era fechada. Posteriormente, os canisters amostrados foram levados ao Laboratório de Química Atmosférica (LQA) do IPEN para serem realizadas as análises químicas. Um esquema e uma foto do sistema de amostragem com canisters e o sistema de limpeza dos canisters, utilizada neste trabalho, pode ser visualizada na Figura 3.16.

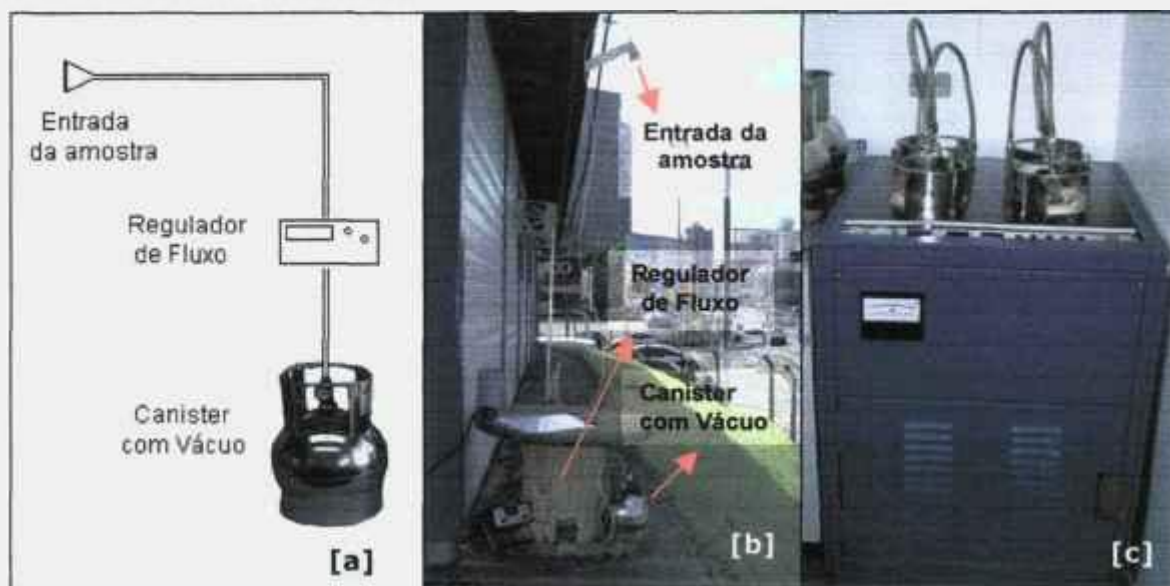


Figura 3.16 – [a]: Esquema da amostragem com canister, [b]: Foto de uma amostragem com canister e [c]: Foto do sistema de limpeza utilizado neste trabalho.

Identificação e Quantificação dos COVNMs

No laboratório, o equipamento utilizado foi preparado para receber a amostra gasosa contida no canister. Um tubo foi acoplado entre o canister e o injetor do cromatógrafo gasoso (VARIAN 3800) e o ar amostrado no canister foi retirado com auxílio de uma bomba de vácuo (Thomas Industries 107B) (Figura 3.17).

O método empregado consistiu na passagem de um volume conhecido da amostra por um sistema de pré-concentração criogênica. Na pré-concentração, a amostra passou por um tubo de aço inox de 1/8" de 30cm a 150°C, para evitar perdas devido à condensação ou adsorção dos compostos na linha de entrada até o pré-concentrador. A pré-concentração propicia a análise de uma quantidade maior de analito.



Figura 3.17 – [a]: Injeção da amostra com o canister conectado ao cromatógrafo e [b]: Cilindro de padrão conectado ao cromatógrafo.

Na pré-concentração, a amostra foi passada por um tubo de aço inox com diâmetro de 1/8" e 9 cm de comprimento, empacotado com perolas de vidro de 60/80 mesh. Estas eram silanizadas para evitar a adsorção dos compostos no vidro. Durante a passagem da amostra pelo tubo pré-concentrador, este estava imerso em nitrogênio líquido, a uma temperatura de -180°C . Para o controle da quantidade de amostra a ser analisada, foi utilizado um controlador de fluxo (Sierra Model 902C) instalado na saída do pré-concentrador e após este, uma bomba de vácuo para promover a passagem da amostra pelo sistema. Com o auxílio de uma válvula solenóide, foi possível iniciar e finalizar a etapa de injeção do volume a ser analisado (durante 5 minutos). Foi utilizado um fluxo constante de 30 e de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, dependendo do local amostrado. As amostras com concentrações maiores, ou seja, aquelas coletadas dentro dos túneis foi utilizado um fluxo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (fluxo total de 150 mL) e para as amostras ambientais o fluxo foi de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (fluxo total de 200 mL). Na Figura 3.18 é apresentado um esquema desta etapa.

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

Outra etapa da análise de COVNM's foi a separação dos compostos que constituem a amostra. Os métodos de separação em Cromatografia Gasosa (CG) utilizam a partição específica de diferentes compostos entre duas fases, devido às diferenças nas propriedades como solubilidade e adsorção dos compostos para separarem os diferentes componentes da amostra.

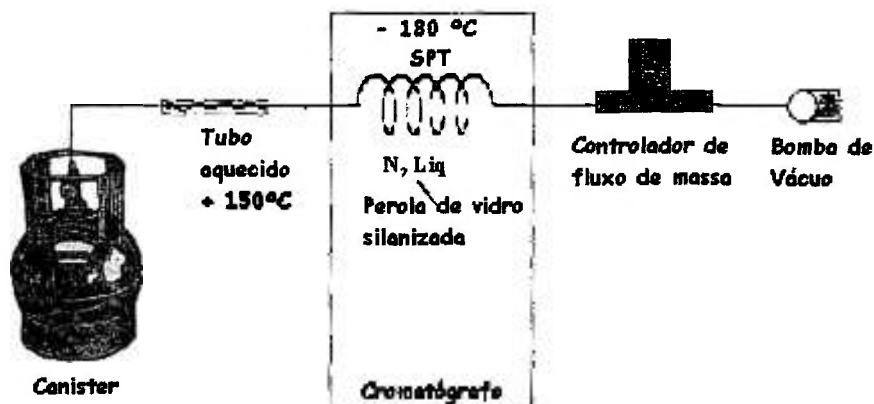


Figura 3.18 – Esquema da pré-concentração das amostras coletadas em canisters conectados ao cromatógrafo.

As moléculas que ficaram condensadas no pré-concentrador foram conduzidas para a coluna pelo gás de arraste (He). A coluna utilizada foi uma DB-1 (apolar), com 60m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno e 1 μm de espessura de fase estacionária. A programação de temperatura utilizada no forno cromatográfico foi manter por 2min a coluna a -50°C , nos 2 minutos durante o qual a amostra é enviada para a coluna cromatográfica, exercendo assim um papel de criofocação. A partir de então a coluna foi aquecida a $6^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a atingir a temperatura de 200°C .

No final da coluna cromatográfica, a amostra foi dividida para dois detectores diferentes. Uma parte foi enviada para o Detector de Espectrometria de Massas (DEM – SATURN 2000) e outra para o Detector de Ionização de Chama (DIC), utilizando-se uma conexão em "T" de volume morto "zero" da Valco. O sistema de análise simultânea em Espectrômetro de Massas e Detector de Chama Ionizante passou por muitos testes antes de ser utilizado, sendo este um sistema único no Brasil. Ele foi desenvolvido pelo pesquisador Christian Plass-Duelmer do Observatório Meteorológico de Hohenpeissenberg, na Alemanha e adaptado às condições do equipamento utilizado neste estudo (comunicação pessoal).

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

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

Os COVNM's foram identificados e quantificados utilizando um DEM (VARIAN Saturn 2000) e um DIC, respectivamente. O DEM possui uma câmara de fragmentação do tipo "íon trap" que produz fragmentos característicos, sendo suas proporções específicas para cada composto. Uma biblioteca com uma extensa quantidade de fragmentos de compostos orgânicos foi montada pelo LQA e incluída a do software. O resultado da fragmentação de um determinado composto na amostra foi comparado com o da biblioteca, chegando assim ao composto identificado.

A quantificação dos COVNM's foi realizada utilizando-se quatro misturas de padrões gasosos produzidos e certificados pela SCOTT SPECIALISTY com a utilização de curvas de calibração de padrões certificados. As misturas padrões gasosas utilizadas foram: alcanos, alcenos, aromáticos e TO-14 (U.S.EPA, 1999), de aproximadamente 1,0 ppmv, balanceados em nitrogênio. Os constituintes das misturas padrão gasosas foram:

Alcanos: metano, etano, propano, butano, pentano e hexano; 6 compostos

Alcenos: eteno, propeno, 1-butenos, 1-penteno e 1-hexeno; 5 compostos

Aromáticos: benzeno, tolueno, etil benzeno e o-xileno; 4 compostos

TO-14: com 43 compostos: o,m,p-xileno, benzeno, bromometano, 1,3 butadieno, tetracloreto de carbono, clorobenzeno, clorofórmio, acrilonitrila, 3 cloro 1 propeno, cis 1,3 dicloropropeno, cis 1,2 dicloroetileno, 1,2 dibromoetano, 1,2 diclorobenzeno, 1,3 diclorobenzeno, 1,4 diclorobenzeno, diclorodifluormetano, 1,1 dicloroetano, 1,2 dicloroetano, 1,2 dicloropropano, 1,1 dicloroetano, 1,2 diclorotetrafluoreto, 1etil 4metil benzeno, etilbenzeno, cloreto de etila, hexacloro 1,3 butadieno, cloreto de metila, diclorometano, estireno, 1,1,2,2 tetracloroetano, trans 1,3 dicloropropeno, tetracloroetileno, tolueno, 1,1,1 tricloroetano, 1,1,2 tricloroetano, tricloroetileno, 1,2,4 triclorobenzeno, triclorofluormetano, 1,1,2 triclorotrifluoreto, 1,2,4 trimetilbenzeno, 1,3,5 trimetilbenzeno, cloreto de vinila.

Para a confecção das curvas de calibração, foi utilizado um multicalibrador onde era possível produzir diferentes concentrações dos padrões de alcanos, alcenos e aromáticos em N₂ gasoso. A partir da relação entre a concentração injetada versus área obteve-se a equação da curva de calibração, com os coeficientes angulares e lineares. Os coeficientes de linearidades obtidos variaram entre 0,99 a 1 para todos os compostos contidos nos padrões.

Para a quantificação de compostos não contidos nos padrões, foram

utilizados os fatores de resposta dos compostos de mesma família como alcanos, alcenos e aromáticos. O fator de resposta é a razão entre a área obtida no cromatograma pela concentração e o número de carbonos no composto em questão ($\text{Área}/\text{concentração} \times n^{\circ}\text{C}$). Um cromatograma superposto com os padrões da curva de calibração para os alcenos podem ser visualizadas na Figura 3.19.

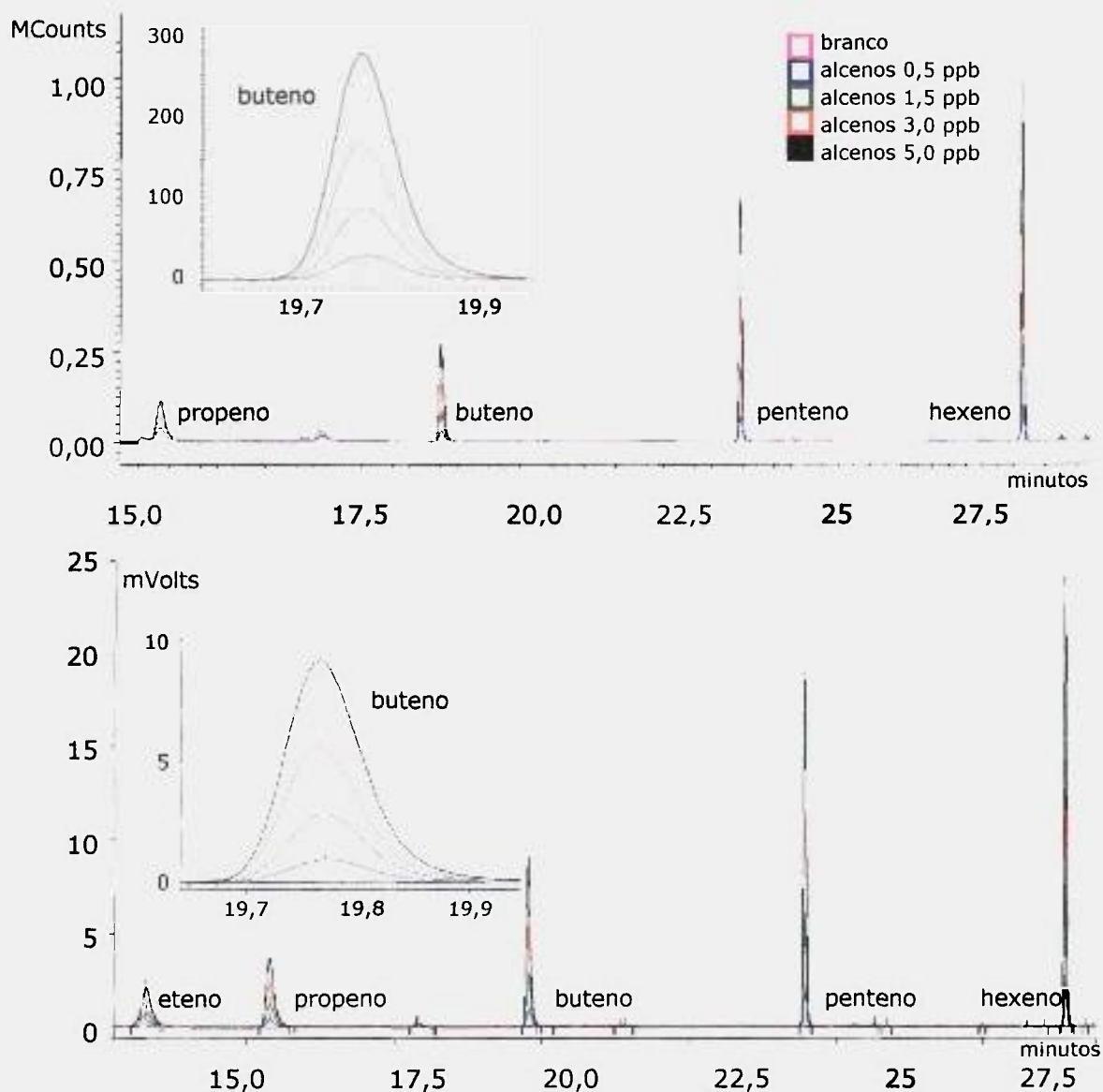


Figura 3.19 – Cromatogramas superpostos de um branco e padrões dos alcenos para a curva de calibração, nos dois detectores: DEM e DIC.

As amostras foram analisadas em triplicata, duplicata e uma única vez. No caso de muitas amostras, fez-se triplicata de cada amostra inicialmente, e verificou-se que a diferença de resposta entre as áreas encontradas era menor que 5%, optou-se então por realizar uma única análise para cada amostra coletada.

Foram encontrados aproximadamente 130 picos nos cromatogramas, utilizando como critério à integração de picos com sinal superior a 500 contagens. Com o auxílio dos quatro padrões utilizados, da biblioteca espectral do Saturn e da NIST 98, foi possível identificar e quantificar em torno de 55 compostos na maior parte das amostras.

3.3.2.2 Compostos Carbonílicos

A análise dos compostos carbonílicos é de grande importância no entendimento do papel dos oxidantes fotoquímicos, uma vez que são identificadas como potenciais precursores de ozônio. Dentre os principais membros desta classe e em maiores concentrações na troposfera, destacam-se: formaldeído, acetaldeído, acetona, acroleína, metil vinil cetona, ácido fórmico e acético. Usualmente, os dois primeiros correspondem a 90% dos compostos carbonílicos totais (Corrêa, 2003).

O monitoramento destes compostos é atualmente uma exigência da legislação norte americana (40 CFR, parte 58, sub-parte E da U.S.EPA); no que diz respeito ao monitoramento dos precursores fotoquímicos do ozônio, são obrigatórios os seguintes compostos: formaldeído, acetaldeído e acetona (Corrêa, 2003). No Brasil, os valores padrões para as concentrações de formaldeído, acetaldeído e acetona ainda não foram estabelecidos e os Estados e agências locais não têm programas de monitoramento para esses compostos (Corrêa et al., 2003).

A amostragem de carbonilas pode ser realizada de duas maneiras, conforme descrevem diversos autores: utilizando um frasco lavador ("impinger" ou "borbulhador"), também chamada de amostragem via úmida, e por meio de cartuchos contendo resinas, chamada de amostragem seca. Em ambos os casos utilizam-se um substrato específico para reagir com os compostos a serem amostrados. Estes reagentes diferem de acordo com os autores e os mais comuns são: 3-metil-2-benzotiazona hidrazona (MBTH), sulfito de sódio, 4-hexilresorcinol, tetracloromercurato de sódio, ácido cromotrópico, 1-metil-1-(2,4-dinitrofenil hidrazina) (Buidt e Karst, 1997) e 2,4-dinitrofenil hidrazina (DNPH) (Beasley et al., 1980; Fung e Grosjean, 1981; Grosjean e Fung, 1982; Lipari e Swarin, 1982; Otson et al., 1993; Gorgenyi et al., 1995; Grosjean e Grosjean, 1995; 1996; Anderson, 1996; Granby et al., 1997; Binding et al., 1998; de Andrade et al., 1998; 2002; Garcia-Alonso e Perez-Pastor, 1998; Pires e Carvalho, 1998; Grosjean et al., 1998; 1999; 2001; Uchiyama e Hasegawa, 1999; Christensen, 2000; Kawamura et al., 2000; Nguyen, 2001).

Neste trabalho, optou-se pelo método mais usual que consiste em realizar a amostragem em cartuchos, contendo resina C-18 impregnados com solução de 2,4-DNPH. Neste processo, as carbonilas amostradas são convertidas em carbonilas-hidrazonas que possuem uma característica de máxima absorção, na faixa do ultravioleta, em 360 nm (Figura 3.20). É uma reação do tipo adição nucleofílica ao grupo carbonílico seguido da eliminação 1,2 da água do derivado da 2,4-difenilhidrazona.

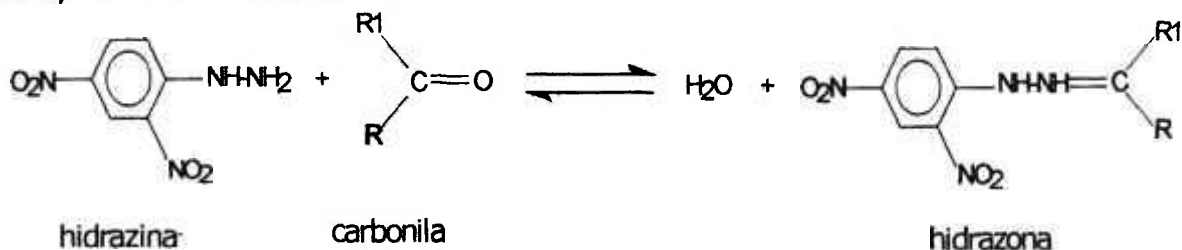


Figura 3.20 – Conversão da hidrazina em carbonilas-hidrazonas (Fonte: Corrêa, 2003).

A preparação da solução de 2,4-DNPH utilizada na impregnação dos cartuchos C18 (Sep Pak Classic da Waters), a extração dos cartuchos e as análises das carbonilas foram realizadas nas instalações do Laboratório do Grupo de Cinética aplicada a Química Atmosférica e Poluição – UFRJ, que possui toda infraestrutura necessária para realizar os procedimentos descritos na metodologia escolhida. As carbonilas foram identificadas e quantificadas, utilizando a técnica de análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com uma coluna C18 para promover a separação seguida de detecção por UV.

Amostragem dos Compostos Carbonílicos

A amostragem dos compostos carbonílicos foi realizada, conectando o tubo de entrada do ar a ser amostrado em um filtro para oxidantes, que retém o ozônio, que foi sucessivamente conectado ao cartucho C18, impregnado com 2,4-DNPH (100mg.L⁻¹). Este foi conectado a um medidor de vazão que era controlado por uma válvula agulha. O esquema do sistema de amostragem pode ser visualizado na Figura 3.21.

O processo de impregnação dos cartuchos foi realizado no LQA – IPEN do seguinte modo: foi passado 7 mL de solução de 100mg.L⁻¹ de 2,4-DNPH pelo cartucho contendo C18 com o auxílio de uma seringa. Posteriormente, um fluxo de N₂ foi passado pelo cartucho, numa vazão de aproximadamente 300-400 mL.min⁻¹, durante 5 minutos para a secagem (Corrêa, 2003). Os cartuchos foram vedados com as respectivas tampas, enrolados em papel de filtro embebidos com solução de DNPH (armadilhas de carbonilas) e armazenado em

um recipiente escuro. O recipiente foi mantido em ambiente refrigerado, a uma temperatura máxima de 4°C.

A utilização de um filtro para a remoção do ozônio da amostra é necessária, devido a sua interferência nesta amostragem. Ele deve ser removido da amostra antes que a mesma entre em contato com a solução de DNPH, impregnada no cartucho. Caso isso não seja feito, o ozônio reagirá com a DNPH do cartucho, indisponibilizando-a para reagir com as carbonilas. O ozônio também degrada as hidrazonas formadas durante a amostragem, principalmente as de alto peso molecular e as insaturadas, e estes derivados degradados, por sua vez, coeluem com as hidrazonas durante a análise (de Andrade et al., 1998; Grosjean e Grosjean, 1996; Pires e Carvalho, 1998; Corrêa, 2003).

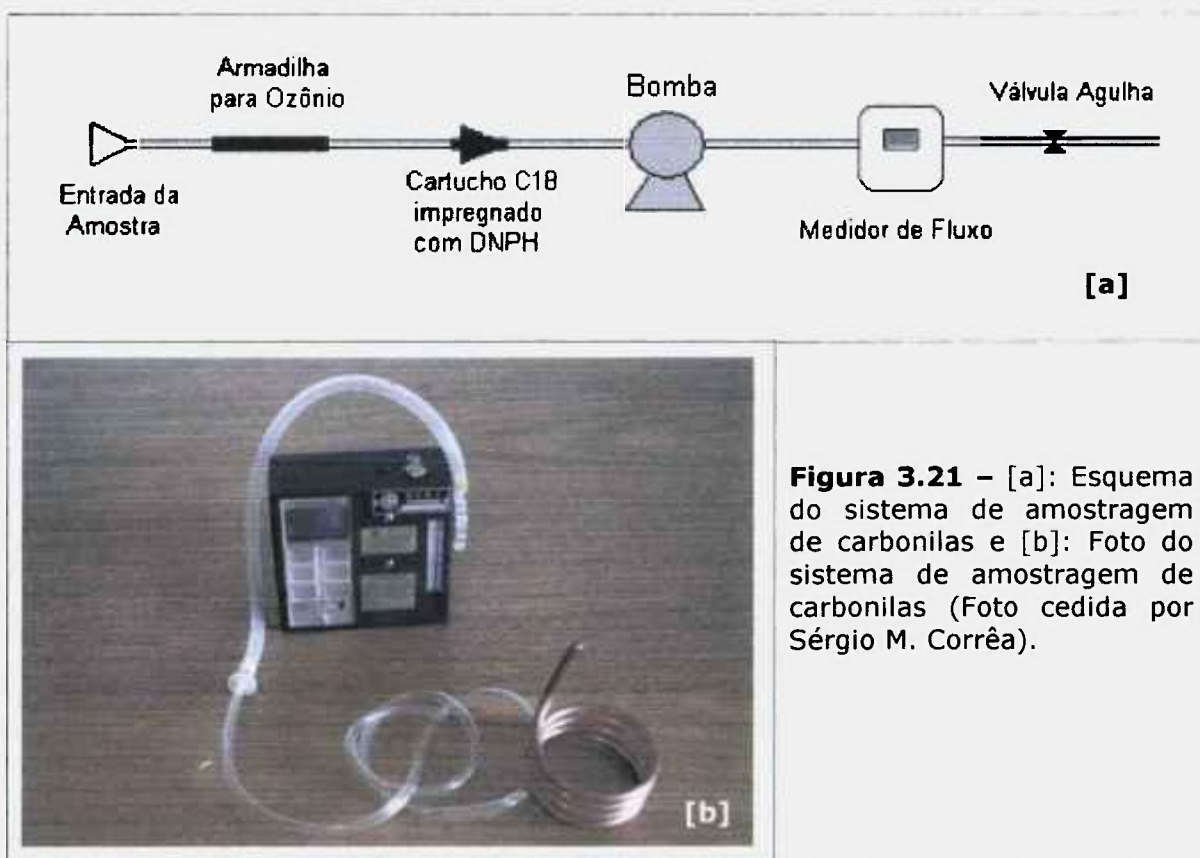


Figura 3.21 – [a]: Esquema do sistema de amostragem de carbonilas e [b]: Foto do sistema de amostragem de carbonilas (Foto cedida por Sérgio M. Corrêa).

A interferência que o ozônio pode acarretar depende da duração da amostragem e da concentração do ozônio, chegando a 48% para uma concentração de 120 ppbv de ozônio, por uma hora de amostragem (Beasley, 1980; de Andrade, 2000). Para promover a eliminação dessa interferência pode-se empregar alguns procedimentos. O mais comum é a utilização de iodeto de potássio, que através da reação abaixo promove a remoção do ozônio (equação 3.4).



A montagem do filtro de O_3 também foi feita pelo Grupo de Cinética aplicada a Química Atmosférica e Poluição – UFRJ, e está descrita a seguir:

Um tubo de cobre (1 metro de comprimento por 1/8" de diâmetro) foi utilizado como suporte do material adsorvente que foi montado em forma de espiral. Previamente, o tubo havia sido cuidadosamente lavado com uma solução de ácido nítrico diluído, seguido de água destilada. Após, o tubo foi preenchido com uma solução saturada de iodeto de potássio e evaporada lentamente em estufa durante 4 horas a 90°C , com as extremidades do tubo voltadas para cima. Em seguida, foi colocado uma pequena porção de lã de vidro, com cerca de 2 cm nas extremidades, que foram levemente amassadas a cerca de 1 cm da extremidade, de modo a fixar a lã de vidro e evitar a passagem de cristais de iodeto de potássio para o cartucho, assim como a retenção do material particulado (Corrêa, 2003). Este tipo de armadilha foi testado durante oito dias de uso ininterrupto, com eficiência de 100%, sendo medida por um monitor de ozônio (Christensen, 2000).

Em geral, a vazão de amostragem comumente utilizada é na faixa de 500 a 2000 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e o tempo na faixa de 1 a 3 horas, para ar ambiente. Segundo Waters (1994) a cada cartucho que contém cerca de 2 mg de DNPH é recomendável amostrar até 75% de sua capacidade de retenção das carbonilas, como pode ser verificado na pela Figura 3.22.

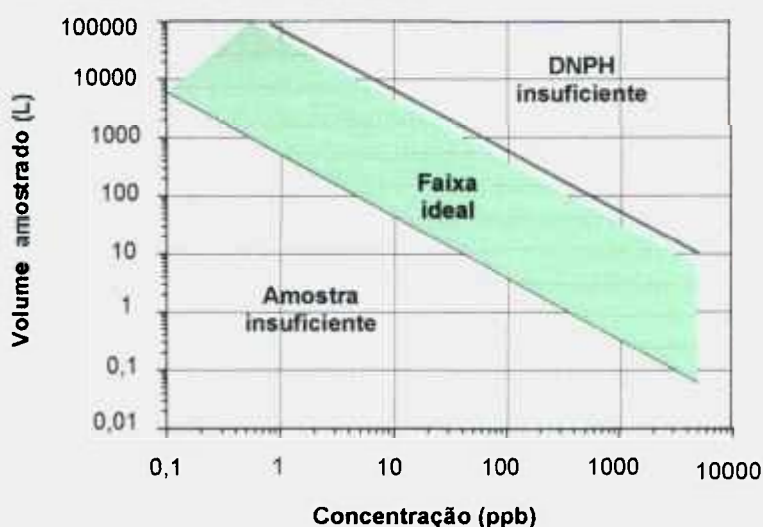


Figura 3.22 – Otimização do volume de amostragem para a quantidade de carbonilas presente (Fonte: Corrêa, 2003).

Durante a amostragem, os cartuchos foram envolvidos em papel alumínio a fim de evitar a interferência da luminosidade sobre a DNPH. Em seguida, foram identificados, vedados e armazenados em um recipiente escuro, com

papel de filtro embebidos com solução de DNPH, armazenados em uma caixa de "isopor" e levados ao local da amostragem. Ao término da amostragem, os cartuchos foram transportados para o laboratório e congelados até o envio das amostras ao Rio de Janeiro, para a realização das análises.

Cartuchos para o branco também foram coletados, no início e no final das amostragens. Geralmente um número de $\sqrt{N}$ brancos é adequado para N cartuchos amostrados. Neste caso, foram amostrados dois brancos por dia de coleta, de acordo com o número de amostras coletadas.

Identificação e Quantificação dos Compostos Carbonílicos

Um trabalho de extração das hidrazonas formadas e das hidrazinas não convertidas no cartucho foi realizado, antes de iniciar a análise propriamente dita. A extração foi feita passando acetonitrila lentamente pelos cartuchos e recolhendo a solução em um balão volumétrico de 5 mL. Se a análise não for imediata, o conteúdo deve ser transferido para um frasco âmbar e mantido em refrigerador (mínimo de 4°C), até a análise (Corrêa, 2003).

Para a qualificação e quantificação das carbonilas foi construída uma curva de calibração, com misturas padrões adquiridas da Supelco (CARB Carbonyl-DNPH Mix 1) que continham 7 aldeídos: formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, propionaldeído, butiraldeído e benzaldeído. Os padrões foram preparados com variadas concentrações, sempre na faixa de 1,0 a 20,0 mg.L⁻¹.

Cada padrão foi analisado em duplicata para se montar a curva de calibração, onde pela inclinação obtém-se o fator de resposta (FR). Procedeu-se então a injeção das amostras. Quando a concentração do analito excedia a faixa da curva de calibração, diluía-se a amostra ou era injetado um volume menor de amostra, procedendo a troca do loop de injeção (Corrêa, 2003).

As condições de operação do cromatógrafo na realização das análises foram:

Coluna: C18 (Novapak C18 3,9 x 150 mm, 4 µm ou Hypersyl ODS 4,6 mm x 250 mm, 5,0 µm);

Fase móvel: 55% acetonitrila e 45% água, isocrática;

detector: ultravioleta a 365 nm;

Vazão: 1,5 mL/min;

Volume de injeção: 100 µL;

Loop de injeção: 20 µL.

3.3.3 Descrição da Instrumentação utilizada na medida de Material Particulado Inalável

Foi utilizado um monitor contínuo para a análise de material particulado inalável (TEOM - Tapered Oscilating Monitor). Estas medidas foram realizadas pelo LFA do Instituto de Física da USP, durante alguns períodos que coincidiram com as amostragens e análises de gases-traço, como por exemplo, durante os invernos de 1999 e 2000 e a primavera de 2000.

O monitor TEOM (*Tapered Oscilating Monitor*), realiza medidas de concentração de particulado inalável até 10 μm , presente na atmosfera, em tempo real. O princípio de funcionamento do equipamento é basicamente a gravimetria. Um filtro de teflon removível é fixado na extremidade livre de um suporte, localizado na passagem do fluxo de ar. Um fluxo de ar contínuo atravessa o filtro de Teflon e a massa de material particulado vai sendo depositada. O filtro possui inicialmente uma determinada frequência de vibração. A frequência de vibração medida é proporcional a esta massa. A relação entre a massa e a frequência é dada pela equação 3.5. Assim, mediu-se a frequência e pode-se determinar a massa depositada num determinado intervalo de tempo.

$$M = \frac{K}{f^2} \quad (3.5)$$

Onde:

F = frequência (rad/sec),

K = constante de calibração do instrumento,

M = massa depositada (μg).

3.3.4 Dados Meteorológicos Coletados durante os Experimentos

Foram realizadas medidas das seguintes variáveis meteorológicas durante os experimentos: temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$), umidade relativa (%), pressão atmosférica (mbar), radiação solar (W.m^{-2}), velocidade do vento (m.s^{-1}), direção do vento ($^{\circ}$) e precipitação (mm).

As variáveis meteorológicas analisadas e seus respectivos locais de coleta em cada experimento estão apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Variáveis meteorológicas analisadas e seus respectivos locais de coleta em cada experimento realizado.

Denominação dos períodos	Local	Variáveis Analisadas
1999 I	IAG-USP	UR, pptação, temp, pressão, veloc. e direção vento
1999 P	IAG-USP	UR, pptação, temp, pressão, veloc. e direção vento
2000 V	IAG-USP	UR, pptação, temp, pressão, veloc. e direção vento
2000 I	IF	UR, pptação, temp, pressão, veloc. e direção vento, Radiação
2000 P	IF	UR, pptação, temp, pressão, veloc. e direção vento, Radiação
2002 I	IAG-USP e Ipen	UR, pptação, temp, pressão, veloc. e direção vento Temp, pressão, veloc. e direção vento
2003 V	IAG-USP e Ipen	UR, pptação, temp, pressão, veloc. e direção vento Temp, pressão, veloc. e direção vento
2003 I	IAG-USP e Ipen	UR, pptação, temp, pressão, veloc. e direção vento Temp, pressão, veloc. e direção vento

Além dessas variáveis, os perfis verticais da velocidade e direção do vento da atmosfera foram obtidos com o SODAR (Doppler Sonic Detection and Ranging System) para uma das campanhas realizadas, pela equipe coordenada pelo Prof. Dr. Pedro Leite da Silva Dias do Departamento de Ciências Atmosféricas - IAG. O equipamento SODAR Doppler (REMTECH/PA-2) é um instrumento de sensoriamento remoto da atmosfera e mede a intensidade acústica que retorna à superfície onde o equipamento está instalado (efeito Doppler).

Neste equipamento, pulsos de energia acústica são emitidos verticalmente a partir de uma antena, que consiste de 196 transdutores cerâmicos piezoelétricos, distribuídos uniformemente numa estrutura quadrada de 1,4 m x 1,4 m. As diferenças nos índices de refração resultantes das flutuações de temperatura, vento e umidade do volume sondado causam o espalhamento da energia acústica emitida. A energia retroespalhada é recebida pela mesma antena transmissora e a intensidade desta energia é proporcional à função estrutura de temperatura, que é uma medida da intensidade da turbulência térmica (Martins, 2002).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados do estudo de gases-traço (CO , O_3 , NO_x , SO_2 e COVs) realizado na cidade de São Paulo entre 1999 a 2004, com o objetivo de compreender as variações das concentrações destes, observadas na superfície e os fatores que as afetam durante as diferentes estações do ano. São descritos estudos de caso, considerando dias tipicamente chuvosos, períodos muito poluídos e a influência de movimentos descendentes na concentração noturna do O_3 troposférico.

Apresenta ainda, os resultados das análises de compostos orgânicos voláteis coletados na cidade de São Paulo, em ambientes abertos e em túneis, com o objetivo de se identificar e quantificar os principais COVs presentes nessa atmosfera urbana.

4.1 Variabilidade Sazonal e diária dos Gases-traço e das Condições Meteorológicas na cidade de São Paulo entre 1999-2003

É muito comum em estudos que envolvam fenômenos ambientais, a presença de grande variabilidade nos dados, dessa forma, considerou-se importante apresentar muitas vezes, não somente o valor da média, mas também da mediana como medida de tendência central, pois esta não é afetada por valores extremos eventualmente observados. O valor mediano representa o ponto central, que possui abaixo dele 50% dos casos observados. A utilização do coeficiente de variação, juntamente com o desvio padrão, dá-se pelo fato de que o primeiro é uma medida adimensional (resultado da divisão do desvio padrão pela média) e expressa um percentual de variação dos dados em torno da média. Coeficientes de variação elevados sugerem grande variabilidade nas observações.

As condições meteorológicas variam de acordo com a época e dia do ano, e esta influencia diretamente na concentração dos gases e partículas na troposfera. Além disso, a RMSP possui uma grande frota veicular (~7 milhões de veículos leves) com características específicas que é a maior responsável pelos níveis de emissão de poluentes atmosféricos primários. Para diferenciar o comportamento dos gases-traço analisados em escala sazonal e em escala temporal diurna da cidade de São Paulo é apresentada a seguir uma caracterização das variáveis meteorológicas e das concentrações dos gases e partículas amostrados para os períodos estudados.

O movimento de rotação da Terra é responsável pela ocorrência dos períodos dia-noite e o movimento de translação pela inclinação do eixo Norte/Sul

definindo as estações do ano. Esses movimentos fazem com que a Terra receba intensidades diferentes de radiação solar durante o dia e a noite e de acordo com a estação. A energia proveniente do sol, participa do processo químico de formação de radicais livres e de centenas de compostos secundários na troposfera, como a formação do ozônio. Ela possui grande influência nas concentrações dos poluentes primários e secundários presentes na troposfera.

Além dos movimentos de rotação e translação da Terra, outros fatores como a presença inconstante de nuvens e de partículas na troposfera também influenciam para a grande variabilidade nas intensidades de radiação de um dia para outro. Pelo movimento de translação da Terra, a cidade de São Paulo recebe menor intensidade de radiação durante o inverno e maior no período do verão. Além disso, no inverno que são registradas as maiores concentrações de partículas que favorecem uma diminuição de radiação na superfície nesta estação.

Na Figura 4.1 é apresentada a série temporal dos valores médios da radiação incidente (W.m^{-2}), para o período diurno, entre 14 de julho a 30 de dezembro de 2000. A partir da segunda quinzena de setembro, os valores médios máximos aumentaram, ultrapassando 550 W.m^{-2} . Este aumento continuou até o mês de dezembro quando as médias máximas voltaram a decrescer. Considerando todo o período analisado, ocorreram dias com valores médios baixos de radiação solar, menores de 200 W.m^{-2} . Este valor menor está relacionado com o aumento da cobertura de nuvens, que possuem a propriedade de absorver e refletir de volta para o espaço parte da energia proveniente do Sol, impedindo assim que esta energia atinja a superfície da troposfera.

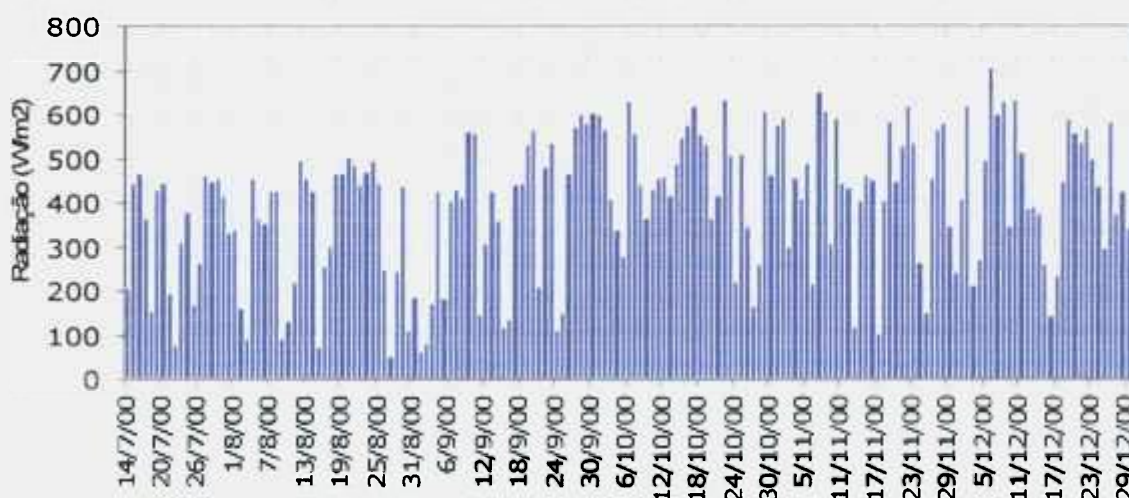


Figura 4.1 – Série temporal dos valores médios da radiação solar incidente durante o período diurno na Cidade Universitária – USP. Dados coletados entre 14 de julho a 31 de dezembro de 2000.

A formação de ozônio está diretamente relacionada com a intensidade de radiação solar e concentração de seus precursores (Figura 1.5 b). Períodos nublados apresentam pouca intensidade de radiação solar, além de condições favoráveis a dispersão, devido à maior nebulosidade. Quando a região está sob a influência de um sistema atmosférico que causa estabilidade, as concentrações noturnas de ozônio são pequenas, abaixo de 10 ppb, e muitas vezes os valores de concentração foram abaixo do limite de detecção do equipamento (0,5 ppb). Durante a noite, a concentração de O_3 diminui, pois este é consumido por reações químicas com diversos componentes da atmosfera, como o NO , NO_2 e compostos orgânicos; por adsorção em aerossóis e por processos de deposição seca (Gregory et al., 1990). Recentemente alguns estudos sugerem que os alcenos também teriam um papel importante como sumidouro de O_3 durante a noite (Atkinson, 2000). No entanto, em algumas noites pode-se observar concentrações elevadas, atingindo até 60 ppb. Este processo é diferenciado em relação ao da produção fotoquímica, pois ocorre durante a noite, na ausência de radiação e será discutido mais adiante (item 4.3).

Na Figura 4.2 é apresentado o comportamento diário para o O_3 e a série temporal obtida durante o período de junho de 2000 a janeiro de 2001 (Cidade Universitária – USP). O ozônio foi o único gás em que foi realizada análise durante um tempo maior, entre julho de 1999 a fevereiro de 2001 e janeiro de 2003 a setembro de 2003 na Cidade Universitária, IPEN, totalizando 804 dias de coleta. O comportamento diário do ozônio apresenta as maiores concentrações em torno das 13h até 15h. O máximo de radiação ocorre no período entre 12 - 13h, considerando dias sem ou com poucas nuvens (Figura 4.2 a). Esta defasagem é devido ao tempo de reação de produção de ozônio. Observa-se que a concentração de ozônio vai aumentando a partir das 9h, horário em que a dos precursores vão diminuindo, pois estes vão reagindo e produzindo compostos secundários, como o ozônio, em presença de radiação solar. Mesmo havendo contínua emissão dos precursores do O_3 , quando a intensidade solar diminui, sua formação também é reduzida.

Os limites estabelecidos para o O_3 e legislados nos padrões de qualidade do ar difere de acordo com o país. O limite máximo legislado para o O_3 no Brasil é de $160 \mu g.m^{-3}$ (~ 75 ppb) para médias de 1 hora (Conama 003/90). Nos EUA, o limite permitido para o ozônio pela National Air Quality Standard (NAAQS) é maior, de 0,12 ppm (120 ppb) para médias de 1 hora e de 0,08 ppm (80 ppb) para médias de 8 horas. Na Europa, a tolerância é ainda maior, as concentrações máximas horárias para o ozônio não devem exceder $300 \mu g.m^{-3}$ (~ 150 ppb) nas áreas rurais e $350 \mu g.m^{-3}$ (~ 180 ppb) nas regiões urbanizadas. Já para o Japão, são legislados os oxidantes fotoquímicos (como O_3 e PAN) e os

limites são mais rígidos: não devem exceder 0,06 ppm (60 ppb) para médias de 1 hora. Desses países, apenas nos EUA há padrão para médias de 8 horas nas concentrações de O_3 .

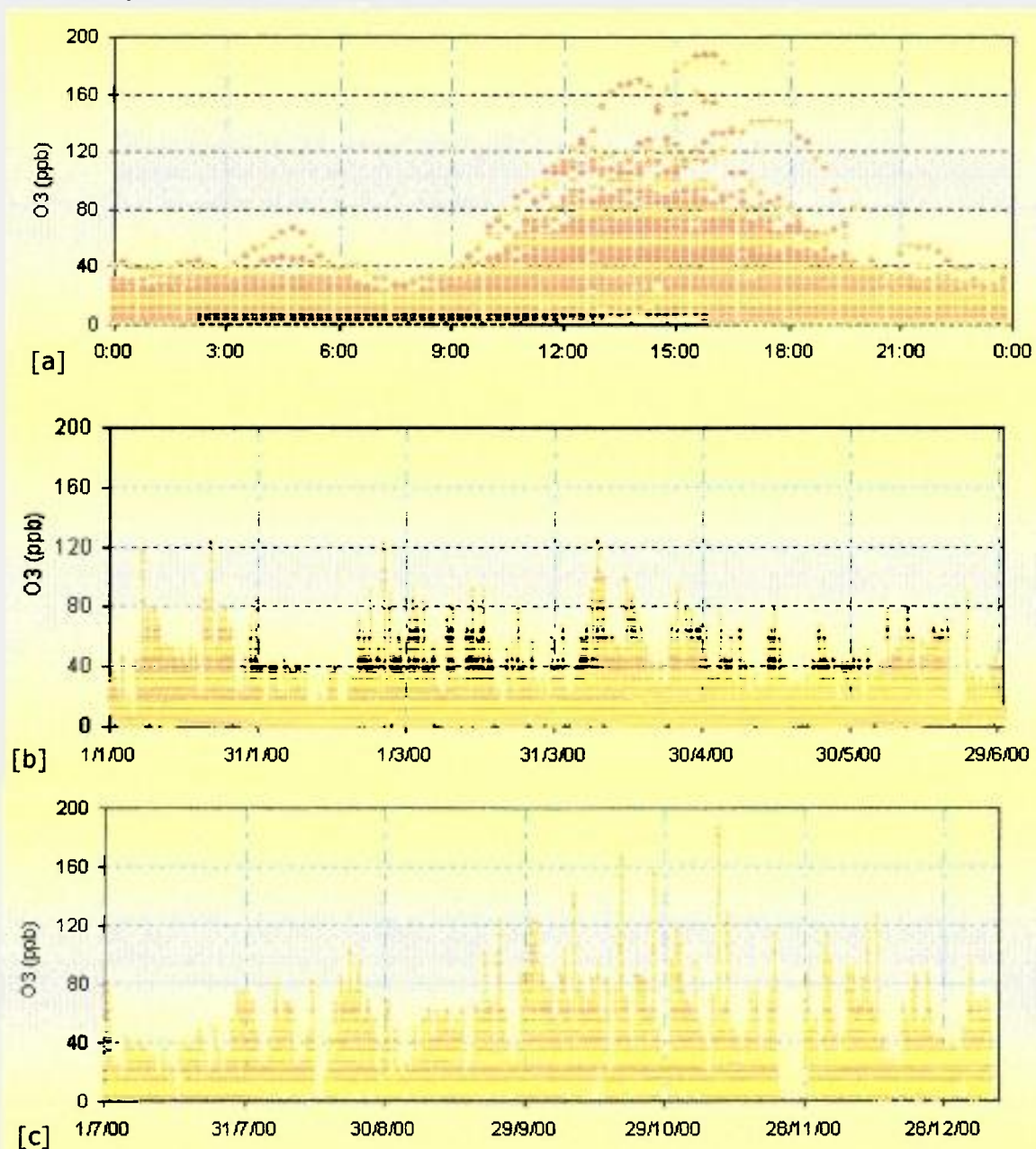


Figura 4.2 - [a]: Variação diária da concentração de O_3 entre 27 de agosto a 31 de outubro de 2000, [b]: Série temporal da concentração de O_3 de janeiro a junho de 2000 e [c]: Série temporal da concentração de O_3 de julho a dezembro de 2000 (Cidade Universitária – USP).

Pode-se observar que a ultrapassagem de 75 ppb (O_3) ocorre com maior frequência nos meses em que há maior incidência de radiação solar. As maiores concentrações foram observadas a partir da segunda quinzena do mês de setembro até metade do mês de novembro de 2000 (Figura 4.2 b e c). Neste

período houve pouca precipitação e a radiação solar atingiu valores elevados em diversos dias.

Considerando todos os dias amostrados para o ozônio (848 dias), nas médias de 30 minutos realizadas por este estudo, as concentrações de O_3 estiveram acima de 75 ppb em aproximadamente 15,8% dos dias. Acima de 60ppb em cerca de 33,3% dos dias, acima de 100 ppb em 4,8% dos dias e apenas 0,5% acima de 180 ppb. Foi verificado que efeitos adversos à saúde humana são causados quando são encontrados níveis de concentração de ozônio de 75 ppb na superfície, mesmo que isto ocorra por um período curto de tempo (Wuebbles et al., 2003).

Entre as concentrações máximas registradas, tem-se que em 50% dos dias, o máximo esteve acima de 48,8 ppb. A Figura 4.3 descreve a distribuição de frequência dos máximos para o total de dias amostrados. Considerando os valores máximos diários, temos em média, valores máximos das concentrações de O_3 iguais a 52,2 ppb, com desvio padrão de 26,5 ppb.

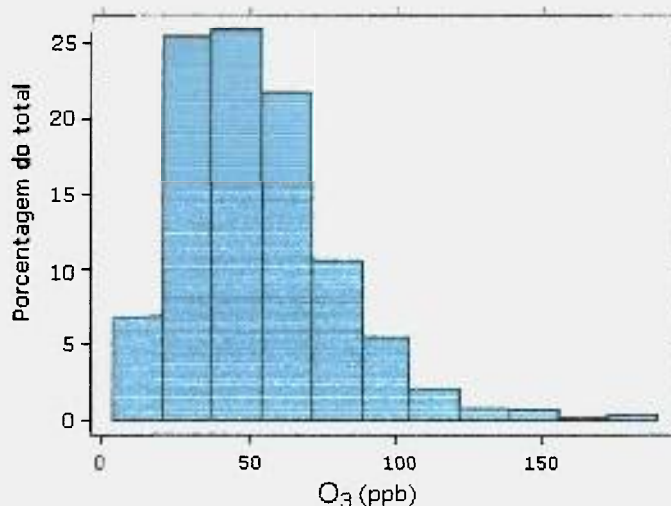


Figura 4.3 – Distribuição dos valores máximos das concentrações de O_3 (ppb) para o total de dias amostrados (848 dias).

A Figura 4.4 apresenta o comportamento diário a série temporal do monóxido de carbono de janeiro a outubro (2000) na Cidade Universitária – USP. O perfil diário das concentrações de CO mostra claramente um comportamento semelhante ao do tráfego, que é sua principal fonte, com elevação de concentração de CO entre 6h e 9h e novamente no final da tarde (18h) se estendendo durante a madrugada (Figura 4.4 a). Normalmente, após as 20h ocorre uma redução na taxa de emissão, período em que a maior parte da frota veicular está fora de circulação. Mesmo assim as concentrações se mantêm elevadas no período noturno, causada pela à formação da CLN muito próxima da superfície, que aprisiona os poluentes nessa camada mais inferior da

troposfera. Em geral, após as 9h da manhã inicia o processo de diminuição das concentrações de CO, devido ao aumento da concentração do radical HO[•] (equação 1.26), principal sumidouro de CO e pelo aumento dos processos turbulentos.

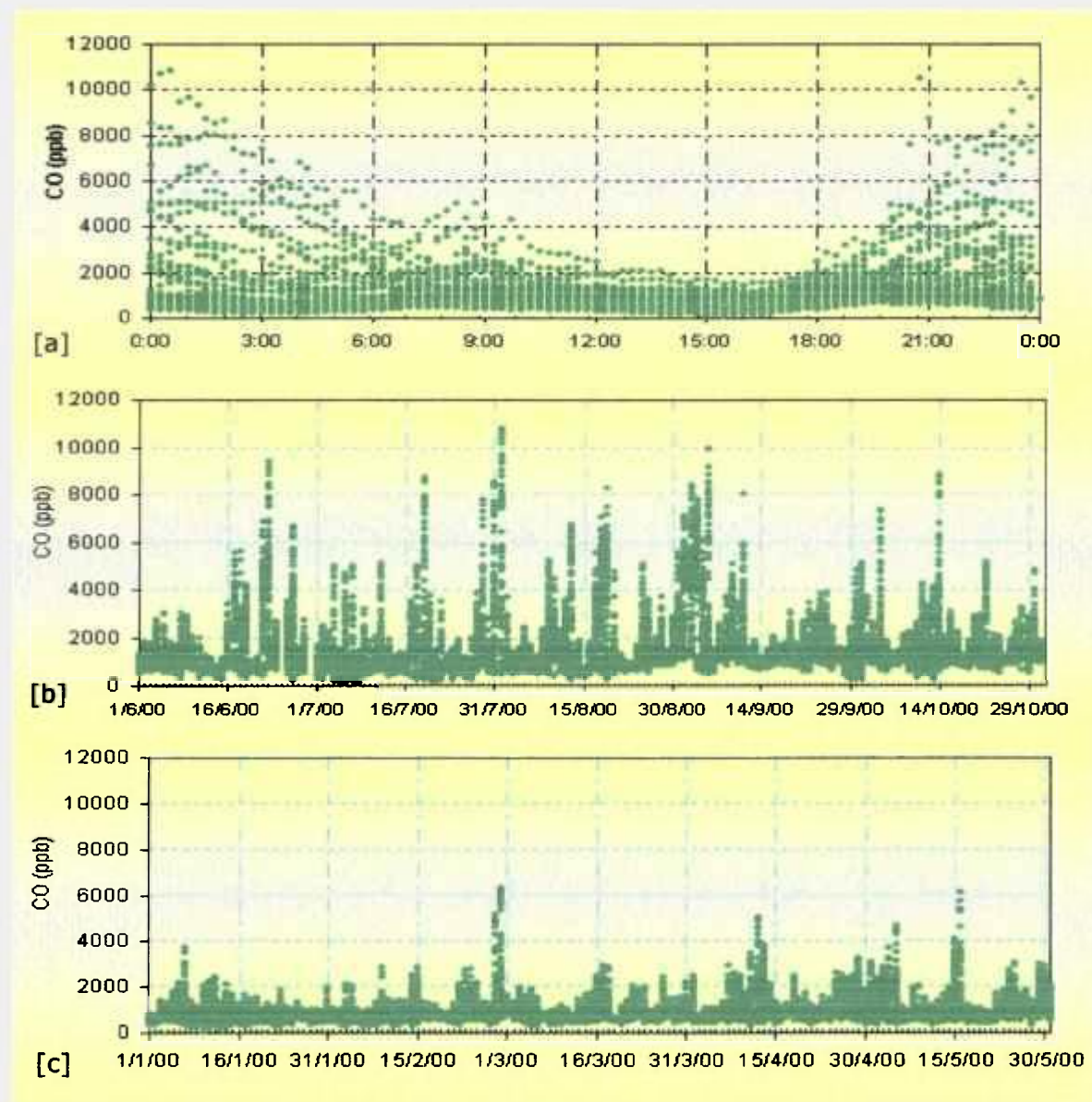


Figura 4.4 - [a]: Variação diária da concentração de CO entre 15 de junho a 31 de julho de 2000, [b]: Série temporal da concentração de CO de janeiro a maio de 2000 e [c]: Série temporal da concentração de CO de junho a outubro de 2000 (Cidade Universitária - USP).

Avaliando a série temporal do CO, observou-se um comportamento sazonal e grande variabilidade nas concentrações dependendo das condições de estabilidade atmosférica. As concentrações diminuem quando algum sistema frontal atinge a região. Isso indica a forte influência das condições meteorológicas sobre a variabilidade das concentrações de CO. Comportamento

similar ocorre em relação aos gases NO, NO₂ e SO₂, conforme descrito mais adiante.

A partir da metade de junho até a primeira quinzena de setembro houve um aumento na frequência de ocorrência de dias com concentrações maiores. Apenas neste período foram ultrapassadas as concentrações de 7.000ppb (7ppm) atingindo valores máximos de 11.000ppb (11ppm) em médias de 30 minutos (Figura 4.4 b e c). O valor do padrão de qualidade do ar é de 35.000ppb para a média de 1 hora (Conama 003/1990), consideravelmente maior dos valores registrados. Mesmo assim, as concentrações observadas na RMSP causam efeitos adversos à saúde, principalmente dos indivíduos que possuem tendência a problemas cardíacos (Saldiva, 1995). Analisando todos os períodos estudados, cerca de 2,4% das observações das concentrações de CO estão acima de 4000ppb e somente 0,3% das observações estão acima de 7000ppb, nas médias de 30 min. Em média, a concentração de CO apresenta-se superior nos meses de junho a outubro, ou seja, nos períodos de inverno e primavera.

O comportamento diário e a série temporal dos gases NO e NO₂ (junho a outubro de 2000) amostrados na Cidade Universitária são apresentados na Figura 4.5. Assim como o CO, o NO apresenta uma elevação na concentração no período entre 7h – 12h da manhã com o máximo entre 9 - 10h e novamente no final do dia se estendendo pela madrugada (Figura 4.5 a), indicando que a principal fonte é a emissão veicular. O NO sofre oxidação formando o NO₂ (equação 1.26), com as máximas concentrações em torno das 9h 30min, cerca de 30 minutos após o pico do NO (Figura 4.5 b). Subsequentemente, o NO₂ é dissociado contribuindo para a formação líquida de ozônio da troposfera, quando compostos orgânicos voláteis estão presentes. Em torno das 15 horas, são observadas as concentrações mínimas de NO₂. Este horário é caracterizado por uma maior altura da camada de mistura e uma diminuição na emissão. O consumo do NO₂ se deve principalmente pela sua dissociação e também pela reação com o ozônio, podendo formar HNO₃.

As concentrações de NO possuem uma amplitude de variação bem maior que o NO₂. A frequência de maiores concentrações de NO ocorreram nos meses de junho, julho e agosto. Para o NO₂, não houve diferença significativa entre as concentrações nesses meses. As menores concentrações de NO e de NO₂ foram observadas na primeira quinzena de setembro, quando houve um período com uma maior turbulência, favorecendo a dispersão dos poluentes (Figura 4.10a).

O NO é um poluente primário e não é um gás legislado. Considerando os 8 períodos avaliados, 3% das observações das concentrações de NO estiveram acima de 155 ppb.

O NO_2 é legislado e o valor médio de concentração para 1 hora é de $320 \mu\text{g.m}^{-3}$ (~ 155 ppb) no padrão de qualidade do ar em vigência (Conama 003/1990). Quando considerado os limites para NO_2 , apenas 0,2% das concentrações estiveram acima de 155ppb. Aproximadamente 2,3% das observações tiveram registros acima de 100ppb e 5,2% do total de observações foram acima de 80 ppb.

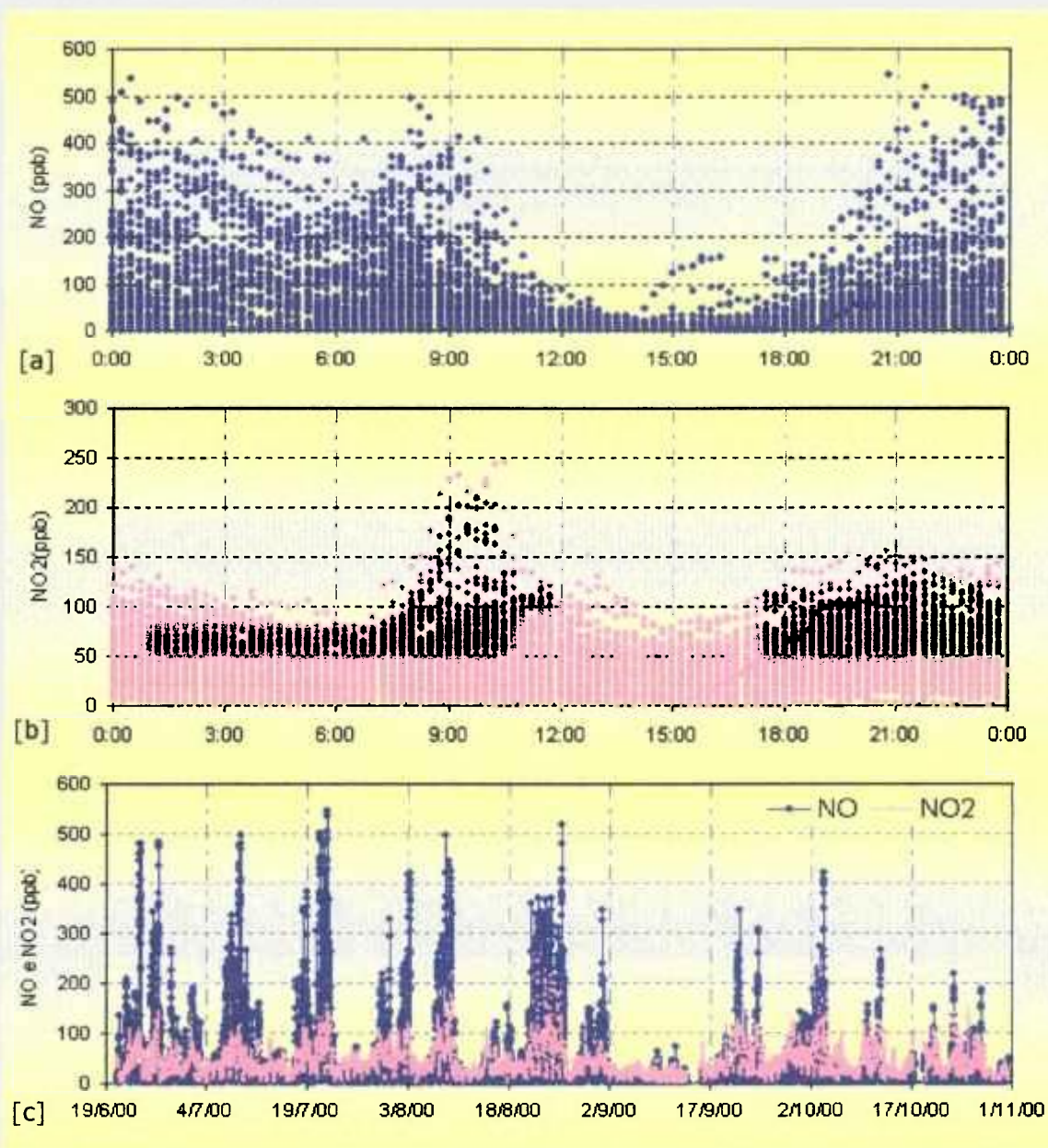


Figura 4.5 - [a] e [b]: Variação diária da concentração de NO e de NO_2 entre 25 de junho a 31 de outubro de 2000 e [c]: Série temporal da concentração de NO e NO_2 de junho a outubro coletados na Cidade Universitária - USP.

Na Figura 4.6 é apresentado o comportamento diário do SO_2 e a série temporal de julho a dezembro de 2000 deste gás coletado na cidade Universitária - USP. O SO_2 têm um comportamento diário com máximas em

torno das 9h da manhã, indicando que provavelmente a principal fonte de emissão da RMSP são os veículos leves e pesados, no entanto, durante a noite o pico é entre 18h entendo-se até as 21h e aumenta bastante em alguns dias do experimento. Esse aumento pode significar alguma fonte local, próxima da USP, com episódios de altas emissões em alguns dias/horários do ano (Figura 4.6 a).

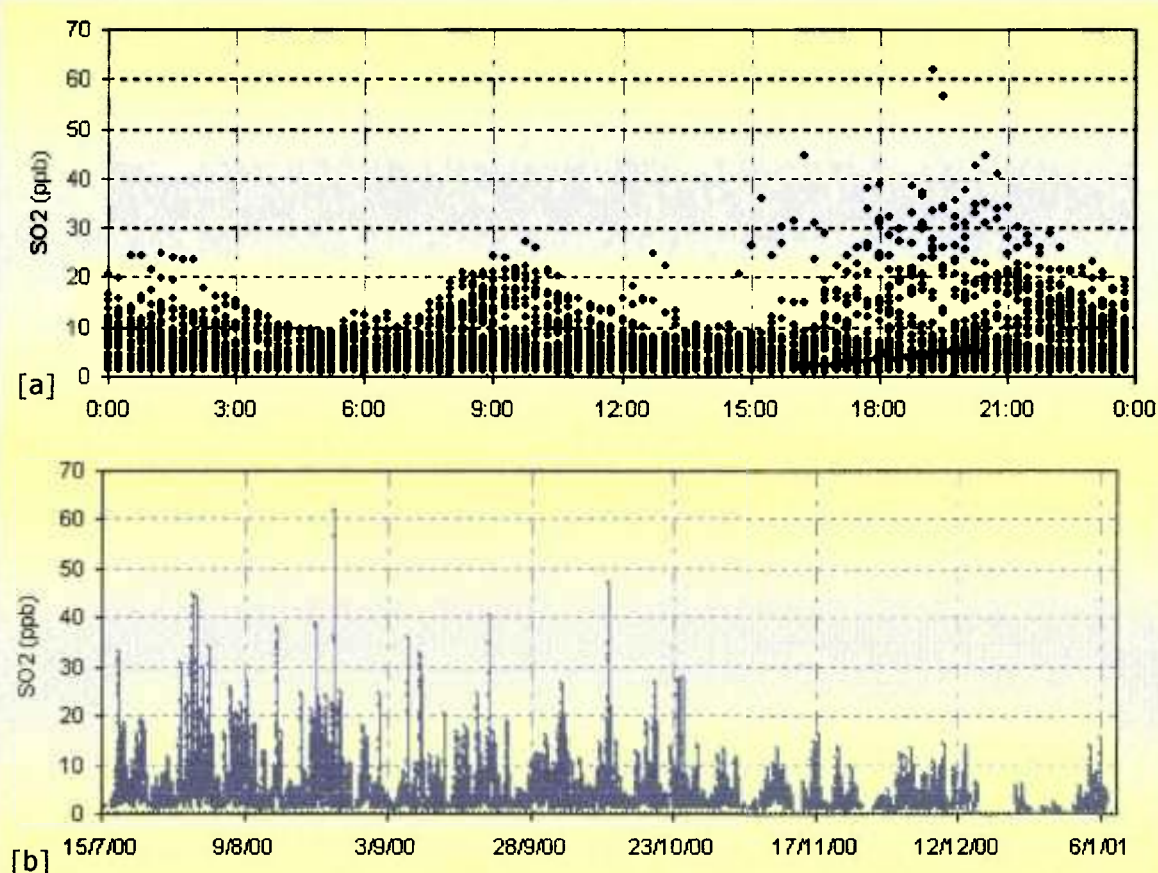


Figura 4.6 - [a]: Variação diária da concentração de SO₂ amostrado entre 05 de julho a 10 de outubro de 2000 e [b]: Série temporal da concentração de SO₂ de julho de 2000 a janeiro de 2001 na Cidade Universitária - USP.

Pode-se observar um aumento significativo das concentrações de SO₂ durante o inverno, em comparação com o período da primavera-verão (Figura 4.6 a), provavelmente devido a maior incidência de precipitação nos meses de verão. O SO₂ pode ser oxidado a sulfato (SO₄²⁻) formando aerossol, sendo as formas mais abundantes o sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄), o bissulfato de amônio (NH₄HSO₄) e o ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Sweet e Gatz, 1998; Miranda et al., 1998; Chow et al., 1996). Em estudo realizado por Castanho (1999) sobre a composição dos aerossóis, o sulfato correspondia a 20 - 30% (inverno - verão). Além deste sumidouro, o dióxido de enxofre é um composto bastante solúvel em água, podendo ser removido pelo processo de deposição úmida, diminuindo assim sua concentração no ar. O padrão legislado para o SO₂ é de 365 µg.m⁻³

(~128 ppb). Cerca de 98,8% do total de observações das concentrações de SO₂ encontram-se abaixo de 20ppb, valor este bem abaixo do limite estabelecido como padrão da qualidade do ar.

Para evitar um acúmulo de poluentes, depende-se de movimentos de ar para diluir gases e partículas, e por fim facilitar sua remoção por precipitação e reações químicas. A ocorrência de precipitação indica que a atmosfera está instável, havendo movimentos de ar que favorecem a dispersão de poluentes nos baixos níveis da atmosfera promovendo a remoção dos mesmos, uma vez que uma parcela significativa dos poluentes são incorporados à água da chuva de acordo com a sua solubilidade.

Os meses de junho, julho e agosto, definidos como inverno são quando ocorrem as menores taxas de precipitação e maior freqüência de inversões térmicas próximas a superfície. Os meses de dezembro a março que correspondem ao verão, a quantidade de chuva é bem maior quando comparada com os períodos de inverno. Os meses de setembro a novembro e abril a maio que correspondem aos períodos de primavera e outono, respectivamente, são caracterizados por um comportamento intermediário da pluviometria. Na Tabela 4.1 são apresentados os valores médios, medianos e desvios padrões da precipitação mensal registrada entre 1996 e 2003 na Estação Mirante de Santana em São Paulo em concordância com a climatologia entre 1961 – 1990 mostradas na Figura 3.5 (no capítulo 3).

Tabela 4.1 – Precipitação mensal entre 1996 e 2003 medida na Estação Mirante de Santana em São Paulo.

Precipitação	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Média	283	258	200	53	62	41	25	36	98	130	144	217
Mediana	315	268	163	50	55	20	21	32	92	126	143	245
Desvio Padrão	72	100	115	29	41	42	20	25	46	59	69	81

(Fonte: Adaptado de Cetesb, 2000 e 2004)

A Figura 4.7 mostra a série temporal da precipitação mensal acumulada na cidade Universitária (USP) de junho de 1999 a agosto de 2003, discriminado em dia e noite e indica os períodos estudados. Foram definidos quatro períodos de inverno (1999 I, 2000 I, 2002 I, 2003 I), dois períodos de primavera (1999 P, 2000 P) e dois de verão (2000 V, 2003 V). O comportamento da precipitação nos períodos de inverno, primavera e verão foram significativamente distinto entre eles, tanto em relação ao volume de precipitação (mm) como na freqüência da ocorrência (dia e/ou noite).

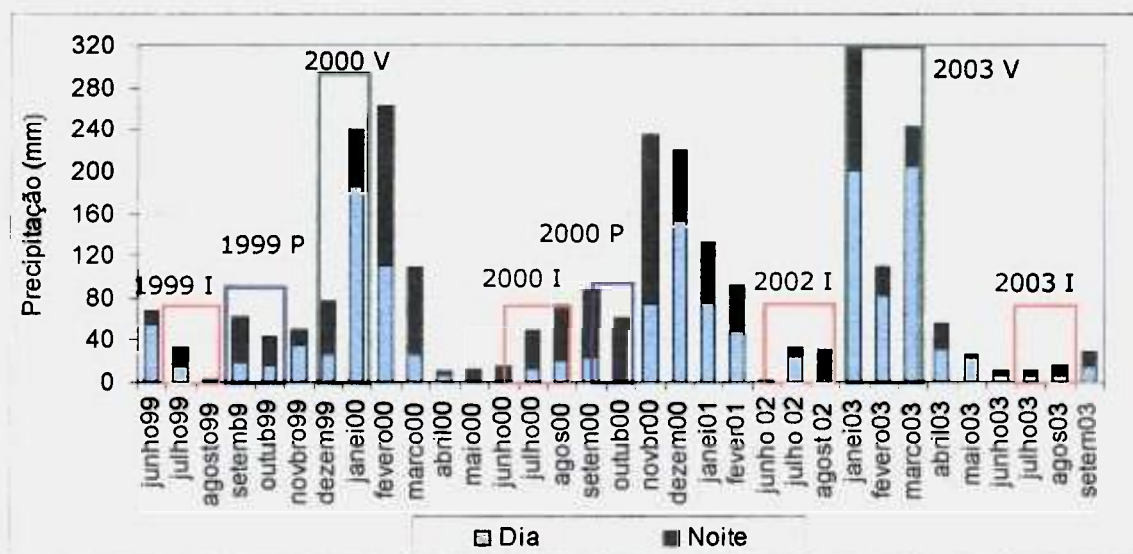


Figura 4.7 – Série temporal para precipitação mensal acumulada na Cidade Universitária – USP de junho de 1999 a agosto de 2003.

A precipitação acumulada, a quantidade de dias estudados e dias em que ocorreu precipitação para os sete períodos estudados são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Precipitação acumulada na cidade Universitária (USP) durante a estação seca [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I)], a estação de primavera [(1999 P), (2000 P)] e a estação chuvosa [(2000 V), (2003 V)].

Períodos	Precipitação acumulada (mm)	Dias amostrados	Razão ⁽¹⁾	Dias com chuva	Razão ⁽²⁾
1999 I	3	38	0,08	5	0,60
2000 I	77	66	1,17	17	4,54
2002 I	61	64	0,95	20	3,05
2003 I	21	66	0,31	12	1,72
1999 P	50	38	1,32	21	2,38
2000 P	106	45	2,35	20	5,32
2000 V	174	20	8,72	18	9,69
2003 V	381	52	7,33	48	7,93

Razão⁽¹⁾ : Razão Precipitação acumulada / Dias amostrados

Razão⁽²⁾ : Razão Precipitação acumulada / Dias com chuva

O inverno de 1999 foi caracterizado por ser o período mais seco, registrando os menores volumes de precipitação, apenas 3 mm durante os 38 dias do experimento (25 de julho a 31 de agosto de 1999). Neste inverno, houve uma anomalia negativa entre 21 e 33 mm quando comparado com a média de precipitação entre 1996 e 2003, significando que houve uma redução de precipitação entre 86% a 91%. A estiagem do inverno de 1999 foi amenizada a partir da segunda quinzena de setembro, com a passagem de sistemas frontais. Estes sistemas são muito importantes para a dispersão dos poluentes na baixa

troposfera. O inverno e a primavera de 2000 apresentaram valores intermediários de precipitação pela quantidade de dias em que choveu e cerca de 75% da chuva do inverno de 2000 e 83% da primavera de 2000 ocorreram no período da noite.

Os períodos do verão de 2000 e 2003 apresentaram os maiores valores da razão da precipitação em função da quantidade de dias amostrados, de 8,72 mm.dia⁻¹ e 7,33 mm.dia⁻¹, respectivamente. Durante os meses do verão choveu na maior parte dos dias amostrados, chegando a 92% dos dias amostrados no verão de 2003 (52 dias de coleta) e 90% dos dias amostrados no verão de 2000 (20 dias de coleta). O verão de 2003 apresentou um volume de precipitação 7,3 vezes maior que a média dos invernos de 2000, 2002 e 2003 e 127 vezes maior que o inverno mais seco (1999).

Além de o índice pluviométrico ser maior no verão, a frequência de chuva em porcentagem para o período do dia também é significativamente maior quando comparada com o inverno e primavera (Figura 4.8). A frequência média de ocorrência de chuva durante o período do dia nos verões de 2000 e 2003 foi de 68% ($\pm 2,3\%$). A maior parte da precipitação no verão de 2000 aconteceu após as 10 horas da manhã.

A formação de nuvem e precipitação é mais frequente durante o verão, o que contribui para haver menores concentrações dos poluentes primários nessa estação, ou seja, é um processo eficiente na remoção desses poluentes da atmosfera. Por outro lado, no inverno, a formação de precipitação é bem menos frequente, o que torna este período mais crítico em relação a poluição do ar.

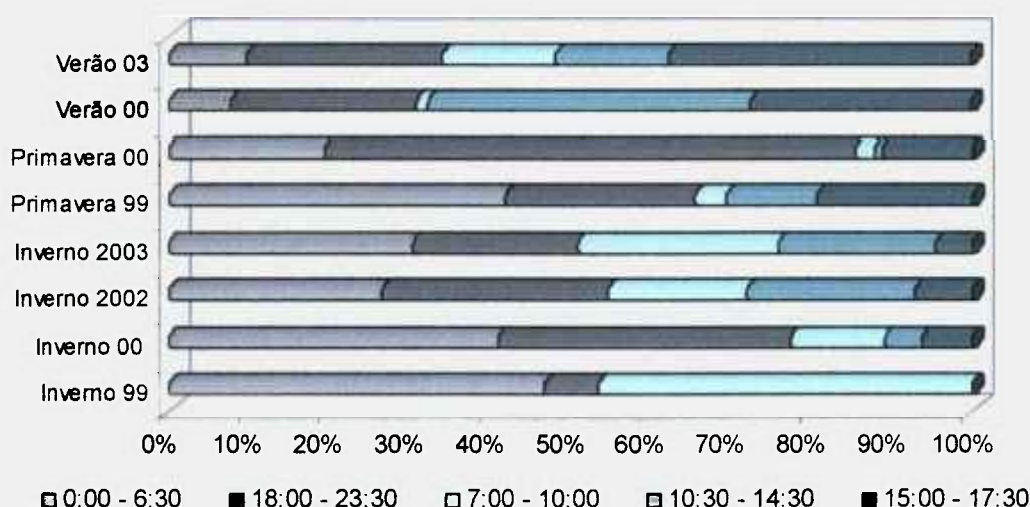


Figura 4.8 – Precipitação (em porcentagem) discriminada em diferentes horários do dia e noite nos períodos estudados [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I), (1999 P), (2000 P), (2000 V), (2003 V)].

As direções preferenciais do vento observadas contribuem nas concentrações dos gases e das partículas que foram coletados na Cidade Universitária. Na Figura 4.9 é apresentada a distribuição de freqüência da direção do vento (em porcentagem); discriminada em dia e noite para os oito períodos estudados [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I), (2000 V), (2003 V), (1999 P) e (2000 P)] na Cidade Universitária - USP.

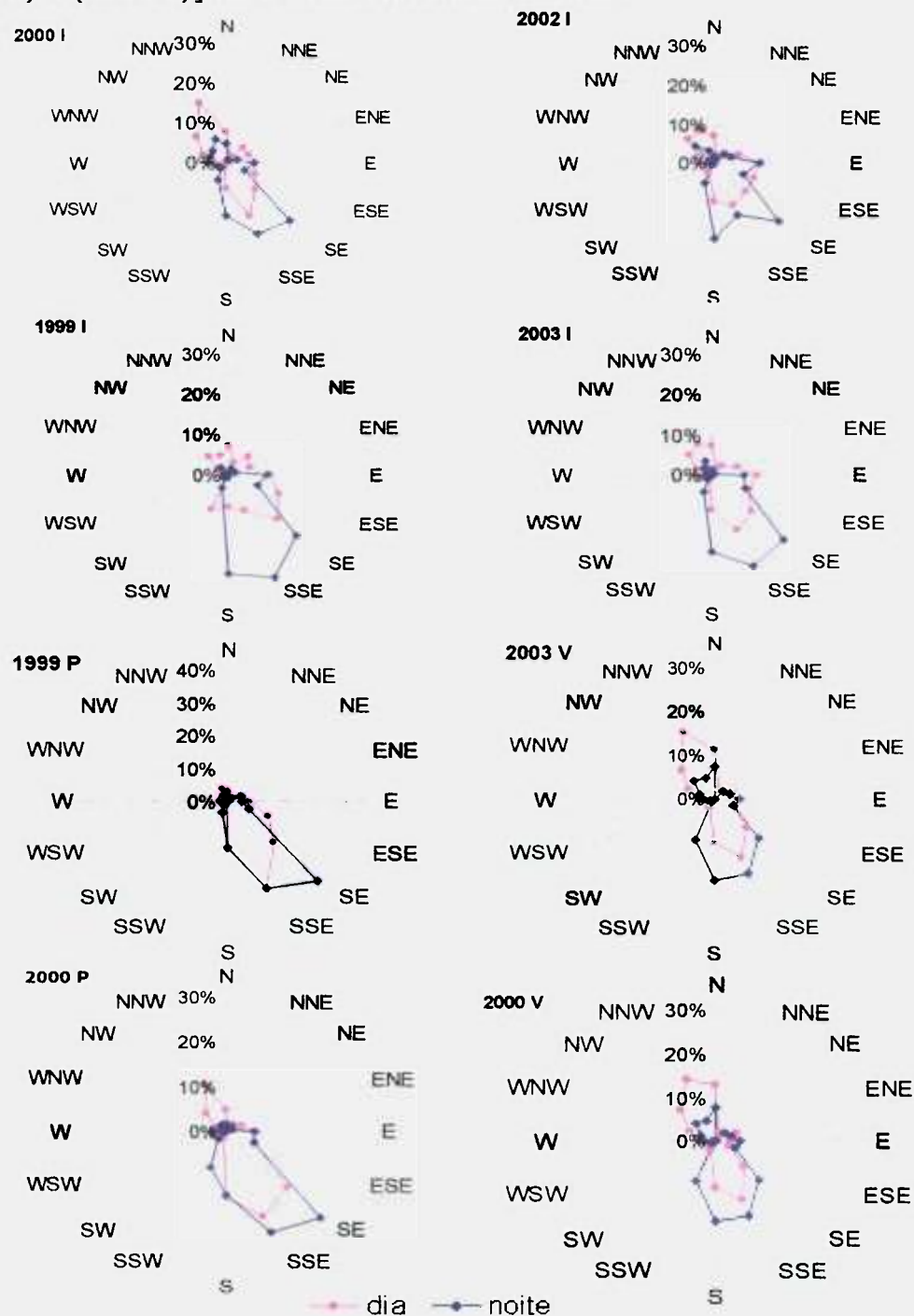


Figura 4.9 – Distribuição de freqüência da direção do vento; discriminada em dia e noite durante as estações seca [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I)], chuvosa [(2000 V), (2003 V)] e transição [(1999 P), (2000 P)].

A direção preferencial do vento apresentou um comportamento sazonal similar e foi verificada uma forte componente zonal nas direções sul a sudeste em todas as estações nos períodos do dia e da noite.

No período noturno, o vento permaneceu preferencialmente nas direções sul (S), sul-sudeste (SSE) e sudeste (SE) variando entre 53% a 76% do tempo em todas as estações (Figuras 4.9 e 4.10). No período diurno, a direção preferencial foi de sul-sudeste em todas as estações. Ocorreu influência também das direções: norte-noroeste (NNW), noroeste (NW) e norte (N), exceto para as primaveras (Figuras 4.9 e 4.11).

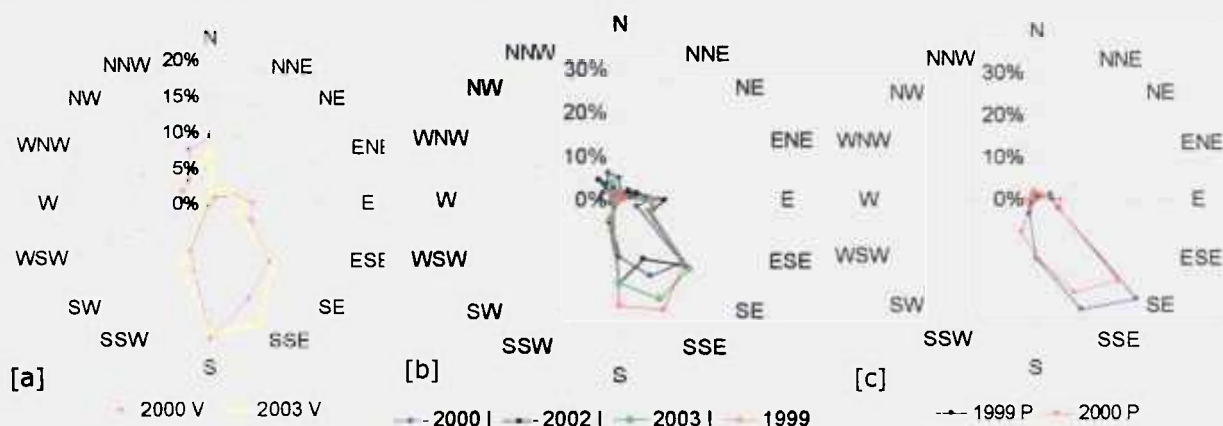


Figura 4.10 – Distribuição de frequência da direção do vento durante a noite na Cidade Universitária – USP nas oito estações estudadas [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I), (2000 V), (2003 V), (1999 P) e (2000 P)].

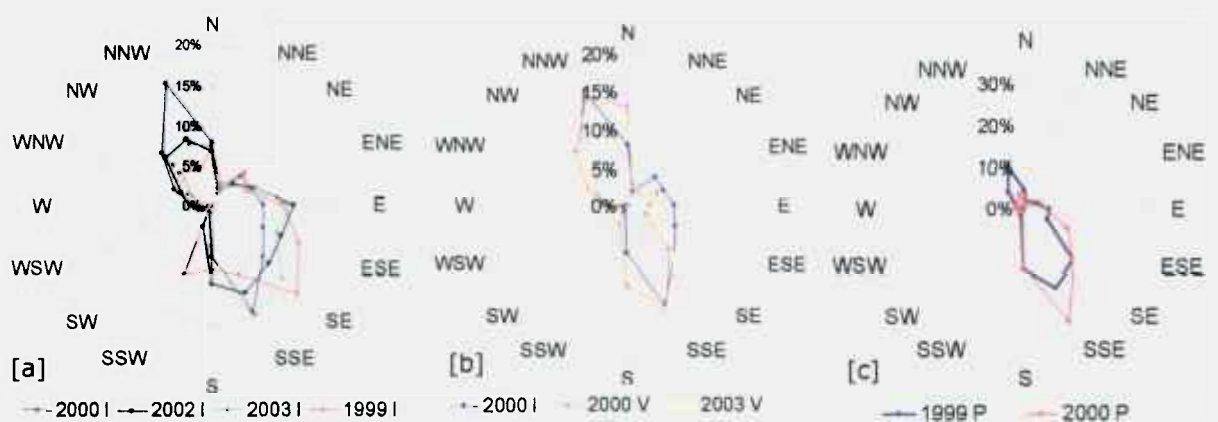


Figura 4.11 – Distribuição de frequência da direção do vento durante o dia na Cidade Universitária – USP nas oito estações estudadas [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I), (2000 V), (2003 V), (1999 P) e (2000 P)].

Quando as direções preferenciais são de sul a sudeste, a amostra coletada tem influência das emissões das Rodovias Raposo Tavares e Régis Bittencourt, por onde circulam uma grande quantidade de veículos leves e caminhões (Figura 4.12).

A maior parte do que é transportado da região sul para a cidade de São Paulo ou outras cidades localizadas a norte, nordeste, sul e sudeste do Brasil, como Rio de Janeiro, Belo Horizonte e Santos passam pelas Rodovias Raposo Tavares e Régis Bittencourt, que na chegada a São Paulo, próximo a Cidade Universitária, tem o nome de Av. Prof. Francisco Mourato. Quando a direção do vento é norte a noroeste, a cidade Universitária recebe massas de ar das Rodovias Presidente Castelo Branco, Anhangüera e Bandeirantes além da Marginal Pinheiros e Tietê (Figura 4.12).

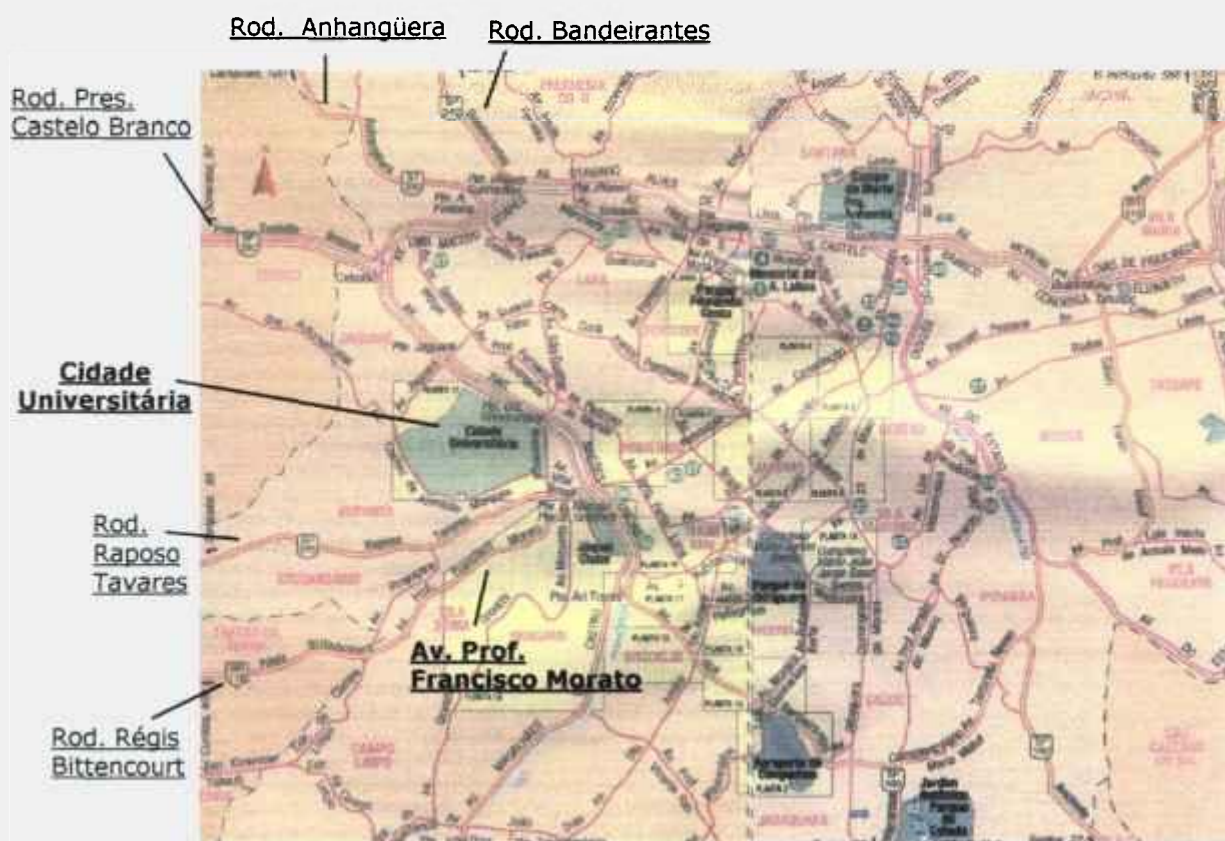


Figura 4.12 – Mapa da RMSP, indicando a cidade Universitária e as principais Rodovias próximas a USP (Fonte: Guia Quatro Rodas, 2003).

Os ciclos diários das variáveis meteorológicas de temperatura, umidade relativa, pressão e velocidade do vento, dos gases (O_3 , CO , NO , NO_2 e SO_2) e das partículas inaláveis (MP_{10}) variaram de acordo com a hora do dia de forma bem definida; as médias diárias também variaram segundo os períodos estudados (Figuras 4.13 e 4.14).

Observa-se uma grande variabilidade presente dentro e entre os períodos estudados para as variáveis meteorológicas, gases e MP_{10} . Os coeficientes de variação que apresentam uma idéia da dispersão dos dados em relação à média e mostraram-se sempre elevados, confirmando a complexidade das relações

entre esses compostos e a sua vulnerabilidade às mudanças climáticas. Em geral, os períodos de inverno são os mais críticos em termos de poluição do ar, pois apresentam os valores mais elevados de concentração para quase todos os gases avaliados.

A temperatura possui grande influência nas concentrações dos poluentes primários e secundários. As velocidades das reações químicas que não são iniciadas pela luz dependem geralmente da temperatura numa forma exponencial (equação de Arrhenius: $k(T) = A \exp(-E_a / RT)$).

Os valores médios de temperatura no ciclo diurno variaram entre 15,1°C a 22,4°C nos períodos de 1999 I, 2000 I, 2002 I, 2003 I e 1999 P. Os dois períodos de verão (2000 V, 2003 V) apresentaram os maiores valores de temperatura, entre 21,8°C e 28,5°C, enquanto que a primavera de 2000 apresentou um comportamento intermediário variando entre 19,4°C e 26,1°C.

Avaliando a série temporal mensal de temperatura, as maiores amplitudes nas variações de temperatura foram registradas no inverno (agosto), uma vez que estes apresentaram os maiores desvios padrões (entre 3,9°C e 4,6°C) e grandes coeficientes de variação (entre 21,6% e 25,5%). As temperaturas mínimas registradas também foram nos meses de agosto (7,9°C) e as máximas nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro, que variaram entre 29,5°C e 34,6°C dependendo do mês e ano.

A umidade relativa do ar é um parâmetro meteorológico que caracteriza o tipo de massa de ar que está atuando sobre a região. A ocorrência de baixa umidade relativa pode agravar o quadro da poluição do ar e em geral, altos índices de umidade relativa têm maior eficiência na remoção dos poluentes.

O comportamento diário da umidade relativa apresentou características opostas ao da temperatura, conforme o esperado, atingindo os valores mínimos em torno das 14h30min e os máximos às 6h da manhã. Os coeficientes de variação também são maiores nos meses de inverno, indicando que são nesses períodos que ocorrem as maiores diferenças da umidade relativa do ar entre o dia e a noite. As mínimas registradas ocorreram nos meses mais secos, ou seja, em julho e agosto variando entre 17% a 30%. No verão, os valores mínimos foram de 37% em 2000 e 59% em janeiro de 2003 e de 29% no mês de fevereiro do mesmo ano (2003 V). Não houve variação significativa nos valores máximos de umidade relativa nas médias mensais, variando entre 84 e 89% considerando todos os meses estudados.

A variável pressão atmosférica fornece informações sobre as condições de dispersão dos poluentes, pois com esses dados é possível definir se a região está

sob um sistema de alta ou de baixa pressão, ou seja, uma atmosfera estável ou instável. A pressão atmosférica atinge dois valores máximos no ciclo diário, às 10h e 22h e dois valores mínimos às 4h e 16h. Um comportamento similar no ciclo diário da pressão foi encontrado nos verões de 2000 e 2003, sendo registrados os menores valores médios. Outro grupo que apresentou similaridade foi a primavera de 1999 e os invernos de 2000, 2002 e 2003. O inverno de 1999 registrou os maiores valores médios de pressão atmosférica e o período da primavera de 2000 apresentou um comportamento intermediário entre o inverno e o verão. Em geral, os maiores valores de pressão são registrados no inverno, quando sistemas de alta pressão ocorrem com mais frequência na RMSP. Os sistemas sinóticos de alta pressão são caracterizados por dias sem nuvens e possuem um ciclo diurno da CLP bem definido, comumente encontrados nos dias de inverno. Estes dias são desfavoráveis a dispersão contribuindo com a elevação da concentração dos gases e partículas na troposfera.

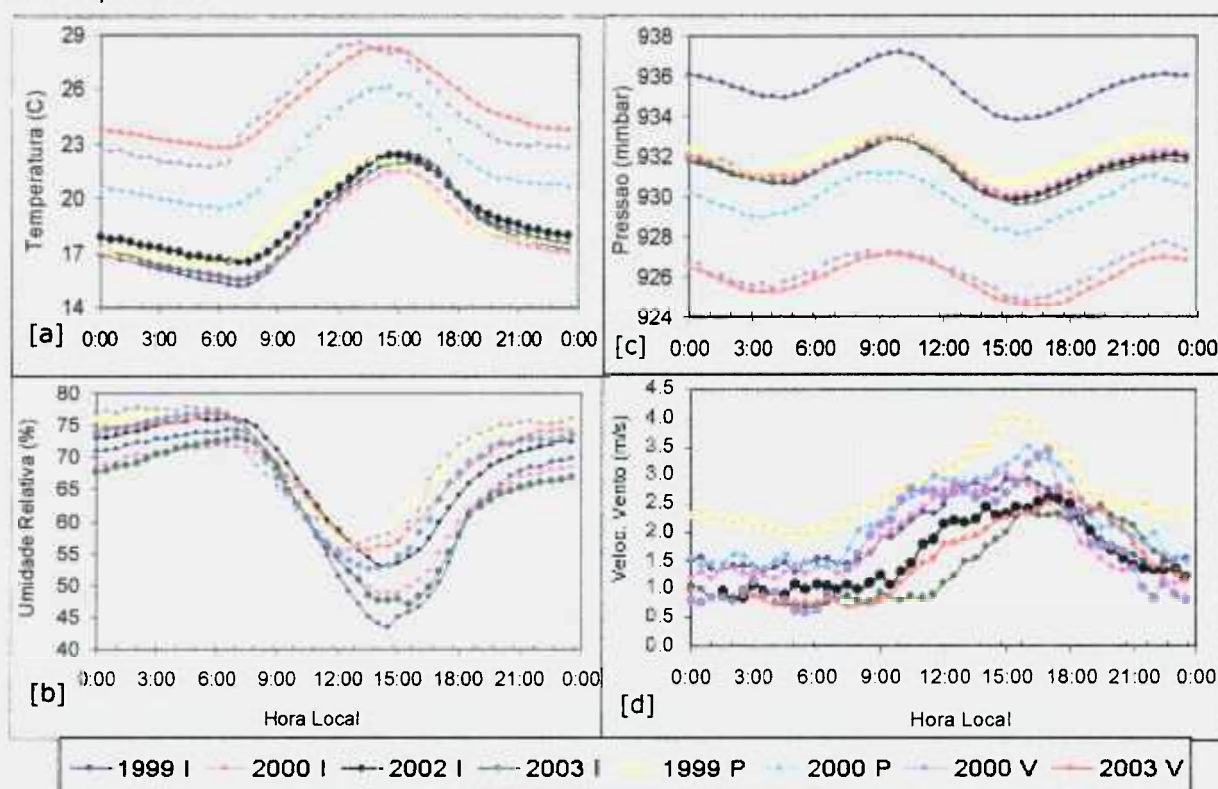


Figura 4.13 – Ciclos diurnos dos valores médios das variáveis meteorológicas integrando as medidas a cada 30 minutos de [a]: Temperatura, [b]: Umidade relativa, [c]: Pressão e [d]: Velocidade de vento obtidas na cidade Universitária - USP, durante as estações de inverno [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I)], verão [(2000 V), (2003 V)] e primavera [(1999 P), (2000 P)].

Ventos intensos auxiliam na diluição e conseqüentemente menores concentrações de poluentes são observadas. Por outro lado, calma e ventos fracos favorecem o aumento da concentração de poluentes na superfície. As

maiores amplitudes nas variações de temperatura, os menores valores de umidade relativa do ar, os maiores valores de pressão atmosférica e baixas velocidades de vento que foram registradas nos meses de inverno e primavera de 2000 contribuíram para que houvesse concentrações mais elevadas nesse período.

As menores concentrações médias dos precursores de ozônio foram registradas no verão de 2000 e de 2003 e na primavera de 1999 (Figura 4.14). Na primavera de 1999, a passagem de frequentes sistemas frontais a partir da primeira quinzena de setembro, contribuiu para as maiores velocidades de vento e uma maior dispersão dos poluentes resultando em menores concentrações na troposfera. Nos verões, a quantidade e frequência de chuva em porcentagem foram significativamente maiores, indicando que houve atmosfera com maior turbulência. Estes fatores contribuíram para reduzir a concentração média dos precursores do O_3 nesses períodos (1999P, 2000V e 2003V).

Como o ozônio é produzido fotoquimicamente e há uma grande variabilidade entre os dias amostrados (dias nublados, com chuva e ensolarados), as concentrações médias observadas foram diferentes entre as estações estudadas. As concentrações médias de O_3 foram maiores na estação da primavera de 2000, seguidas de 1999I, 2000V e 1999P. Nos demais invernos (2000, 2002 e 2003) e no verão de 2003 foram registradas as menores concentrações médias.

Pode-se observar que a diminuição do O_3 no final do dia é mais lenta nos períodos de verão e primavera que nos períodos de inverno (Figuras 4.14). Isso porque a energia proveniente do Sol cessa em horários diferentes, de acordo com a estação do ano, fazendo com que nos períodos de verão, haja uma quantidade maior de horas com presença de radiação, aumentando o período de produção de ozônio. E, o consumo também é diminuído nestas estações pelas menores concentrações de aerossóis na troposfera (Procópio, 2003).

Para o CO, a concentração média apresentou um ciclo diário similar na primavera de 2000 e nos os invernos estudados, com os maiores valores médios de CO em torno da meia noite. O valor médio máximo para o CO esses períodos foi de 2060 ppb, cerca de 85% maior que a média dos máximos da primavera de 1999 e dos verões de 2000 e 2003 (cerca de 1100 ppb). As máximas diurnas (9h) apresentaram um comportamento distinto, com grandes diferenças de concentrações entre os períodos avaliados. Isso pode ocorrer devido a variabilidade das condições meteorológicas e eficiência no processo de remoção do CO em cada estação estudada. Quando ocorrem pontos com concentrações elevadas de CO, radiação solar e baixas de O_3 , indica que as emissões são

recentes, não tendo ainda havido tempo para produzir O_3 a partir de COVs e NO_x . A concentração máxima de CO foi encontrada em julho de 2000, quando atingiu 10.600 ppb. Em média, a concentração de CO apresenta-se superior nos meses de junho a outubro, ou seja, nos períodos de inverno e transição.

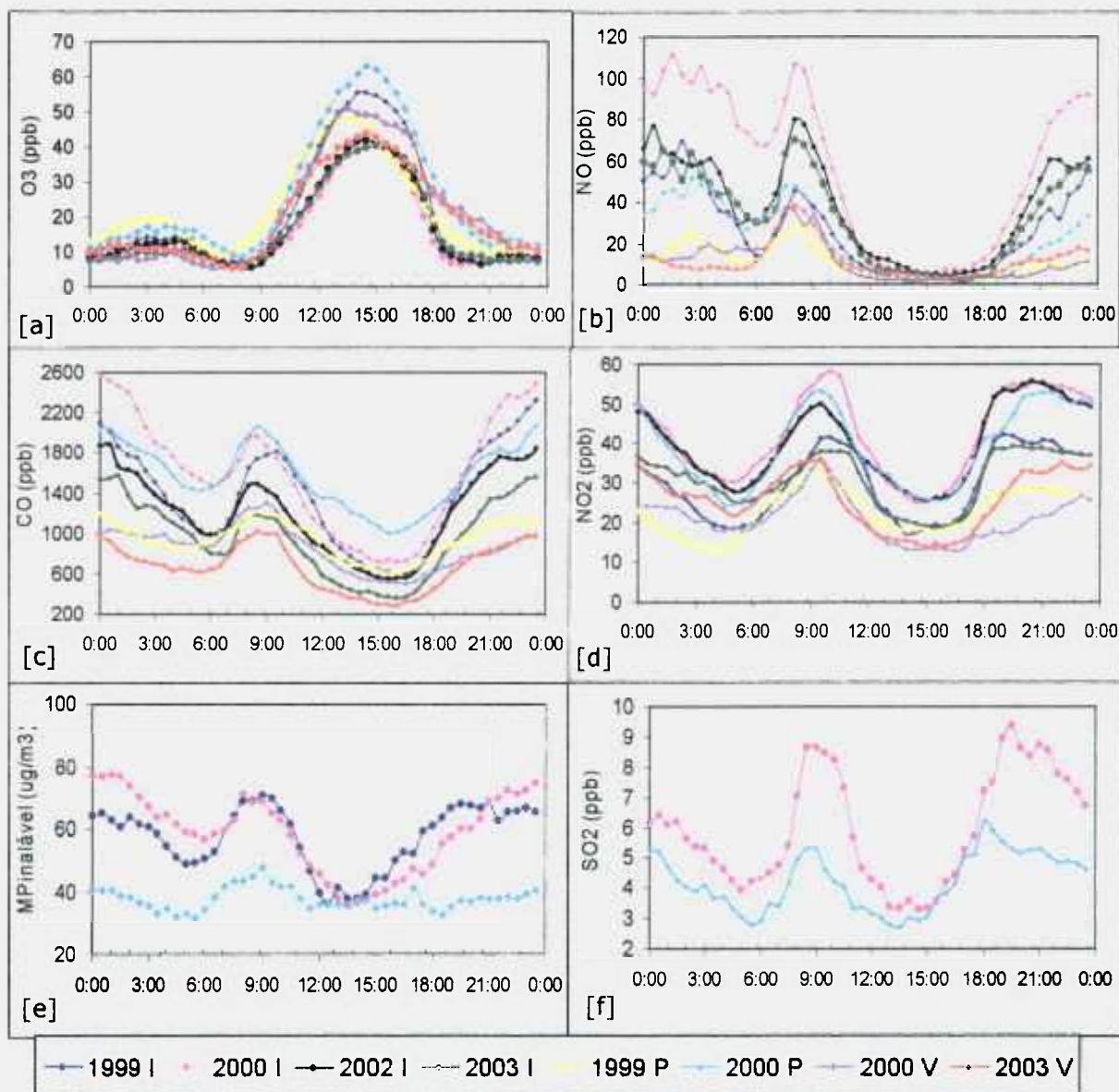


Figura 4.14 - Média das concentrações de [a]: O_3 , [b]: NO, [c]: CO, [d]: NO_2 , [e]: MP₁₀ e [f]: SO_2 obtidas na cidade Universitária - USP durante as estações seca [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I)], chuvosa [(2000 V), (2003 V)] e primavera [(1999 P), (2000 P)].

Em termos de concentrações de NO, dois grupos com características distintas puderam ser definidos, que foram: todos os invernos e a primavera de 2000 e outro com os verões (2000V e 2003V) e a primavera de 1999. Dentro do primeiro grupo, o inverno de 2000 foi o que apresentou as maiores concentrações para o NO, com médias máximas em torno de 110 ppb. No

segundo grupo, as concentrações de NO foram menores no período diurno e significativamente menor no período noturno. Na primavera de 1999 e no verão de 2000 foram registradas as menores concentrações médias de NO com 9,7 ppb e 8,1ppb, respectivamente. Os coeficientes de variação foram sempre muito elevados, todos acima de 150%. A partir das 12h até as 18h30min, as concentrações de NO ficam abaixo de 20 ppb, chegando muitas vezes a valores abaixo do limite de detecção do equipamento (50 ppt), indicando uma maior eficiência do processo de oxidação do NO com os radicais $\text{HO}_2^\bullet$ e $\text{RO}_2^\bullet$ e com O_3 presentes nestes horários.

Considerando todos os períodos estudados, a amplitude das variações das concentrações médias de NO_2 ficaram entre 12 ppb e 59 ppb (média mínima e máxima). Diferenças grandes entre os períodos avaliados também foram observadas nas concentrações de NO_2 , que é formado a partir da oxidação do NO. Essas diferenças podem ser devido a quantidade de fontes ou sumidouros de radicais, de NO_x e de reações que alterem o número de moléculas de NO que podem ser convertidas para NO_2 . A diminuição das concentrações de NO_2 observadas durante o dia se deve à reação de fotólise de NO_2 (equação 1.9) associada ao efeito de diluição da camada limite.

O inverno de 2000, de 2002 e a primavera de 2000 registraram as maiores médias das concentrações de NO_2 . Na sequência, os invernos de 1999 e 2003 apresentaram concentrações similares. Os menores valores foram na primavera de 1999 e no verão de 2000. A concentração mínima de NO_2 registrada foi de 0,12 ppb, registrada no período de inverno de 2000. Neste mesmo período registrou-se a concentração máxima, que foi de 243 ppb, que indica a grande variabilidade nas concentrações dentro de um mesmo período. A concentração média de NO_2 entre os meses vai de 19 ppb a 40 ppb, com coeficientes de variação de 50% a 90%.

O comportamento diário para o SO_2 e para o MP_{10} foi muito semelhante, seguindo as características do CO e NO, ou seja, os picos tráfego veicular, da formação/quebra da CLN e da radiação solar. Têm-se medidas de SO_2 somente no ano de 2000, para os períodos de inverno e primavera, quando se registrou a concentração máxima de 59,1 ppb. As médias máximas no inverno (2000) estiveram em aproximadamente 9 ppb (9h e 19h) e as da primavera (2000) ficaram cerca de 33% a 45% menores (médias máximas de 5 e 6 ppb). Do total das observações, cerca de 50% foram de 3,1 ppb ou menos, valor baixo em relação ao padrão da qualidade do ar (~ 128 ppb em 1 hora), indicando que a atmosfera urbana da cidade de São Paulo apresenta uma boa qualidade do ar no que se refere ao SO_2 .

Os invernos de 1999 e 2000 apresentaram maiores concentrações médias e medianas de em relação a primavera de 1999 (P). As médias máximas do dia estiveram em aproximadamente $74 \mu\text{g.m}^{-3}$ (9h) alcançando $79 \mu\text{g.m}^{-3}$ em torno da meia noite. O período de primavera de 2000 apresentou concentrações médias máximas de $48 \mu\text{g.m}^{-3}$ e a média do ciclo diurno foi de 37,5 ppb.

Para o total dos gases avaliados, observou-se uma grande variabilidade presente dentro e entre os períodos de avaliação. Os coeficientes de variação que apresentam uma idéia da dispersão dos dados em relação à média, foram sempre elevados, confirmando a complexidade das relações entre as concentrações dos compostos analisados e sua vulnerabilidade às mudanças climáticas. Os períodos de inverno são os mais críticos, pois apresentaram sempre valores elevados para quase todos os gases avaliados, em especial no inverno de 2000. Com base na análise descritiva apresentada, fica evidenciado que as concentrações dos gases e partículas na troposfera variam principalmente de acordo com a fonte de emissão e a variabilidade das condições meteorológicas.

4.2 Análise da variabilidade das concentrações dos gases-traço em função das condições de dispersão

Para realizar a análise da variabilidade das concentrações em função das condições de dispersão, houve necessidade de levar em consideração alguns critérios para se definir quais seriam os dias considerados favoráveis e os desfavoráveis à dispersão. A classificação foi baseada nas diferenças encontradas entre as variáveis meteorológicas de temperatura, umidade relativa e velocidade de vento entre os períodos diurnos e noturnos.

Na Figura 4.15 é apresentada a série temporal da temperatura, umidade relativa, velocidade de vento e das concentrações de O_3 , NO, NO_x , SO_2 , BC e MP_{10} que foram coletadas na Cidade Universitária – USP. Pode-se observar claramente que as maiores concentrações coincidem com as maiores variações de temperatura e umidade relativa, com períodos de calmaria. Desta forma, foram considerados dias desfavoráveis (DD) aqueles em que houve variações mais significativas de umidade relativa e temperatura e com os menores valores de velocidade de vento durante os períodos do dia e da noite. A umidade relativa atinge os valores mínimos nesses dias e em geral, as temperaturas são mais elevadas. Esses dias são ensolarados, com baixa velocidade de vento, sem precipitação e com pouca ou nenhuma nebulosidade, que tem a capacidade de reter o calor na superfície. Na ausência de nuvens a temperatura diminui

acentuadamente durante a noite, apresentando uma grande diferença da temperatura entre o dia e a noite. Estas são características de dias de grande estabilidade atmosférica.

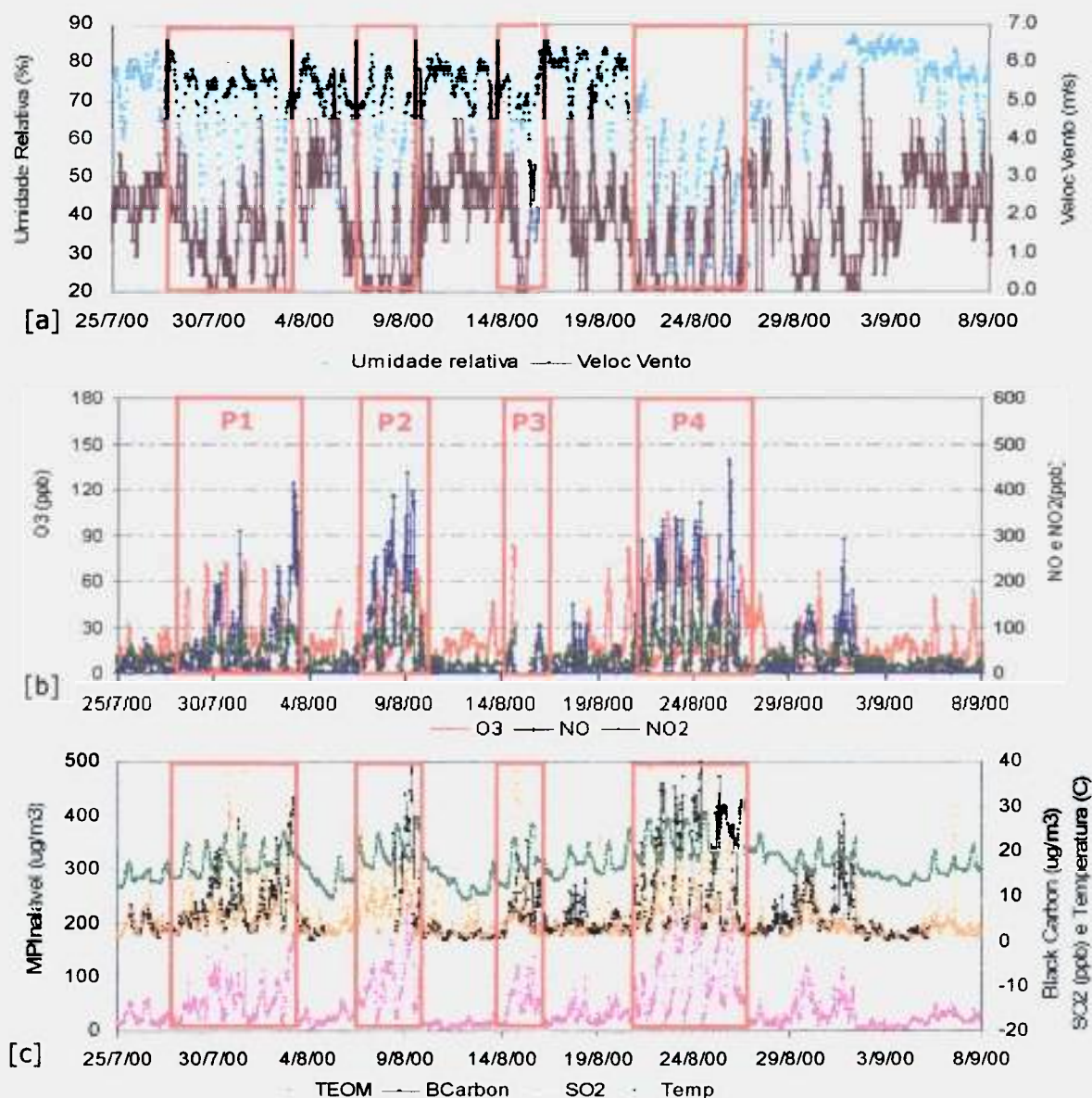


Figura 4.15 - Série temporal de [a]: umidade relativa, velocidade de vento; [b]: O₃, NO, NO₂; [c]: SO₂, BC, MP₁₀ e temperatura indicando os períodos que foram classificados como desfavoráveis à dispersão (de 25 de julho a 08 de setembro de 2000).

Observando a Figura 4.15, o período definido como P3 (14 e 15/08/2000) tem características de dias desfavoráveis quando considerado a amplitude diária entre umidade relativa, temperatura e das concentrações de SO₂, MP₁₀ e Black Carbon. Os valores máximos de velocidade do vento, no período P3, estiveram em torno de 3,4 m.s⁻¹ durante o dia e com períodos de calmaria à noite. No entanto, neste estudo, esse período foi desconsiderado, uma vez que

houve problemas técnicos, onde os dados de gases (O_3 e NO_x) não foram medidos.

Foram considerados dias favoráveis (DF) aqueles em que ocorreram as menores variações de temperatura e umidade relativa durante os períodos do dia e da noite. Normalmente nesses dias, a RMSP se encontra sob influência de sistemas atmosféricos responsáveis por uma maior turbulência, com maiores velocidades de vento, contribuindo assim com a dispersão e diluição dos poluentes na atmosfera.

As concentrações dos gases-traço O_3 , NO, NO_2 e CO, da temperatura e da velocidade de vento apresentaram diferenças significativas entre os dias favoráveis e desfavoráveis à dispersão, mostrando a grande influência das condições de dispersão sobre as concentrações dos poluentes. No período desfavorável a dispersão, foi durante a noite que ocorreram as maiores concentrações de NO, NO_2 e CO, sendo no inverno e na primavera que isso é mais observado.

Variabilidade do ciclo diurno das concentrações dos gases-traço durante dias chuvosos

Foi realizado um estudo sobre as variações das concentrações nos dias favoráveis a dispersão, em que ocorreu precipitação impreterivelmente durante o período diurno e que apresentaram uma maior taxa de cobertura de nuvens (≥ 7 , variando entre 0 a 10). Os dias chuvosos foram classificados para cada período estudado. Para o inverno de 1999, não houve nenhum dia considerado chuvoso. A precipitação máxima diária para aquele período foi de 2 mm e ocorreu no período noturno. O número de dias que foram classificados como chuvosos em cada período e o volume (mm) de chuva ocorrido estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Número de dias classificados como chuvosos e a respectiva precipitação acumulada para os períodos estudados na cidade Universitária (USP).

Períodos	Chuva (mm)	Dias	Razão
2000 I	49,2	3	16,4
2002 I	50,2	5	10,0
2003 I	16,2	2	8,1
1999 P	30,2	4	7,6
2000 P	39,0	3	13,0
2000 V	83,2	5	16,6
2003 V	253,0	15	16,9

Comparando os períodos chuvosos com o total de dias amostrados em cada estação, temos que:

Todos os gases analisados tiveram uma redução significativa na concentração média nos dias chuvosos (Figura 4.16), exceção feita para CO nos verões de 2000 e 2003, quando comparado ao valor médio do período (Figura 4.14). As variáveis meteorológicas também apresentaram comportamento distinto entre os períodos avaliados, havendo condições de maior turbulência na baixa atmosfera, gerando uma mistura vertical mais eficiente e conseqüentemente condições mais favoráveis para a dispersão dos poluentes.

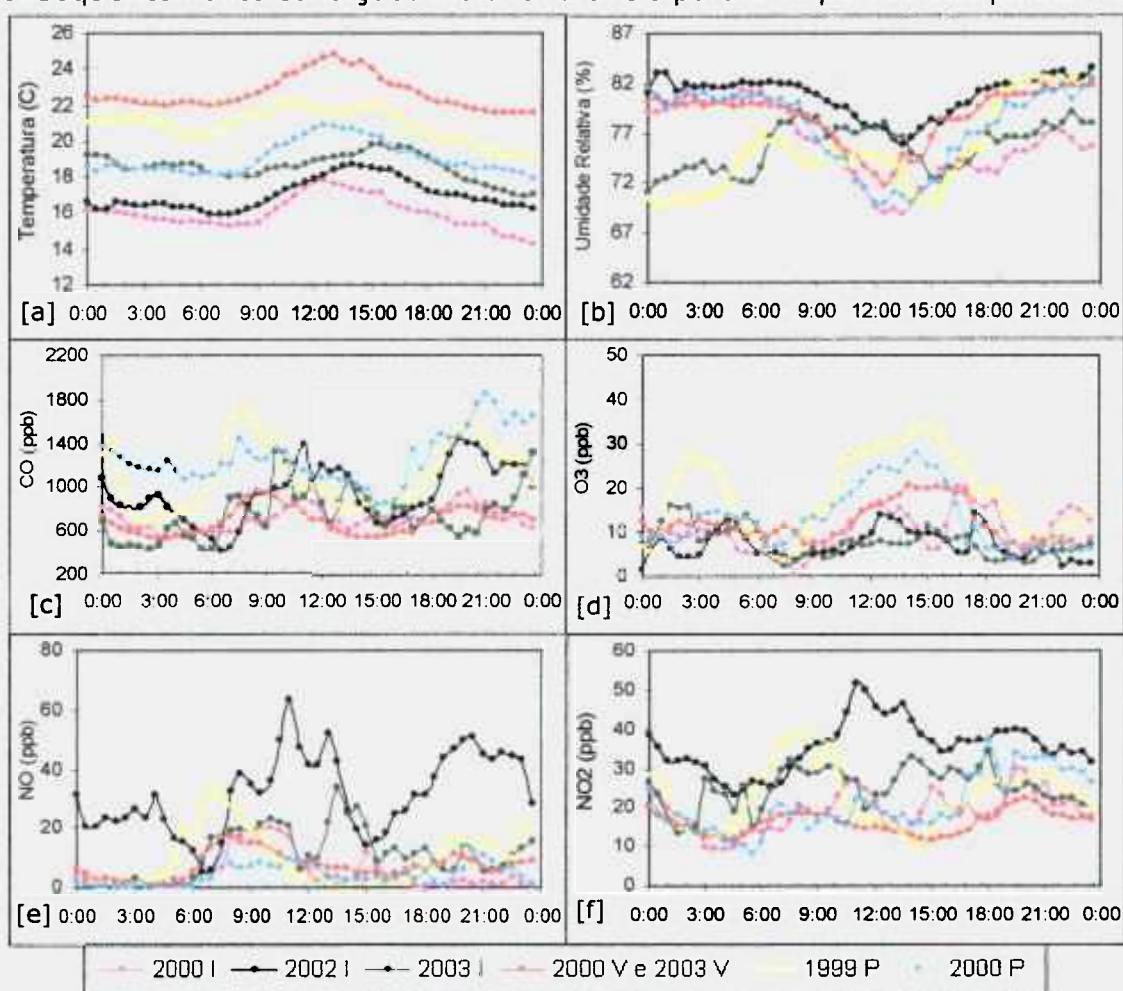


Figura 4.16 - Ciclos diurnos dos valores médios em dias chuvosos integrando as medidas a cada 30 minutos de [a]: Temperatura, [b]: Umidade relativa, [c]: Média das concentrações de CO, [d]: Média das concentrações de O₃, [e]: Média das concentrações de NO, [f]: Média das concentrações de NO₂ obtidas na cidade Universitária - USP.

A temperatura nos dias chuvosos, apresentou redução significativa nos períodos avaliados, exceto na primavera de 99, quando se detectou um aumento na temperatura durante a madrugada para os dias chuvosos em relação à média geral da primavera de 1999 e também uma maior variabilidade da temperatura. Entre os invernos, foi o de 1999 que apresentou menor temperatura média,

11,2°C. Os verões (2000 e 2003) apresentaram as maiores temperaturas médias (máximas e mínimas) com os menores coeficientes de variação. A máxima registrada foi de 32,4°C no verão de 2003.

Os valores médios diários da umidade relativa dos dias chuvosos variaram entre 67 a 83%, atingindo valores máximos de umidade de 89%. As madrugadas da primavera de 1999 e do inverno de 2003 tiveram os menores valores médios de umidade relativa, coincidindo com o fato de não ter ocorrido precipitação nestes horários. Foram também os períodos em que ocorreu o menor volume de precipitação por dia, em média 8,1 e 7,6 mm.dia⁻¹ respectivamente. Um regime pluviométrico constante é um dos sistemas mais eficientes para diluição/remoção dos poluentes.

Semelhante a temperatura, a concentração média do CO nos dias chuvosos foi significativamente menor em todos períodos, exceção para a primavera de 1999, que apresentou um aumento na concentração de CO, com a máxima de 3080 ppb. Cerca de 27% das observações foram acima de 1000 ppb nesses dias. A estação da primavera (1999P e 2000P) teve as maiores concentrações médias de CO nos dias chuvosos. Os períodos de verão em 2000 e 2003, mostraram grande variabilidade nos dados de concentração de CO, porém isto não se refletiu significativamente na concentração média de CO. Deve-se lembrar que no verão de 2003 choveu 93% dos dias amostrados (48 dias de chuva em 52 dias do experimento).

O NO apresentou grande variabilidade em todos os períodos, com coeficientes de variação de 65 a 202%. O período chuvoso do inverno de 2002 apresentou maior concentração mediana de NO registrada entre todos os períodos, 16,8 ppb, indicando que 50% ou mais das medidas realizadas apresentavam concentração, iguais ou superior a esta. O valor mediano do período geral para o inverno de 2002 foi de 10,6 ppb. As medianas dos demais períodos chuvosos variaram entre 1,7 e 4,3 ppb, significativamente menores quando comparados ao inverno de 2000.

Assim como o NO, as maiores concentrações médias e medianas para o NO₂ foram no inverno de 2002, com valores de 35,5 e 34,5 ($\pm 13,1$) ppb respectivamente. Também foi registrado o menor coeficiente de variação, de 36,7 %. Para os demais períodos, os valores médios variaram entre 15,1 e 26,7 ppb e os medianos entre 13,1 e 22,0 ppb, com coeficientes de variação entre 53,5 e 71,5%. Não foram registradas concentrações acima de 155 ppb, em valores médios de 30 minutos para o NO₂.

Para o ozônio, as reduções nas concentrações em dias de chuva foram significativas em relação a todos os períodos de estudo. Tem-se, para o período

de inverno de 2002, cerca de 50% ou menos das observações abaixo de 5,7 ppb, confirmando que nos dias chuvosos de inverno, não há formação de ozônio por via fotoquímica. As maiores concentrações foram registradas no período da primavera (1999P e 2000P), onde os dias chuvosos também apresentaram uma maior variabilidade na taxa de cobertura de nuvens durante o decorrer do dia e houve incidência solar suficiente para definir o período de formação via reações fotoquímicas. Apenas 0,1% dos dias chuvosos apresentou concentrações acima de 75 ppb e ocorreram nos dias chuvosos da primavera.

As medidas de SO₂ registradas nos períodos de inverno e primavera de 2000 não superaram 14 ppb para os dias chuvosos, concentrações estas consideradas baixas, indicando que nesses dias há um processo eficiente na remoção deste gás. O material particulado apresentou concentrações na faixa dos 22 µg.m⁻³ em média, para os dias chuvosos, 40% menor que a média geral da primavera de 2000 e 66% menor que a dos invernos de 1999 e 2000.

As maiores velocidades de vento registradas ocorreram nos períodos de verão de 2003, atingindo intensidades elevadas, devido às rajadas de vento que ocorrem nesses períodos. Em geral para os períodos chuvosos do verão, 50% ou mais das velocidades de vento registradas no período chuvoso eram iguais ou superiores a 3,6 m.s⁻¹, que contribuíram com uma maior dispersão e conseqüentemente resultando em concentrações menores. Foi observado que os verões apresentarem mais momentos com presença de vento do que as demais estações, ou seja, possuem períodos de menos calmaria e maior turbulência atmosférica.

Para os dias chuvosos, durante o inverno de 2000, tem-se uma maior frequência de ventos nas direções NNW a WNW. Para o inverno de 2002, no início do dia, predomina a direção SE e mais para o final da tarde e início da noite, a direção predominante muda para NNW e retorna para SE. A primavera de 1999 e 2000 e o inverno 2003 apresentaram direção predominante de vento variando entre sul a sudeste. O verão de 2003 apresentou um comportamento diferenciado com ventos predominantes de NNW e N. Isso indica a maior variabilidade das direções de vento nos dias chuvosos, resultado de uma atmosfera mais instável, com muitas nuvens e processos convectivos. Estes fatores influenciaram na diluição e remoção dos poluentes, apresentado os menores valores de concentração de gases e partículas na atmosfera.

**Variabilidade do ciclo diurno das concentrações dos gases-traço
durante dias desfavoráveis à dispersão**

As maiores concentrações de gases e partículas foram encontradas nos dias desfavoráveis à dispersão. Desses dias, foram os períodos de inverno (1999I, 2000I, 2002I e 2003I) e de primavera (1999P e 2000P) que apresentaram as maiores concentrações dos gases quando comparados ao verão (2000V e 2003V), exceção feita para o ozônio. As variáveis da temperatura, umidade relativa e pressão e o comportamento médio diário (cada 30 minutos) dos gases O_3 , CO , NO , NO_2 e de material particulado inalável nos dias desfavoráveis à dispersão está apresentado na Figura 4.17 (a-h). Foi avaliada a variação das concentrações conforme a hora do dia.

Apesar do inverno ter as maiores concentrações dos precursores de ozônio, favorecendo sua formação, o seu consumo também é favorecido. As altas concentrações de poluentes na troposfera favorecem as reações com o ozônio, diminuindo seu tempo de vida na atmosfera. Além deste fator, a camada de aerossóis possui dois papéis, o de funcionar como um filtro para a radiação neste período e também como sumidouro de ozônio, uma vez que este adsorve em sua superfície. Estudos recentes revelam o impacto do efeito da concentração de aerossóis na diminuição de radiação incidente em São Paulo (Procópio, 2003). Por outro lado, em alguns casos, ao invés da diminuição, pode ocorrer um aumento da radiação, pelo fenômeno do "espalhamento" da energia pelas partículas, de acordo com a composição das mesmas.

Os ciclos diurnos dos valores médios das variáveis meteorológicas foram diferentes nos dias desfavoráveis à dispersão quando comparados com a média de todos os dias amostrados, que conseqüentemente, influenciou nos valores das concentrações registradas (Figura 4.18).

Uma análise descritiva comparando os dias desfavoráveis à dispersão e todos os dias amostrados, considerando as médias dos invernos e dos verões é apresentada a seguir. Para o ozônio é descrito também o período da primavera, pois as concentrações nesta estação foram elevadas, similares as encontradas nos verões. O aumento da radiação solar e da temperatura e a partir do mês de agosto contribui com o aumento da ocorrência de dias com maiores concentrações de ozônio.

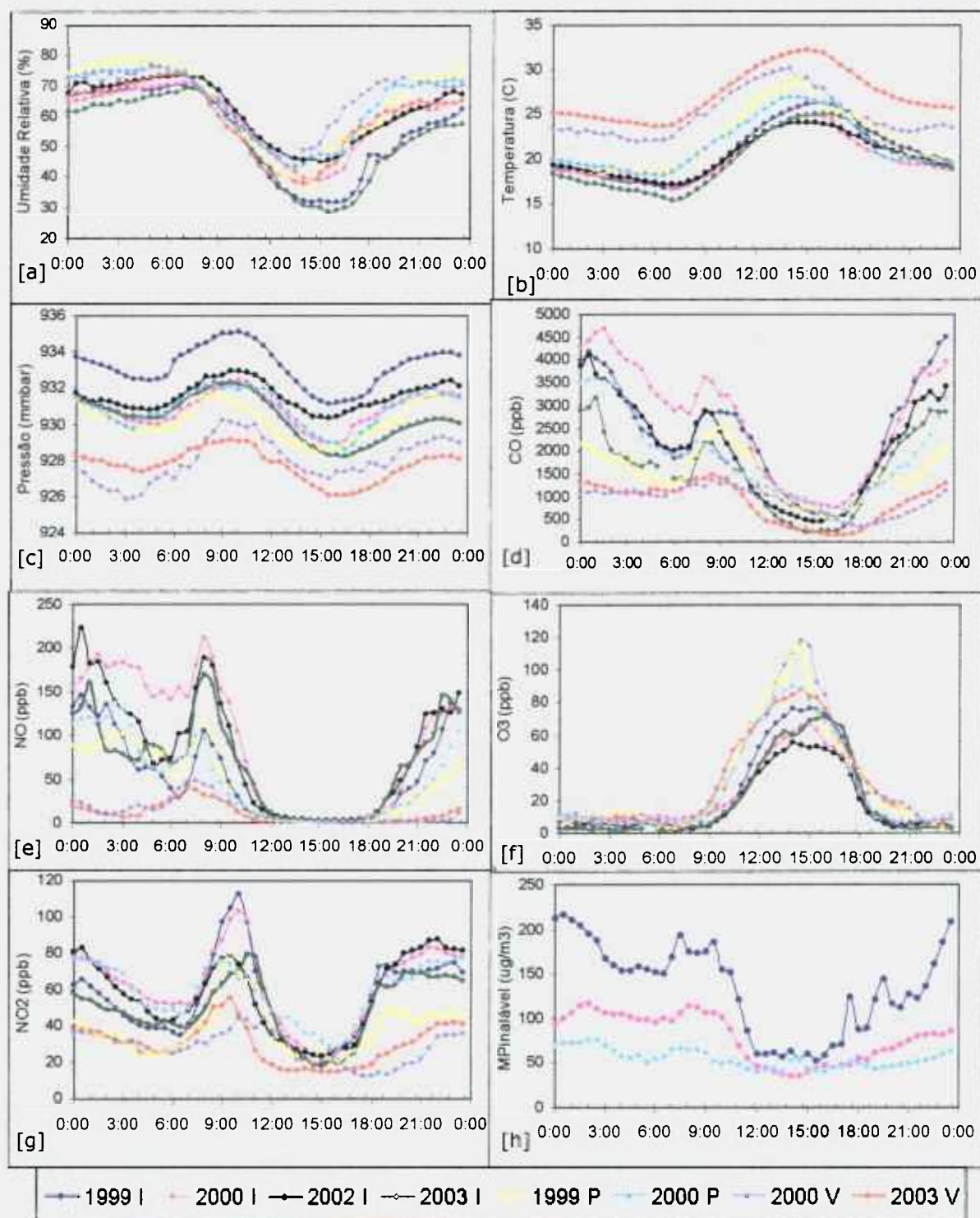


Figura 4.17 - Ciclos diurnos dos valores médios em dias desfavoráveis à dispersão integrando as medidas a cada 30 minutos de [a]: Umidade relativa, [b]: Temperatura, [c]: Pressão, [d]: Média das concentrações de CO, [e]: Média das concentrações de NO, [f] Média das concentrações de O₃, [g]: Média das concentrações de NO₂ e [h]: Média das concentrações de material particulado inalável obtidas na cidade Universitária – USP.

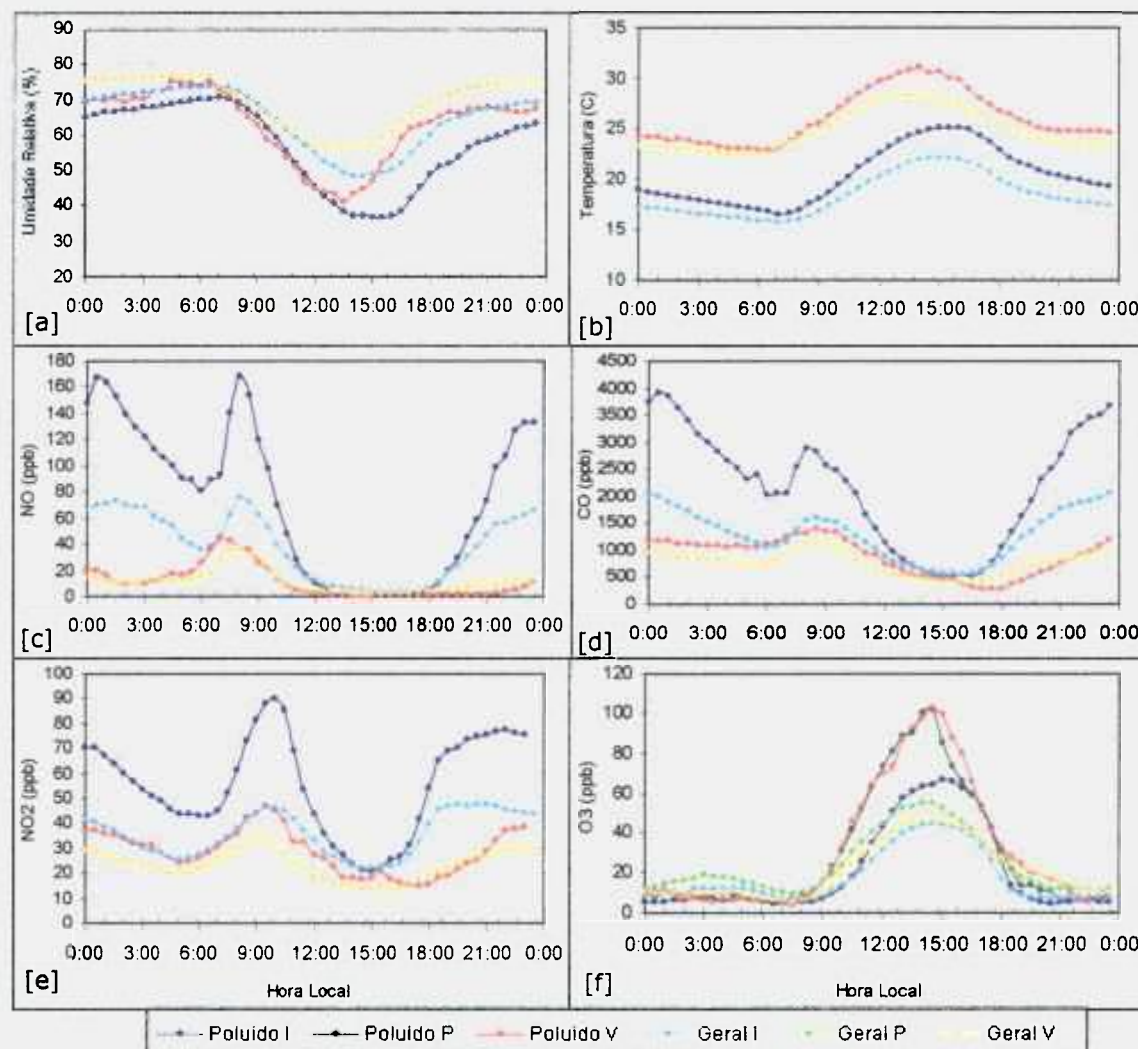


Figura 4.18 - Ciclos diurnos dos valores médios em dias desfavoráveis à dispersão e de todos os dias amostrados por estação (a cada 30 min) de [a]: Umidade relativa, [b]: Temperatura, [c]: Concentrações de NO, [d]: CO, [e]: NO₂ e [f]: O₃ obtidas na cidade Universitária – USP. [I=Inverno, P=Primavera e V=Verão].

O horário considerado como início do dia foi o mesmo em todas as estações: aproximadamente 6h30min. No entanto, como a energia proveniente do Sol cessa em horários diferentes de acordo com a estação do ano, o término do dia foi diferente, sendo considerado 18h nos invernos, 18h30min nas primaveras e 19h30min nos verões. Isso pode ser visualizado na Figura 4.19 onde estão apresentados os valores médios diários da radiação dos dias sem ou com pouca nuvem dos meses de junho a dezembro de 2000.

Para algumas variáveis, testou-se, através do *Teste t-Student*, a hipótese de um aumento significativo (ou em alguns casos, diminuição) no valor médio registrado durante todo o período comparando ao valor médio obtido nos poluídos. Em todos os testes, o nível de significância adotado foi de 5% sendo observado também o nível descritivo amostra (p-valor) para cada caso. Quando

p-valor fosse menor do que 5% (0,05), era rejeitada a hipótese de igualdade tendo evidências significativas de que houve uma diferença na variável estudada. De modo simplificado, o *Teste t-Student* comparou um valor de referência (utilizado a média de todos os dias de cada estação) com a média dos dias chuvosos e poluídos.

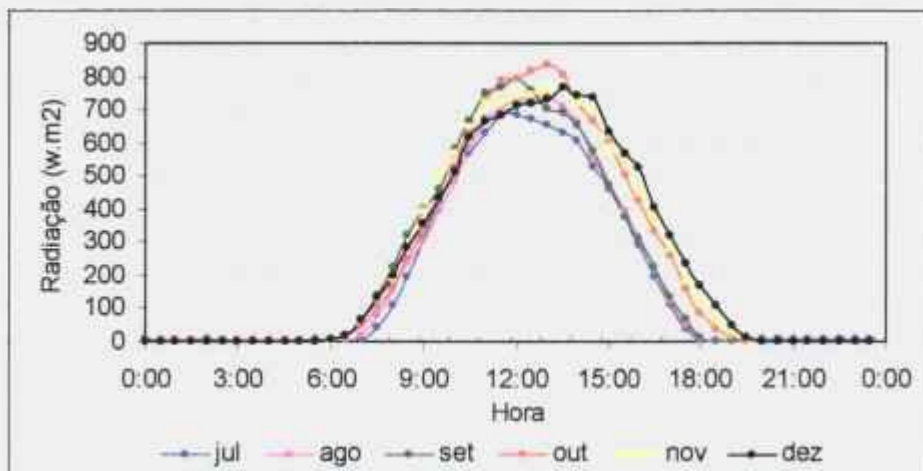


Figura 4.19 – Radiação média diária por mês dos dias com pouca ou sem nuvens de julho a dezembro de 2000 obtidos na cidade Universitária - USP.

Observando as médias por período dos dias desfavoráveis e por estação do ano em estudo, percebe-se que os períodos mais poluídos (desfavoráveis à dispersão) apresentaram temperaturas médias superiores ao conjunto total de dados estudado. Temos evidências significativas de que a temperatura média é superior nos dias desfavoráveis à dispersão do que no geral ($p\text{-valor} < 0,001$) em todos os horários (Tabela 4.4).

Comparando as temperaturas médias para cada período do dia, encontradas em dias desfavoráveis à dispersão de verão com as médias de todo o verão, temos um comportamento um pouco diferente do encontrado anteriormente. Apenas entre 12h30min e 15h foi encontrada temperatura média superior nos dias classificados como desfavoráveis à dispersão.

Tabela 4.4 – Temperatura média por estação do ano e período do dia para todos os dias e dias desfavoráveis à dispersão dos invernos.

Períodos do dia	MÉDIA	MÉDIA	p-valor
Invernos	todos dias	dias desfavoráveis	
6:30 – 8:30	16,0	17,2	<0,001
9:00 – 12:00	18,5	20,2	<0,001
12:30 – 15:00	21,2	23,8	<0,001
15:30 – 18:00	21,0	23,7	<0,001
18:30 – 24:00	18,0	20,0	<0,001
0:00 – 6:30	16,6	18,2	<0,001

A umidade relativa, com comportamento contrário ao da temperatura, registrou uma redução nos valores médios em dias desfavoráveis à dispersão do que na maioria dos dias em todos os períodos do dia, tanto no inverno como no verão. A variação da amplitude nos dias desfavoráveis à dispersão de inverno é de 90% enquanto que na média geral do inverno essa variação foi de cerca 37% entre o dia e a noite. Nos dias desfavoráveis de verão essas amplitudes foram menores com 65% e 20%. A variação da umidade relativa foi pequena no verão geral pelo fato de ter chovido a maior parte dos dias amostrados.

Portanto, é provável que as maiores temperaturas e os menores valores de umidade relativa nos períodos poluídos tenham contribuído para que esses dias tenham tido maiores concentrações de poluentes.

No inverno, observou-se um aumento nas concentrações médias de CO (ppb) em todos os horários do dia. Testou-se então se esse aumento foi significativo em todos as faixas do dia. Os resultados apresentaram evidências de que houve um aumento significativo na concentração de CO nos dias desfavoráveis à dispersão, exceto entre 15h30min e 18h, que não temos evidências de que a concentração de CO tenha aumentado significativamente, conforme pode ser visto na Tabela 4.5. Isso indica que o processo de oxidação do CO, principal sumidouro, é mais eficiente entre 15h30min e 18h.

É nos dias desfavoráveis à dispersão e no período da noite que ocorreram as maiores concentrações de CO. Um dia poluído apresenta valores cerca de 100% maiores quando comparados a média geral dos dias amostrados no inverno. Avaliando todos os dias mais desfavoráveis à dispersão, em 4% desses dias encontraram-se concentrações de CO acima de 7000ppb, 17% acima de 6000 ppb e 31% acima de 4000ppb.

Tabela 4.5 – Concentração média de CO (ppb) por estação do ano e período do dia para todos os dias e dias desfavoráveis à dispersão dos invernos.

Períodos do dia Invernos	MÉDIA CO(ppb) todos dias	MÉDIA CO(ppb) dias desfavoráveis	p-valor
6:30 – 8:30	1492	2899	<0,0001
9:00 – 12:00	1299	2042	<0,0001
12:30 – 15:00	776	843	0,0407
15:30 – 18:00	730	769	0,0961
18:30- 24:00	1808	2759	<0,0001
0:00 – 6:30	1700	3496	<0,0001

O verão apresentou comportamento um pouco diferenciado das demais estações com as menores variações nas concentrações de CO. Isso se deve pelo fato da camada limite noturna quando formada se dá com uma altura maior no período do verão que no inverno. O verão apresenta características que favorecem que os processos de diluição (são mais eficientes), a formação de

nuvens é mais frequente e a presença de valores maiores de umidade contribuem com esta diminuição na concentração dos gases no verão.

NO e NO₂ apresentaram comportamento semelhante ao do CO, com maiores concentrações no inverno e as menores no verão. Novamente o processo de remoção via reações fotoquímicas é eficiente, pois nos horários de maior intensidade solar as concentrações desses gases é fortemente reduzida. E durante a noite o processo de formação da camada limite noturna faz com que no inverno as concentrações sejam maiores que no verão.

Para o NO, tem-se 69 dias considerados desfavoráveis à dispersão e destes, 41 dias, ou seja, 60 % apresentam concentrações acima de 150 ppb. Em 52% e 17% dos dias tem-se concentrações registradas acima de 200 ppb e 350 ppb, respectivamente. Para o NO₂, temos 72% dos dias com concentrações acima de 80ppb, 60% dos dias acima de 90 ppb e 17 % acima de 155ppb.

Comparando as concentrações médias de O₃ em dias muito desfavoráveis à dispersão com a média geral, foi detectado um aumento significativo nas concentrações para todas as três estações estudadas (inverno, verão e transição). É no verão e na primavera que foram observadas as maiores concentrações do O₃, tendo os valores médios de 100 ppb enquanto que nos dias desfavoráveis à dispersão de invernos esse valor fica em torno de 65 ppb, ou seja, 35% menor. Isso demonstra a forte influência da radiação solar e temperatura na formação do O₃ troposférico. No início do dia e durante a noite a produção de ozônio é praticamente nula, sendo encontrados valores baixos (médias máximas de 19ppb), demonstrando que o processo de formação fotoquímica inicia a partir das 9h da manhã.

Os dias desfavoráveis à dispersão de verão apresentaram variação de 150% da concentração média máxima registrada, na primavera esta diferença cai para 100% e no inverno é de apenas 50% (O₃). Para o O₃, num total de 78 dias avaliados como desfavoráveis à dispersão, em 60 deles, ou seja, em 77% houve o registro de concentrações de O₃ acima de 60 ppb. Em 42% dos dias registrou-se concentrações acima de 75 ppb, em 17% dos dias os registros estiveram acima de 100ppb e em apenas 3% dos dias as concentrações foram maiores que 150 ppb.

Para os dados de material particulado inalável, há evidências de que a concentração média é superior em dias mais desfavoráveis à dispersão em todas as horas do dia nos invernos quando comparados com a primavera. Comportamento similar foi encontrado em relação ao gás SO₂. Para o SO₂, nos dias mais desfavoráveis à dispersão, tem-se 56% dos dias com concentrações acima de 20 ppb e 22% acima de 30 ppb.

A velocidade média do vento nos dias mais desfavoráveis à dispersão de inverno apresenta-se inferior em comparação à média geral de inverno (Figura 4.20). Este fator também contribui para que as concentrações de CO e NOx sejam maiores que no geral nos dias desfavoráveis à dispersão nos horários com menor ou sem incidência de radiação. Nos dias de verão, desfavoráveis à dispersão, ocorre uma redução na velocidade média do vento no começo do dia e vai até aproximadamente as 15 horas. Os maiores valores de velocidade do vento foram registrados no verão. Em geral, a partir das 15 horas, ocorre um aumento na velocidade do vento atingindo valores médios máximos de 3 m.s^{-1} nos dias poluídos de verão. Isso indica que ocorrem uma melhor dispersão dos poluentes no verão.

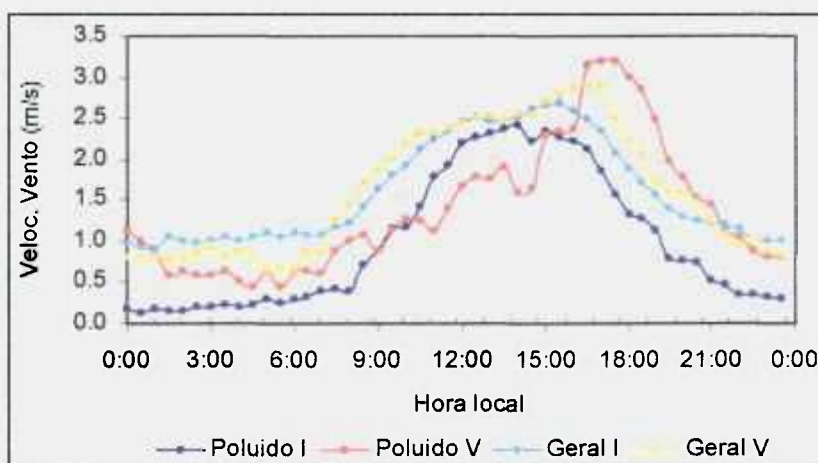


Figura 4.20 – Ciclo diurno dos valores médios da velocidade de vento integrados a cada 30 minutos, obtidas na cidade Universitária - USP durante as estações de inverno (I) e verão (V).

A direção preferencial de vento apresentou comportamento diferenciado nas manhãs quando comparadas as tardes e noites (Figura 4.21). Em geral, durante a manhã não houve uma direção preferencial, mas sim uma região entre SE e NE, exceto para o verão de 2000 que durante a manhã apresentou direções preferenciais entre WNW e SSW.

No período da tarde e da noite a direção preferencial do vento foi de sul (S) seguido de sul-sudeste (SSE), ou seja, a cidade Universitária recebe massas de ar das rodovias Raposo Tavares e Régis Bittencourt. E, a influência secundária de NNW a WNW, indica que as massas de ar vêm do sentido da Marginal Pinheiros e Castelo Branco (Figura 4.8).

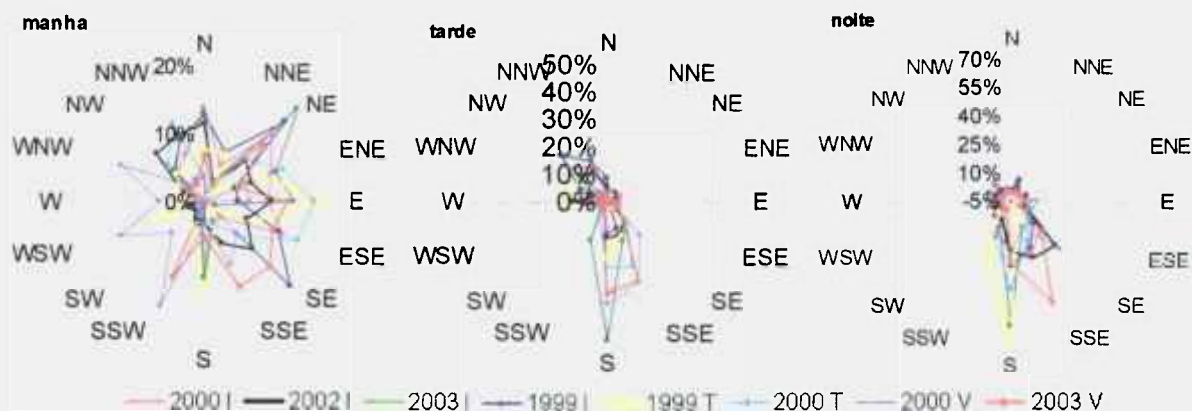


Figura 4.21 – Distribuição de freqüência da direção do vento durante os dias poluídos na Cidade Universitária – USP nas oito estações estudadas [(1999 I), (2000 I), (2002 I), (2003 I), (2000 V), (2003 V), (1999 T) e (2000 T)].

No intuito de verificar qual a relação entre as variáveis climáticas e os gases nos dias desfavoráveis à dispersão na cidade de São Paulo, foi aplicada aos dados uma análise de correlação canônica. A análise de correlação canônica tem como objetivo principal identificar e quantificar a relação entre dois conjuntos de variáveis através de combinações lineares que maximizam a correlação entre eles. Essas combinações são expressas através de variáveis canônicas, sintetizadas a partir das variáveis originais, sob forma de combinações lineares. A interpretação das variáveis canônicas é feita observando-se os pesos canônicos, a estrutura da correlação canônica e as cargas canônicas cruzadas, sendo esta última a mais recomendada. As cargas canônicas cruzadas medem a correlação entre as variáveis canônicas e os conjuntos de variáveis pertencentes ao grupo oposto e quantificam de forma univariada essa informação (Johnson e Wichern, 2002).

Para a utilização desta técnica algumas suposições devem estar satisfeitas, tais como a presença de linearidade na associação dos grupos em estudo. Além disso, espera-se que não haja problemas de multicolineariedade nas variáveis, ou seja, que duas ou mais variáveis não estejam explicando a mesma coisa. A terceira e última suposição é a de que as variáveis analisadas sigam uma distribuição normal multivariada, o que nem sempre é possível de se verificar (Johnson e Wichern, 2002).

Os resultados da correlação canônica, apresentados a seguir servem como uma descrição multivariada da correlação entre um conjunto de variáveis climáticas e outro de gases. Dada a não normalidade univariada dos dados e a grande heterogeneidade nas observações, trabalhou-se com as variáveis padronizadas, a fim de evitar que uma variável com grande variabilidade possa

ter seu comportamento “viciando” os resultados. Além disso, a falta de normalidade, menos com os dados padronizados, sugere que os resultados dos testes estatísticos realizados devam ser avaliados com maior cuidado, dado que nem todas as suposições que sustentam estes testes estão satisfeitas.

O dia foi então dividido em dois períodos: primeira parte que variou entre 8h e 14h e segunda parte que variou entre 14h e 18h nos invernos, 18h30min nas primaveras e 19h nos verões. Os resultados da correlação canônica para a primeira parte do dia (8h e 14h), indicam a presença de duas raízes canônicas significativas. As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam as cargas canônicas e as cargas cruzadas para cada um dos conjuntos de variáveis avaliadas. A duas primeiras raízes canônicas explicam em torno de 84% da variabilidade das variáveis climáticas enquanto que para os gases, o percentual explicado é de aproximadamente 94%.

Tabela 4.6 – Cargas canônicas para cada um dos conjuntos de variáveis avaliadas entre 8h e 14h.

Cargas Canônicas para as variáveis Meteorológicas			Cargas Canônicas para os Gases		
Temp ($^{\circ}\text{C}$)	0,839	-0,288	CO (ppb)	0,077	0,960
Radiação (w.m^{-2})	0,949	-0,070	O ₃ (ppb)	0,942	-0,32
Vel. Vento (m/s)	-0,075	-0,946	NOx (ppb)	-0,036	0,994

Tabela 4.7 – Cargas cruzadas para cada um dos conjuntos de variáveis avaliadas entre 8h e 14h.

Correlação Cruzada para as variáveis Meteorológicas			Correlação Cruzada para os Gases		
Temp ($^{\circ}\text{C}$)	0,595	-0,152	CO (ppb)	0,055	0,506
Radiação (w.m^{-2})	0,672	-0,037	O ₃ (ppb)	0,668	0,169
Vel. Vento (m/s)	-0,053	-0,499	NOx (ppb)	0,025	0,525

Pode-se caracterizar, as cargas cruzadas uma associação direta entre a temperatura e a radiação com a predominância de O₃, dada a correlação positiva destas variáveis com a primeira variável canônica dos gases. Tem-se ainda uma correlação positiva entre CO e NOx com a pouca presença de vento, que caracteriza a correlação entre esses gases com a segunda variável canônica das variáveis climática. Os resultados mostram que há uma tendência em ocorrer uma maior concentração de O₃ quando existe uma combinação de temperatura e radiação elevada. Já quando há pouco vento, há uma tendência em ocorrer um aumento nas concentrações de NOx e CO. Este fato está de acordo com a análise descritiva apresentada anteriormente. As relações entre as variáveis e suas correlações cruzadas com as variáveis canônicas, entre 8h e 14h, podem ser visualizadas na Figura 4.22.

As cargas canônicas e as cargas cruzadas para cada um dos conjuntos de variáveis avaliadas entre 14h30min às 19h são apresentadas nas Tabelas 4.8 e 4.9. Considerando os dados medidos das 14h30min às 18h nos invernos, 18h30min nas primaveras e 19h nos verões, temos uma configuração muito similar a encontrada anteriormente. A primeira raiz canônica correlaciona positivamente temperatura e radiação com Ozônio e negativamente com NO_x. A segunda raiz caracteriza-se pela correlação negativa entre temperatura, velocidade de vento com CO e NO_x e que estes grupos agem de maneiras opostas durante estes períodos.

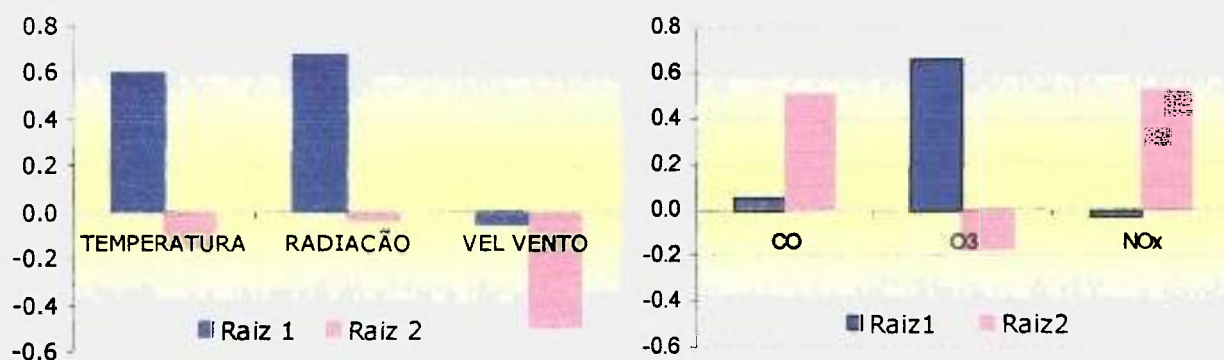


Figura 4.22 - Relações entre as variáveis e suas correlações cruzadas com as variáveis canônicas.

Tabela 4.8 – Cargas canônicas para cada um dos conjuntos de variáveis avaliadas entre 14h e 19h.

Cargas Canônicas para as variáveis Meteorológicas			Cargas Canônicas para os Gases		
Temp (°C)	0,805	-0,506	CO (ppb)	-0,155	0,985
Radiação (w.m ⁻²)	0,803	0,097	O3 (ppb)	0,997	0,028
Vel. Vento (m/s)	-0,051	-0,959	NOx (ppb)	-0,514	0,580

Tabela 4.9 – Cargas cruzadas para cada um dos conjuntos de variáveis avaliadas entre 14h e 19h.

Correlação Cruzada para as variáveis Meteorológicas			Correlação Cruzada para os Gases		
Temp (°C)	0.659	-0.203	CO (ppb)	0.127	0.396
Radiação (w.m ⁻²)	0.658	0.039	O3 (ppb)	0.817	0.011
Vel. Vento (m/s)	-0.042	-0.385	NOx (ppb)	-0.421	0.233

4.3 Influência de movimentos descendentes na troposfera na concentração noturna de ozônio na Cidade Universitária, São Paulo

Como a produção de ozônio depende da presença dos precursores (NO_x , CO e COVs) e da radiação solar, não há formação de ozônio durante o período noturno na baixa troposfera, apenas o seu consumo. Quando a produção fotoquímica cessa e a reação do O_3 com NO e NO_2 , principais sumidouros químicos de O_3 , prossegue. Os aumentos das concentrações de ozônio durante a noite ocorrem devido as correntes descendentes formadas por sistemas convectivos, que trazem O_3 de camadas superiores da troposfera, onde a concentração está maior que na superfície.

Nesta etapa do trabalho é apresentado um estudo do efeito do transporte vertical de ozônio nas medidas de superfície na RMSP. Como mencionado anteriormente, o ozônio foi o único gás que foi analisado por um tempo maior que os demais. As coletas foram entre julho de 1999 a fevereiro de 2001 e janeiro de 2003 a setembro de 2003 na Cidade Universitária, IPEN. No total foram analisados 848 dias.

A principal explicação para o aumento das concentrações de ozônio noturnas é o transporte vertical. Os processos que trazem ozônio de níveis mais altos podem estar relacionados dois processos: à passagem de sistemas frontais e jatos noturnos (Reitebuch, 2000). Os jatos noturnos normalmente trazem parcelas de ar de camadas mais baixas, entre 300 até 1200 m de altitude, conforme observação utilizando os resultados do SODAR.

A concentração média de ozônio no período noturno para todos os dias analisados foi de 10 ppb (20h30min até 6h). O valor mediano ficou mais abaixo com 8,1 ppb entre as 0h e 6h30min e 6,0 ppb entre as 20h e 23h30min.

Entre as 0h e 6h30min, a concentração de ozônio ultrapassou 46,0 ppb em apenas dois dias, 13/10/2000 e 09/02/2003, atingindo valores de 65,4 ppb e 53,9 ppb, respectivamente. Entre as 20h30min e 24h, a concentração de ozônio ultrapassou 45,5 ppb em onze dias, e ocorreram nos meses de set, out, dez, jan e fev, atingindo o valor máximo de 67,8 ppb em 08/02/2003 (21h30min).

Foi considerado como aumento de ozônio noturno, o dobro do valor médio da concentração de ozônio, na ausência de picos noturnos. Neste caso o valor médio encontrado foi de 7,5ppb, sendo então assumido como pico noturno os valores acima de 15ppb. Esta faixa representa entre 7% a 89%, dependendo do mês. A média para todo o período estudado apresentou que a faixa entre 0,05 e 15 ppb representa 64,1% dos dias amostrados. A faixa de 15 e 30 ppb representa 32,2% e as concentrações acima de 30 ppb das noites tiveram 3,7%,

sendo que 2,5% estiveram entre 30 e 40ppb e 1,2% maior que 40 ppb (Figura 4.23).

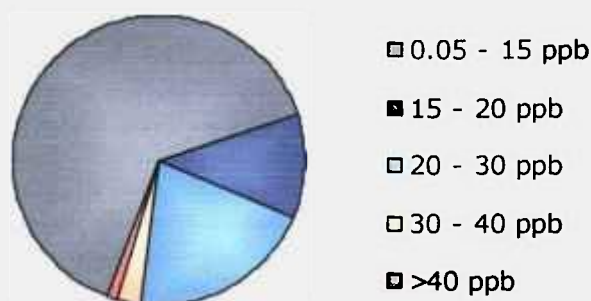


Figura 4.23 – Número de casos (em %) de aumento de concentração de O_3 durante a noite por mês amostrado entre 0h e 6h30min. Coletas realizadas entre julho de 1999 a fevereiro de 2001 e janeiro de 2003 a setembro de 2003 na Cidade Universitária, USP.

O número de casos de aumento das concentrações noturnas de O_3 mensal é apresentado na Figura 4.24. Desta maneira pode-se observar em que período do ano as entradas noturnas de ozônio são mais frequentes, na faixa de horário entre as 0h e 6h30min.

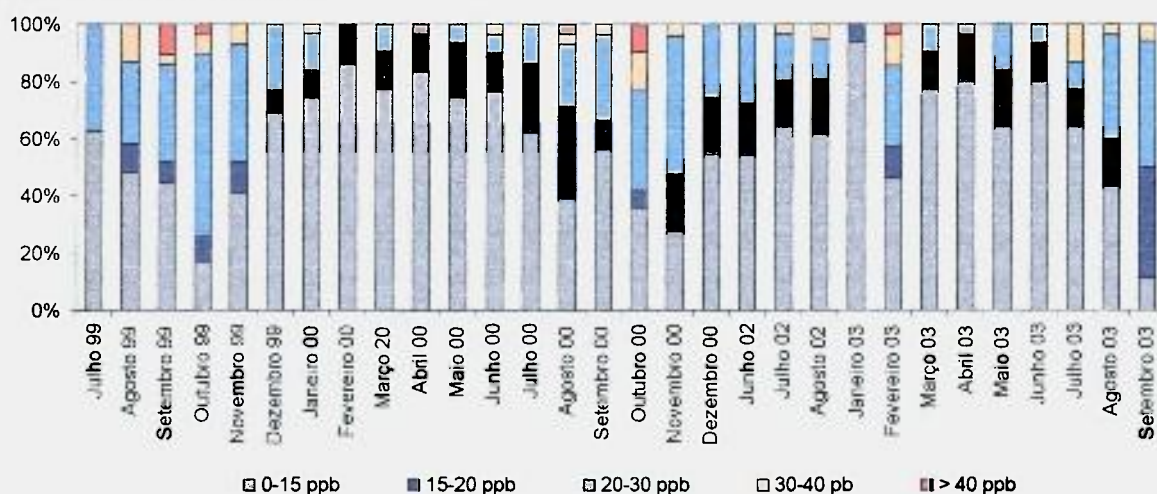


Figura 4.24 – Frequência de observações das concentrações de O_3 (em %) maiores que 20 ppb entre 0h e 6h30min (hora local). Coletas realizadas entre julho de 1999 a fevereiro de 2001 e de janeiro a setembro de 2003 na Cidade Universitária, USP.

Avaliando todos os dias amostrados, foi entre as 3h e 4h da manhã que ocorreram as maiores frequências dos picos noturnos de O_3 . Este comportamento pode ser visualizado na Figura 4.25, que apresenta a distribuição da frequência das observações de concentrações noturnas de O_3 maiores que 20 ppb, para todo o período estudado.

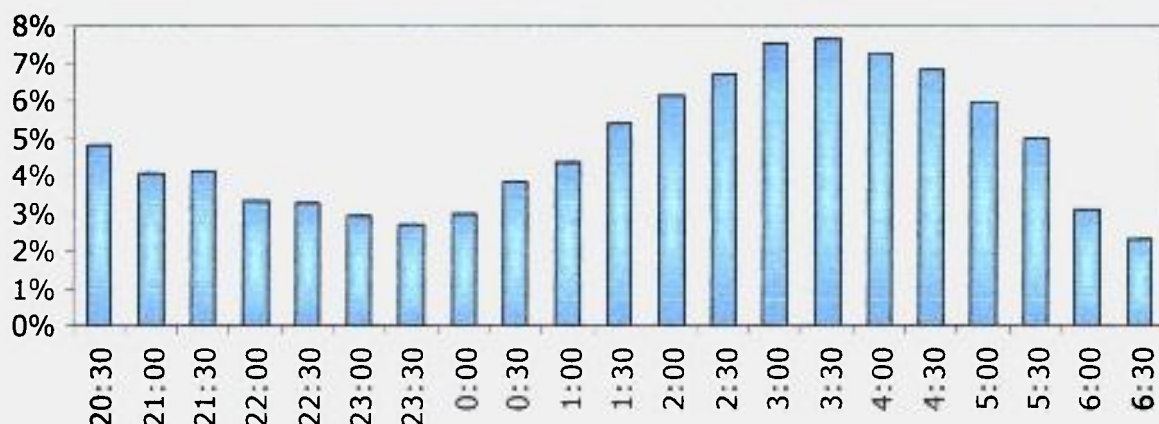


Figura 4.25 –Frequência de observações das concentrações de O₃ maiores que 20 ppb entre 20h30min até 6h (hora local). Coletas realizadas entre julho de 1999 a fevereiro de 2001 e de janeiro a setembro de 2003 na Cidade Universitária, USP.

Um caso específico de aumento na concentração de O₃ noturno ocorreu na noite do dia 27 para 28 de julho de 1999 (Figura 4.26). Associando os estudos de gases, com resultados obtidos utilizando o SODAR, pode se observar a concordância entre a e o aumento da concentração de ozônio ao nível do solo.

O aumento das concentrações de ozônio na superfície foi registrado entre às 21h45min (27/07/1999) até às 6h (28/07/1999), hora local. As 22h do dia 27 de julho inicia o movimento vertical e as concentrações de ozônio aumentam até as 22h45min hora local. Três novos picos de aumento da concentração de ozônio ocorreram as 0h30min, 3h00 min e 5h25min do dia 28 de julho, quando ocorreu movimento vertical do vento trazendo ozônio dois níveis mais altos da troposfera.

Neste caso, os processos que provocou o aumento das concentrações noturnas de ozônio, são os jatos noturnos que trazem parcelas de ar de camadas de 300 até 1200m de altitude. Considerando a série temporal do ozônio, foi possível observar que muitas das noites que ocorreram as maiores concentrações de O₃, sistemas frontais estavam sob a RMSP, trazendo parcelas de ar com O₃, de camadas mais elevadas.

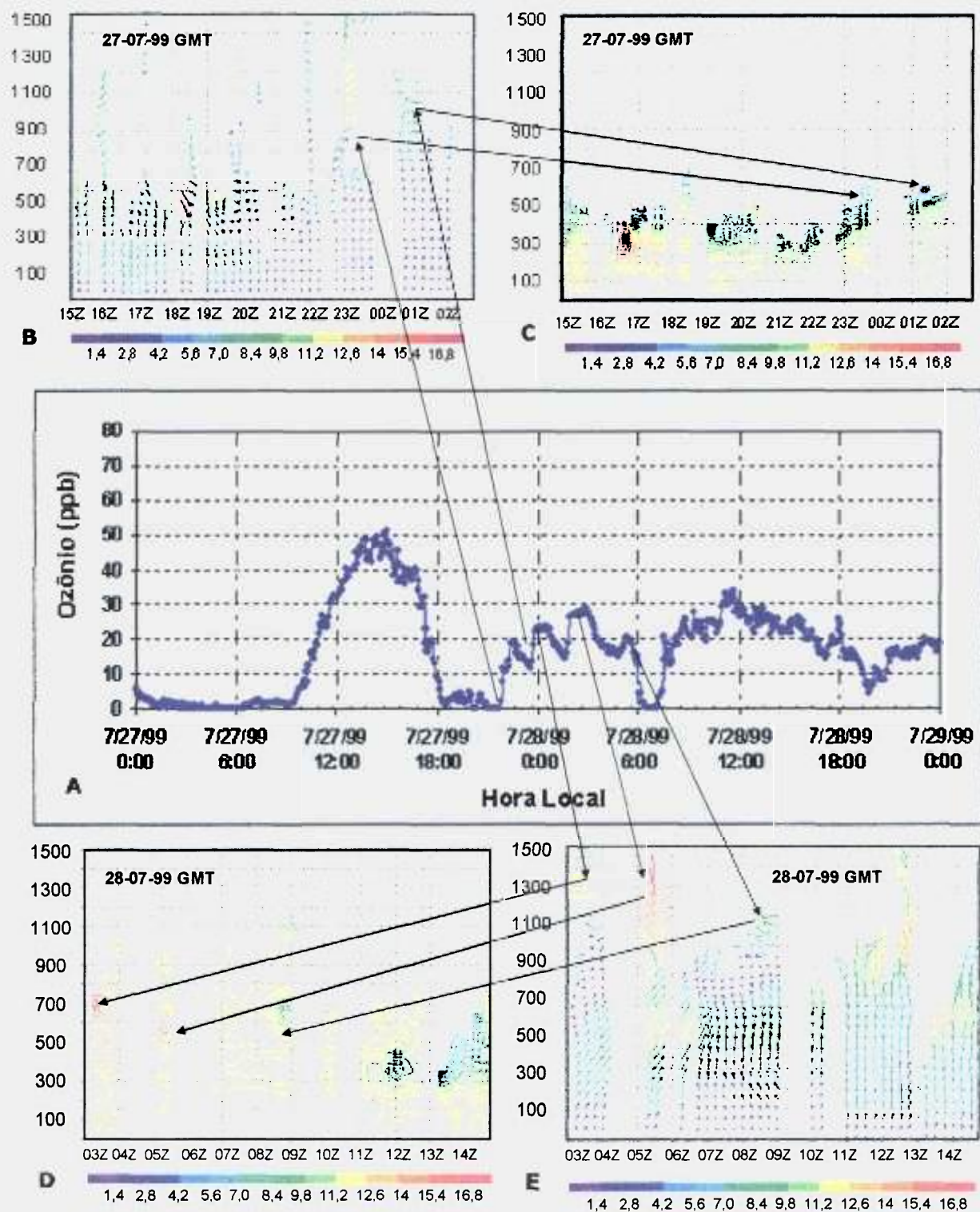


Figura 4.26 – [A]: Medidas das concentrações de O_3 ; [B, C, D, E]: Dados do SODAR durante os dias 27 e 28 de Julho de 1999.

4.4 Identificação e quantificação de COVs na atmosfera da cidade de São Paulo

As coletas de COVs foram realizadas no IPEN, nos dias 12 e 27 de junho, 23 e 24 de julho de 2003. Nos dias 04 e 06 de agosto de 2003 foram coletadas, simultaneamente, em dois locais (IPEN e Parque Dom Pedro), a fim de se observar a variação nas concentrações entre um ambiente muito impactado pelas emissões veiculares (Parque D. Pedro) e outro menos (IPEN).

Com o objetivo de se conhecer o perfil diário dos COVs, foram coletadas amostras durante todo o período diurno, nos dias 24 de julho e 05 de agosto. Nos demais dias, as amostragens foram realizadas apenas no período da manhã, entre às 6h30min e 9h, pelo fato de que, neste horário, o trânsito era intenso e a radiação solar ainda estava pequena, comparada aos valores que atinge em torno das 13h, e a maior parte dos poluentes não havia reagido e formado poluentes secundários.

Em paralelo as coletas de COVs, foram realizadas medidas de outros gases, como O_3 , CO, NO_x e variáveis meteorológicas para se avaliar as possíveis relações existentes entre os mesmos. As concentrações de O_3 nos dias de coleta de COVs podem ser visualizadas na Figura 4.27. Os dias de coleta dos COVs foram escolhidos de acordo com as condições meteorológicas. O objetivo foi de amostrar em dia estáveis, ou seja, ensolarados e sem nuvens. Para isso, as previsões das condições meteorológicas foram acompanhadas. Em agosto, os dias de coleta foram definidos pelos pesquisadores do IAG.

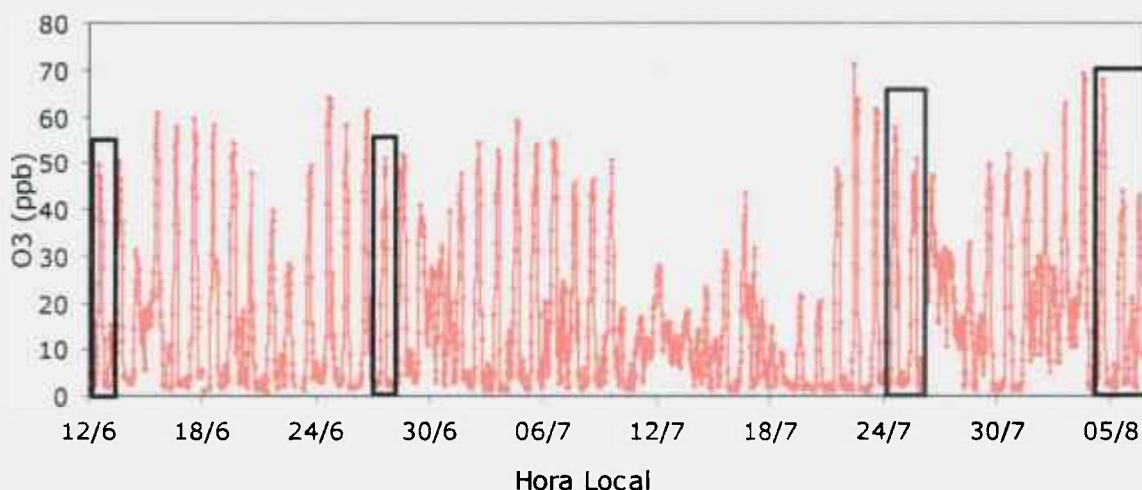


Figura 4.27 – Série temporal do O_3 de 12 de junho a 06 de agosto de 2003 coletado na cidade Universitária – USP (IPEN), indicando os dias em que foram coletadas as amostras de COVs.

A reprodutibilidade do sistema de análise foi verificada com a repetição das análises das amostras. Na Figura 4.28 estão apresentados os resultados das análises de duas amostras (3 e 4 vezes) que foram coletadas no Ipen, Cidade Universitária – USP. Os COVs mais abundantes encontrados nessas amostras ($> C_3$) e a reprodutibilidade do sistema e podem ser visualizados.

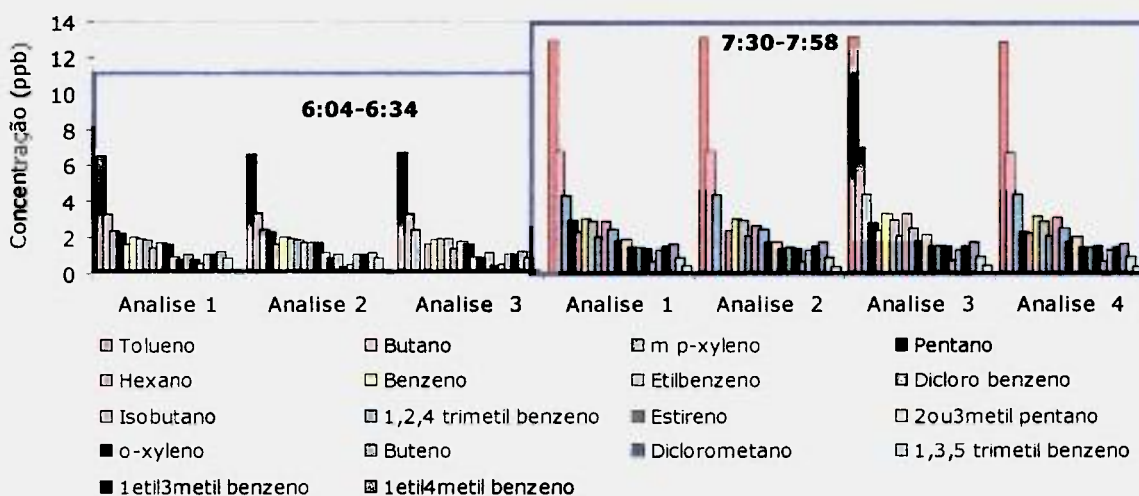


Figura 4.28 – Análises realizadas das concentrações dos COVs mais abundantes de amostras em triplicata e quadruplicada, coletadas no dia 12 de junho de 2003, das 6h04min às 6h34min e das 7h30min às 7h58min.

Na Tabela 4.10 são apresentados as concentrações de 30 COVs majoritários quantificados com respectivos valores dos desvios padrões, que foram pequenos, indicando uma boa reprodutibilidade do sistema.

Os compostos orgânicos mais abundantes encontrados, na maioria das amostras, na área urbana da cidade de São Paulo foram: tolueno, benzeno, o,m,p-xilenos, etil benzeno, n-butano, n-pentano, 1,2,4 trimetil benzeno, 1,2,4 trimetilbenzeno, isobutano, buteno.

O comportamento no perfil diário nas concentrações dos principais COVs, coletados nos dias 24 de julho e 05 de agosto, foram similares. As maiores concentrações de COVs foram no início e no final do dia, enquanto que no horário de maior radiação, elas diminuíram significativamente. Este comportamento indica que, além da diminuição na emissão provinda do tráfego, que é menor no meio do dia, existe também o consumo destes compostos que se dá, principalmente, pelas reações fotoquímicas, contribuindo para a formação líquida de ozônio. Na Figura 4.29 é apresentado o comportamento diário de 18 COVs, onde cada amostra foi coletada durante 30 minutos. Os COVs mais abundantes, nos horários de maior emissão e menor consumo, ou seja, entre 6h-9h30min e após às 18h, foram o tolueno, seguido de butano e m e p-xileno.

Tabela 4.10 – Concentração média e desvio padrão para duas amostras analisadas em triplicata e quadruplicada.

Compostos		6:04 - 6:34	Desvio	7:30 - 7:58	Desvio
		Média (ppb)	padrão	Média (ppb)	padrão
1	Tolueno	6,61	0,06	12,99	0,12
2	Butano	3,33	0,02	6,83	0,12
3	m,p -xileno	2,43	0,04	4,35	0,05
4	Benzeno	1,94	0,07	3,12	0,14
6	Isobutano	1,49	0,18	2,99	0,28
7	Etil benzeno	1,93	0,02	2,92	0,03
8	Pentano	2,24	0,04	2,67	0,36
9	1,2,4 trimetil benzeno	1,75	0,01	2,48	0,04
10	Heptano	1,42	0,06	2,47	0,12
11	Hexano	1,65	0,02	2,31	0,04
12	Diclorobenzeno	1,89	0,02	2,06	0,01
13	2ou3metilpentano	1,00	0,11	1,93	0,17
14	Estireno	1,66	0,02	1,76	0,03
15	1 etil 4 metil benzeno	1,17	0,03	1,68	0,02
16	1 etil 3 metil benzeno	1,09	0,03	1,49	0,02
17	Diclorometano	0,52	0,21	1,46	0,09
18	Buteno	1,12	0,05	1,46	0,03
19	o-xileno	0,84	0,03	1,44	0,03
20	1,3,5 trimetilbenzeno	1,09	0,01	1,29	0,01
22	1etil 2 metil benzeno	0,98	0,02	1,24	0,03
23	Undecano	0,99	0,01	1,23	0,01
24	Dodecano	0,99	0,01	1,23	0,01
25	1,1,2 tricloro trifluor etano	0,86	0,02	0,90	0,04
26	Tetracloroetileno	0,55	0,05	0,65	0,03
27	Penteno	0,22	0,01	0,39	0,02
29	Hexeno	0,20	0,00	0,30	0,01
30	Isopreno	0,17	0,02	0,28	0,01
TOTAL		40,1	1,2	63,9	1,9

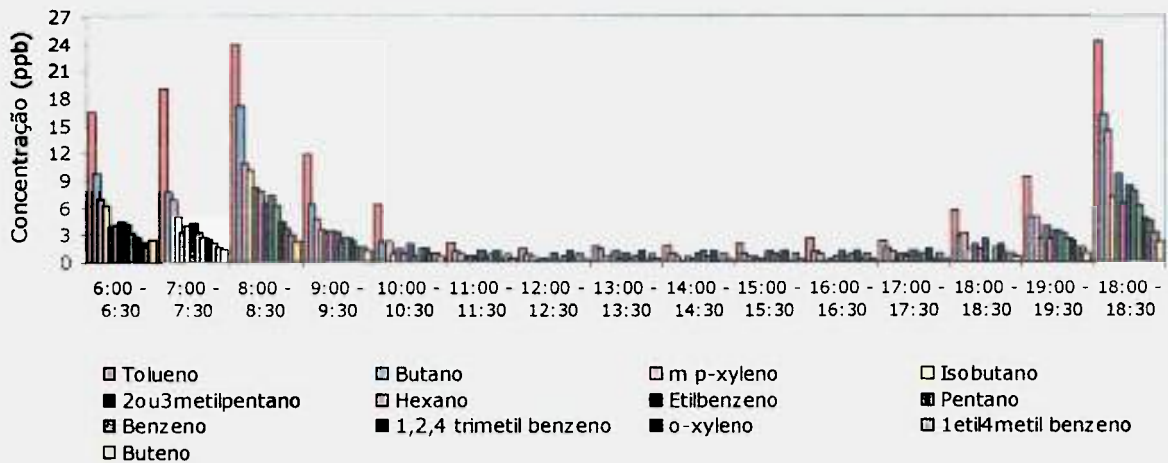


Figura 4.29 – Concentrações dos COVs majoritários de amostras coletadas no dia 24 de julho de 2003, das 6h até 18h30min (tempo de amostragem:30min).

Os compostos orgânicos majoritários foram praticamente os mesmos, nas amostras coletadas em diferentes dias e locais, na cidade de São Paulo. Os valores médios das concentrações dos 24 COVs majoritários ($>C_3$), coletados na cidade Universitária (Ipen) e Parque Dom Pedro, durante a manhã (7h-9h) estão apresentados na Figura 4.30. Estes são horários em que ocorre a maior emissão, pois a principal fonte é a veicular, sem o consumo por reações fotoquímicas.



Figura 4.30 – Ranking das concentrações dos 24 compostos orgânicos voláteis mais abundantes registrados nos dias 04 a 06 de agosto de 2003, na cidade Universitária e parque Dom Pedro. Média das amostras coletadas entre 7h-9h.

Dos COVs analisados neste trabalho, os principais precursores do O_3 , de acordo com a aplicação da escala de reatividade MIR (Carter, 1994), para a cidade de São Paulo foram: m,p-xileno, 1,2,4 trimetilbenzeno, tolueno, 1,3,5 trimetilbenzeno, o-xileno, etil benzeno, buteno e 2ou3 metil pentano (Figura 4.31).

Na Tabela 4.11 estão apresentados os resultados das análises dos 36 COVs quantificados, presentes nas amostras coletadas no IPEN e no Parque Dom Pedro, de 04 a 06 de agosto de 2003. De acordo com o Boletim de Qualidade do ar fornecido diariamente pela CETESB, os dias 04 e 05 apresentaram condições desfavoráveis à dispersão, enquanto que o dia 06 foi favorável. As concentrações de COVs foram semelhantes entre si nos dias 04 e 06 de agosto

de 2003 no Parque D. Pedro, apresentando uma concentração média de 69,7ppb. No dia 04, foi observado uma redução de 44% nas concentrações de COVs no IPEN, quando comparada ao Parque D. Pedro. No dia 06 de agosto, quando as condições de dispersão melhoraram, observou-se pouca diferença entre os dois locais amostrados, cerca de 6,3%.

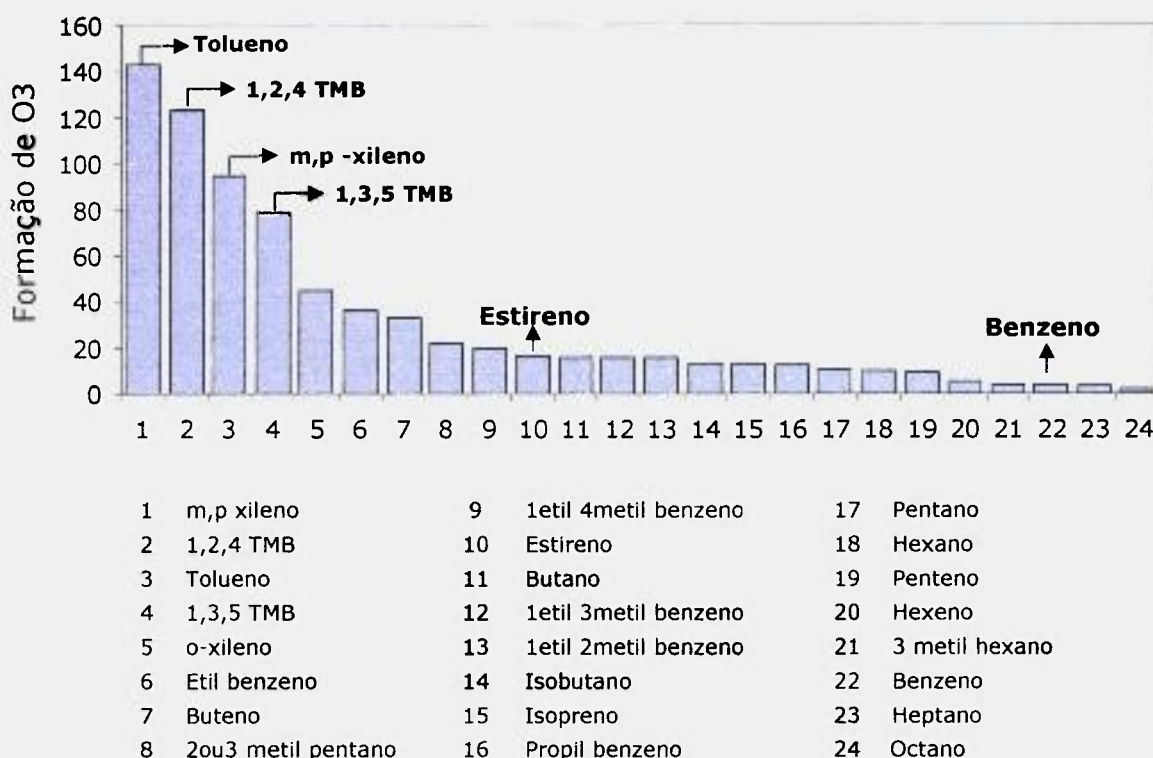


Figura 4.31 – Ranking de formação de O₃ dos 24 compostos orgânicos voláteis analisados nos dias 04 a 06 de agosto de 2003, na cidade Universitária e parque Dom Pedro. Média das amostras coletadas entre 7h-9h.

A radiação solar fornece energia para desencadear uma série de reações fotoquímicas na atmosfera. Pode-se observar que, pontualmente, ocorreram variações nas concentrações de local para local. No dia 04 de agosto, em média as concentrações de COVs no IPEN foram menores que no Parque D. Pedro, no entanto, faltam informações tanto meteorológicas como dos gases para poder avaliar esta diferença.

Neste dia, foram registradas as maiores concentrações de ozônio no IPEN, talvez porque o consumo das espécies orgânicas tenha sido mais eficiente, acrescido do fato de que velocidade do vento foi menor, o que favorece a formação do ozônio a partir dos COVs e NO_x (Figura 4.32). Isto confirma que em dias com maior calmaria, radiação similar e menor concentração de COVs pode ser formado uma maior quantidade de ozônio troposférico na cidade de São Paulo.

Tabela 4.11 – Concentração dos principais COVs detectados em amostras coletadas no Parque Dom Pedro e na Cidade Universitária (ppb), nos dias 04 a 06 de agosto de 2003, entre 7h e 9h.

	COVs	4/8/2003	4/8/2003	5/8/2003	5/8/2003	6/8/2003	6/8/2003
		D. Pedro	IPEN	D. Pedro	IPEN	D. Pedro	IPEN
1	Tolueno	7,5	4,7	10,9	15,5	8,6	8,8
2	Butano	5,2	3,3	7,5	9,3	6,9	7,5
3	m,p -xileno	3,5	2,6	5,4	6,5	4,6	4,1
4	2ou3metilpentano	3,2	3,3	4,2	5,4	4,8	3,7
5	Isobutano	2,4	2,5	3,9	5,4	3,9	3,9
6	Pentano	3,2	2,9	3,8	4,4	3,6	2,8
7	1,2,4 TMB	4,1	1,8	3,5	2,8	2,3	2,6
8	Benzeno	3,7	1,8	3,3	2,9	3,2	2,7
9	Étil benzeno	3,4	2,1	3,2	4,1	2,9	2,8
10	Hexano	2,6	2,7	3,0	3,1	3,2	2,5
11	Tetracloroetileno	1,3	0,6	2,1	2,4	1,1	1,0
12	1etil 4metil benzeno	2,7	1,1	2,1	1,9	1,7	1,7
13	o-xileno	1,4	0,9	2,0	2,0	1,6	1,4
14	Diclorobenzeno	1,7	2,0	1,9	2,0	1,9	1,8
15	Estireno	1,7	1,6	1,8	2,0	1,6	1,7
16	Buteno	1,5	1,0	1,8	1,7	1,8	1,8
17	1,3,5 TMB	2,7	1,2	1,5	1,4	1,3	1,3
18	1etil 3metil benzeno	2,4	1,0	1,5	1,4	1,2	1,3
19	Diclorometano	0,3	0,3	1,5	1,6	2,0	1,7
20	1etil 2metil benzeno	2,4	1,0	1,4	1,3	1,3	1,3
21	Heptano	1,1	0,5	1,2	1,0	1,1	0,9
22	Propil benzeno	2,1	0,9	1,1	1,1	1,0	1,0
23	3 metil hexano	0,6	0,3	1,0	0,8	1,0	0,8
24	1,1,2 triclorotrifluoret ⁽¹⁾	1,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,8
25	Octano	0,6	0,2	0,8	0,7	0,8	0,6
26	Nonano	0,4	0,2	0,7	0,7	0,5	0,5
27	Penteno	0,5	0,2	0,6	0,6	0,7	0,5
28	Decano	0,3	0,1	0,5	0,5	0,4	0,3
29	Isopreno	0,4	0,3	0,5	0,8	0,6	0,5
30	Tricloroetileno	0,5	0,2	0,5	0,2	0,4	0,4
31	Hexeno	0,4	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4
32	Undecano	0,2	0,1	0,3	0,3	0,1	0,2
33	2,3 dimetil pentano	0,2	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2
34	Dodecano	< LD	< LD	0,1	0,1	< LD	< LD
35	2,2 dimetil butano	< LD	< LD	0,1	< LD	0,1	< LD
36	2,3 dimetil hexano	< LD	< LD	0,1	0,1	0,1	0,1
TOTAL		66,0	42,3	75,6	85,8	67,6	63,3

(1) 1,1,2 triclorotrifluoretano

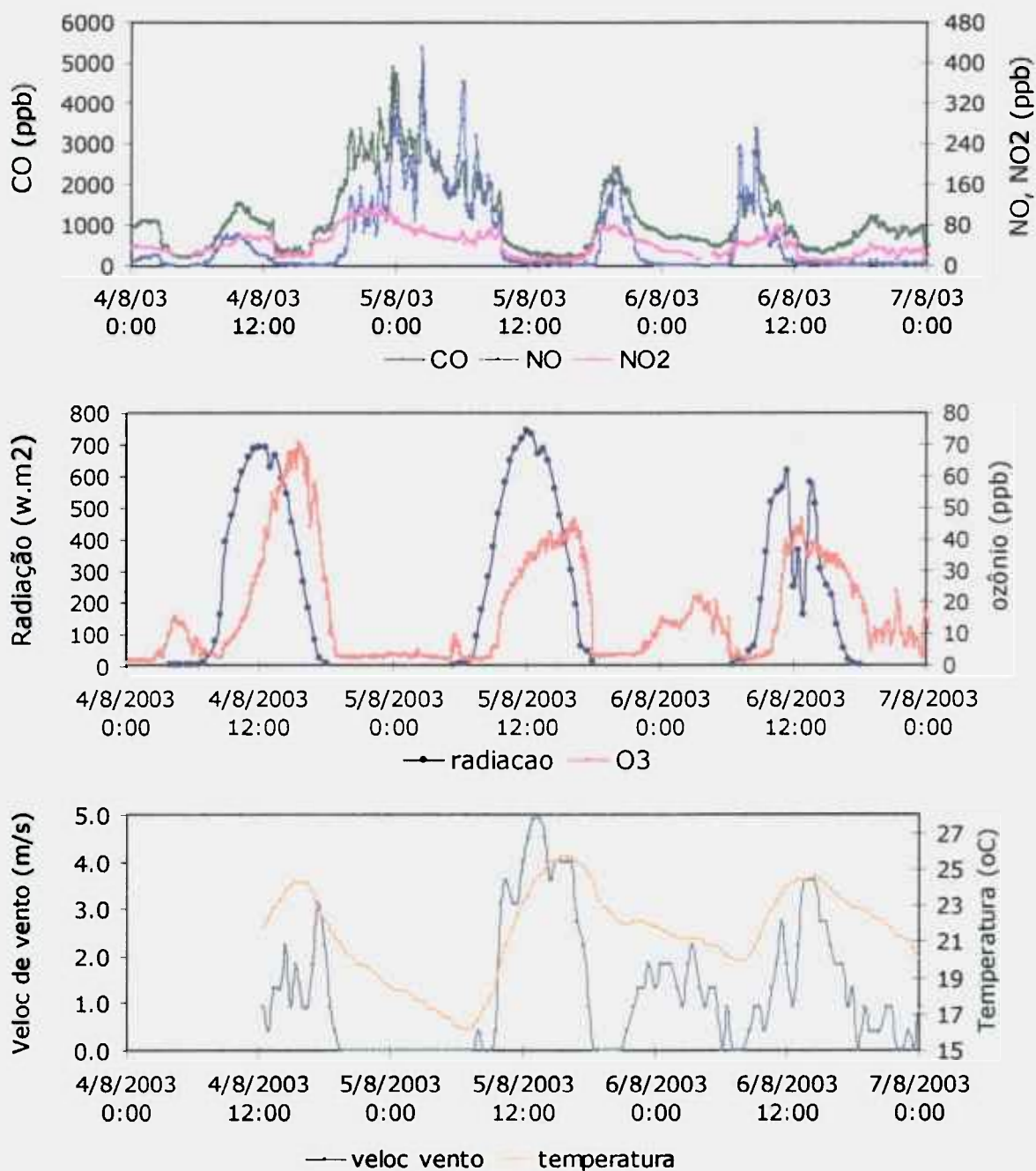


Figura 4.32 – Concentração de gases: O₃, NO, NO₂ e CO (ppb) e variáveis meteorológicas: temperatura, velocidade do vento e radiação, de 04 a 06 de agosto de 2003, na cidade Universitária.

Apesar das diferenças nas concentrações dos COVs, nas amostras coletadas entre os dias 04 e 06, observa-se que, a contribuição percentual de 24 COVs quantificados na cidade Universitária e no Parque Dom Pedro, são similares em relação aos locais amostrados (Figura 4.33). Os três compostos que apresentaram a maior contribuição percentual foram: tolueno, butano e m,p-xileno.

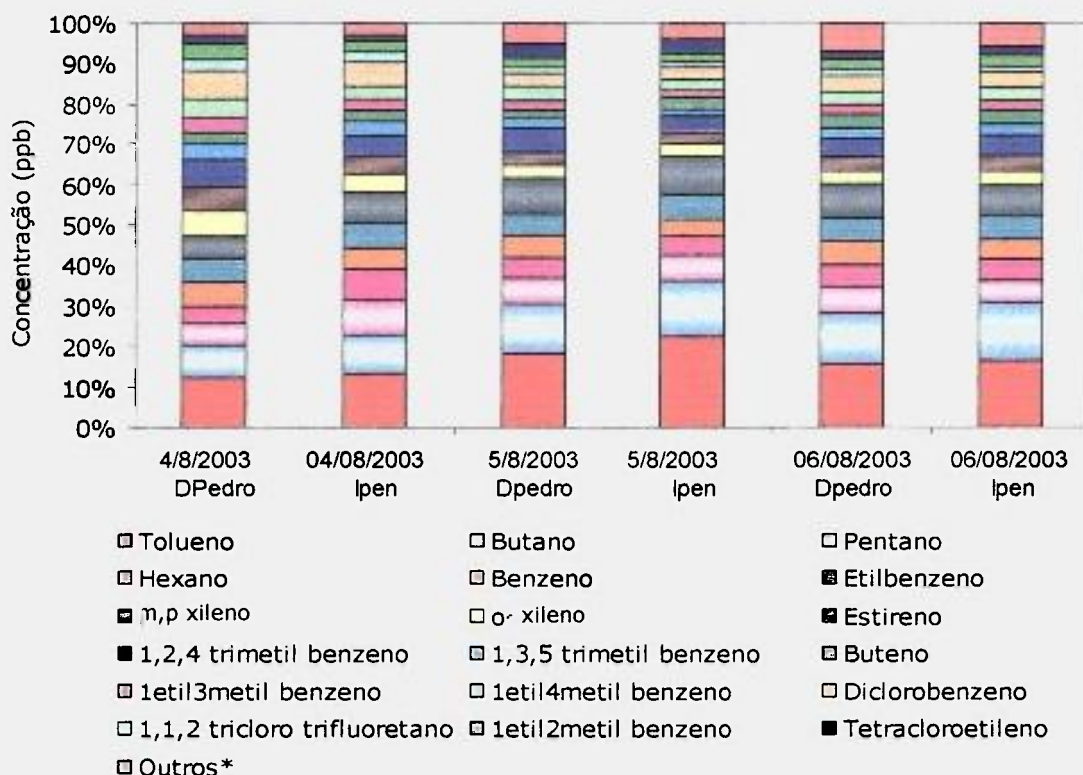


Figura 4.33 – Contribuição percentual de 24 COVs para amostras coletadas nos dias 04 a 06 de agosto de 2003, na cidade Universitária e no Parque Dom Pedro, amostradas entre 7h e 9h. Outros*: Somatória das concentrações de penteno, hexeno, dicloro metano e tricloroetileno.

Os COVs apresentaram uma boa correlação entre si ($>0,90$), indicando que a maior parte deles são provenientes de uma mesma fonte. Este comportamento foi verificado em todas as amostras analisadas. Em alguns casos foram encontradas correlações superiores a 0,99 (Figura 4.34).

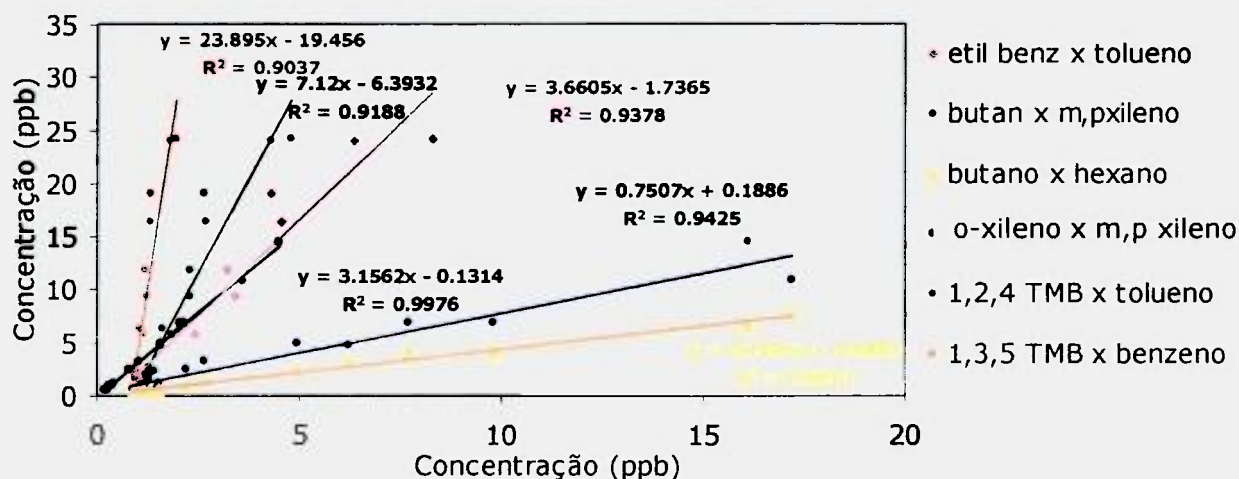


Figura 4.34 – Correlação entre os COVs do dia 24 de julho de 2003, na cidade Universitária – USP. Eixo x - valores das concentrações dos COVs na coluna 1 versus Eixo y - valores das concentrações dos COVs na coluna 2.

Os resultados dos valores de concentrações de alguns COVs, obtidos neste trabalho, mostram concordância com os valores encontrados em trabalho anterior, realizado por Colón et al. (2001) e são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Concentração de benzeno, tolueno, etilbenzeno, m-p,o xileno e hexano, na cidade de São Paulo, obtidas neste estudo e por Colón et al. (2001).

Local e ano amostrado	B* (ppb)	T* (ppb)	E* (ppb)	m&p-X* (ppb)	o-X* (ppb)	Hexan* (ppb)
Pq D. Pedro, 04/08/03 ⁽¹⁾	3,7	7,48	3,42	3,54	1,43	2,57
Cid. Univ., 04/08/03 ⁽¹⁾	1,84	4,66	2,11	2,6	0,94	2,65
Pq D. Pedro, 05/08/03 ⁽¹⁾	3,28	10,94	3,21	5,4	1,98	3,00
Cid. Univ., 05/08/03 ⁽¹⁾	2,92	15,5	4,09	6,5	2,05	3,11
Pq D. Pedro, 06/08/03 ⁽¹⁾	2,87	9,84	3,15	5,2	1,8	2,89
Cid. Univ., 06/08/03 ⁽¹⁾	2,74	8,33	2,88	4,21	1,5	2,73
São Paulo, nov 1998 ⁽²⁾	2,14	8,38	1,78	4,00	1,34	1,92

⁽¹⁾ De acordo com este estudo. Amostras coletadas entre 7h - 9h. Amostragem com canisters.

⁽²⁾ De acordo com Colón et al. (2001). Amostras coletadas em cinco locais: Lapa, Congonhas, Parque Dom Pedro Cerqueira César e parque Ibirapuera. Tempo de amostragem variando entre 1h, 2h ou 4h, no período da manhã. Amostragem com canisters.

***Abreviações:** B: Benzeno, T: Tolueno, E: Etilbenzeno, m & p-X: m e p-Xileno, o-X: o-Xileno e Hexan: Hexano.

Há evidências que o uso de combustíveis oxigenados são uma fonte em potencial de aldeídos, que são mais tóxicos e reativos na atmosfera que os álcoois (Gaffney et al., 1997). A RMSP é um exemplo excelente de presença de compostos oxigenados na atmosfera proveniente de fontes móveis, pois utiliza álcool adicionado a gasolina (gasool) e também apenas álcool como combustível. Além destes, o GNV é uma fonte considerável de aldeídos de baixo peso molecular e vêm sendo amplamente utilizado na RMSP. Os compostos carbonílicos mais abundantes na atmosfera urbana são o formaldeído e o acetaldeído. Ainda não é conhecido como estes compostos químicos interagem, quando presentes em altas concentrações na atmosfera urbana (Colón et al., 2001).

A fim de se obter maiores informações sobre as concentrações destes compostos na atmosfera da cidade de São Paulo, foram coletadas amostras de compostos carbonílicos, na cidade Universitária (IPEN) e no Parque Dom Pedro, nos dias 04 a 06 de agosto de 2003, entre às 7h e 9h.

As concentrações do formaldeído e acetaldeído no IPEN foram maiores quando comparadas a amostragem realizada no Parque Dom Pedro (Tabela 4.13). Essas diferenças observadas podem ser provenientes de alguma fonte local, nas proximidades da torre de amostragem no IPEN, como o Hospital Universitário, Faculdade de Odontologia, Hospital Veterinário e outros laboratórios, próximos ao local de amostragem, onde os compostos carbonílicos, como formaldeído, são utilizados em larga escala. Ou ainda, podendo ser

consequência de mecanismos de reações ainda desconhecidos, uma vez que o comportamento dos hidrocarbonetos foi o inverso do observado com as carbonilas.

Tabela 4.13 – Concentrações de formaldeído (ppb), acetaldeído e acetona de amostras coletadas nos dias 04 à 06 de agosto de 2003, das 7h às 9h (IPEN e Pq. Dom Pedro).

	D. Pedro 04 de ago		D. Pedro 05 de ago		D. Pedro 06 de ago	
Formaldeído	42,2	113,6	45,4	74,9	104,0	36,5
Acetaldeído	7,2	47,8	4,1	38,9	15,2	2,1
Acetona	14,2	12,1	12,2	6,4	6,6	4,0

Foi observado que para a maioria das amostras analisadas, as concentrações obtidas foram maiores que as relatadas na literatura (Tabela 4.14), mostrando a necessidade de haver maiores investigações sobre as concentrações dos compostos carbonílicos. Estas concentrações elevadas também podem ter ocorrido por problemas analíticos nas etapas de amostragem, armazenamento e análise das amostras.

Tabela 4.14 –Concentrações de formaldeído e acetaldeído na cidade de São Paulo, relatados na literatura.

Local	Formaldeído	Acetaldeído
Cidade Universitária, 1999 ⁽¹⁾	46,3 – 1,0	50,9 – 4,2
Congonhas, Dez, 1998 ⁽²⁾	14,5	24,2
Congonhas, Set- Out, 1998 ⁽²⁾	10,8	22,3
Cerqueira Cesar, Ago, 1990 ⁽²⁾	21,8	9,6
USP, Out 1996 –Jan 1997 ⁽²⁾	1,3	2,8
USP, Jul-Set, 1997 ⁽²⁾	4,2	9,2

⁽¹⁾ De acordo com Montero et al. (2001). Faixa que foram obtidos os resultados. Amostras coletadas entre 8-10h, no período de 02 a 13 de agosto.

⁽²⁾ De acordo com Grosjean et al. (2002).

O perfil diário das concentrações de formaldeído, acetaldeído e acetona, para o dia 24 de julho de 2003 é apresentado na Figura 4.35. As maiores concentrações foram de formaldeído, com maiores valores entre 6h e 8h e entre 18h e 20h. O acetaldeído apresentou uma concentração maior entre as 14h e 16h. Para a acetona, as concentrações foram maiores entre 8h e 10h.

O comportamento das carbonilas não apresentou um perfil tão característico ao esperado devido as maiores fontes serem veiculares. Este fato levanta questionamentos sobre a metodologia de armazenamento da amostra ou ainda alguma outra fonte de erro analítico que possa ter ocorrido, confirmando a necessidade de maiores investigações sobre as concentrações destes compostos

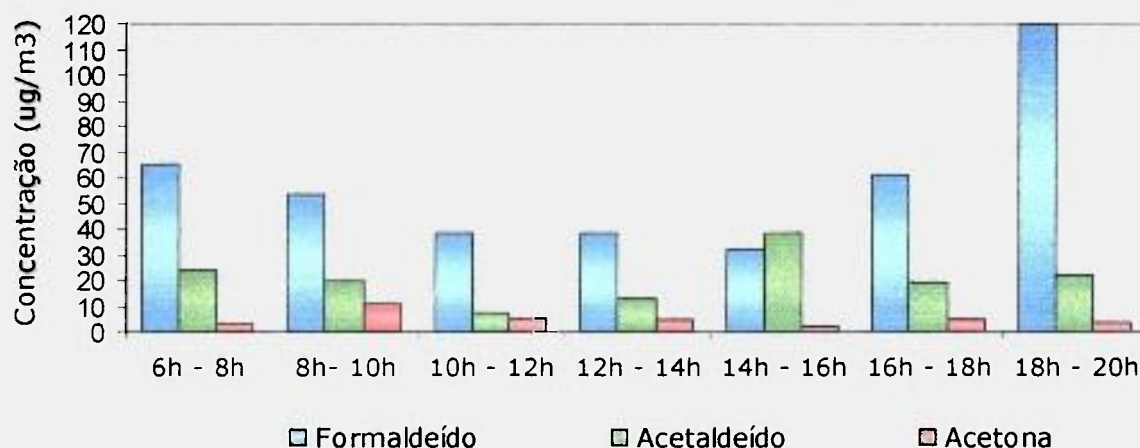


Figura 4.35 – Concentrações de formaldeído, acetaldeído e acetona de amostras coletadas no dia 24 de junho de 2003, das 6h às 20h (tempo de amostragem: 2h).

4.5 Investigação em túneis sobre os principais COVs provenientes das fontes móveis que circulam na cidade de São Paulo

Um estudo dos principais COVs associados com emissões veiculares foi realizado. Coletas foram feitas em dois túneis da cidade de São Paulo, sendo um com características de emissão de veículos leves, o túnel Jânio Quadros (TJQ), e outro com características de emissão veículos leves e pesados, túnel Maria Maluf (TMM). A frota veicular no TJQ é composta por veículos leves e motocicletas, enquanto que no TMM é formada por veículos leves, motocicletas, caminhões e ônibus. Cerca de 15% da frota que circula pelo TMM é composta por fontes móveis "pesadas", ônibus e caminhões.

Os principais COVs emitidos pelas fontes móveis leves e pesadas da cidade de São Paulo foram identificados e quantificados. As amostras foram coletadas dentro e fora do TJQ dos dias 23, 24 e 25 de março de 2004 e dentro e fora do TMM nos dias 05 e 06 de maio de 2004, no período das 8h até às 18h, tendo sido amostradas em um tempo integrado de 2 horas. Medidas dos parâmetros meteorológicos e de outros gases-traço foram coletados em paralelo. As concentrações dos COVs amostrados neste túnel (dentro e fora) estão apresentadas nas Tabelas 4.15 a 4.17.

Tabela 4.15 – Concentração (ppb) dos compostos orgânicos voláteis referentes as amostras coletadas dentro e fora do túnel Jânio Quadros no dia 23/03/2004.

Compostos	08-10h		10-12h		12-14h		14-16h		16-18h	
	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora
m,p xileno	25,9	9,4	23,4	9,6	23,5	8,4	21,5	6,9	23,0	8,0
Pentano	19,0	7,1	15,6	7,2	16,4	4,8	16,3	3,7	17,0	3,2
Butano	15,7	6,0	12,9	5,5	14,5	4,4	12,2	4,1	13,0	3,5
Tolueno	22,0	17,5	18,9	13,4	16,9	10,2	16,0	7,5	16,7	6,3
Buteno	11,6	6,4	11,7	5,4	11,6	4,0	12,3	4,3	10,1	9,9
Benzeno	14,9	4,5	12,9	3,3	12,6	2,8	12,1	2,6	12,1	2,4
metil pentano ⁽¹⁾	8,5	2,4	9,9	2,3	10,1	2,2	7,6	2,1	7,7	1,3
o-xileno	8,8	3,4	8,1	3,1	8,0	2,6	6,9	2,3	7,6	2,9
Hexano	8,9	2,6	7,7	3,0	8,1	2,1	7,8	1,8	7,8	1,5
Etil benzeno	9,1	3,4	8,0	4,0	8,0	3,1	7,2	2,6	7,6	3,3
1,2,4 TMB ⁽²⁾	6,3	2,8	5,8	2,7	6,0	2,3	5,6	2,2	6,4	4,3
Heptano	7,3	3,2	5,4	2,3	5,3	1,8	5,3	1,7	5,5	1,7
1et 4me benzeno ⁽³⁾	4,8	2,4	4,5	2,4	4,6	2,1	4,3	2,0	4,7	2,8
3 metil hexano	5,7	1,7	4,6	1,2	4,6	0,8	4,7	0,7	4,9	0,8
Isobutano	4,6	1,5	3,9	1,0	3,9	0,6	3,2	0,9	2,9	0,4
Octano	3,4	1,1	3,2	1,0	3,1	0,8	2,8	0,7	3,2	1,6
Penteno	1,6	< LD	3,5	< LD	2,2	< LD	1,3	0,4	1,5	0,1
1et3met benzeno ⁽⁴⁾	3,0	1,8	2,8	1,8	3,0	1,7	2,8	1,7	3,3	1,8
1et2met benzeno ⁽⁵⁾	3,2	1,7	2,7	1,8	2,7	1,5	2,8	1,7	3,2	3,5
Estireno	3,5	2,3	3,3	2,5	2,9	2,4	3,2	2,3	3,2	2,1
1,3,5 TMB ⁽²⁾	2,5	1,4	2,2	1,3	2,4	1,3	2,2	1,2	2,4	1,6
Nonano	2,1	0,8	2,0	0,9	2,0	0,7	1,8	0,7	2,2	2,4
Propil benzeno	1,9	1,3	1,8	1,3	1,9	1,3	1,8	1,3	1,9	1,4
2,3 dimetil pentano	< LD	0,4	< LD	0,2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
(1metet)benzeno ⁽⁶⁾	1,5	1,2	1,4	1,2	1,4	1,2	1,4	1,1	1,4	1,3
Isopreno	1,0	< LD	0,9	< LD	1,2	< LD	0,6	< LD	0,4	< LD
Decano	1,1	0,5	1,0	0,6	1,0	0,6	1,0	0,5	1,7	4,6
Undecano	0,7	0,4	0,6	0,6	0,6	0,4	0,6	0,5	1,3	4,5
Dodecano	0,5	0,2	0,4	0,4	0,5	0,3	0,5	0,4	0,7	1,8
2,4 dimetil pentano	0,5	< LD	0,4	< LD	0,4	< LD	0,4	< LD	0,4	< LD
Hexeno	0,1	< LD	0,1	< LD	0,2	< LD	0,1	< LD	0,1	< LD
2,3 dimetil hexano	0,4	< LD	0,3	< LD	0,2	< LD	0,2	< LD	0,1	< LD
2,2 dimetil butano	0,2	< LD	0,1	< LD	0,1	< LD	0,1	< LD	0,1	< LD

LD- limite de detecção

(1): 2 (ou 3) metil pentano

(2): trimetil benzeno

(3): 1 etil 4 metil benzeno

(4): 1 etil 3 metil benzeno

(5): 1 etil 2 metil benzeno

(6): (1metil etil) benzeno

Tabela 4.16 – Concentração (ppb) dos compostos orgânicos voláteis referentes as amostras coletadas dentro e fora do túnel Jânio Quadros no dia 24/03/2004.

Compostos	08-10h		10-12h		12-14h		14-16h		16-18h	
	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora
m,p xileno	52,1	10,9	22,9	7,6	23,5	6,9	21,6	7,5	27,3	10,5
Pentano	47,4	9,1	17,3	4,5	18,7	5,0	17,7	5,2	21,7	6,0
Butano	40,8	8,9	13,6	4,0	16,8	4,6	14,7	4,2	15,5	5,3
Tolueno	33,1	9,5	16,2	7,7	16,1	7,2	15,4	7,9	18,1	9,3
Buteno	32,7	6,9	12,4	4,4	12,8	0,8	14,9	0,9	14,3	5,2
Benzeno	32,4	4,2	12,1	2,5	12,7	2,4	12,4	2,6	13,6	4,0
metil pentano ⁽¹⁾	23,9	3,3	7,8	1,9	10,9	1,6	9,6	1,7	9,4	3,1
o-xileno	17,7	3,6	7,8	2,4	8,4	2,4	7,9	2,5	9,2	3,4
Hexano	21,6	4,0	7,9	2,5	8,4	2,0	8,2	2,0	9,5	2,7
Etil benzeno	17,6	4,1	7,8	3,2	7,8	2,9	7,3	3,0	9,1	4,0
1,2,4 TMB ⁽²⁾	11,9	2,9	6,0	2,4	6,2	2,3	5,6	2,5	6,9	3,0
Heptano	13,3	2,7	5,0	1,5	5,4	1,6	5,5	1,8	6,4	2,1
1et 4me benzeno ⁽³⁾	9,0	2,5	4,6	2,1	4,9	2,0	4,4	2,1	5,2	2,5
3 metil hexano	12,5	1,6	4,4	0,7	4,9	0,7	4,6	0,9	5,9	1,4
Isobutano	12,1	3,1	3,5	0,9	4,1	1,0	3,7	0,9	3,9	0,9
Octano	7,7	1,2	2,8	0,7	3,2	0,7	2,8	0,9	3,7	1,2
Penteno	7,9	0,2	1,6	< LD	3,1	< LD	3,2	< LD	2,0	0,0
1et3met benzeno ⁽⁴⁾	5,2	1,7	3,0	1,7	3,1	1,5	2,9	1,4	3,3	2,0
1et2met benzeno ⁽⁵⁾	4,8	1,8	2,8	1,7	2,9	1,5	2,7	1,7	3,3	1,9
Estireno	3,6	2,3	2,7	2,3	2,7	2,2	3,1	2,4	3,0	2,4
1,3,5 TMB ⁽²⁾	4,1	1,4	2,3	1,3	2,5	1,2	2,5	1,3	2,7	1,4
Nonano	4,1	0,9	1,9	0,8	1,9	0,7	1,8	0,8	2,3	1,0
Propil benzeno	2,7	1,4	1,8	1,3	1,9	1,3	1,8	1,3	2,0	1,4
2,3 dimetil pentano	4,9	0,3	1,7	< LD	1,7	< LD	1,4	< LD	2,2	0,2
(1metet)benzeno ⁽⁶⁾	2,0	1,2	1,4	1,2	1,5	1,1	1,4	1,0	1,5	1,2
Isopreno	1,2	< LD	0,6	< LD	1,2	< LD	0,9	< LD	0,8	< LD
Decano	2,1	0,6	1,0	0,9	1,1	0,7	1,0	0,8	1,2	0,9
Undecano	1,1	0,7	0,8	1,4	0,8	1,2	0,7	1,1	0,8	1,2
Dodecano	0,8	0,4	0,6	1,3	0,7	1,2	0,6	1,1	0,6	1,1
2,4 dimetil pentano	1,9	< LD	0,3	< LD	0,4	< LD	0,4	< LD	0,5	< LD
Hexeno	1,7	< LD	0,1	< LD	0,4	< LD	0,5	< LD	0,3	< LD
2,3 dimetil hexano	1,3	< LD	< LD	< LD	0,2	< LD	0,2	< LD	0,4	< LD
2,2 dimetil butano	1,7	< LD	< LD	< LD	0,2	< LD	< LD	< LD	0,3	< LD

LD- limite de detecção

(1): 2 (ou 3) metil pentano

(2): trimetil benzeno

(3): 1 etil 4 metil benzeno

(4): 1 etil 3 metil benzeno

(5): 1 etil 2 metil benzeno

(6): (1metil etil) benzeno

Tabela 4.17 – Concentração (ppb) dos compostos orgânicos voláteis referentes as amostras coletadas dentro e fora do túnel Jânio Quadros no dia 25/03/2004.

Compostos	08-10h		10-12h		12-14h		14-16h		16-18h	
	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora
m,p -xileno	51,8	8,6	25,3	6,5	18,0	4,5	25,7	4,4	30,9	< LD
Pentano	47,9	5,4	19,8	4,4	15,3	3,7	21,1	2,4	23,9	3,2
Butano	43,0	6,3	16,8	4,3	15,9	3,8	16,9	2,5	18,4	3,3
Tolueno	33,4	7,1	19,4	7,4	13,8	5,6	18,0	4,3	20,0	< LD
Buteno	32,5	5,6	15,4	5,6	15,8	4,7	14,9	3,1	17,6	3,5
Benzeno	36,2	3,2	14,1	1,9	10,0	1,7	19,4	1,1	18,7	2,1
metil pentano ⁽¹⁾	26,5	2,8	9,3	2,2	8,5	1,6	12,4	1,1	14,6	1,3
o-xileno	16,4	2,5	8,7	2,0	5,7	1,4	8,8	1,3	10,9	< LD
Hexano	21,7	3,2	10,0	2,6	6,7	1,9	10,0	1,0	11,7	1,4
Etil benzeno	16,9	2,9	9,1	2,8	6,3	2,1	9,0	1,7	10,1	5,3
1,2,4 TMB ⁽²⁾	12,0	2,3	6,3	2,0	4,8	1,7	6,5	1,7	8,0	1,2
Heptano	12,8	1,9	5,7	1,4	4,1	1,2	6,1	1,0	7,6	1,3
1et 4me benzeno ⁽³⁾	8,8	2,1	5,0	1,9	3,8	1,7	5,0	1,6	6,2	1,4
3 metil hexano	13,5	1,1	5,1	0,6	3,8	0,3	5,6	0,2	7,1	0,6
Isobutano	12,7	2,0	4,8	1,0	3,6	0,8	4,3	0,1	4,2	0,3
Octano	7,2	0,8	3,4	0,7	2,4	0,5	3,4	0,5	4,4	< LD
Penteno	13,3	0,4	2,8	0,5	3,9	< LD	3,3	0,2	3,5	< LD
1et3met benzeno ⁽⁴⁾	5,2	1,7	3,2	1,6	2,5	1,5	3,2	1,4	3,7	1,5
1et2met benzeno ⁽⁵⁾	4,8	1,6	3,2	1,6	2,4	1,4	3,1	1,5	3,5	1,6
Estireno	4,1	2,2	2,8	2,2	2,8	2,2	2,9	2,1	3,2	3,3
1,3,5 TMB ⁽²⁾	4,2	1,3	2,5	1,1	2,0	1,1	2,6	1,1	3,1	1,2
Nonano	4,2	0,7	2,2	0,7	1,5	0,5	2,3	0,5	2,8	< LD
Propil benzeno	2,8	1,3	1,9	1,3	1,7	1,2	2,0	1,2	2,2	1,9
2,3 dimetil pentano	8,6	0,2	2,2	< LD	1,3	< LD	2,5	< LD	3,0	< LD
(1metet)benzeno ⁽⁶⁾	2,0	1,2	1,5	1,1	1,4	1,1	1,5	1,1	1,6	1,1
Isopreno	2,7	< LD	0,8	< LD	0,6	< LD	1,1	< LD	1,4	< LD
Decano	2,1	0,4	1,2	0,5	0,8	0,4	1,3	0,3	1,4	0,9
Undecano	1,1	0,4	0,7	0,4	0,5	0,5	0,7	0,3	0,8	0,2
Dodecano	0,8	0,3	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,3	0,5	0,2
2,4 dimetil pentano	2,0	< LD	0,5	< LD	0,3	< LD	0,6	< LD	0,9	< LD
Hexeno	1,5	< LD	0,2	< LD	0,0	< LD	0,4	< LD	0,8	< LD
2,3 dimetil hexano	1,2	< LD	0,2	< LD	0,1	< LD	0,3	< LD	0,6	< LD
2,2 dimetil butano	1,5	< LD	0,2	< LD	< LD	< LD	0,4	< LD	0,5	< LD

LD- limite de detecção

(1): 2 (ou 3) metil pentano

(2): trimetil benzeno

(3): 1 etil 4 metil benzeno

(4): 1 etil 3 metil benzeno

(5): 1 etil 2 metil benzeno

(6): (1metil etil) benzeno

Tabela 4.18 – Concentração (ppb) dos compostos orgânicos voláteis, referentes as amostras coletadas, dentro e fora do túnel Maria Maluf no dia 05/05/2004.

Compostos	08-10h		10-12h		12-14h		14-16h		16-18h	
	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora
Buteno	26,0	9,7	22,8	11,4	46,4	11,3	48,0	< LD	28,5	7,9
Tolueno	25,4	20,8	20,8	12,3	29,9	10,5	32,1	16,3	24,8	14,1
Butano	15,7	8,2	14,8	8,1	21,7	7,0	24,2	9,2	15,0	4,0
Pentano	12,9	9,8	11,2	5,8	19,2	4,7	19,8	5,1	12,4	2,0
Benzeno	9,0	6,0	8,1	2,3	13,3	2,2	13,3	2,5	9,5	0,8
m.p -xileno	8,1	7,5	6,6	3,4	9,7	3,0	10,0	3,6	8,0	3,0
Hexano	7,0	5,8	6,1	2,8	9,8	2,4	11,1	3,2	7,3	1,4
o-xileno	5,9	3,4	4,8	2,2	7,4	2,0	7,7	2,5	6,1	1,7
1.2.4 TMB ⁽¹⁾	5,0	3,1	4,4	2,4	5,9	2,2	6,2	2,4	4,9	1,9
Heptano	4,7	2,7	3,8	1,4	5,4	1,4	6,0	1,8	4,4	0,8
Etil benzeno	4,5	4,4	3,6	2,1	5,3	1,8	5,6	2,4	4,4	1,9
Isobutano	4,2	3,3	3,7	2,4	6,4	1,8	6,6	2,7	3,7	0,8
1etil 4metil benz ⁽²⁾	3,5	1,8	3,2	0,8	4,2	0,6	4,3	0,8	3,5	0,2
metil pentano	2,9	2,0	2,8	0,9	4,3	0,7	5,0	0,9	3,1	0,2
Penteno	2,6	0,7	1,4	< LD	3,4	0,3	3,6	< LD	2,2	< LD
Octano	2,5	1,4	2,2	0,8	3,3	0,7	3,7	0,9	2,5	0,4
1etil 3metil benz	2,4	0,8	2,2	0,2	2,7	0,2	2,9	0,2	2,3	< LD
1.3.5 TMB ⁽¹⁾	2,3	1,1	2,1	1,4	2,7	1,5	2,7	1,6	2,3	1,4
3 metil hexano ⁽³⁾	2,0	1,3	1,9	0,7	2,7	0,7	2,9	0,9	2,1	0,3
Nonano	1,9	1,3	1,7	0,8	2,5	0,9	2,8	< LD	1,9	0,5
propil benzeno	1,7	< LD	1,6	< LD	1,9	< LD	1,9	< LD	1,7	< LD
(1metiletil) benz ⁽⁴⁾	1,2	< LD	1,4	< LD	1,5	< LD	1,5	< LD	1,3	< LD
1etil 2metil benz ⁽⁵⁾	1,2	0,6	< LD	0,1	< LD	0,2	< LD	0,2	0,4	< LD
Decano	1,1	0,7	1,0	0,5	1,4	0,5	1,5	0,6	1,1	0,4
Isopreno	0,5	0,5	0,1	< LD	1,2	1,2	1,0	1,0	0,5	1,9
2.3 dimetil pentano	0,9	0,7	0,9	0,3	1,2	0,3	1,3	0,4	0,9	0,2
Hexeno	0,3	< LD	0,3	< LD	0,7	< LD	0,8	< LD	0,4	< LD
Undecano	0,6	0,4	0,6	0,3	0,8	0,3	0,9	0,4	0,6	0,2
Estireno	2,2	2,3	2,1	2,1	2,5	1,8	2,5	1,8	2,4	2,3
2.2dimbuta(2)	0,1	< LD	0,2	< LD	0,4	< LD	0,5	< LD	0,1	< LD
Dodecano	0,3	0,2	0,3	< LD	0,4	< LD	0,4	< LD	0,3	< LD
2.3 dimetil hexano	0,2	< LD	0,2	< LD	0,3	< LD	0,3	< LD	0,2	< LD
2,4 dimetil pentano	0,4	< LD	0,2	< LD	0,6	< LD	0,6	< LD	0,4	< LD

LD- limite de detecção

(1): trimetil benzeno

(2): 1 etil 4 metil benzeno

(3): 2 ou 3 metil pentano

(4): 1 etil 3 metil benzeno

(6): 1 etil 2 metil benzeno

(5): (1metil etil) benzeno

Tabela 4.19 – Concentração (ppb) dos compostos orgânicos voláteis, referentes as amostras coletadas, dentro e fora do túnel Maria Maluf no dia 06/05/2004.

Compostos	08-10h		10-12h		12-14h		14-16h		16-18h	
	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora
Buteno	77,5	6,9	60,8	14,8	40,6	16,6	30,3	19,1	35,8	16,3
Tolueno	67,4	5,5	63,1	17,0	41,6	27,1	33,1	22,7	39,4	20,9
Butano	51,8	3,2	53,5	11,7	31,2	12,5	19,7	11,2	22,0	9,2
Pentano	50,0	2,0	47,1	7,5	26,2	8,4	15,9	6,9	20,5	6,8
Benzeno	39,3	1,1	35,4	4,2	18,8	4,3	12,9	3,9	17,7	4,4
m.p -xileno	26,1	2,6	24,2	4,7	13,3	5,6	10,1	5,7	13,2	6,0
Hexano	31,9	1,2	26,1	4,1	14,6	5,2	9,6	4,7	12,6	4,6
o-xileno	20,2	1,3	19,4	3,3	10,4	3,9	7,5	3,7	10,1	< LD
1.2.4 TMB ⁽¹⁾	15,7	< LD	14,4	< LD	8,4	< LD	6,0	< LD	7,9	3,8
Heptano	17,7	1,0	15,3	2,3	7,9	2,5	5,3	2,3	7,2	2,4
Etil benzeno	13,9	1,6	12,8	2,8	7,2	3,7	5,7	3,7	7,2	3,6
Isobutano	15,1	1,1	17,3	3,9	9,5	4,7	5,7	3,8	6,1	2,7
1etil 4met benz ⁽²⁾	10,4	1,5	9,7	2,4	5,8	2,3	4,2	2,4	5,4	2,5
metil pentano ⁽³⁾	13,4	0,2	12,6	1,5	6,5	1,4	4,1	1,7	5,6	1,6
Penteno	11,2	0,5	10,4	1,0	5,0	0,9	2,6	1,0	3,3	1,4
Octano	10,6	0,5	9,6	1,3	4,7	1,4	3,5	1,3	4,6	1,4
1etil 3met benz ⁽⁴⁾	6,2	1,3	5,3	1,8	3,6	1,8	2,7	1,8	3,3	1,9
1.3.5 TMB ⁽¹⁾	5,8	< LD	5,2	< LD	3,4	< LD	2,7	< LD	3,2	< LD
3 metil hexano	8,1	0,5	7,6	1,1	3,7	1,0	2,5	1,1	3,5	1,1
Nonano	7,5	0,4	7,3	1,5	3,9	1,8	2,8	1,5	3,5	1,5
propil benzeno	3,4	1,2	3,3	1,4	2,3	1,4	1,9	1,5	2,2	1,5
1(metiletil) benz ⁽⁵⁾	2,4	1,1	2,3	1,3	1,7	1,3	1,5	1,3	1,7	1,3
1etil 2met benz ⁽⁶⁾	5,9	1,2	5,5	1,8	3,4	1,8	2,8	1,8	3,3	1,8
Decano	4,2	0,2	4,5	0,9	2,2	1,0	1,6	0,9	2,0	0,9
Isopreno	3,6	< LD	2,6	< LD	1,3	0,1	0,8	< LD	1,1	< LD
2.3 dimetil pentano	3,5	0,3	3,3	0,5	1,7	0,4	1,2	0,5	1,6	0,5
Hexene	3,4	< LD	2,8	< LD	1,2	< LD	0,6	< LD	1,0	< LD
Undecano	2,5	< LD	2,7	0,5	1,4	0,6	1,0	0,5	1,1	0,3
Estireno	2,0	< LD	1,7	< LD	0,5	< LD	0,1	< LD	0,4	< LD
2.2dimetil butano	1,7	< LD	2,0	< LD	0,7	< LD	0,4	< LD	0,5	< LD
Dodecano	1,2	< LD	1,4	0,2	0,8	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2
2.3 dimetil hexano	1,0	< LD	0,9	< LD	0,5	< LD	0,3	< LD	0,4	< LD
2,4 dimetil pentano	1,7	< LD	1,6	< LD	0,8	< LD	0,5	< LD	0,8	< LD

LD- limite de detecção

(1): trimetil benzeno

(2): 1 etil 4 metil benzeno

(3): 2 (ou 3) metil pentano

(4): 1 etil 3 metil benzeno

(5): (1metil etil) benzeno

(6): 1 etil 2 metil benzeno

As concentrações dentro dos túneis foram maiores do que no ambiente externo, pois dentro tem-se as emissões em local semi-fechado, com baixa taxa de dispersão, promovida pela passagem dos veículos próprios e por ventiladores que são acionados quando a concentração de CO atinge valor de alerta. Fora do

túnel a dispersão tem as condições normais de ambiente aberto favorecendo a diluição, além de ocorrerem reações de consumo pelas reações fotoquímicas, formação de produtos secundários, etc.

Para as amostras coletadas dentro do TJQ, os valores observados no dia 23 foram bem menores, quando comparados aos dias 24 e 25 de março. Não somente os COVs, mas outros gases provenientes das fontes móveis, como CO_2 , CO, SO_2 também apresentaram o mesmo comportamento para o dia 23 (Figura 4.36 e 4.37). No entanto, o número de carros que passou por este túnel, não variou significativamente nos três dias do experimento. Passaram pelo TJQ aproximadamente 29.260, 31.280 e 30.320 veículos, nos dias 23, 24 e 25 de março, respectivamente (Figura 4.38). Portanto, as baixas concentrações encontradas no interior do túnel no dia 23, pode ter sido causada pela maior eficiência no sistema de exaustão. Sendo assim, para verificar os COVs mais abundantes em cada túnel foi desconsiderado o dia 23 de março.

Entre 8h-10h (dias 24 e 25) foi quando os COVs apresentaram as maiores concentrações, e nesses horários houve o menor fluxo veicular devido a lentidão do trânsito, fato este, que poderia estar associado as maiores concentrações observadas (Tabelas 4.16 e 4.17).

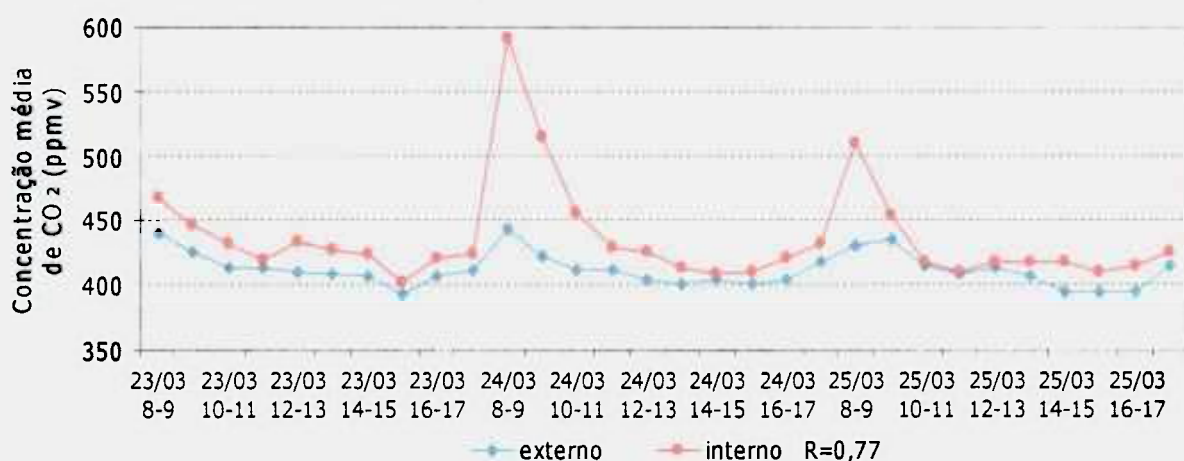


Figura 4.36 – Concentração média de CO_2 , dentro e fora do túnel Jânio Quadros, nos dias 23 a 25 de março de 2004 entre 8h e 17h.

O número de veículos no TMM foi similar nos dias 05 e 06/05, no período das 8h-18h, com cerca de 35.810 e 35.840 veículos, respectivamente. No dia 06 de maio, entre às 9h e 12h, o número de veículos que passou pelo TMM foi menor (Figura 4.39). Neste dia os veículos passavam com uma velocidade média menor devido a um congestionamento intenso na região. Nesse horário ocorreram as maiores concentrações dos COVs (Tabela 4.18), indicando novamente que, um trânsito intenso e baixa velocidade podem contribuir com

uma maior emissão de COVs para a atmosfera. Outro fator que deve ter influenciado nas maiores concentrações observadas no dia 06, no TMM, foi que neste dia o "inlet" foi instalado mais próximo a fonte neste dia no TMM.

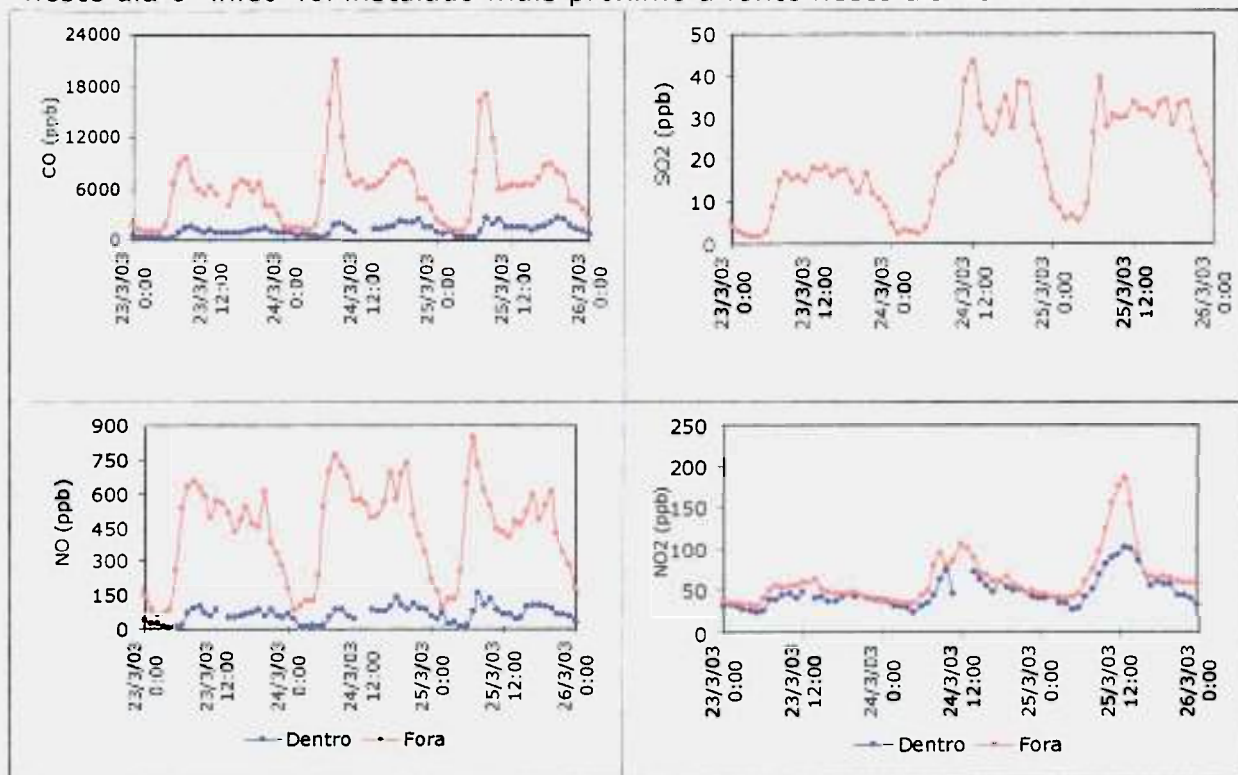


Figura 4.37 – Concentrações de CO, SO₂, NO e NO₂ no interior e no exterior do túnel Jânio Quadros, de 23 a 25 de março de 2004.

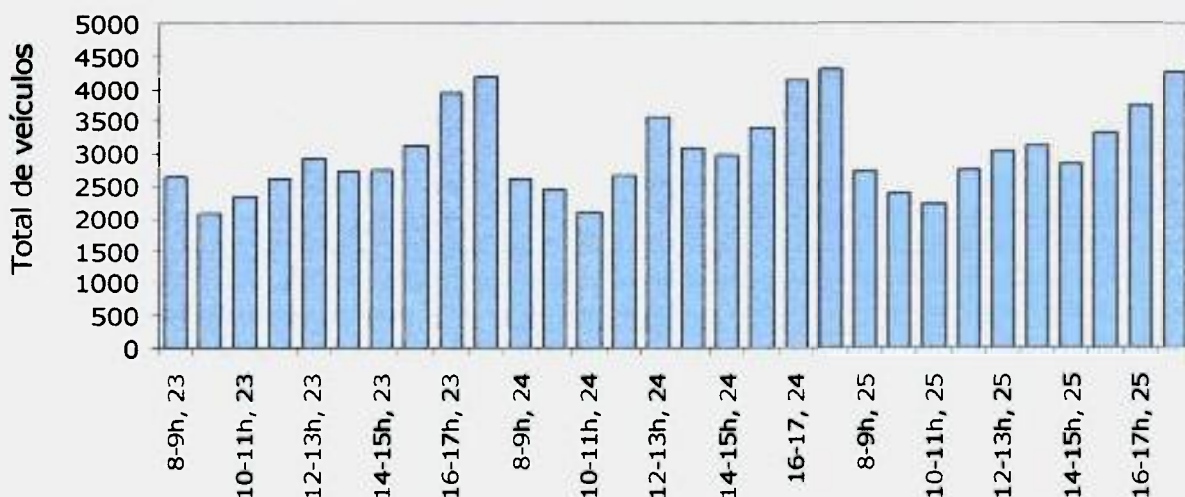


Figura 4.38 – Número total de veículos por hora no Túnel Jânio Quadros, entre os dias 23 a 25 de março de 2004.

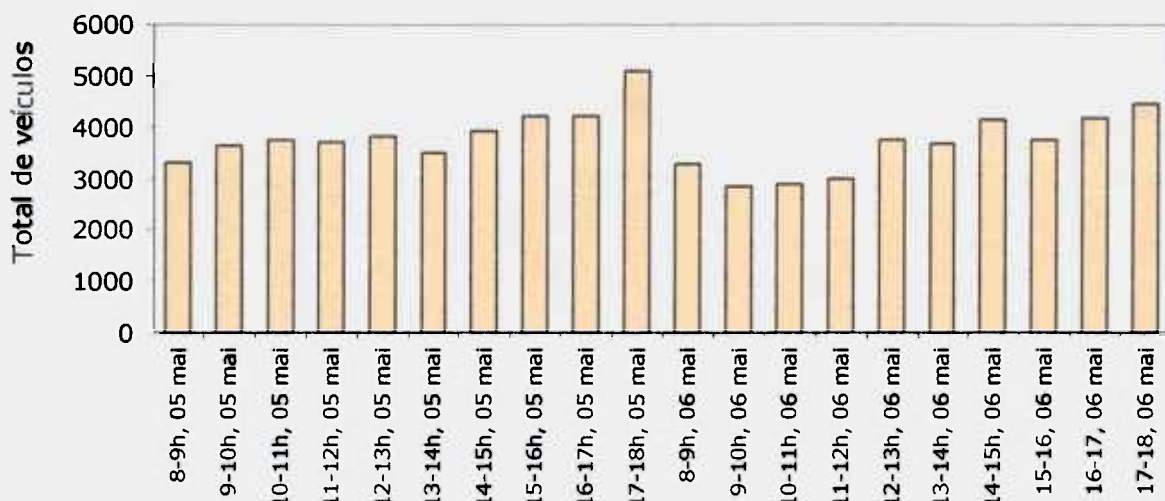


Figura 4.39 – Número total de veículos por hora no Túnel Maria Maluf, nos dias 05 e 06 de maio de 2004.

Um aspecto importante foi verificado em relação ao isopreno, composto relatado na literatura, como fonte predominantemente biogênica e com grande potencial de formação de ozônio. Este COV foi encontrado dentro do túnel em concentrações na ordem de 0,5 ppb a 4, evidenciando que ele também é emitido pelos veículos. No entanto, as concentrações fora do túnel foram menores ou inexistentes. Na maioria dos casos sua concentração ficou abaixo do limite de detecção do equipamento (fora do túnel), pelo fato de ser composto altamente reativo em ambientes com radiação solar, o seu consumo também é mais rápido.

Para as amostras coletadas fora do TJQ, o valor médio das concentrações (COVs totais quantificados) foram menores, de 74 e 70 ppb e para o TJQ para os dias 23 e 24 e de 50 ppb para o dia 25. No TMM esse valor foi de 67 e 89 ppb para 05 e 06 de maio, respectivamente. Estes valores estão dentro do esperado para a atmosfera urbana de São Paulo. E de acordo com os compostos majoritários observados nestas amostras, pode-se assumir que a principal fonte destes COVs na cidade de São Paulo são provenientes das frota veicular.

Os COVs de maior abundância em cada túnel foram calculados fazendo-se a média dos períodos amostrados (8h-18h). Para o TJQ foi utilizado os dias 23 e 24 e para o TMM o dia 06 de maio (Tabela 4.20). Há diferença na abundância dos COVs quando os dois túneis são comparados. Isto pode ser pelo fato de haver fontes diferentes de emissão nos dois ambientes. Os COVs mais abundantes apresentaram um comportamento diário similar entre si, que foi também semelhante às concentrações do CO observadas. No caso do TJQ, este fato pode ser visualizado na Figura 4.40. Isso indica que as principais fontes destes compostos são as mesmas, ou seja, a fonte veicular.

Tabela 4.20 – Concentração média (ppb) dos 33 compostos orgânicos voláteis mais abundantes quantificados nos túneis Jânio Quadros (24 e 25/03/2004) e Maria Maluf coletados das 8h às 18h (05 e 06/05/2004).

Túnel Maria Maluf		Conc (ppb)	Túnel Jânio Quadros		Conc (ppb)
1	Buteno	49,0	1	m,p -xileno	26,9
2	Tolueno	48,9	2	Pentano	20,2
3	Butano	35,6	3	Tolueno	19,5
4	Pentano	32,0	4	Butano	17,9
5	Benzeno	24,8	5	Benzeno	16,3
6	Hexano	18,9	6	Buteno	15,4
7	m,p -xileno	17,4	7	2 ou 3 metil pentano	11,5
8	o-xileno	13,5	8	Hexano	10,0
9	Isobutano	10,7	9	Etil benzeno	9,1
10	Heptano	10,7	10	o-xileno	9,0
11	1,2,4 TMB	10,5	11	1,2,4 TMB	6,8
12	Etil benzeno	9,4	12	Heptano	6,5
13	2 ou 3 metil pentano	8,5	13	3 metil hexano	6,0
14	1 etil 4 metil benzeno	7,1	14	1etil 4metil benzeno	5,2
15	Octano	6,6	15	Isobutano	4,8
16	Penteno	6,5	16	Penteno	3,7
17	3 metil hexano	5,1	17	Octano	3,6
18	Nonano	5,0	18	2,3 dimetil pentano	3,5
19	1 etil 3 metil benzeno	4,2	19	1etil 3metil benzeno	3,3
20	1etil 2 metil benzeno	4,2	20	Estireno	3,2
21	1,3,5 TMB	4,1	21	1etil 2metil benzeno	3,2
22	Decano	2,9	22	1,3,5 TMB	2,6
23	Propil benzeno	2,6	23	Nonano	2,3
24	2,3 dimetil pentano	2,3	24	Propil benzeno	2,0
25	(1metiletil) benzeno	1,9	25	(1metiletil)benzeno	1,5
26	Isopreno	1,9	26	Decano	1,3
27	Hexene	1,8	27	Isopreno	1,1
28	Undecano	1,8	28	Undecano	0,8
29	2,2dimbutano	1,1	29	2,4 dimetil pentano	0,6
30	2,4 dimetil pentano	1,1	30	Dodecano	0,5
31	Estireno	0,9	31	2,2 dimetil butano	0,4
32	Dodecano	0,9	32	2,3 dimetil hexano	0,4
33	2,3 dimetil hexano	0,6	33	Hexeno	0,3
TOTAL		352,2	TOTAL		219,3

Comparando os dados obtidos neste trabalho com Colón et al. 2001 que realizou coleta no Túnel 9 de Julho, pode-se observar que as coletas realizadas em tubos de adsorção tiveram concentrações bem menores que as amostradas com canisters (Colón, et al. ; 2001). Para as amostras amostradas em canisters (1998 e 2004), apresentaram resultados mais próximos. As diferenças podem estar associadas aos diferentes dias e locais de coleta, ao tipo e volume do tráfego, como também ao tempo e horário de amostragem (Túnel 9 de Julho), uma vez que essas informações não foram fornecidas pelos autores.

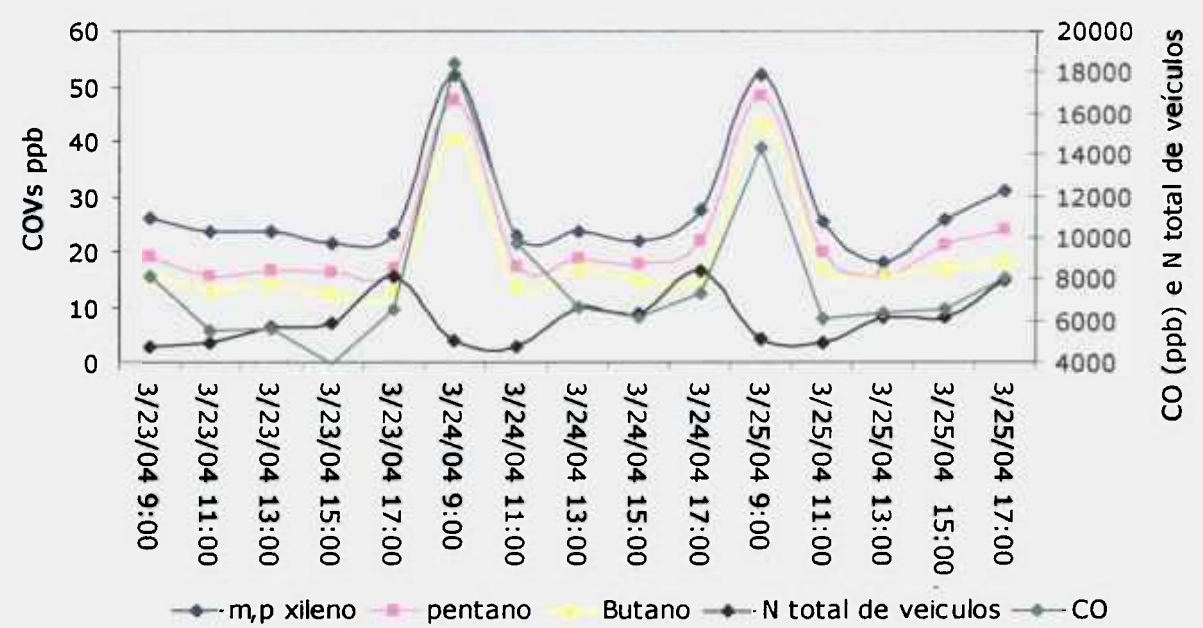


Figura 4.40 – Série temporal da concentração dos COVs mais abundantes, de CO e do número total de veículos por hora no Túnel Jânio Quadros, dos dias 23 a 25 de maio de 2004.

Tabela 4.21 – Concentrações dos principais COVs, em unidades de ppb, nos túneis Jânio Quadros e Maria Maluf (neste estudo) e no túnel 9 de julho (Colón et al., 2001).

Túneis em São Paulo	B* (ppbv)	T* (ppbv)	E* (ppbv)	m&p-X* (ppbv)	o-X* (ppbv)	TMB* (ppbv)
Maria Maluf ⁽¹⁾	15,3	15,3	6,5	36,2	8,8	11,7
Jânio Quadros ⁽¹⁾	15,5	17,8	8,6	17,8	8,5	25,0
9 de Julho 1998 ⁽²⁾	11,0 ± 0,4	13,7 ± 0,3	3,0 ± 0,1	10,8 ± 0,2	4,1 ± 0,1	-
9 de Julho 1998 ⁽³⁾	0,4 ± 0,0	5,2 ± 0,1	1,7 ± 0,0	7,3 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,8 ± 0,1

(1) De acordo com este estudo. Concentração média das amostras coletadas entre 14h-18h.
(2) De acordo com Colón et al. (2001). Amostragem no período da tarde, com canisters.
(3) De acordo com Colón et al. (2001). Amostragem no período da tarde, com tubos de adsorção.
*Abreviações: B: Benzeno, T: Tolueno, E: Etilbenzeno, m&p-X: m e p-Xileno, o-X: o-Xileno e TMB: 1,3,5 Trimetilbenzeno.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 Conclusões

A presença de nuvens convectivas promovem a circulação vertical, levando massas de ar da superfície para cima e trazendo massas de ar de camadas superiores, portanto mais "limpas", para baixo. Este processo resulta em uma diminuição das concentrações dos poluentes na superfície. Outro processo importante relacionado com a chuva é a interação dos poluentes contidos na fases gasosa com as gotas de chuva, que irão promover a deposição úmida. A soma destes dois processos contribui para que o verão seja a estação menos poluída de São Paulo, pois é neste período que tem a maior pluviometria do ano.

O número de dias desfavoráveis à dispersão determina se um inverno é mais poluído que outro, pois é o que causa o acúmulo dos poluentes por dias consecutivos. Além deste critério, as concentrações de CO e NO_x foram utilizadas para analisar os invernos estudados, que foram os de 1999, 2000, 2002 e 2003. Dentre estes invernos, o mais poluído foi o do ano de 2000, seguido do ano de 1999.

Os valores médios para o NO, encontrados durante os períodos desfavoráveis à dispersão no inverno, comparados com os valores médios dos respectivos invernos, mostraram que nos dias desfavoráveis à dispersão seu valor médio é aproximadamente o dobro da média geral daquele respectivo inverno. Para o NO, a relação entre a média da concentração nos dias desfavoráveis à dispersão e a média geral do inverno em questão, não varia com o quanto o inverno foi poluído. O valor médio da concentração para os dias desfavoráveis à dispersão do NO em todos os invernos estudados foi de 73 ppb, enquanto que a média geral foi de 38 ppb. Para o NO₂, este comportamento depende do quanto o período foi poluído. Em média a concentração de NO₂ é 35% maior nos períodos desfavoráveis à dispersão, porém nos invernos mais poluídos, a concentração chega a ser o dobro, enquanto que nos menos poluídos é apenas 30% maior. As concentrações médias variaram de 55 a 61 ppb nos dias desfavoráveis à dispersão e de 29 a 42 ppb na média de todo o inverno, sendo que, a maior diferença entre as médias foi observada no inverno de 2000. Pode-se supor que nas situações mais poluídas, a conversão NO a NO₂ é menos eficiente.

Na comparação da concentração média geral do CO para todos os invernos estudados, em relação com a média dos dias desfavoráveis à dispersão, observou-se uma relação constante para todos os anos. A concentração média de CO nos dias desfavoráveis à dispersão é 40% maior da média total do

inverno correspondente. Sendo assim, o CO é um bom parâmetro para ser utilizado para classificar e comparar os invernos entre si. Deste modo, pode-se afirmar que em ordem decrescente os invernos foram mais poluídos nos anos de 2000, 1999, 2002 e 2003.

As concentrações dos precursores do ozônio são maiores durante o período do inverno quando as inversões de temperatura ocorrem próximas a superfície, formando uma condição desfavorável para a dispersão dos poluentes. No entanto, no inverno a quantidade de radiação que chega a superfície é menor devido a posição da cidade de São Paulo em relação ao Sol neste período do ano. Outro fator acrescido a este, é a maior quantidade de partículas contidas na camada limite, pode estar atuando no sentido de diminuir a quantidade de radiação que atinge a superfície, e assim promove numa limitação na produção de ozônio. Outro fator que se soma a este, é a maior concentração de todos os outros poluentes que vão diminuir o tempo de vida do ozônio na baixa troposfera, por processos como: reações de oxidação, adsorção em aerossóis, etc. Quando as inversões térmicas são amenizadas e uma maior taxa de radiação chega a superfície, começam a ocorrer altas concentrações de ozônio, sendo que os máximos observados ocorrem durante a primavera.

O aumento noturno de ozônio ocorre devido a processos de entrada de massas de ar de camadas superiores, enriquecidas de ozônio, para a superfície. Do período compreendido entre julho de 1999 a fevereiro de 2001 e janeiro de 2003 a setembro de 2003, foi observado que em 36% dos dias estudados, ocorreram picos noturnos de ozônio de concentrações superiores a 15 ppb, sendo 5 ppb o valor médio noturno na ausência de transporte vertical. Avaliando todos os dias amostrados, foi entre o período das 3h e 4h da manhã que ocorreram as maiores frequências dos picos noturnos de O_3 , onde a faixa de concentração variou de 15 a 65 ppb. O estudo de caso realizado entre 27 e 28 de julho de 1999, indicou que os processos que provocaram o aumento das concentrações noturnas de ozônio, são os jatos noturnos que trazem parcelas de ar de camadas de 300 até 1200 m de altitude. Altas concentrações de O_3 no período noturno também foram associadas a sistemas frontais.

As análises de COVs utilizando canisters permitiram a realização de duplicatas e até triplicatas nas análises cromatográficas, possibilitando um resultado preciso dos COVs, trazendo maior confiabilidade a estes, além de possibilitar conhecer a reprodutibilidade do sistema. Foram quantificados 36 compostos orgânicos voláteis e os oito hidrocarbonetos, com mais de três carbonos, de maior abundância na cidade de São Paulo, provenientes principalmente da fonte veicular foram: tolueno, m,p -xileno, n-butano, 2ou3

metilpentano, isobutano, n-pentano, 1,2,4 trimetil benzeno, etil benzeno e Benzeno. Estes representam de 50 a 70% do total dos hidrocarbonetos analisados. Dos COVs analisados nas amostras da atmosfera urbana da cidade de São Paulo, os oito hidrocarbonetos, com mais de três carbonos, com maior potencial de formação de ozônio, de acordo com a escala de reatividade MIR, são: m,p xileno, 1,2,4 TMB, tolueno, 1,3,5 TMB, o-xileno, etil benzeno, buteno e 2ou3 metil pentano.

As dez espécies orgânicas mais abundantes encontradas Maria Maluf em ordem decrescente de concentração no túnel Maria Maluf foram: buteno, tolueno, butano, pentano, benzeno, hexano, m-p xileno, o-xileno, isobutano e heptano. As concentrações de COVs totais analisadas fora do túnel foram em média 26% menores, variando entre 14 a 28%, quando comparados ao interior do túnel.

O túnel Jânio Quadros que reflete emissão de veículos leves apresentou aproximadamente 50% dos valores de concentração encontrados no túnel MM e uma seqüência diferente das espécies orgânicas mais abundantes que foi: m-p xileno, pentano, tolueno, butano, benzeno, buteno, 2ou3 Metilpentano, hexano e Etil Benzeno e o-xileno. Em média, as concentrações de COVs totais analisadas fora e dentro do túnel foram 23% menores que no interior do túnel, com variações entre 14 a 38%.

5.2 Perspectivas Futuras

Ampliar a determinação dos compostos orgânicos voláteis de baixo peso molecular (C_2 a C_4) e as espécies oxigenadas mais importantes para as áreas urbanas.

Aplicação de modelamento matemático para determinar quais são os precursores de O_3 mais importantes na região metropolitana de São Paulo, aliando a modelos que enfocam detalhadamente as reações químicas envolvidas, como também os tridimensionais que fornecem a distribuição espacial dos poluentes.

O aprimoramento de técnicas de medidas de fatores de emissão de fontes móveis deverá ser uma ferramenta importante em estudos do impacto destas emissões sobre a química da atmosfera em São Paulo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, L. .; LANNING, J.A.; BARREL, R.; et al. Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denver's ambient concentration data. **Atmosp. Environ.**, v.30(12), p. 2113-2123, 1996.
- ATKINSON, B. W. **Meso-Scale Atmospheric Circulations**. London: Academic Press, 1981. p. 495.
- ATKINSON, R.; BAULCH, D.L.; COX, R.A.; HAMPSON, R.F.; KERR Jr., J.A.; ROSSI, M.J.; TROE, J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement V. **J. Phys. Chem.**, Ref. Data, v.26, p. 521-1011, 1997.
- ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. **Atmosp. Environ.**, v.34, p. 2063-2101, 2000.
- AZEVEDO, D.A.; DOS SANTOS, C.Y.M.; AQUINO NETO, F.R. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goyotazes, Brasil, **Atmosp. Environ.**, v.36, p. 2383-2395, 2004.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2.ed. Porto Alegre, RS, Brasil: Bookman, 2002. p. 159-172.
- BARLETTA, B.; MEINARDI, S.; SIMPSON, I.J.; KHWAJA, H.A.; BLAKE, D.R.; ROWLAND, F.S. Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. **Atmosp. Environ.**, v.36, p. 3429-3443, 2002.
- BEASLEY, R. K.; HOFFMAN, C. E.; RUEPPEL, M. L.; et al. Sampling of formaldehyde in air with coated solid sorbent and determination by High Performance Liquid Chromatography. **Anal. Chem.**, v.52, p. 1110-1114, 1980.
- BETTS, A.; GATTI, L.V.; CORDOVA, A.M.; SILVA DIAS M.A.F.; FUENTES, M. Transport of ozone to the surface by convective downdrafts at night. **J. Geophys. Res.**, v.107, D20, doi:10.029 /2000JD00158, 2002.
- BIDLEMAN, T.F. Atmospheric processes. **Environ. Sci. Techn.**, v. 22, p. 361-367, 1988.
- BINDING, N.; SCHILDER, K.; CZESCHINSKI, P.A.; WITTING, U. Simultaneous determination of airborne acetaldehyde, acetone, 2-butanone, and cyclohexanone using sampling tubes with 2,4-dinitrophenylhydrazines-coated solid sorbent. **Toxicol. Letters**, Aug 96-97:289-299, 1998.
- BONN, B. e MOORGAT, G. K. New particle formation during α - and β -pinene oxidation by O₃, OH and NO₃, and the influence of water vapor: particle size distribution studies. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 2, p. 183-196, 2002.
- BOND, D.W.; STEIGER, S.; ZHANG, R.; TIE, X.; ORVILLE, R.E. The importance of NO_x production by lightning in the tropics. **Atmosp. Environ.**, v. 36, p. 1509-1519, 2002.
- BRASSEUR, G.P.; ORLANDO, J.J.; TYNDAL, G.S. **Atmospheric chemistry and global change**. Oxford, UK: Oxford University Press, 1999. p. 654.
- BRAVO, H.; SOSA, R.; SÁNCHEZ, P.; BUENO, E.; GONZÁLEZ, P. Concentrations of benzene and toluene at the atmosphere of southwestern area at Mexico City Metropolitan Zone. **Atmosp. Environ.**, v. 36, p. 3843-3849, 2002.
- BRÜHL, C. e CRUTZEN P.J. Reductions in the anthropogenic emissions of CO and their effect on CH₄. **Chemosphere: Global Change Science**, v. 1(1-3), p. 249-254, 1999.
- BUIDT, A. e KARST, U. 1-metil-1-(2,4-dinitrophenylhydrazine) as a new reagent for the determination of aldehydes. **Anal. Chem.**, v. 69, p. 3617-3622, 1997.

- BURNETT, R.T.; DALES, R.E.; RAIZENNE, M.E.; KREWSKI, D.; SUMMERS, P.W.; ROBERTS, G.R.; RAAD-YOUNG, M.; DANN, T.; BROOK, J. Effects of low ambient levels of ozone and sulfates on the frequency of respiratory admissions to Ontario hospitals. *Environ. Res.*, v. 65, p. 172-194, 1994.
- CARTER, W.P.L. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, v.44, p. 881-899, 1994.
- CASTANHO, A. **Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Paulo**. 1999. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CCOYOLLO, O.D.S. **Interação entre os Poluentes Atmosféricos e a Circulação Local na Cidade de São Paulo**. 1998. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo. São Paulo.
- CETESB, 2000, Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 1999, série ISSN 0103-4103.
- CETESB, 2004, Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2003, série ISSN 0103-4103.
- CETESB, 2005, Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2004, série ISSN 0103-4103.
- CHRISTENSEN, C.S.; SKOV, H.; NIELSEN, T.; et al. Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark. *Atmos. Environ.*, v.34, p. 287-296, 2000.
- CICCOLLI, P. VOCs and Air Pollution. In: BLOEMEM, H. J. e BURN, J. (Ed.). Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment. London, UK: Blackie and Academic & Professional, 1993. p.93-152.
- COFER, W.R.; COLLINS, V.G.; TALBOT, G.W. Improve aqueous scrubber for collection of soluble atmospheric trace gases. *Environ. Sci. Technol.*, v. 19, p. 557-560, 1985.
- COLLINS, W.J.; STEVENSON, D.S.; JOHNSON, C.E.; DERWENT, R.G. Tropospheric ozone in a global scale three-dimensional Lagrangian model and its response to NOx emission controls. *J. Atmos. Chem.*, v.26, p. 223-274, 1997.
- COLÓN, M.; PLEIL, J.D.; HARTLAGE, T.A.; GUARDANI, M.L.; MARTINS, M.H. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of Sao Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.*, v.35, p. 4017-4031, 2001.
- CONAMA 003/1990. Resolução de 28 de junho de 1990, Publicada no D.O.U., de 22/08/90, Seção I, Págs. 15.937 a 15.939. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>>. Acessado em: 12 jan. 2005.
- CORRÊA, S.M.; MARTINS, E.M.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. *Atmosp. Environ.*, v. 37, p. 23-29, 2003.
- CORRÊA, S.M. Qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre simulação e monitoramento. 2003. Tese (Doutorado) - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- CORBETT, J.J.; FISCHBECK, P.S.; PANDIS, S.N. Global nitrogen and sulfur inventories for oceangoing ships. *J. Geophys. Res.*, v.104, p. 3457-3470, 1999.
- COTTON, W.R e PIELKE, R.A. **Human impacts on weather and climate**. Cambridge University Press, 1992.
- DAVIS, D. L. A global environmental health problem. *The Urban Environmental*, fev, p. 31 - 37, 2000. Disponível em: <http://www.airimpacts.org/documents/local/EM%20paper%20on%20Donora.pdf>. Acesso em: 15 nov 2004.

- DE ANDRADE, J.B.; ANDRADE, M.V.; PINHEIRO, H.L.C. Atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde and their relationship with vehicular fleet composition in Salvador Bahia, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.9 (3), p. 219-223, 1998.
- DE ANDRADE, M. V. A. S.; DE CARVALHO, A. S.; DE ANDRADE, J. B. Artefatos de amostragem de compostos carbonílicos gasosos: estudo das reações de ozônio com 2,4-dinitrofenilhidrazonas (2,4-DNPH) impregnadas em cartuchos Sep-Pak C18. In: 23ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2000, Poços de Caldas, MG.
- DE ANDRADE, M.V.A.S.; PINHEIRO, H.L.C.; PEREIRA, P.A.P.; et al. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v.25 (6B), p. 1117-1131, 2002.
- DENTENER, F.J. e CRUTZEN, P.J. Reaction of N_2O_5 on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of NO_x , O_3 , and OH. **J. Geophys. Res.**, v.98, p. 7149-7163, 1993.
- DUFFY, B.L. e NELSON, P.F. Non-methane exhaust composition in the Sydney Harbor tunnel: a focus on benzene e 1,3 butadieno. **Atmosp. Environ.**, v.30, p. 2759-2768, 1996.
- FINIZIO, A.; MAKDAY, D.; BIDDLEMAN, T.E.; HARNER, T. Octanol- air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. **Atmosp. Environ.**, v.31, p. 2289-2296, 1997.
- FORSTNER, H.J.L.; FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition. **Environ. Sci. Tec.**, v.31, p. 1345-1358, 1997.
- FREITAS, S. R. **Circulações locais em São Paulo e sua influência sobre a dispersão de poluentes**. São Paulo. 2003. Tese (Doutorado) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo.
- FRIEDRICH, R. e OBERMEIER, A. Anthropogenic Emissions of Volatile Organic Compounds, In: HEWIT, C. N. (Ed.). **Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere**. San Diego, California, USA: Academic Press, 1999. p.1-38.
- FUNG, K. e GROSJEAN, D. Determination of nanogram amounts of carbonyls as 2,4-dinitrophenylhydrazones by high-performance liquid chromatography, **Anal. Chem.**, v.53, p. 168-171, 1981.
- GAFFNEY, J.S.; MARLEY, N.A.; MARTIN, R.S.; DIXON, R.W.; REYES, L.G.; POPP, C.J. Potential air quality effects of using ethanol-gasoline fuel blends: a field study in Albuquerque, New Mexico. **Environ. Sci. Technol.**, v.31, p. 3053-3061, 1997.
- GAMMAGE, J. 20 died. The government took heed. In 1948, a killer fog spurred air cleanup, Department of Environmental Protection, Pennsylvania, 1998. Disponível em: <http://www.dep.state.pa.us/dep/Rachel_Carson/dead20.htm>. Acesso em: 25 nov. 2004.
- GARCIA-ALONSO, S. e PEREZ-PASTOR, R.M. Use of C18 and silica-gel coated Sep-Pak cartridges for the determination of carbonyls in air by liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v.367, p. 93-99, 1998.
- GEHRING, U.; CYRYS, J.; SEDLMEIR, G.; BRUNEKREEF, B.; BELLANDER, T.; FISCHER, P.; BAUER, C.P.; REINHARDT, D.; WICHMANN, H.E.; HEINRICH, J. Traffic-related air pollution and respiratory health during the first 2 yrs of life. **Eur. Respir. J.**, v.19, p. 690-698, 2002.

- GLINIANAIA, S. V.; RANKIN, J.; BELL, R.; PLESS-MULLOLI, T.; HOWEL, D. Particulate Air Pollution and Fetal Health: A Systematic Review of the Epidemiologic Evidence. **Epidemiology**, v.15(1), p. 36-45, 2004.
- GORHAM, E.; Acid Rain: An Overview. In: BHUMRALKAR, C. M.; **Meteorological Aspects of Acid Rain**. 1993. p.1-13.
- GORGENYI, M.; LANGENHOVE, H. V.; KIRALY, Z. Prediction of gas chromatography retention indices of 2,4-dinitrophenylhydrazones. **J. Chromatog. A**, v.693, p. 181-185, 1995.
- GRANBY, K.; CHRISTENSEN, C. S.; LOHSE, C. Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls. **Atmosp. Environ.**, v.31(10), p. 1403-1415, 1997.
- GREGORY G.L., BROWELL, L.S., WARREN, L.S., HUDGINS C.H. Amazon Basin Ozone and Aerosol: wet season observations. **J. Geophys. Res.**, v.95, p. 16903-16912, 1990.
- GRIFFIN, R.D. Principles of Air Quality Management. Boca Raton, Florida, USA: Lewis Publishers, 2000. p.112-158.
- GROSJEAN, D. e FUNG, K. Collection efficiencies of cartridges and microimpingers for sampling of aldehydes in air as 2,4-dinitrophenylhydrazones. **Anal. Chem.**, v. 54, p. 1221-1224, 1982.
- GROSJEAN, E. e GROSJEAN, D. Performance of DNPH-coated C18 cartridges for sampling C1-C9 carbonyls in air. **Inter. J. Environ. Anal. Chem.**, v.61, p. 343-360, 1995.
- GROSJEAN, E. e GROSJEAN, D. Carbonyl collection efficiency on the DNPH-coated C18 cartridge in dry and humid air. **Environ. Sci. Technol.**, v.30 (3), p. 859-863, 1996.
- GROSJEAN, E.; RASMUSSEN, R. A.; GROSJEAN, D. Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil. **Atmosp. Environ.**, v.32(20), p. 3371-3379, 1998.
- GROSJEAN, E.; GREEN, P. G.; GROSJEAN, D. Liquid chromatography analysis of carbonyl (2,4-dinitrophenyl)hydrazones with detection by diode array ultraviolet spectroscopy and by atmospheric pressure negative chemical ionization mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v.71, p. 1851-1861, 1999.
- GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.; GERTLER, A. W. On-road emissions of carbonyls from light-duty and heavy-duty vehicles. **Environ. Sci. Technol.**, v.35, p. 45-53, 2001.
- GUENTHER, A.; HEWITT, C. N.; ERICKSON, D.; FALL, R.; GERON, C.; GRAEDEL, T.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; LERDAU, M.; MCKAY, W. A.; PIERCE, T.; SCHOLLES, B.; STEINBRECHER, R.; TALLAMRAJU, R.; TAYLOR, J.; ZIMMERMAN, P.A. Global model of natural volatile organic compound emissions. **J. Geophys. Res.**, v.100, p. 8873-8892, 1995.
- GUENTHER, A.; GERON, C.; PIERCE, T.; LAMB, B.; HARLEY, P.; FALL, R. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. **Atmosp. Environ.**, v.34, p. 2205-2230, 2000.
- GUIA QUATRO RODAS, 2003. Sampa – São Paulo em suas mãos. ed. Abril, p. 104-105.
- HAAGEN-SMIT, A. e FOX, M. Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances. **Indust. Eng. Chem.**, v.48, p. 1484-1487, 1956.
- HARE, F.K. Atmospheric Sciences, In: HENRY, J.G. e HEINKE, G.W. (Ed.). **Environmental Science and Engineering**. New Jersey, USA: Prentice-Hall, 1996. p. 216.
- HASZPRA, L. e SZILAGVI, I. Non-methane hydrocarbon composition of car exhaust in Hungary. **Atmosp. Environ.**, v.28, p. 2609-2614, 1994.
- HOBBS, P.V. **Introduction to Atmospheric Chemistry**. USA: Cambridge University Press, 2000. p. 33-81.

- HOFFMANN, T.; ODUM, J.R.; BOWMAN F.; COLLINS, D.; KLOCKOW, D.; FLAGAN, R.C.; SEINFELD, J.H. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. **J. Atmosf. Chem.**, v.26, p. 189-222, 1997.
- HSICH C-C.; CHANG, K-H.; KAO, Y-S. Estimating the ozone formation potential of volatile aromatic compounds in vehicle tunnels. *Chemosphere*, v.39 (9), p. 1433-1444, 1999.
- ICHINOSE, T.; SHIMODOZONO, K.; HANAKI, K. Impact of anthropogenic heat on urban climate in Tokyo. **Atmos. Environ.**, v.33, p. 3897-3909, 1999.
- INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Disponível em: <<http://www.cptec.inpe.br>>. Acesso em: nov. 2002.
- IZIDORO, A. Andar só de carro supera uso de coletivo. Folha de São Paulo, São Paulo, 21 jan. 2004. Caderno Cotidiano, p. C4.
- JACOB, D.J. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, **Atmosf. Environ.**, v.34, p. 2131-2159, 2000.
- JOHN, C.; FRIEDRICH, R.; STAEHELIN, J.; SCHLAKPFER, K.; STAHEL, W. A. Comparison of emission factors for road traffic from a tunnel study (Gubrist tunnel, Switzerland) and from emission modeling. **Atmos. Environ.**, v.33, p. 3367-3376, 1999.
- KHALIL, M.A.K. e RASMUSSEN, R.A. The global cycle of carbon monoxide: trends and mass balance. **Chemosphere**, v.20, p. 227-242, 1990.
- KANAKIDOU, M. e CRUTZEN, P.J. The photochemical source of carbon monoxide: Importance, uncertainties and feedbacks. **Chemosphere: Global Change Science**, v.1, p. 91-109, 1999.
- KASIBHATLA, P.S.; LEVY, H.; MAXIM, W.J.; CHAMEIDES, W.L. The relative impact of stratospheric photochemical production on tropospheric NO_y levels: A model study. **J. Geophys. Res.**, v.96, p. 18631-18646, 1991.
- KAWAMURA, K.; STEINBERG, S.; KAPLAN, I. R. Homologous series of C1-C10 monocarboxylic acids and C1-C6 carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts. **Atmosf. Environ.**, v.34, p. 4175-4191, 2000.
- KELLY, N.A. e CHANG, T.Y. An Experimental investigation of incremental reactivities of Volatile Organic Compounds. **Atmosf. Environ.**, v.33, p. 2101-2110, 1999.
- KERR, J.B. e MCELROY, C.T. Evidence for large upward trends of ultraviolet-B radiation linked to ozone depletion. **Science**, v.262, p. 1032-1034, 1993.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H.; CASICCIA S, C.A.R.; ZAMORANO, B. F. The Ozone Hole over Punta Arenas, Chile. **J. Geophys. Res.**, v.102, p. 8945-8953, 1997.
- LAWRENCE, M.G.; CHAMEIDES, W.L.; KASIBHATLA, P.S.; LEVY II, H.; MOXIM, W. Lightning and atmospheric chemistry: The rate of atmospheric NO production, In: VOLLAND, H. (Ed.). **Handbook of Atmospheric Electrodynamics**. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 1995. p.189-202.
- LAWRENCE, M.G. E CRUTZEN, P.J. Influence of NO_x emission from ships on tropospheric photochemistry and climate. **Nature**, v.402, p. 167-170, 1999.
- LAMARQUE, J.F.; BRASSEUR, G.P.; HESS, P.G.; MULLER, J.F. Three- dimensional study of the relative contributions of the different nitrogen sources in the troposphere. **J. Geophys. Res.**, v.101, p. 22955 - 22968, 1996.
- LIPARI, F.; SWARIN S. J. Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4-dinitrophenylhydrazine method. **J. Chromatog.**, v.247, p. 297-306, 1982.
- LONNEMAN, W.M.; KOPEZYNSKI, S.I.; DARLEY, P.K.; SUTTERFIELD, F.D. Hydrocarbon composition of urban air pollution. **Environ. Sci. Technol.**, v.8, p. 229-236, 1974.

- LOGAN, J.A. Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. **J. Geophys. Res.**, v.90, p. 10463-10482, 1985.
- MENTEL, T.F.; BLEILEBENS, D.; WAHNER, A. A study of nighttime nitrogen oxide oxidation in a large reaction chamber the fate of NO₂, N₂O₅, HNO₃, and O₃ at different humidity. **Atmos. Environ.**, v.30, p. 4007-4020, 1996.
- MIRADA DE, R.M.; ANDRADE, M.F.; WOROBIEC, A.; GRIEKEN, R.V. Characterization of aerosol particles in Sao Paulo Metropolitan Area. **Atmosp. Environ.**, v.36, p.345-352, 2001.
- MONTERO, L.; VASCONCELLOS, P.C.; SOUZA, S.R.; PIRES, A.F.; SHANCEZ-CCOYLLO; ANDRADE, M.F.; CARVALHO L.R.F. Measurement of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo City, Brazil. **Environ. Sci. Technol.**, v.35, p. 3071-3081, 2001.
- MOXIM, W.J.; LEVY II, H.; KASIBHATLA, P.S. Simulated global tropospheric PAN: its transport and impact on NO_x. **J. Geophys. Res.**, v.101, 12621-12638, 1996.
- MUGICA, V; VEJA, E.; ARRIAGA, J.L.; RUIZ, M.E. Determination of motor vehicle profiles for non-methane organic compounds in the México city metropolitan area. **J. Air Was. Manag. Assoc.**, v.48, p. 1060-1068, 1998.
- MUKHERJEE, P. e VISWANATHAN, S. Contributions to CO concentrations from biomass burning and traffic during haze episodes in Singapore. **Atmosp. Environ.**, v.35, p. 715-725, 2001.
- MUEZZINOGLU, A.; ODABASI, M.; ONAT, L. Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey. **Atmosp. Environ.**, v.35, p. 753-760, 2001.
- NA, K.; KIM, Y.P.; MOON, K.C. Seasonal variation of C₂-C₉ hydrocarbons concentrations and composition emitted from motor vehicles in Seoul tunnel. **Atmosp. Environ.**, v.36, p. 1969-1978, 2002.
- NASA's Earth Science Enterprise; Land, Ice, Sea, Air – Air: Atmospheric properties, NP-1999-01-005-GSFC, 1999.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL, **Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution**. Committee on Tropospheric Ozone Formation and Measurement, J. H. Seinfeld (chairman). National Academy Press, Washington, DC, 1991.
- NGUYEN, H. T.; TAKENAKA, N.; BANDOW, H.; et al. Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and in São Paulo, Brazil. **Atmosp. Environ.**, v.35, p. 3075-3083, 2001.
- ODUM, J.R.; HOFFMAN, T.; BOWMAN, F.; COLLINS, D.; FLAGAN, R.C.; SEINFELD, J.H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. **Environ. Sci. Technol.**, v.30, p. 2580-2585, 1996.
- ODUM, J.R.; JUNGKAMP, T.P.W.; GRIFFIN, R.J.; FLAGAN, R.C.; SEINFELD, J.H. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. **Science**, v.276, p. 96-99, 1997.
- OETTL, D.; STURM, P.J.; BACHER, M.; PRETTERHOFER, G.; ALMBAUER, A. A simple model for the dispersion of pollutants from a road tunnel portal. **Atmosp. Environ.**, v.6, p. 2943-2953, 2002.
- OTSON, R.; FELLIN, P.; TRAN, Q.; et al. Examination of sampling methods for assessment of personal exposures to airborne aldehydes. **Analyst**, v.118, p. 1253-1259, 1993.
- PENKETT, S.A.; LAW, K.S.; COX, T.; KASIBHATLA, P. Atmospheric Oxidants, In: BRASSEUR, G.P.; PRINN, R.G.; PSZENNY, A.P. (Ed.). **Atmospheric Chemistry in a**

- Changing World – An Integration and Synthesis of a Decade of Tropospheric Chemistry Research.*** Berlin, Germany: Springer, 2003. p.73-75, 86-98.
- PIERSON, W.R.; GERTLER, A.W.; BRADOW, R.L. Comparison of the SCAQS tunnel study with other on-road emission data. ***J. Air Waste Manag. Assoc.***, v.40, p. 1495-1504, 1990.
- PIRES, L. e CARVALHO, L.R.F. An artifact in air carbonyl sampling using C18 DNPH-coated cartridge, ***Anal. Chim. Acta***, v.367, p. 223-231, 1998.
- PIRES, M. e CARVALHO L.R.F. Presença de compostos carbonílicos no ar em ambientes internos na cidade de São Paulo. ***Química Nova***, v.22(4), p. 487-496, 1999.
- PRATHER, M.J. Time scales in atmospheric chemistry: theory, GWPs for CH₄ and CO, and runaway growth. ***Geophys. Res. Lett.***, v.23, p. 2597-2600, 1996.
- PRICE, C.; PENNER, J.; PRATHER, M. NO_x from lightning 1. Global distribution based on lightning physics. ***J. Geophys. Res.***, v.102, p. 5929 – 5941, 1997.
- PROCOPIO, A. S.; ARTAXO, P.; KAUFMAN, Y. J.; REMER, L. A.; SCHAFER, J. S.; HOLBEN, B. N. Multiyear Analysis of Amazonian Biomass Burning Smoke Radiative Forcing of Climate, ***Geophys. Res. Lett.***, v.31, L03108, doi:10.1029/2003GL018646, 2004.
- PROCOPIO, A.S.; REMER L.A.; ARTAXO P. KAUFMAN Y.J.; HOLBEN B.N. Modeled spectral optical properties for smoke aerosols in Amazonia, ***Geophys. Res. Lett.***, v.30 (24): 2265, Paper No. 10.1029/2003GL018063, 2003.
- RAGA, G.B. e RAGA, A.C. On the formation of an elevated ozone peak in Mexico City. ***Atmosp. Environ.***, v.34, p. 4097-4102, 2000.
- RAPPENGLÜCK , B.; FABIAN, P.; KALABOKAS, P.; VIRAS, L.G.; ZIOMAS, I.C.; Quasi-continuous measurement of non-methane hydrocarbons (NMHC) in the greater Athens Area during MEDCAPHOT-TRACE. ***Atmosp. Environ.***, v.32, n.12, p. 2103-2121, 1998.
- RAPPENGLÜCK , B. e FABIAN, P. Nonmethane hydrocarbons (NMHC) in Greater Munich Área/Germany. ***Atmosp. Environ.***, v.33, p. 3843-3857, 1999.
- RAPPENGLÜCK , B.; OYOLA, P.; OLAETA, I. ; FABIAN, P.; The evolution of photochemical smog in the metropolitan areas of Santiago do Chile. ***J. Appl. Meteor.***, v.39, march, p. 275-290, 2000.
- REITEBUCH, O.; STRASSBURGER, A.; EMEIS, S.; KUTTLER, W. Nocturnal secondary ozone concentration maxima analyzed by SODAR observations and surface measurements. ***Atmosp. Environ.***, v.34, p. 34315-4329, 2000.
- RIDDLEY, B.A.; DYE, J.E.; EALEGA, J.G.; ZHENG, J.; GRAHEK, F.E.; RISON, W. On the production of active nitrogen by thunderstorms over New Mexico. ***J. Geophys. Res.***, v.101, p. 20985 – 21005, 1996.
- REMDE, A.; SLEMR, F.; CONRAD,R. Microbial production and uptake of nitric oxide in soil. ***Microbiol. Ecol.***, v. 62, p. 221– 230, 1989.
- ROELOFS, G.J.; E LELIEVELD, J. Model study of the influence of cross-tropopause O₃ transports on tropospheric O₃ levels. ***Tellus***, v. B 49, p. 38-55, 1997.
- ROHOLM, K. The Fog Disaster in the Meuse Valley, 1930: A Fluorine Intoxication, The Fog Disaster in the Meuse Valley, 1930: A Fluorine Intoxication. ***J. Ind. Hyg. Toxic.***, v.19, p. 126-137, 1937.
- SALDIVA, P.H.N.; KING M.; DELMONTE, V.L.C.; MACCHIONE, M.; PARADA M.A.C.; DALIBERTO, M.L.; SAKAE R.S.; CRIADO P.M.P.; SILVEIRA P.L.P.; ZIN, W.A.; BÖM G.M. Respiratory alterations due to urban air pollution: on experimental study in rats. ***Environ. Res.***, v.57, p19-33, 1992.

- SALDIVA, P.H.N.; KING M.; POPE, C.A.; SOCKERY, D.W.; LICHTENFELS, A.J.; SALGE J.M.; BARONE, I.; BÖHM, G.G. Air pollution and mortality in elderly people: A series study in São Paulo, Brazil. **Arch. Environ. Health**, v.50, p. 159-164, 1995.
- SCHROEDER, W.H. e LANE, D.A. The fate of Toxic Airborne Pollutants. **Environ. Sci. Technol.**, v.22, p. 240-246, 1988.
- SCHWARTZ, J. Particulate air pollution and daily mortality in Detroit. **Environ. Res.**, v.56, p. 39-60, 1991.
- SCHWARTZ, J. Air pollution and daily mortality in Birmingham, Alabama. **Am. J. Epidemiol.**, v.137, p. 1136-1147, 1993.
- SCHWARTZ, S.E. Acid deposition: unraveling a regional phenomenon. **Science**, v.243, p. 753-763, 1989.
- SEINFELD, J.H. e PANDIS, S.N. **Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change**. New York, USA: John Wiley & Sons Inc., 1998. p. 20-111, 140-152, 234- 330, 766-775, 1098.
- SIMPSON, R.W.; WILLIAMS, G. PETROESCHEVSKI, A.; MORGAN, G.; RUTHERFORD, S. Associations between outdoor air pollution and daily mortality in Brisbane, Australia. **Arch Environ Health**, v.52 (6), p. 442-454, 1997.
- SINGH, H. B. e ZIMMERMAN, P. R. Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons. In: NRIAGU, J. O (Ed.). **Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling**. New York, EUA: Wiley-Interscience Publication, 1992. p. 177-235.
- SINGH, H.B.; HERLTH, D.; O'HARA, D.; ZAHNLE, K.; BRADSHAW, J.D.; SANDHOLM, R.; TALBOT, R.; CRUTZEN, P.J.; KANAKIDOU, M. Relationship of PAN to active and total odd nitrogen at northern high latitudes: influence of reservoir species on NO_x and O₃. **J. Geophys. Res.**, v.97 (D15), p.16523-16530, 1993.
- SINGH, H.B.; KANAKIDOU, M.; CRUTZEN, P.J.; JACOB, D.J., High concentrations and photochemical path of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. **Nature**, v.378, p. 50, 1995.
- STRAND, A. e HOV, O. The impact of man-made and natural NO_x emissions on the upper tropospheric ozone: a two-dimensional model study. **Atmos. Environ.**, v.30, p. 1291-1303, 1996.
- STULL, R.B. Mean Boundary Layer Characteristics. In: **An Introduction to Boundary Layer Meteorology**. Boston, EUA: Kluwer Academic Publishers, 1991. cap.1, p. 2-26.
- TOULOUMI, G.; KATSOUYANNI, K.; AMIROU, D.; SCHWARTZ, J.; SPIX, C.; LEON, A.P.; TOBIAS, A.; QUENNEL, P.; RABCZENKO, D.; BARCHAROVA, L.; BISANTI, L.; VONK, J.M.; PONKA, A. Short term effects of ambient oxidant exposure on mortality: a combined analysis within the APHEA project. **Am. J. Epidemiol.**, v.146, p. 177-184, 1997.
- TRAINER, M.; PARRISH, D.D.; GOLDAN, P.D.; ROBERTS, J.; FEHSENFELD, F.C.; Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations. **Atmos. Environ.**, v.34, p. 2045-2061, 2000.
- UCHIYAMA, S. e HASEGAWA, S. A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air. **Atmos. Environ.**, v.33, p. 1999-2005, 1999.
- U.S.EPA, 1997. Health and environmental effects of ground-level ozone. Jul. 2002. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/oarpg/naaqsfin/o3health.html>>. Acesso em: 08 dez. 2004.

- U.S.EPA, 1999a. Compendium Method TO-14A - Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by Gas Chromatography, Center for Environmental Research Information, 2 ed., Cincinnati, OH 45268, EPA/625/R-96/010b.
- U.S.EPA, 1999b. Compendium Method TO-15A - Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters And Analyzed by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry, Center for Environmental Research Information, 2 ed., Cincinnati, OH 45268, EPA/625/R-96/010b.
- VAROTSOS, C. e Cartalis C. Re-evaluation of surface ozone over Athens, Greece for the period 1901-1940. **Atmosp. Res.**, v.26, p. 301-303, 1991.
- VAROTSOS, C.; Ya KONDRATYEV, K.; EFSTATHIOU, M. On the seasonal variation of the surface ozone in Athens, Greece. **Atmosp. Environ.**, v.35, p. 315-320, 2001.
- VERHOEFF, A.P.; HOEK, SCHWARTZ, J.; WIJNEN, J.H.V. Air pollution and daily mortality in Amsterdam. **Epidemiology**, v.7, p. 225-230, 1996.
- VIGOTTI, M.A.; ROSSI, G.; BISANTI, L.; ZANBONETTI, A.; SCHWARTZ, J. Short term effects of urban air pollution on respiratory health in Milan, Italy, 1980-1989. **J. Epidemiol. Comm. Health**, v.50, Supplement 1, p. 71-75, 1996.
- WAGNER, J.G.; VAN DYKEN, S.J.; WIERENGA, J.R.; HOTCHKISS, J.A.; HARKEMA, J.R. Ozone Exposure Enhances Endotoxin-Induced Mucous Cell Metaplasia in Rat Pulmonary Airways. **Toxicol. Sci.**, v.74 (2), p. 437-446, 2003.
- WANG, S. C.; PAULSON, S. E.; GROSJEAN, D.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Aerosol formation and growth in atmospheric organic/NO_x systems-1., Outdoor smog chamber studies of C7- and C-8 hydrocarbons. **Atmosp. Environ.**, v.26A, p. 403-402, 1992.
- WAYNE, R.P.; BARNES, I.; BIGGS, P.; BURROWS, J.P.; CANOSA-MAS, C.E.; HJORTH, J.; LE BRAS, G.; MOORTGAT, G.K.; PERNER, D.; POULET, G.; RESTELLI, G.; SIDEBOTTOM, H. The nitrate radical: physics, chemistry and the atmosphere. **Atmosp. Environ.**, v. 25A, 1, p. 1-206, 1991.
- WESELY, M.L. e HICKS, B.B. A review of the current status of knowledge on dry deposition. **Atmosp. Environ.**, v.34, p. 2261-2282, 2000.
- WENT, F.W. Blue hazes in the atmosphere. **Nature**, v.187, p. 641-643, 1960.
- WUEBBLES, D.J.; BRASSEUR, G.P.; RODHE, H. Changes in the Chemical Composition of the Atmosphere and Potential Impacts, In: Brasseur, G.P.; Prinn, R.G.; Pszenny, A.A.P. (Ed.). **Atmospheric Chemistry in a Changing World - An Integration and Synthesis of a Decade of Tropospheric Chemistry Research**. Berlin, Germany: Springer, 2003. p. 4-6, 15-16.
- ZHANG, R., SANGER, N.J., ORVILLE, R.E., TIE, X., RANDEL, W., WILLIAMS, E. R. Enhanced NO_x by lightning in the upper troposphere and lower stratosphere inferred from the UARS global measurements. **Geophys. Res. Lett.**, v. 27, p. 68526 - 68530, 2000.
- ZHANG, B.-N. e KIM OANH, N.T. Photochemical smog pollution in the Bangkok Metropolitan Region of Thailand in relation to O₃ precursor concentrations and meteorological conditions. **Atmosp. Environ.**, v. 35, p. 4211-4222, 2002.