



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FRANCIELE OLIVEIRA SANTANA

**CONTAMINANTES/POLUENTES ATMOSFÉRICOS GASOSOS EM
CENTROS URBANOS BRASILEIROS**

Salvador - BA

2019

FRANCIELE OLIVEIRA SANTANA

**CONTAMINANTES/POLUENTES ATMOSFÉRICOS GASOSOS EM
CENTROS URBANOS BRASILEIROS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Vânia Palmeira Campos
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a. Gisele Olímpio da Rocha

Salvador - BA

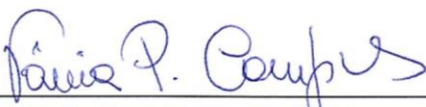
2019

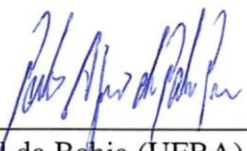
TERMO DE APROVAÇÃO

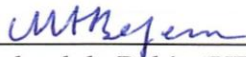
FRANCIELE OLIVEIRA SANTANA


“CONTAMINANTES/POLUENTES ATMOSFÉRICOS GASOSOS EM CENTROS URBANOS
BRASILEIROS”


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.^ª. Dr.^ª. Vânia Palmeira Campos 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof.^ª. Dr.^ª. Pérola de Castro Vasconcellos 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade de São Paulo

Prof.^ª. Dr.^ª. Marta Valéria Almeida Santana 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade do Estado da Bahia

Salvador, 06 de dezembro de 2019.

DEDICATÓRIA

*Às minhas mães,
“Mainha” (Marizélia) e vó Anizia, pela educação e exemplo de garra, sempre
me ensinando sobre a vida e incentivando-me a lutar pelos meus sonhos.
À “pró” (Vânia Campos), mãe científica e de coração, que me abraçou desde
à Iniciação Científica ensinando-me tanto sobre a Ciência, impulsionando
meus voos profissionais e acreditando sempre na minha capacidade de superar
os desafios.*

"Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos."

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, Controlador Supremo e a Causa de todas as causas, guiando sempre meu caminho com muita luz e bençãos.

Às minhas mães (Marizélia e vó Anizia), pela educação e exemplo de luta e determinação, sempre apoiando os meus sonhos.

Ao meu esposo (Ricardo) pelo amor, dedicação, paciência e compreensão nos momentos de renúncia e ausência, fazendo todos os esforços possíveis para a continuidade dessa jornada, me dando força e equilíbrio emocional para pleitear essa formação.

À Gabi e Wagner, que de maneira simples e doce, como crianças que são, me ofereceram amor e apoio ao longo dessa caminhada.

À Vânia, Zanatta e Victor pela acolhida e carinho me oferecida na família ZV.

À minha orientadora, prof^a Dr.^a Vânia Campos, meu exemplo profissional, pela confiança, auxílio e paciência, contribuindo da melhor maneira possível para a construção e enriquecimento deste trabalho. Sem deixar de destacar seu perfil materno, me abraçando desde meus primeiros passos científicos, lutando para alcançarmos juntas minhas metas profissionais! Muito obrigada por acreditar tanto em mim!

À minha coorientadora, prof^a Dr.^a Gisele Rocha, pela oportunidade de participar do projeto cuja tese está inserida e pela orientação, ampliando a minha visão sobre a ciência e assim também, contribuindo para o enriquecimento deste trabalho e meu crescimento profissional.

Aos integrantes do projeto nº16/2014-INCT, no qual esse trabalho está inserido, em especial ao coordenador prof^o Dr Jailson Bittencourt de Andrade, pela oportunidade e as professoras Dr.^a Cristina Solci, Dr.^a Gisele Rocha, Dr.^a Graciella Arbilla, Dr.^a Pérola Vasconcellos e Dr.^a Zenilda Cardeal, bem como seus alunos, pela parceria e disponibilidade em auxiliar nas amostragens.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente (INCT E&A) e ao CIEnAm pela inserção do tema desta tese em seu projeto.

À GPA – Gestão Pública, Ambiental e Informática Ltda ME, empresa do grupo EDZA – Planejamento, Consultoria e Informática, pelo apoio com o Acordo de Cooperação Técnica com o Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química (LPQ-UFBA), permitindo o uso do Sistema e *kits* AnaliseAr.

Ao prof^o Dr. Marcos Bezerra pela orientação e apoio na análise multivariada dos dados.

Aos queridos colegas e professores do LAQUAM, pela troca de experiências e conhecimento, pela ajuda na execução do trabalho, pelo ânimo e energia nos momentos difíceis, além dos lanches e café da manhã reforçados que alegravam o dia. Em especial, aos alunos de IC, Andréa,

Anne Valesca, Indiara, Jucimara, Keliane, Raiane e Victor pela ajuda constante no preparo e análise das amostras. E à Camila, Juliana Lage e Elisangela pela disponibilidade em repassar informações e treinamento para execução do trabalho. Muito obrigada!

Aos demais amigos, na trilha deste caminho, em especial Camila, Anne, Sameque e Thaionara, amigos que estiveram comigo em diversas situações da vida profissional e pessoal ao longo destes 8 anos de trabalho no LAQUAM, entre as atividades de IC, Mestrado e agora no Doutorado.

Aos funcionários do Instituto de Química, com carinho, ao amigo “chefe”, Jorge e à D. Margarida, por toda a ajuda durante o desenvolvimento deste estudo, sempre preocupados e prestativos.

Aos meus amigos e familiares, pela torcida, apoio e reza, além de entenderem minha ausência.

À FAPESB pela concessão da bolsa de estudo.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a construção deste trabalho.

Muito Obrigada!!!

RESUMO

Gases e material particulado como contaminantes/poluentes atmosféricos afetam a saúde da população das cidades, causando danos graves, além prejudicar a fauna/flora e danificar os materiais de edificações e monumentos. As emissões veiculares têm sido consideradas fonte predominante da degradação da qualidade do ar nas grandes cidades. Em 2018, a poluição atmosférica ambiente causou 4,2 milhões de mortes em todo o mundo. Este trabalho avaliou comparativamente as concentrações de 16 poluentes/contaminantes gasosos da atmosfera de 5 centros urbanos brasileiros (São Paulo, Salvador, Rio de Janeiro, Belo Horizonte e Londrina), com intenso fluxo veicular e diferentes características, como tipo de localização (costeira ou não), densidade demográfica e condições meteorológicas, utilizando a amostragem passiva. Foram realizadas 6 campanhas simultâneas no período de agosto/2017 a junho/2018, usando o *kit* AnaliseAr por períodos consecutivos de 7 e 14 dias. Os compostos BTEX foram quantificados por cromatografia a gás (GC) com detecção por ionização em chama (FID), HCOH e CH₃COH por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção UV-Vis, NO_x, NO₂, NH₃ e H₂S por espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS e SO₂, O₃, HCl, HNO₃, HCOOH e CH₃COOH por cromatografia iônica (IC). O₃ foi o poluente que apresentou concentração média mais alta, em São Paulo (58 µg m⁻³), variando de 5,3 a 139 µg m⁻³ em todos os centros. Em termos de níveis médios de concentração atmosférica, a maioria dos compostos apresentou concentrações mais altas no período seco. São Paulo e Belo Horizonte mostraram níveis de concentração mais altos, corroborando com a intensidade da frota veicular, aliada a parâmetros meteorológicos; especificamente níveis de NO_x, que ultrapassaram a recomendação da União Européia (30 µg m⁻³). Formaldeído e acetaldeído, ultrapassaram recomendações internacionais em todos os centros urbanos e as concentrações de benzeno mostraram valores > 1,7 µg m⁻³, nível associado à probabilidade de leucemia, de acordo com a Organização mundial da saúde (WHO). As razões Tolueno/Benzeno (T/B), Xilenos/Benzeno (X/B), m,p-Xilenos/Etilbenzeno (m,p-X/E) e Formaldeído/Acetaldeído (FA/AA) indicam que as emissões veiculares são as principais fontes destes Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) nos centros urbanos brasileiros. A probabilidade de risco de câncer para adultos por exposição àquelas atmosferas ultrapassou o limite estabelecido pela USEPA, tanto para benzeno, quanto para formaldeído. A emissão de veículos à diesel foi considerada fonte predominante para o aumento das concentrações de óxidos de nitrogênio. As concentrações de NH₃ indicaram contribuição significativa de emissões antrópicas oriundas de uso de biocombustíveis, setores industriais ou uso de fertilizantes. Os centros urbanos com influência do aerossol marinho apresentaram concentrações mais baixas de HNO₃, indicando ocorrência da reação deste ácido com NaCl nas partículas do spray marinho, produzindo material particulado e HCl gasoso. Descargas diretas de esgotos em corpos hídricos, quando existente nos locais, contribuíram para um aumento dos níveis de H₂S, tolueno e NH₃. Razões entre as concentrações de ácido fórmico e ácido acético e correlações fortes positivas entre os poluentes nitrogenados, os convencionais e COVs entre si, indicaram significativa influência das emissões veiculares na atmosfera destes centros urbanos. Os ácidos orgânicos e inorgânicos apresentaram um percentual de contribuição semelhante para a acidez da atmosfera, com o ácido acético mais abundante na maioria dos centros estudados. A análise multivariada mostrou que os COVs e ácidos orgânicos são mais influenciados pelos parâmetros temperatura e radiação solar. A relação direta mais forte dos NO_x foi com direção do vento, mostrando competição entre a emissão *in loco* e o envelhecimento fotoquímico destes compostos trazidos de outros locais. De modo geral, as emissões veiculares são as fontes predominantes de poluentes gasosos na atmosfera de áreas urbanas e as reações fotoquímicas aliadas aos parâmetros meteorológicos contribuem para a variação sazonal dos níveis destes poluentes/contaminantes.

Palavras-chave: Poluição Atmosférica Urbana; Poluentes Gasosos; Amostragem Passiva; Emissão Veicular.

ABSTRACT

Gases and particulate matter as atmospheric contaminants/pollutants affect the health of the city populations, causing serious damage to the fauna/flora, building materials and monuments. Vehicle emissions have been considered the predominant source of air quality degradation in large cities. In 2018, ambient air pollution caused 4.2 million deaths worldwide. This work comparatively evaluated the concentrations of 16 atmospheric pollutants / gaseous contaminants from 5 Brazilian urban centers (São Paulo, Salvador, Rio de Janeiro, Belo Horizonte e Londrina), with intense vehicular flow and different characteristics, such as location type (coastal or non-coastal), demographic density and weather conditions, use of passive sampling. Six simultaneous passive sampling campaigns were performed using the *AnalyseAr* kit for consecutive periods of 7 and 14 days. BTEX compounds were quantified by gas chromatography (GC) with flame ionization detection (FID); HCOH and CH₃COH by high performance liquid chromatography (HPLC) with UV-Vis detection; NO_x, NO₂, NH₃ and H₂S by molecular spectrophotometry and SO₂, O₃, HCl, HNO₃, HCOOH and CH₃COOH by ion chromatography (IC). O₃ was the gaseous pollutant with the highest concentration in the city of São Paulo, 58 µg m⁻³, ranging from 5.3 to 139 µg m⁻³ in all the centers. In terms of average levels of atmospheric concentration, most compounds presented higher concentrations in the dry period. São Paulo and Belo Horizonte showed higher concentration levels, corroborating the intensity of the vehicle fleet, allied to meteorological parameters; specifically NO_x levels, which exceeded the European Union recommendation (30 µg m⁻³). Formaldehyde and acetaldehyde exceeded international recommendations in all urban centers and benzene concentrations showed values > 1.7 µg m⁻³, a level associated with the probability of leukemia, according to the World Health Organization (WHO). The ratios Toluene / Benzene (T/B), Xylenes / Benzene (X/B), m, p-Xylenes / Ethylbenzene (m,p-X/E) and Formaldehyde / Acetaldehyde (FA/AA) indicated that vehicle emissions are the main sources of these Volatile Organic Compounds (VOCs) in the atmosphere of Brazilian urban centers. The cancer risk probability for adults that were exposure to those atmospheres was above the 1.0 x 10⁻⁶, exceed the limit established by the USEPA for both benzene, and for formaldehyde. The emission of diesel vehicles was considered the predominant source for the increase of nitrogen oxide concentrations. NH₃ concentrations indicated a significant contribution of anthropogenic emissions from biofuel use, industrial sectors or fertilizer. Urban centers with influence of marine aerosol presented lower concentrations of HNO₃, indicating occurrence of reaction of this acid with NaCl in sea spray particles, producing particulate matter and HCl_(g). Direct discharges of sewage into water bodies, when present at the sites, contributed to an increase in H₂S, toluene and NH₃ levels. Ratios between the concentrations of formic and acetic acid and strong positive correlations between nitrogen pollutants, conventional pollutants and VOCs between them indicated significant influence of vehicular emissions in the atmosphere of these urban centers. Organic and inorganic acids presented a similar contribution to atmospheric acidity, with acetic acid most abundant in most of the centers studied. Multivariate analysis showed that VOCs and organic acids are more influenced by temperature and solar radiation parameters. The strongest direct relationship of NO_x was with wind direction, shown competition between in loco emission and photochemical aging of these compounds brought from other locations. In general, vehicular emissions are the predominant sources of gaseous pollutants in the urban atmosphere and photochemical reactions combined with meteorological parameters contribute to the seasonal variation of the levels of these pollutants/contaminants.

Keywords: Urban Air Pollution; Gaseous Pollutants; Passive Sampling; Vehicular Emission.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I – Química da atmosfera urbana

Figura 1	Evolução da Frota Veicular Brasileira (2008-2018).....	28
Figura 2	Esquema representativo da formação do <i>smog</i> fotoquímico	34
Figura 3	Representação esquemática dos processos de produção e remoção de O ₃ durante a oxidação atmosférica do CH ₄ e CO por radicais livres em ambientes urbanos.....	39
Figura 4	Representação da cadeia de oxidação do metano atmosférico	51
Figura 5	Representação das reações químicas dos compostos carbonílicos na atmosfera..	54
Figura 6	Rotas reacionais do tolueno com radicais HO*	56
Figura 7	Principais reações de BTEX com radicais hidroxila na troposfera.....	57
Figura 8	Reações entre BTEX e NO ₂ na troposfera	58
Figura 9	Reação de formação de ácidos carboxílicos a partir de hidrocarbonetos aromáticos	60
Figura 10	Conversão gás-partícula: esquema representativo da transferência de SO _{2(g)} para a fase aquosa.....	62
Figura 11	Formação de nitro-HPA através da interação com radicais livres na fase gasosa	64
Figura 12	Ozonólise de HPAs	65
Figura 13	Mecanismos de formação de nitro-pireno por interação de HPAs com NO ₂	66

CAPÍTULO II – *AnaliseAr: um dispositivo de amostragem passiva para medidas simultâneas de poluentes/contaminantes atmosféricos gasosos (Nota técnica)*

Figura 1	Desenho Esquemático do <i>kit AnaliseAr</i>	77
Figura 2	Desenho do dispositivo fechado para transporte/proteção.....	80
Figura 3	Mapa apresentado no sistema <i>AnaliseAr</i> para a rede parcial de monitoramento passivo do ar (INCT E&A), na BTS.....	84
Figura 4	Modelo de apresentação dos resultados no Sistema <i>AnaliseAr</i>	84

CAPÍTULO III – Medidas passivas de poluentes atmosféricos gasosos em centros urbanos brasileiros

3.1 Níveis de concentração atmosférica de BTEX e aldeídos em cidades brasileiras: variação temporal, caracterização das fontes, riscos à saúde humana e formação potencial de ozônio

Figura 1	Localização da área de estudo e pontos amostrais	91
Figura 2	Concentrações médias de BTEX (a) e HCHO e CH ₃ CHO (b) (µg m ⁻³) em centros urbanos brasileiros	96
Figura 3	Vendas, pelas distribuidoras, de combustíveis nos estados brasileiros em estudo - 2012-2018 (milhões m ³)	99
Figura 4	Variação temporal das concentrações de BTEX, HCOH e CH ₃ COH em centros urbanos brasileiros (Agosto/2017-Junho/2018).....	103
Figura 5	Contribuição aos riscos referentes a benzeno, formaldeído e acetaldeído para período seco (a) e chuvoso (b) em centros urbanos brasileiros (2017/2018)	112

3.2 Impacto das emissões de NO_x na qualidade do ar de centros urbanos brasileiros

Figura 1	Localização da área de estudo	120
Figura 2	Vendas de óleo diesel ao consumidor final, em centros urbanos brasileiros, 2012-2018 (m ³)	124
Figura 3	Variação sazonal das concentrações médias (em µg m ⁻³) dos óxidos de nitrogênio	126
Figura 4	Diagrama <i>boxplot</i> para a distribuição das concentrações médias de NO ₂ , NO e NO _x	127
Figura 5	Razões NO/NO ₂ (a), NO ₂ /NO _x (b) em função dos níveis de NO _x e NO ₂ na atmosfera dos centros urbanos estudados.....	128

3.3 Estudo quimiométrico da variabilidade dos níveis de concentração de poluentes/contaminantes atmosféricos gasosos em cidades brasileiras

Figura 1	Localização da área de estudo.....	134
Figura 2	Posição dos amostradores passivos de acordo com o tempo de exposição	136
Figura 3	Exposição dos <i>kits</i> AnaliseAr nos centros urbanos estudados	137
Figura 4	Trajetórias reversas típicas das massas de ar que apontam em Salvador – BA....	145
Figura 5	Trajetórias reversas típicas das massas de ar que apontam em Londrina – PR	146

Figura 6	Variação das concentrações médias de NO ₂ , SO ₂ e O ₃ nos centros urbanos brasileiros entre agosto/2017 e junho/2018	148
Figura 7	Variação das concentrações médias de NO _x , NH ₃ e HNO ₃ nos centros urbanos brasileiros entre agosto/2017 e junho/2018	152
Figura 8	Trajatórias reversas típicas das massas de ar que apontaram em Salvador – BA no período de 25/01 a 08/02/2018.	153
Figura 9	Variação das concentrações médias de BEX (a), tolueno (b), HCOH e CH ₃ OH (c) nos centros urbanos brasileiros entre agosto/2017 e junho/2018	158
Figura 10	Trajatórias reversas das massas de ar que apontaram em São Paulo-SP no período de 14 a 28/11/2017.....	162
Figura 11	Trajatórias reversas típicas das massas de ar que apontaram em Belo Horizonte – MG no período amostral.....	163
Figura 12	Variação das concentrações médias de HCl, H ₂ S, HCOOH e CH ₃ COOH nos centros urbanos brasileiros entre agosto/2017 e junho/2018.	166
Figura 13	Trajatórias reversas das massas de ar vindas do oceano que apontaram nos centros urbanos: (a) São Paulo, (b) Londrina, (c) Belo Horizonte	167
Figura 14	Comparação entre as concentrações de HNO ₃ e HCl em centros urbanos brasileiros, 2017-2018.....	168
Figura 15	Localização de fontes antrópicas de H ₂ S em Belo Horizonte (a), São Paulo (b) e Rio de Janeiro (c)	170
Figura 16	Razão entre as concentrações de ácido fórmico e acético (FA/AA) em centros urbanos brasileiros, 2017-2018.	172
Figura 17	Correlações entre as concentrações de HCOOH e CH ₃ COOH em centros urbanos brasileiros, 2017-2018	173
Figura 18	Percentual de contribuição individual dos ácidos na fase gasosa em atmosfera de centros urbanos brasileiros, 2017-2018	174
Figura 19	<i>Scree plot</i> (a) com a variável Londrina (b)* sem a variável Londrina	184
Figura 20	Gráfico dos <i>scores</i> (a) com a variável Londrina (b)* sem a variável Londrina	186
Figura 21	Gráfico dos <i>loadings</i> (a) com a variável Londrina (b)* sem a variável Londrina	188

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I – *Química da atmosfera urbana*

Tabela 1	Composição química do ar limpo	29
Tabela 2	Principais poluentes gasosos da atmosfera urbana, fontes antrópicas e efeitos.....	32
Tabela 3	Principais espécies de enxofre presentes na atmosfera.....	46
Tabela 4	Comparação entre os padrões de qualidade do ar nacionais (CONAMA 491/2018) com outros países ou instituições internacionais.	71

CAPÍTULO II – *AnáliseAr: um dispositivo de amostragem passiva para medidas simultâneas de poluentes/contaminantes atmosféricos gasosos (Nota técnica)*

Tabela 1	Metodologia analítica para amostragem, extração e análise dos poluentes fixados no amostradores passivos (APs)	81
Tabela 2	Parâmetros da validação dos amostradores passivos desenvolvidos.....	82
Tabela 3	Concentrações atmosféricas de poluentes/contaminantes gasosos ($\mu\text{g m}^{-3}$). Baía de Todos os Santos (abril / 2016)	83

CAPÍTULO III – *Medidas passivas de poluentes atmosféricos gasosos em centros urbanos brasileiros*

3.1 Níveis de concentração atmosférica de BTEX e aldeídos em cidades brasileiras: variação temporal, caracterização das fontes, riscos à saúde humana e formação potencial de ozônio

Tabela 1	Localização geográfica dos pontos amostrais.....	90
Tabela 2	Metodologia analítica de extração e análise dos APs para aldeídos e BTEX.....	92
Tabela 3	Valores das variáveis usadas para estimar riscos à saúde humana pela exposição crônica por inalação	94
Tabela 4	Concentração mínima, máxima e média de BTEX, HCOH e CH ₃ COH	96
Tabela 5	Níveis de concentração de aldeídos neste estudo e em outras cidades no mundo.	98
Tabela 6	Níveis de concentração de BTEX neste estudo e em outras cidades no mundo....	98
Tabela 7	Comparação das concentrações de formaldeído e acetaldeído em cidades brasileiras nos últimos 30 anos.....	101

Tabela 8	Comparação das razões de concentração Tolueno/Benzeno (B/T), Xilenos/Benzeno (X/B), Etilbenzeno/ <i>m, p</i> - Xileno (E/X) e <i>Formaldeído</i> /Acetaldeído (FA/AA) nos centros urbanos brasileiros estudados.....	107
Tabela 9	Estimativa de riscos (não carcinogênicos), à saúde por exposição à BTEX, HCOH e CH ₃ COH em centros urbanos brasileiros.....	110
Tabela 10	Estimativa de riscos de câncer, por exposição à BTEX, HCOH e CH ₃ COH para a população de centros urbanos brasileiros	111
Tabela 11	Potencial de Formação de Ozônio ($\mu\text{g m}^{-3}$) de acordo com o coeficiente MIR (máxima reatividade incremental) em centros urbanos brasileiros	113

3.2 Impacto das emissões de NO_x na qualidade do ar de centros urbanos brasileiros

Tabela 1	Preparo dos padrões para a curva de analítica para determinação NO ₂ ⁻ por espectrofotometria de absorção molecular	122
Tabela 2	Concentrações médias de NO ₂ , NO e NO _x ($\mu\text{g m}^{-3}$) em centros urbanos brasileiros. 2017 a 2018.....	123

3.3 Estudo quimiométrico da variabilidade dos níveis de concentração de poluentes/contaminantes atmosféricos gasosos em cidades brasileiras

Tabela 1	Detalhamento dos sítios de amostragem.....	135
Tabela 2	Preparo dos padrões para a curva de analítica para determinação de SO ₂ , O ₃ , HCl, HNO ₃ , HCOOH e CH ₃ COOH por cromatografia iônica.....	140
Tabela 3	Preparo dos padrões para a curva de analítica para determinação NH ₃ por espectrofotometria de absorção molecular	141
Tabela 4	Preparo dos padrões para a curva de para determinação H ₂ S por espectrofotometria de absorção molecular	142
Tabela 5	Concentrações médias de O ₃ , SO ₂ e NO ₂ ($\mu\text{g m}^{-3}$) em centros urbanos brasileiros. 2017 a 2018.....	144
Tabela 6	Concentrações médias de NO _x , NH ₃ e HNO ₃ ($\mu\text{g m}^{-3}$) em centros urbanos brasileiros. 2017 a 2018.....	150
Tabela 7	Concentrações médias de BTEX, formaldeído e acetaldeído ($\mu\text{g m}^{-3}$) em centros urbanos brasileiros. 2017 a 2018	155
Tabela 8	Concentrações médias de HCl, H ₂ S, HCOOH e CH ₃ COOH ($\mu\text{g m}^{-3}$) em centros urbanos brasileiros - 2017 a 2018.....	164

Tabela 9	Matriz de correlação de Pearson para poluentes atmosféricos gasosos na cidade de Salvador – BA, 2017-2018	176
Tabela 10	Matriz de correlação de Pearson para poluentes atmosféricos gasosos na cidade de São Paulo, 2017-2018	177
Tabela 11	Matriz de correlação de Pearson para poluentes atmosféricos gasosos na cidade de Belo Horizonte, 2017-2018.....	178
Tabela 12	Matriz de correlação de Pearson para poluentes atmosféricos gasosos na cidade de Londrina, 2017-2018	179
Tabela 13	Matriz de correlação de Pearson para poluentes atmosféricos gasosos na cidade de Rio de Janeiro, 2017-2018.....	180

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AP	Amostrador Passivo
ARB	Conselho de Recursos do Ar da agência ambiental da Califórnia
ATL	Média do tempo de vida
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
BTS	Baía de Todos os Santos
BW	Peso corpóreo
CDI	Ingestão Diária Crônica
CESA	Centro Experimental de Tratamento de Esgotos da Universidade Federal do Rio de Janeiro
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COS	Sulfeto de Carbonila
COVs (VOCs)	Compostos Orgânicos Voláteis
CRE	Compostos Reduzidos de Enxofre
DENETTRAN	Departamento Nacional de Trânsito
DMDS	Dissulfeto de Dimetila
DMS	Sulfeto de Dimetila
DNPH	Dinitrofenilhidrazina
EF	Frequência de exposição
EPA	Agência de Proteção Ambiental
ESL	Triagem dos níveis de efeitos
EU	União Européia
EUA	Estados Unidos da América
EW	Duração da exposição
FAPESB	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia
FID	Detector de Ionização em Chama
GC	Cromatografia Gasosa
HCFC	Hidroclorofluorocarbono
HMSA	Ácido Hidroximetanossulfônico
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HQ	Coefficiente de Risco
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer
IC	Cromatografia Iônica
INCT E&A	Instituto Nacional de Ciência e tecnologia de Energia e Ambiente
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IQ	Instituto de Química
IQA	Índice de Qualidade de Água
IR	Taxa de inalação
LAQUAM	Laboratório de Química Analítica Ambiental
LCR	Risco de Câncer ao Longo da Vida

LE	Extensão da Exposição
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
LPQ	Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química
MAS	Ácido Metano-Sulfônico
MIR	Máxima Reatividade Incremental
NY	Número de Dias por Ano
OME	Ministério do Meio Ambiente de Ontário
OFP	Potencial de Formação de Ozônio
PAN	Nitrato de Peroxiacetila
pH	Potencial Hidrogeniônico
PM	Material Particulado
PRD	Delta do Rio das Pérolas
PROCONVE	Programas de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PRONAR	Programa Nacional de Qualidade do Ar
PTFE	Politetrafluoretileno
PTIO	2-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-óxido-3-óxido
PTS	Partículas Totais em Suspensão
RC	Risco de Câncer
RfD	Fator Dose de Referência
SOA	Aerossol Orgânico Secundário
TCEQ	Comissão de Qualidade Ambiental do Texas
TEA	Trietanolamina
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UFP	Partículas Ultrafinas
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
WHO	Organização Mundial da Saúde

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVO GERAL	23
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23

CAPÍTULO I - *Química da atmosfera urbana*

1 INTRODUÇÃO	26
2 FONTES DE EMISSÕES	27
2.1 PRINCIPAIS COMPONENTES ATMOSFÉRICOS.....	28
2.2.1 Fase particulada.....	29
2.2.2 Fase gasosa	31
2.2.3 Smog fotoquímico como evento típico de poluição urbana.....	34
3 INTERAÇÕES NA ATMOSFERA URBANA	36
3.1 FORMAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILAS E HIDROPEROXILA	37
3.2 TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS DOS PRINCIPAIS POLUENTES GASOSOS	38
3.2.1 Ozônio troposférico	38
3.2.2 Compostos nitrogenados	41
3.2.3 Compostos de enxofre.....	46
3.2.4 Monóxido de carbono.....	50
3.2.5 Metano.....	51
3.2.6 Aldeídos	51
3.2.7 BTEX	55
3.2.8 Ácidos carboxílicos.....	59
3.2.9 Interação gás-partícula.....	61
4 MONITORAMENTO E PADRÕES DE QUALIDADE DO AR.....	67
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	72

CAPÍTULO II - *AnáliseAr: um dispositivo de amostragem passiva para medidas simultâneas de poluentes/contaminantes atmosféricos gasosos (Nota técnica)*

1 INTRODUÇÃO	75
2 PARTE EXPERIMENTAL	76
2.1 DESCRIÇÃO DO KIT DE AMOSTRAGEM PASSIVA	76
2.2 PRINCÍPIO DO FUNCIONAMENTO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS	78
2.3 INSTRUMENTOS E PROCEDIMENTOS	79
2.3.1 Montagem dos amostradores.....	79
2.3.2 Reagentes e metodologia analítica.....	80
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	85

CAPÍTULO III – *Medidas passivas de poluentes atmosféricos gasosos em centros urbanos brasileiros*

3.1 Níveis de concentração atmosférica de BTEX e aldeídos em cidades brasileiras: variação temporal, caracterização das fontes, riscos à saúde humana e formação potencial de ozônio

1 INTRODUÇÃO	88
2 MATERIAIS E MÉTODOS	90

2.1 AMOSTRAGEM	90
2.1.1 Área de estudo	90
2.1.2 Descrição da metodologia amostral.....	91
2.2 METODOLOGIA PARA PREPARO E ANÁLISE DOS AMOSTRADORES PASSIVOS (APs).....	92
2.3 MÉTODO DE AVALIAÇÃO DE RISCO	93
2.4 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE OZÔNIO (OFP)	95
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
3.1 CONCENTRAÇÃO DE BTEX, HCOH E CH ₃ COH NO AR	95
3.2 VARIAÇÃO TEMPORAL	102
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES	105
3.4 AVALIAÇÃO DE RISCOS	109
3.5 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE OZÔNIO TROPOSFÉRICO (OFP).....	113
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	115

3.2 Impacto das emissões de NOx na qualidade do ar de centros urbanos brasileiros

1 INTRODUÇÃO	118
2 MATERIAIS E MÉTODOS	119
2.1 AMOSTRAGEM	119
2.1.1 Área de estudo	119
2.1.2 Descrição da metodologia amostral.....	120
2.2 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA PREPARO E ANÁLISE DOS APS	121
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	122
3.1 CONCENTRAÇÃO DE NO ₂ E NOX NO AR.....	122
3.2 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DAS CONCENTRAÇÕES DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO COM O EFEITO DO PERÍODO DE AMOSTRAGEM (SECO E CHUVOSO)	125
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	130

3.3 Estudo quimiométrico da variabilidade dos níveis de concentração de poluentes/contaminantes atmosféricos gasosos em cidades brasileiras

1 INTRODUÇÃO	132
2 MATERIAIS E MÉTODOS	134
2.1 AMOSTRAGEM	134
2.1.1 Área de estudo	134
2.1.2 Descrição da metodologia amostral.....	136
2.2 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA PREPARO E ANÁLISE DOS AMOSTRADORES PASSIVOS .	138
2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	142
2.3.1 Matriz de Correlação Linear.....	142
2.3.2 Análise Multivariada dos dados	142
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	143
3.1 CONCENTRAÇÃO DE POLUENTES CONVENCIONAIS EM CENTROS URBANOS BRASILEIROS: NO ₂ , O ₃ E SO ₂	143
3.2 POLUENTES/CONTAMINANTES NITROGENADOS (NOX, NH ₃ , NHO ₃)	149
3.3 COVS: BTEX, FORMALDEÍDO E ACETALDEÍDO	154
3.4 CONCENTRAÇÃO ATMOSFÉRICA DE OUTROS ÁCIDOS INORGÂNICOS (HC _z E H ₂ S) E ÁCIDOS ORGÂNICOS (HCOOH E CH ₃ COOH)	163
3.5 MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR.....	175
3.6 ANÁLISE MULTIVARIADA	183
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	190

PERSPECTIVAS DE ESTUDOS FUTUROS	194
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	195
APÊNDICE A	229
APÊNCIDE B.....	233
APÊNCIDE C	234
APÊNCIDE D	237
APÊNDICE E.....	238

1 INTRODUÇÃO

A atmosfera é um sistema dinâmico, com suas características modificadas constantemente através de processos de emissões naturais e antrópicas associadas às transformações físicas e químicas. A influência antrópica foi considerada significativa neste processo a partir da descoberta do fogo e, conseqüentemente, com o surgimento das grandes aglomerações, a mesma foi intensificada.

Em tempos atuais, com o crescimento da população mundial e desenvolvimento científico e tecnológico, a construção de metrópoles e o modelo de desenvolvimento econômico embasado no consumo, geram, inevitavelmente, expressivas alterações no meio ambiente, destacando-se a emissão de poluentes para a atmosfera [1].

As primeiras observações quanto à baixa qualidade do ar, foram na cidade de Roma, há dois mil anos. Na Idade Média, mesmo com a crise da peste bubônica e varíola que levaram a morte de grande parte da população, já se entendia que a poluição atmosférica causada pela ação humana era responsável por diversas doenças [2].

As conseqüências da exposição à poluição do ar tiveram destaque em meados do século 20, sendo o maior evento de poluição atmosférica considerado pela Ciência, até o momento, o *smog* em Londres em 1952. Este acontecimento levou a cidade a uma paralisação virtual e causou efeitos adversos graves para a saúde da população, instigando muitos estudos sobre o tema e discussões mundiais sobre a importância de um controle legislativo da qualidade do ar [3]

A poluição atmosférica urbana tornou-se um dos maiores problemas que assolam a sociedade, não só dos países industrializados, mas também daqueles em desenvolvimento. Com o aumento das emissões atmosféricas nas últimas décadas, são notáveis os impactos causados nas comunidades e no meio ambiente, afetados negativamente de modo constante pelos níveis elevados de poluição atmosférica, visto que, a qualidade do ar é diretamente influenciada pela distribuição de emissões veiculares e industriais, bem como a intensidade das mesmas [4]. No Brasil, até meados de 80, a principal fonte antrópica de emissões atmosféricas era a indústria. No entanto, a partir da década de 90, os veículos automotores passaram a ser a principal fonte de poluentes em centros urbanos [5].

Com base na pressão dos acontecimentos e estudos intensificados, a legislação sobre a qualidade do ar e outras ações regulatórias levaram à redução da poluição atmosférica em algumas regiões do mundo, particularmente nos países desenvolvidos. Contudo, a situação é

bastante diferente para cada cidade, uma vez que, a alta densidade populacional resulta em um potencial para altas emissões totais, e nem sempre este crescimento é acompanhado pelo controle destas emissões e assim mais pessoas sofrem com a poluição atmosférica, e por isso essa poluição é atualmente o maior fator de risco ambiental [6].

Segundo a Organização Mundial da Saúde [7], em 2012, a exposição à poluição atmosférica causou cerca de 7 milhões de mortes prematuras em todo o mundo, sendo 2,6 milhões relacionadas à poluição do ar ambiente e em 2018, esse número aumentou 80,8% [8] indicando que na ausência de controle, a poluição do ar ambiente poderá causar em 2060 entre 6 milhões e 9 milhões de mortes por ano [9]. Ainda em 2015, 195 países, reunidos no Acordo de Paris, reconheceram que as mudanças climáticas, e a alteração da composição atmosférica, compõem uma ameaça iminente e potencialmente irreversível para as sociedades e o planeta [10].

Com a evidência epidemiológica dos efeitos sobre a saúde que a poluição do ar e sua rápida evolução nos grandes centros urbanos geram a população, reduzir os níveis de compostos tóxicos na atmosfera torna-se emergente. No entanto, para isso, são necessárias estimativas confiáveis das principais fontes de poluição através de metodologias amostrais e analíticas eficientes, bem como ações de autoridades políticas no desenvolvimento de medidas de controle das mesmas. Essas informações são essenciais para implementar, monitorar e avaliar políticas que ajudem a combater o ar poluído, enquanto também protegem a saúde da população.







São numerosos os poluentes atmosféricos encontrados em áreas urbanas, podendo estar na forma de gases, pequenas partículas sólidas ou em gotículas líquidas dispersas no ar, que compõem o material particulado [11]. Entre estes poluentes, são destacados os óxidos de nitrogênio, compostos de enxofre, ozônio, ácidos orgânicos e inorgânicos, compostos orgânicos voláteis e/ou semivoláteis, bem como, partículas finas (FP) e ultrafinas (UFP) onde estão incorporados metais e outras espécies químicas.

Assim, é importante conhecer a concentração de espécies em fase gasosa /vapor e nas partículas presentes na atmosfera urbana, bem como, suas diversas fontes antrópicas, capacidade em formar poluentes secundários e os possíveis danos à saúde populacional, permitindo avaliar qualitativa e quantitativamente as espécies emitidas e conseqüentemente as possíveis medidas de controle da qualidade do ar nestas áreas.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar comparativamente as concentrações de poluentes gasosos da atmosfera de 5 centros urbanos brasileiros (São Paulo, Salvador, Rio de Janeiro, Belo Horizonte e Londrina), com diferentes características como tipo de localização (costeira ou não), densidade demográfica e condições meteorológicas, utilizando amostragem passiva.

2.1 Objetivos específicos

-  Aplicar o sistema de baixo custo (*Kit AnaliseAr*) no monitoramento da qualidade do ar de grandes centros urbanos;
-  Quantificar simultaneamente 16 poluentes/contaminantes atmosféricos gasosos em diferentes locais;
-  Caracterizar e correlacionar fontes e efeitos do período de amostragem (seco e chuvoso) na concentração dos poluentes atmosféricos gasosos quantificados;
-  Avaliar o Potencial de Formação de Ozônio (OFP) em relação aos compostos orgânicos voláteis;
-  Estimar riscos (não carcinogênicos e carcinogênicos) à saúde por exposição à BTEX, HCOH e CH₃COH;
-  Avaliar a razão entre os óxidos de nitrogênio nos centros urbanos;

CAPÍTULO I

Química da atmosfera urbana

Química da atmosfera

RESUMO

Nos últimos anos a qualidade atmosférica dos centros urbanos tem recebido atenção mundial, devido aos elevados índices de contaminação do ar por um aumento de emissões antrópicas, principalmente veicular. O comportamento químico atmosférico de espécies é muito complexo e depende de grande número de fatores de natureza física, química, meteorológica e geográfica. Gases e material particulado como contaminantes/poluentes atmosféricos afetam a saúde da população das cidades, causando danos graves; além de destruir a fauna/flora e danificar aos materiais de edificações e monumentos. Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre a química da atmosfera urbana, abordando os principais componentes atmosféricos, as fontes emissoras, as interações na troposfera, metodologias amostrais para poluentes atmosféricos gasosos, bem como padrões de qualidade do ar comparado aos valores encontrados em centros urbanos brasileiros e em outras partes do mundo na última década.

Palavras-chave: Qualidade do ar; Poluição Atmosférica Urbana; Química da Atmosfera.

1 Introdução

A atmosfera é formada por uma mistura de gases e partículas, que envolve e protege a superfície da Terra. Seu comportamento está diretamente relacionado aos gases e partículas que a formam, às forças físicas envolvidas, além das fontes de emissões naturais e antropogênicas. Ela é dividida em diversas camadas, de acordo com a variação de temperatura e pressão, sendo a mais próxima do solo a troposfera, com espessura de 7 km na região polar, geralmente de 11 a 12 km nas latitudes médias e até 18 km sobre o Equador, e contém cerca de 80% da massa total da atmosfera. Esta camada atmosférica mais baixa, a troposfera, é a mais afetada pelos fatores antrópicos em virtude da sua proximidade com o solo, onde poluentes são emitidos e reagem num intenso movimento e significativas diferenças de temperatura, o que a tornam a camada mais instável [12,13].

Em áreas urbanas, a composição da atmosfera caracteriza-se por uma multiplicidade de processos complexos, em que gases e partículas são continuamente emitidos a partir de diversas fontes decorrentes, principalmente, da atividade humana. Estes componentes emitidos podem se dispersar e/ou participar de reações químicas que modificam o cenário atmosférico urbano em diversas escalas de tempo [14]. Aproximadamente 3000 componentes provenientes desta ação já foram identificados na atmosfera, sendo, a maioria, orgânicos [15].

Alguns países passaram por um acelerado processo de urbanização nas últimas décadas, gerando uma acentuada modificação na composição de sua atmosfera e conseqüentemente uma diminuição na qualidade do ar devido às emissões por processos industriais e em função da urbanização e crescimento populacional.

Até 2050 são esperados que dois terços da população global vivam em áreas urbanas [16] e comparadas a isto, estimativas recentes indicam que a poluição atmosférica em centros urbanos é crescente, tendo ocorrido por exemplo, um aumento de 8 por cento entre 2008 e 2013 globalmente, tornando-se um alerta, já que a poluição atmosférica é uma das maiores causas de mortes no planeta [6,17].

O ar ambiente poluído foi responsável em 2018 por 4,2 milhões de mortes em todo o mundo [8]. Se este crescimento não for acompanhado por controle ambiental, estima-se que a poluição do ar se tornará a principal causa de morte infantil relacionada ao meio ambiente em 2050 [18] e que em 2060 matará entre 6 e 9 milhões de pessoas anualmente [9].

2 Fontes de emissões

As conversões atmosféricas e as interações entre as diferentes substâncias geram a dinâmica da qualidade do ar, a qual ainda depende das fontes emissoras, origem e propriedades dos compostos emitidos ou formados, além de fatores meteorológicos e topográficos.

As fontes emissoras podem ser de origem natural ou antrópica. As principais fontes naturais são as vulcânicas, queimadas espontâneas, spray marinho, decomposição de matéria orgânica e descargas elétricas. As antrópicas podem ser subdivididas em fontes móveis, como as emissões de tráfego e fontes estacionárias ou fixas, oriundas principalmente de indústrias, refinarias, termelétricas e usinas [19].

Com a Revolução Industrial e conseqüente aumento da demanda de energia, as emissões antrópicas foram intensificadas em virtude do decorrente uso de carvão em residências e indústrias e dos combustíveis fósseis. Neste período não havia políticas para o controle das emissões e atenção aos impactos dos poluentes sobre a comunidade e isso culminou em diversos problemas locais relativos à poluição atmosférica. Ao longo do século XX, houve intensificação na queima de combustíveis fósseis para geração de energia em diversos setores, como a extração e processamento de matérias primas, indústrias químicas e meios de transporte, e estas se tornaram as principais fontes de emissões de poluentes para atmosfera [1,20–22].

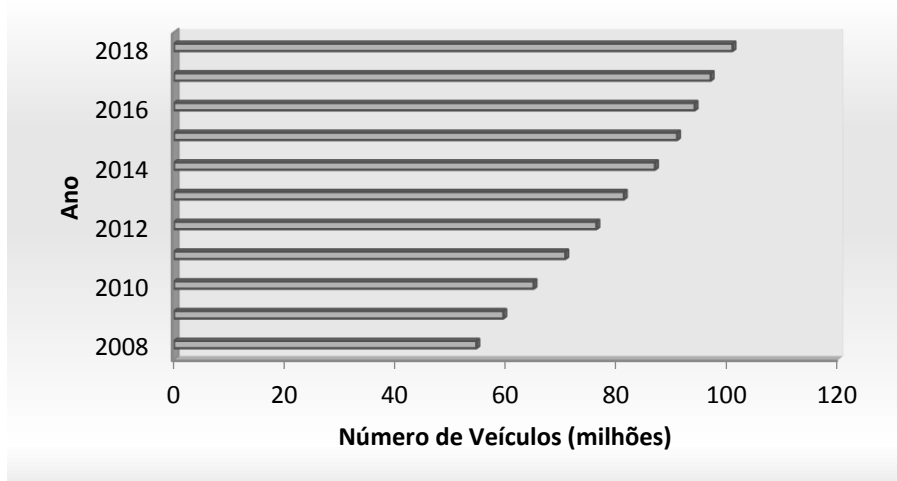
De um modo geral, as emissões veiculares são responsáveis por parte importante da degradação da qualidade ambiental nas áreas urbanas [23]. Segundo Choi et al. [24], elas são reconhecidas como fontes dominantes de partículas ultrafinas em áreas desse tipo.

Karagulian et al. (2015)[25], estudaram um banco de dados de 51 países, incluindo o Brasil e investigaram a influência de seis categorias de fontes de poluição atmosférica urbana. A pesquisa mostrou que 25% da poluição do ar ambiente urbano estavam associados ao tráfego veicular, 15% a atividades industriais, 20% a combustão doméstica, 22% de fontes de origem não especificadas e 18% de fontes naturais, incluindo poeira. No caso do Brasil, a influência veicular chegou a 34%.

A sociedade é ainda dependente do uso de combustíveis fósseis para geração de energia em variadas aplicações, tais como transportes, indústrias e aquecimento [20,26]. Além disso, o aumento do número de automóveis em vias urbanas com apenas condutor, decorrente da deficiência crônica dos sistemas de transporte coletivo, tem intensificado o tráfego nos grandes centros urbanos. Individualmente, as emissões de um veículo são pequenas, entretanto, a concentração de milhares de veículos, fato que ocorre nas grandes cidades, emite toneladas de poluentes para o ar por dia [27].

Em relação à frota veicular brasileira, dados de Fevereiro/2019 fornecidos pelo Departamento Nacional de Trânsito (DENETRAN) [28], mostram que o Brasil possui 101.346.180 veículos automotores, correspondendo a aproximadamente uma duplicação da frota em uma década, como apresentado na **figura 1**. Entre os estados, São Paulo é o que possui a maior frota com, 29.220.216 veículos, seguido de Minas (11.254.374), Paraná (7.608.434), Rio Grande do Sul (7.113.645), Rio de Janeiro (6.757.064), Santa Catarina (5.152.615) e Bahia (4.170.214).

Figura 1 Evolução da Frota Veicular Brasileira (2008-2018)



Fonte: Elaborado pela autora com dados do DENETRAN

Esse aumento não é acompanhado, contudo, pelo desenvolvimento estrutural das cidades, refletindo em grandes engarrafamentos no trânsito, redução da velocidade média nos corredores de tráfego e o maior gasto de combustível, principalmente em horários de pico e conseqüentemente uma elevação da emissão de poluentes atmosféricos [29,30].

2.1 Principais componentes atmosféricos

Considerando um ar limpo, os principais componentes da atmosfera são: nitrogênio (N_2) com 78%, oxigênio (O_2) com 20,9%, argônio (Ar) com 0,9% e gás carbônico (CO_2) com cerca de 0,03%, além de outros componentes traço, alguns com variações anuais na concentração. Além de gases, a atmosfera também é composta por material particulado e vapor d'água, que varia na troposfera de 0,02 a 6% a depender da localização geográfica, proximidade de corpos d'água, direção dos ventos e temperatura do ar [31]. A **tabela 1** apresenta de forma resumida os principais componentes do ar limpo.

Tabela 1 Composição química do ar limpo

Gás	Concentração média (%)	Tempo de residência
Ar	0,934	-
Ne	$1,8 \times 10^{-3}$	-
Kr	$1,4 \times 10^{-4}$	-
Xe	9×10^{-6}	-
N ₂	78,08	10 ⁶ anos
O ₂	20,95	10 anos
CH ₄	$1,65 \times 10^{-4}$	7 anos
H ₂	$5,8 \times 10^{-5}$	10 anos
N ₂ O	$3,3 \times 10^{-5}$	10 anos
NH ₃	$10^{-8} - 10^{-7}$	20 dias
CO ₂	$3,32 \times 10^{-2}$	15 anos
CO	$0,05-0,2 \times 10^{-4}$	65 dias
SO ₂	$10^{-9} - 10^{-8}$	40 dias
NO + NO ₂	$10^{-10} - 10^{-6}$	1 dia
O ₃	$10^{-6} - 10^{-5}$	-
HNO ₃	$10^{-9} - 10^{-7}$	1 dia
H ₂ O	Variável	10 dias
He	$5,2 \times 10^{-4}$	10 anos

Fonte: SEINFELD e PANDIS, 2016[22]

Segundo a Resolução CONAMA nº 491/2018 [32], “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade” deve ser entendido como poluente atmosférico.

Quanto à sua origem, os poluentes são classificados em primários e secundários, conforme a fonte e os mecanismos de formação, sendo os primários oriundos diretamente da fonte emissora, sendo lançados diretamente na atmosfera. E os secundários resultantes de reações físicas e químicas, incluindo fotoquímicas entre as diferentes espécies presentes na atmosfera [33,34]. Comparado com seus precursores, na maioria das vezes, os poluentes secundários possuem a toxicidade mais elevada e o controle da sua concentração deve ser feito a partir da quantidade de poluentes primários que é gerada e emitida [35].

2.2.1 Fase particulada

O material particulado (PM), mistura de partículas sólidas, líquidas e heterogêneas suspensas no ar associam espécies orgânicas e inorgânicas, varia continuamente em tamanho e

composição química no espaço e tempo e é a forma mais visível da poluição atmosférica [36,37].

Ao PM podem estar associados diversas espécies químicas: inorgânicas como os nitratos, sulfatos, amônio, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto e metais (ferro, cobre, níquel, zinco e vanádio, entre outros); orgânicas (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), carbono elementar e orgânico) e materiais biológicos (endotoxina, fragmentos de células) [38,39]. Embora possa ser classificado de várias maneiras, o diâmetro aerodinâmico é um dos principais critérios para caracterizar a partícula atmosférica [40]. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) (2016) classifica as partículas, em duas categorias de tamanho, de acordo com a capacidade de penetração nos alvéolos pulmonares: material particulado grosso com um diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 100 μm , sendo o PM₁₀ com diâmetro aerodinâmico médio entre 2,5 e 10 μm ; e partículas finas (PM_{2.5}) com um diâmetro até 2,5 μm . Estudos recentes, classificam ainda as partículas ultrafinas (UFP), com diâmetro menor ou igual a 100 nm, capazes de ultrapassar as barreiras do aparelho respiratório dos seres humanos e alcançar a corrente sanguínea [15,41].

O tamanho da partícula de PM é inversamente proporcional ao dano causado quando inalada; isso porque quanto menor a partícula poluente, maior é a eficiência da mesma para se infiltrar no sistema respiratório [42–44]. Numerosos estudos científicos relacionam a exposição das partículas com problemas de saúde, principalmente em centros urbanos [45], incluindo morte prematura em pessoas com doença cardíaca ou pulmonar, ataques cardíacos não fatais, batimentos cardíacos irregulares, asma crônica, reduções das funções do pulmão, sintomas adversos do sistema respiratório, doenças cardiovasculares e morbidade, tosse ou dificuldade em respirar, diabetes adulta [46–49]. A Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) concluiu recentemente que a exposição à poluição atmosférica ambiente e às partículas no ar é cancerígena para os seres humanos (IARC Group1) e pode causar câncer de pulmão [50].

A emissão desses poluentes na atmosfera se dá de maneira direta no ar ou como conversão de precursores gasosos liberados por fontes antrópicas e naturais. As fontes antrópicas são variáveis e incluem atividades industriais e agrícolas, erosão da pavimentação pelo trânsito rodoviário, queima de combustíveis fósseis e abrasão de freios e pneus. Em contraste, as que ocorrem naturalmente podem ser explicadas por fontes, incluindo vulcões, tempestades de poeira, incêndios florestais, vegetação viva e spray marinho [51,52].

O material particulado atmosférico tem sido considerado um dos principais poluentes atmosféricos em áreas urbanas emitidos predominantemente por fontes veiculares, principalmente de veículos pesados [25,53,54].

2.2.2 Fase gasosa

Diversos componentes gasosos inorgânicos e orgânicos são encontrados na atmosfera e são facilmente incorporados ao trato respiratório das pessoas [55]. Estes componentes são liberados por processos de vaporização ou formados por reações químicas na atmosfera e são reconhecidos por causar danos à saúde, essencialmente em indivíduos com doenças pré-existentes [56].

No meio urbano, a qualidade do ar pode ser afetada por diversos destes poluentes gasosos, como óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), ozônio troposférico (O₃), óxidos de enxofre (SO_x), hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos voláteis. Entre os NO_x, os mais relevantes como poluentes atmosféricos são o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO₂) e entre os compostos de enxofre destacam-se o dióxido de enxofre (SO₂), e os principais compostos reduzidos de enxofre (CRE): sulfeto de hidrogênio - H₂S; sulfeto de carbonila – COS; dissulfeto de carbono - CS₂; sulfeto de metila - CH₃SH; sulfeto de dimetila - CH₃SCH₃ (DMS); e dissulfeto de dimetila - CH₃SSCH₃ (DMDS). Já entre os compostos orgânicos voláteis (COVs) destacam-se os aldeídos, as cetonas e os hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos tais como o benzeno [22,57].

As emissões relacionadas ao consumo de energia por indústria, usinas elétricas, aquecimento doméstico e veículos são as principais fontes dos poluentes gasosos [58,59]. Além disso, o uso incontrolável de combustíveis fósseis em setores de transporte levou ao aumento das concentrações dos mesmos em áreas urbanas [60].

A **tabela 2** apresenta os principais poluentes gasosos encontrados na atmosfera urbana e suas respectivas fontes antrópicas e efeitos adversos.

Tabela 2 Principais poluentes gasosos da atmosfera urbana, fontes antrópicas e efeitos.

Poluente	Fontes	Efeitos	Ref.
Monóxido de Carbono (CO)	Exaustão veicular; aquecedores de gás, fumaça de chaminés	Em baixa concentração causa fadiga e dor no peito; em alta concentração pode levar a asfixia e morte	[61]
Ozônio (O ₃)	Reações fotoquímicas entre NO _x e COVs	Penetra profundamente nas vias respiratórias, afetando brônquios e alvéolos pulmonares; Causa irritações nos olhos, nariz e garganta; Reduz o crescimento de plantas; Promove completa destruição de culturas mais sensíveis; Precursor de outros poluentes atmosféricos	[62]
Dióxido de Enxofre (SO ₂)		Irritante às mucosas dos olhos e vias respiratórias; agrava problemas cardiovasculares; contribui para a chuva ácida; danos a tecidos de plantas e ao crescimento; danificam polímeros naturais e sintéticos.	[62]
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	Exaustão veicular	O mais tóxico entre os compostos inorgânicos nitrogenados, gera o agravamento de doenças respiratórias, provocando mudanças morfológicas pulmonares; pode aumentar a incidência de câncer de pulmão, mama, próstata, bexiga, coluna cervical e ovário; auxilia na transformação de hemoglobina em metahemoglobina, limitando o transporte do oxigênio aos tecidos; Está associado à uma maior taxa de aborto espontâneo e taxas mais altas de infertilidade	[63–68]
Óxido Nítrico (NO)		Importante nos processos fotoquímicos; c/ intensa radiação, é oxidado a NO ₂ .	[55]
Ácido Clorídrico (HCl)	Incineração de lixo e de efluentes industriais; Exaustão veicular, formação secundária: interação gás-partícula		[69]
Ácido Nítrico (HNO ₃)	Combustão de madeira; Exaustão veicular; Fertilizantes químicos; poluente secundário formado por NO _x na atmosfera	Participam na formação de chuva ácida; Aumentam a corrosão dos materiais e problemas de saúde da população.	[70]
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Poluente secundário: oxidação de SO ₂ na atmosfera		[70]

Continuação: **Tabela 2** Principais poluentes gasosos da atmosfera urbana, fontes antrópicas e efeitos.

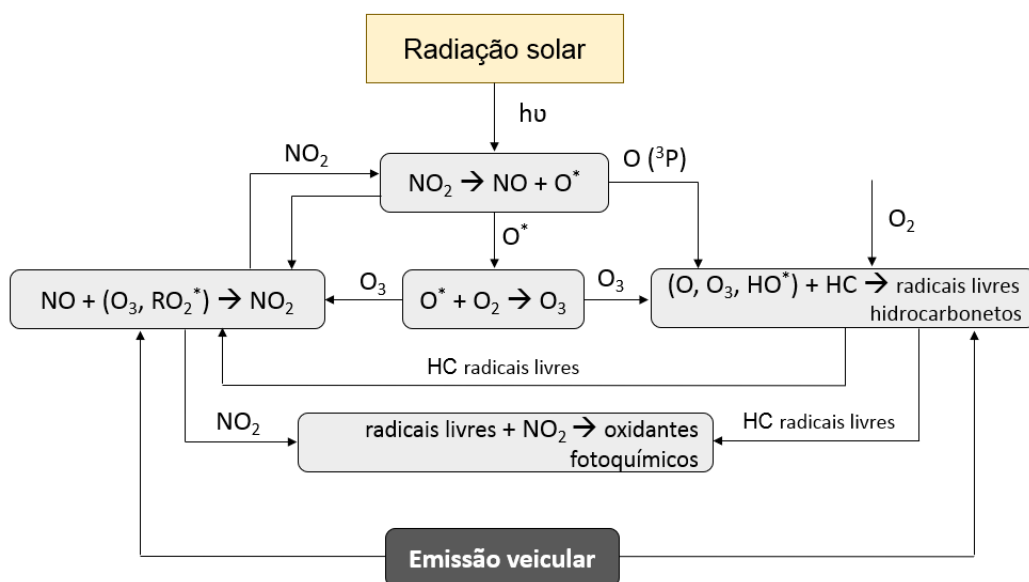
Poluente	Fontes	Efeitos	Ref.
Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX)	Exaustão veicular, estocagem de petróleo e derivados, volatilização por uso como/em solventes.	Potentes depressores do Sistema Nervoso Central; provoca irritação dos olhos e nariz, vermelhidão e bolhas na pele, fadiga, tontura e falta de coordenação. O benzeno é um carcinogênico humano e está associado à uma maior taxa de aborto espontâneo e taxas mais altas de infertilidade; o etilbenzeno é um possível cancerígeno humano.	[55,71,72]
Ácido Sulfrídrico (H ₂ S) e demais CRE	Refino e exploração de petróleo; fabricação de papel e celulose; decomposição de matéria orgânica (Esgotos a céu aberto); tratamento anaeróbico de esgotos	Afeta o sistema olfativo e pode causar irritação dos olhos, intoxicação subcutânea e disfunção respiratória.	[55]
Amônia (NH ₃)	Processos industriais, exaustão veicular, decomposição de matéria orgânica (esgotos a céu aberto); uso de fertilizantes e dejetos de animais	Pode causar problemas pulmonares	[69,73]
Ácidos orgânicos (HCOOH e CH ₃ COOH)	Exaustão veicular, queima de vegetação, incineração de matéria orgânica; poluentes secundários a partir de reações fotoquímicas	Participam na formação de chuva ácida; aumentam a corrosão dos materiais e problemas de saúde da população	[74]
Aldeídos (HCOH e CH ₃ COH)	Exaustão veicular; indústrias (refinarias e petroquímica; plantas de tratamento de esgotos; indústrias de plásticos, tintas e vernizes; incineração de lixo, queima de madeira e de florestas; fotólise e fotoxidação de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos atmosféricos.	Irritação dos olhos e vias aéreas superiores em humanos; dores de cabeça, sensação de desconforto e irritabilidade; danos à flora e fauna. O formaldeído é carcinogênico e mutagênico. Já o acetaldeído é importante precursor de poluentes secundários altamente irritantes para os olhos e fitotóxicos: os nitratos de peroxialquila (PANs) e os nitratos de peroxibenzila (PBNs).	[75–79]
Hidrocarbonetos (Totais – HCT e metano – CH ₄)	Exaustão veicular e evaporação de combustíveis	São precursores para a formação do ozônio troposférico e apresentam potencial causador de efeito estufa	[62]

2.2.3 Smog fotoquímico como evento típico de poluição urbana

“Smog” é um tipo de evento de poluição atmosférica que ocorre, principalmente, em grandes centros urbanos, onde a topografia dificulta a dispersão de poluentes, onde há alta ensolação e outras condições atmosféricas específicas, como baixa umidade relativa do ar, originando, muitas vezes, uma neblina espessa [80].

A formação de *smog* fotoquímico está geralmente associado à ocorrência simultânea de várias reações envolvendo NOx e COVs emitidos dos veículos, gerando poluentes secundários como O₃, HNO₃, PANs, nitrato e sulfato particulados, aldeídos e outros produtos, constituindo-se assim um aerossol contendo material particulado e vários gases (**Figura 2**). As principais fontes do *smog* moderno são as emissões veiculares e industriais que reagem na atmosfera com a luz solar para formar poluentes secundários que também se combinam com as emissões primárias para formar a poluição fotoquímica [80,81].

Figura 2 Esquema representativo da formação do *smog* fotoquímico



Fonte: Adaptado de SCHIRMER e LISBOA [82].

Nas reações fotoquímicas há absorção de um fóton por um átomo, molécula, radicais livres ou íons que pode gerar dissociação, rearranjo interno, fluorescência ou espécies excitadas. As especificidades do clima, incluindo o fenômeno de inversão térmica, e da geografia desempenham um papel importante na persistência e gravidade deste tipo de poluição [83].

O ozônio troposférico é um dos principais componentes do *smog* fotoquímico, o qual tem formação complexa, e transporte dinâmico em diferentes escalas [84]. Com a rápida urbanização, a concentração de O₃ na atmosfera urbana tem aumentado nas últimas décadas [85–87]. Li et al. [88] e Wang et al. [81] mostraram que as concentrações regionais de O₃ aumentaram a uma taxa de 0,86 ppbv ano⁻¹ no Delta do Rio das Pérolas (PRD) de 2006 a 2011 e a uma taxa de 0,56 ppbv ano⁻¹ em Hong Kong de 2005 a 2014, respectivamente. Wang et al. e Wu et al. [89,90], afirmaram que a taxa máxima de O₃ por hora excede frequentemente o padrão nacional de qualidade do ar (100 ppbv) na China, confirmando o aumento constante do ozônio troposférico neste centro.

Muitos estudos têm aprofundado as particularidades da influência dos COVs na química da formação do *smog* fotoquímico [91–94]. A contribuição dos COVs para a formação de O₃ ocorre através de uma série de reações fotoquímicas, incluindo a oxidação de COVs iniciada por radicais hidroxila (HO^{*}), ciclagem de nitrogênio conduzida por oxidação, e fotólise de peroxila (ROO^{*}) e hidroperoxila (HOO^{*}) e a combinação de átomos de oxigênio com oxigênio molecular [95].

Estudos recentes geraram uma maior compreensão sobre quais COVs específicos contribuem mais para a formação de O₃. Genget al. [96] afirmam que, no centro urbano de Xangai, os aromáticos são os principais contribuintes para a produção de O₃, com aproximadamente 79%. Segundo Lyuetal. [92], os alcenos e aromáticos, como benzeno e tolueno, foram as principais espécies limitantes na formação de ozônio troposférico.

Skorokhod et al. [97], em uma campanha transcontinental ao longo da Ferrovia Transiberiana de Moscou a Vladivostok concluíram que a contribuição do benzeno e do tolueno para a produção fotoquímica em áreas rurais geralmente não é significativa em comparação com a contribuição dos COVs biogênicos. No entanto, em grandes cidades, a contribuição do benzeno e tolueno para a formação de ozônio chega a 60-75% em comparação com outros COVs, apoiando o importante papel das fontes antropogênicas na poluição local.

Bretónet al. [98] mostraram, a partir de análise multivariada, que em Tijuana, México, tolueno e p-xileno são os COVs que apresentaram correlações negativas mais intensas com o ozônio, indicando que esses compostos atuam como significantes precursores do ozônio troposférico. Da mesma forma, Hajizadeh [99] e Hamid [100] ao calcularem o potencial de formação de ozônio (OFP) no Yazd, Irã e na Kuala Lumpur, Malásia, respectivamente, classificaram BTEX como significantes percussor na ordem decrescente: Xilenos>Tolueno>Etilbenzeno> Benzeno.

No Brasil, trabalhos recentes também apontam para a especificação e influência dos COVs no OFP, destacando a significativa influência do tolueno quando comparada com a influência dos BTEX e até mesmo de outros compostos orgânicos voláteis [101–104]. Da Silva et al. [104] usando diagramas de Venn, selecionou um grupo mínimo de 14 compostos, que representam o conjunto completo dos 52 COVs e concluiu que alcenos, tolueno e benzeno apresentam maior contribuição para formação do ozônio troposférico na atmosfera da cidade do Rio de Janeiro, Brasil.

Estas informações recentes sobre OFP representam avanços no entendimento da composição atmosférica e permitem o desenvolvimento de estratégias efetivas de controle da poluição atmosférica urbana.

Sob condições climáticas favoráveis, os produtos do *smog* fotoquímico originados em áreas urbanas podem migrar por diversos quilômetros, deslocando a poluição fotoquímica regionalmente [105]. Além de estar relacionado com taxas elevadas de morte e doenças respiratórias, o *smog* fotoquímico acarreta a diminuição da visibilidade, fenômeno facilmente observado e prejudicial ao tráfego, em particular, ao tráfego aéreo [106]. A inalação do *smog* produz uma inflamação respiratória, provocando tosse, dificuldade em respirar e intensificando asma, alergias e problemas cardíacos [81].

3 Interações na atmosfera urbana

Após serem lançados por fontes antrópicas ou naturais, na atmosfera, os poluentes podem ser transformados física e quimicamente, em um determinado período de tempo, altura, distância da fonte emissora e sob certas condições meteorológicas. As transformações físicas abrangem o movimento e dispersão atmosférica, difusão turbulenta e diluição das concentrações dos poluentes. As transformações químicas, por sua vez, compreendem uma diversa e complexa gama de reações, como oxidações catalíticas, processos fotoquímicos e reações ácido-base, que dependem da cinética envolvida [107]. Independente desses fatores e suas ações, é indispensável entender os múltiplos processos que ocorrem, de forma isolada e/ou conjunta, na atmosfera a partir das reações químicas e das mudanças de fase destas espécies.

Além dos constituintes e dos poluentes nela presentes, os efeitos da radiação solar e a presença de radicais livres, fazem à atmosfera imensa, complexa e variável. Os radicais livres possuem elevada reatividade pela presença de elétrons desemparelhados e, portanto, forte

tendência à formação de pares. Por este motivo, a maioria dos gases presentes na troposfera é gradualmente oxidada em reações envolvendo esses radicais. Manaham [11] afirma que:

“Dois constituintes fundamentais na química atmosférica são a energia radiante do Sol, sobretudo na região ultravioleta do espectro, e o radical hidroxila (HO^*). O primeiro representa uma via para o bombardeamento de um alto nível de energia para o interior da estrutura de uma única molécula gasosa, iniciando uma série de reações químicas atmosféricas, enquanto o segundo é o principal intermediário reativo...” (MANAHAM, 2013, p. 300).

Gligorovskiet al. [108] e Hopke [109] concluíram que na maioria das condições atmosféricas, a capacidade oxidativa é regida pelas reações que envolvem radicais hidroxila (HO^*) e hidroperoxila (HOO^*).

3.1 Formação de radicais hidroxilas e hidroperoxila

Considerando uma atmosfera relativamente livre de poluentes, o radical HO^* é resultante da fotólise do ozônio, acompanhado pela reação de átomos de oxigênio excitado com moléculas de água [110]:



A eficiência de conversão de O^* para HO^* depende das taxas relativas de reações (1) e (2). Isto é determinado principalmente pela concentração de vapor de água no ar que, por sua vez, depende da temperatura e da umidade relativa prevalentes. Por outro lado, em atmosferas poluídas, o radical HO^* é produzido como intermediário na formação do “smog” fotoquímico [110]:



O radical hidroxila é a principal espécie oxidante diurna responsável pela remoção de CO, hidrocarbonetos, H_2 , NO_2 , H_2S , CH_3 , NH_3 e hidroclorofluorocarbonos (HCFCs). A concentração de HO^* define a capacidade oxidante da atmosfera e, portanto, a capacidade de controlar os níveis de espécies que contribuem para o aquecimento global, chuva ácida e poluição fotoquímica [31].

O tempo de residência de radicais HO^* varia entre 0,01 e 1 s. Além disso, sua produção é controlada pelas concentrações locais de espécies com vida mais longa como O_3 , COVs e

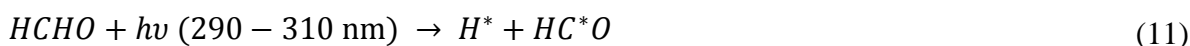
NOx. Quanto à remoção da atmosfera, as principais reações são com o metano e monóxido de carbono [82]:



O íon hidrogênio produzido na reação (5) reage com o O₂, formando o radical hidroperoxila (6) que pode sofrer reações de terminação (7 e 8) ou regeneração do radical hidroxila (9 e 10).



Em atmosferas poluídas, a dissociação fotolítica do formaldeído para produzir o radical formil reativo, também é responsável pela produção de HOO* [11,111]:



De modo geral, em áreas urbanas, os radicais peroxi intermediários, dos quais HOO* é o mais simples, são gerados durante a oxidação de gases traços.

3.2 Transformações químicas dos principais poluentes gasosos

3.2.1 Ozônio troposférico

Cerca de 90% do ozônio atmosférico está contido na estratosfera, onde forma uma camada protetora da terra contra a exposição da radiação UV, que acaba sendo absorvida ali por esta camada de ozônio. Contudo, também está presente na troposfera; e nesta camada ele é considerado um poluente secundário, gerado através de reações químicas conduzidas pela luz solar, tornando-se um poluente de interesse mundial com grande dificuldade de controle, devido à complexa cadeia de reações envolvidas na sua formação [112,113].

Os principais processos químicos que levam à produção e destruição de O₃ na estratosfera são conduzidos por ciclos de reação envolvendo intermediários de radicais livres,

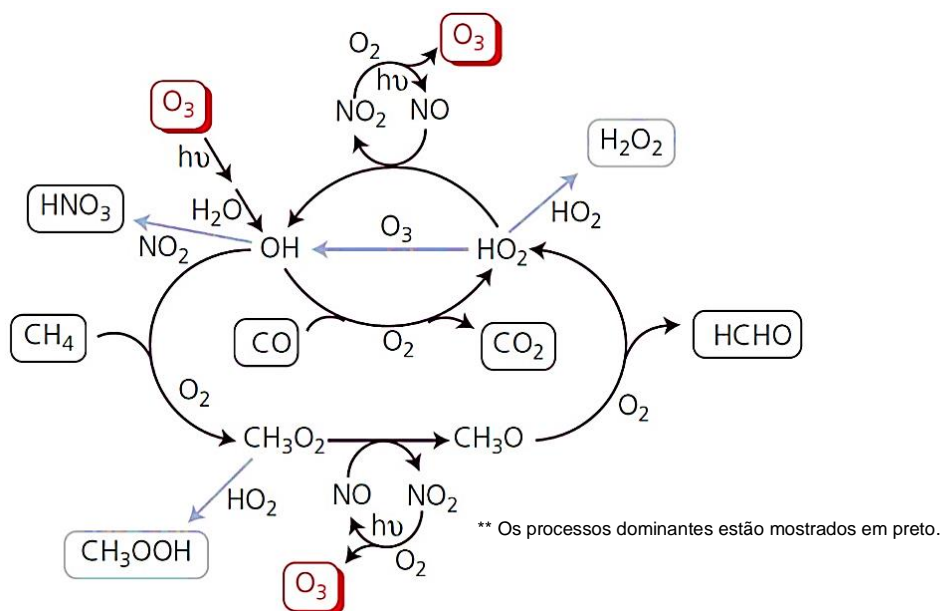
que, como já citado, são principalmente formados a partir da fotólise do próprio O_3 . Na troposfera, a formação é iniciada pela foto dissociação do NO_2 , que resulta em óxido nítrico e oxigênio atômico. Este no estado triplet ao nível do solo $O(^3P)$ é altamente reativo devido a seus dois elétrons não pareados, combinando rapidamente com o O_2 para formar ozônio [114]:



Na ausência de outras espécies oxidantes, o NO será oxidado pelo ozônio a NO_2 [115] resultando em um estado estacionário, como mostrado na **figura 3**.



Figura 3 Representação esquemática dos processos de produção e remoção de O_3 durante a oxidação atmosférica do CH_4 e CO por radicais livres em ambientes urbanos.



Fonte: FOWLER et al., 2008

A níveis elevados de NO_x , típicos do ambiente urbano poluído, a formação de CH_3O e HO^* é favorecida. Nestas circunstâncias, o número de ciclos de formação de O_3 propagados por radicais livres torna-se inibido. Isto corresponde ao ponto em que a reação de HO^* com NO_2 para formar HNO_3 torna-se a principal reação de terminação para radicais livres [113]:

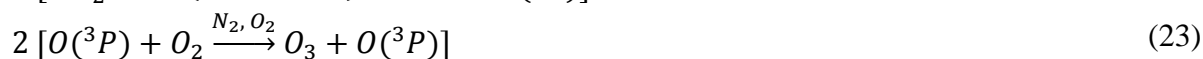


M = Elemento neutro

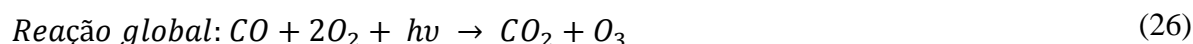
No entanto, as emissões elevadas de CH₄ ou CO permitem que os ciclos de formação de O₃ propagados por radicais livres entrem em competição com a reação de formação do ácido nítrico levando a um aumento na taxa de produção de O₃.

Além disso, a presença de outros COVs reativos também competem por HO* levando a ciclos de formação de O₃ através da produção de radicais livres (ROO* e HOO*) que posteriormente oxidam NO a NO₂, o qual sofre depois fotólise, contribuindo assim para o aumento geral na taxa de formação de O₃ troposférico [113] (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR., 2012).

A oxidação propagada entre HO* e hidrocarbonetos, conduz à geração de formaldeído, HCHO [111,113]. Como resultado, esta formação impacta as taxas dos ciclos de oxidação destes compostos, pois formam radicais secundários e O₃. As reações abaixo representam a formação do ozônio na troposfera de uma área urbana poluída:



Por outro lado, a oxidação de HCHO gera CO, sendo a oxidação de CH₄ (via HCHO) sendo uma das principais fontes de CO atmosférico [116]. Este CO produzido como intermediário nas reações de hidrocarbonetos na atmosfera ou emitido diretamente pela queima de combustíveis fósseis, pode reagir com os radicais HO* de acordo com a reação (5), também resultando na formação de O₃, como apresentado na reação global abaixo



O tempo médio de vida de O_3 na troposfera é estimado em $22 (\pm 2)$ dias; no entanto, varia com a altitude, sendo de 1-2 dias na camada limite onde deposita por via seca e várias semanas na troposfera superior. Isso, em combinação com o potencial para ser produzido a partir de precursores muito tempo depois de terem sido emitidos, faz do O_3 um poluente global [116].

Quanto à remoção do ozônio troposférico, pode ocorrer pela sua própria fotólise (1), pelas diversas reações em que o O_3 atua como oxidante com compostos orgânicos e inorgânicos, sendo removidos da atmosfera por via úmida ou seca [12]. As reações (10, 15 e 27-30) representam os principais processos químicos de remoção do O_3 .



R_2 : aldeídos, cetona, ácidos



As reações 29 e 30, por sua vez, originam produtos que na troposfera transformam-se em ácidos, contribuindo para o processo de chuva ácida [31,117].

3.2.2 Compostos nitrogenados

O nitrogênio é essencial à vida e a atmosfera é seu principal reservatório, sob a forma de N_2 . No entanto, apenas 0,02% está disponível para ser utilizada pelas plantas e animais. Diferentemente do gás N_2 , estão presentes na troposfera compostos nitrogenados muito reativos; os óxidos de nitrogênio e a amônia são os mais abundantes e considerados um importante motor da química atmosférica, por exemplo, na produção de ozônio, que é controlada pela disponibilidade de óxidos de nitrogênio. O ácido nítrico é um dos principais contribuintes para a acidez atmosférica, ficando em segundo lugar após o ácido sulfúrico, na maioria das áreas urbanas, à exceção dos principais centros urbanos brasileiros, onde ácidos carboxílicos contribuem com percentuais mais altos, em função do uso do etanol como combustível automotivo [118]. A NH_3 é o principal gás neutralizante para esses compostos ácidos [119,120].

Entre os óxidos de nitrogênio, os mais importantes na química atmosférica urbana são o NO e NO₂, sendo o NO o mais encontrado. A combustão em presença do ar atmosférico é a principal fonte de óxido nítrico (NO) por oxidação do nitrogênio atmosférico, em temperaturas superiores a 1800 °C, segundo o mecanismo mostrado nas reações (31-34) [121,122].

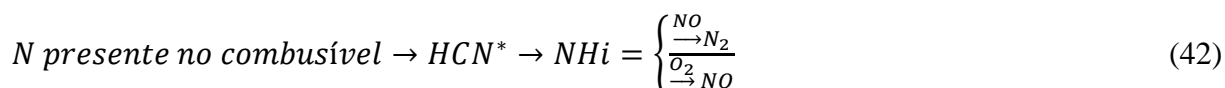


O processo de formação do NO ocorre por quatro caminhos: i) reação do nitrogênio atmosférico com o oxigênio a altas temperaturas, formando o NO térmico (mecanismo Zeldovich); ii) reações de radicais livres, formando o NO prompt; iii) reação de oxidação dos compostos de nitrogênio presentes nos combustíveis e iv) formação do NO via N₂O [123,124].

O mecanismo de reações envolvendo radicais livres, para a formação de NO, geralmente ocorre quando a concentração de hidrocarbonetos é alta. Neste caso, há o ataque do carbono ou radicais de hidrocarbonetos as moléculas de nitrogênio, originando os denominados compostos de ciano (-C≡N). Estes, por sua vez, são convertidos em compostos intermediários que potencializam a formação de NO *prompt* (35-41) [125]:



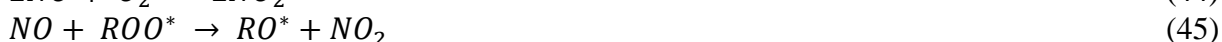
Na atmosfera, os cianetos formados são geralmente oxidados a CO₂ e NO₂. Em relação às reações de oxidação dos compostos nitrogenados presentes nos combustíveis, se a razão combustível/ar for baixa, ocorre a produção de NO_x, porém se a razão for elevada, são produzidos amônia, ácido nítrico e ácido cianídrico [58,126–128]. Para a primeira proposição, o nitrogênio emerge do combustível na forma de radicais HCN*, os quais rapidamente originam radicais NH_i (i = 0, 1, 2, 3), que posteriormente reagem competitivamente com O₂ e NO formando NO e N₂, respectivamente (42):



O óxido nitroso, N_2O , segundo gás nitrogenado mais abundante da atmosfera [129], também forma NO na troposfera, através de sua reação com O^* (43):



Embora NO seja a principal forma de NO_x emitada para a atmosfera urbana, sua conversão à NO_2 é rapidamente favorecida através das reações com o ozônio (15), havendo ainda outras formas para conversão de NO a NO_2 , a partir da reação com radicais peroxilas e oxigênio, presentes na atmosfera (9, 19, 44, 45) [116]:



O processo de conversão de NO à NO_2 gera reações consecutivas de remoção do NO_2 da atmosfera urbana. Entre elas, estão a fotodissociação de NO_2 regenerando o NO e formando átomos de oxigênio, que ao reagir com O_2 geram ozônio (13, 14).

Em condições de alta concentração de NO_2 e O_3 , há formação do radical nitrato (NO_3^*) (29), embora este sofra fotólise durante o dia, no período noturno é a força motriz da química atmosférica urbana, quando as concentrações de OH^* tornam-se mais baixas [112].

A reação do NO_3^* com o NO_2 forma o pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5) em um processo reversível (46); sua formação e subsequente hidrólise sobre superfícies úmidas, incluindo aerossóis, é uma contribuição significativa para a formação de ácido nítrico, poluente secundário que contribui para o processo de formação de chuva ácida (47) [130].

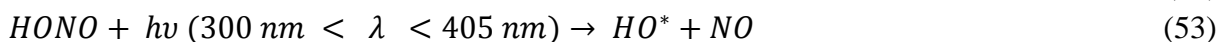


Entre outros poluentes secundários formados por reações envolvendo o radical NO_3^* estão os nitratos de peroxialquila (PANs) ou nitratos de peroxiarila, gerados, sobretudo, pela fotoxidação dos aldeídos. Estes compostos também integram o *smog* fotoquímico, sendo classificados como extremamente fitotóxicos e irritantes para os olhos, entre outros efeitos (48-51) [111,131,132].





O NO também participa de reações com radicais HO^* , formando o ácido nitroso (HONO), espécie significativa na fotoquímica troposférica, numa sequência de reações, onde o NO é regenerado na fotólise do ácido (52, 53). HONO quando gerado a noite produz radicais HO^* , os quais, em áreas urbanas, ao amanhecer agem como iniciadores de reações fotoquímicas [116].



HONO contribui com 25-90% da produção total de HO^* durante o dia, o que é maior ou comparável à contribuição da fotólise de O_3 e formaldeído [133–135]. A reação de NO com HO^* (52) é amplamente aceita como uma via homogênea para formar HONO, especialmente durante o dia, em áreas poluídas, quando NO e HO^* tem altas concentrações [136]. Devido ao baixo nível de radical HO^* durante a noite, a contribuição dessa reação homogênea foi relatada como insignificante nesse período [137].

A reação de dióxido de nitrogênio eletronicamente excitado (NO_2^*) com H_2O é outra fonte homogênea de HONO proposta recentemente (54, 55) [136].



Além disso, os processos heterogêneos do NO_2 com compostos orgânicos semivoláteis adsorvidos à superfícies de partículas de fuligem oriundas de emissões veiculares foram propostos como fonte de HONO (56) [138,139].



Duas outras reações heterogêneas têm sido suspeitas como fontes diurnas de HONO: a fotólise de nitrato (NO_3^-) ou de ácido nítrico (HNO_3) (57) [140]:



A amônia (NH_3), terceiro composto de nitrogênio mais abundante e a espécie gasosa alcalina mais importante na atmosfera, reage aí como uma espécie-chave na neutralização dos

ácidos e formação dos aerossóis de nitrato e sulfato em áreas urbanas, como sais de amônio [141].

O HNO_3 formado na troposfera a partir de NO_x , pode reagir com a amônia, originando o sal nitrato de amônio, higroscópico, incorporado ao particulado fino atmosférico (58). Reações similares acontecem com os ácidos sulfúrico (partículas $< 2 \mu\text{m}$) e clorídrico, formando também particulados finos (58-61) [130].



Óxidos ácidos, como N_2O_5 , na presença de água e ozônio também formam nitrato de amônio com a amônia na troposfera (62, 63). Com SO_2 , é formado o sulfito de amônio (64):



Outro processo de remoção da amônia atmosférica envolve sua fotólise, que ocorre pela ação da radiação solar em comprimentos de onda abaixo de 220 nm. Na troposfera, a amônia reage lentamente com HO^* produzindo radicais amina ($^*\text{NH}_2$), o que provavelmente ocorre segundo a reação geral (65) representada a seguir [141]:



Após formado, o radical $^*\text{NH}_2$ pode reagir com NO , NO_2 , O_3 e O_2 , formando outras espécies, incluindo o radical HO^* (66-71). Este último poderá reagir com amônia presente na atmosfera e gerar um novo ciclo de formação do radical $^*\text{NH}_2$ [116].



É observado pelas reações (66), (67) e (68), que a amônia pode ser considerada precursor e sorvedouro do NO_x atmosférico, uma vez que indiretamente consome (66) e (67) e forma esse composto na atmosfera (68). Ainda há incertezas sobre a cinética de formação de NO_x por reação de NH_3 com O_3 , e estima-se que somente cerca de 10% do NO_x atmosférico tem como fonte a oxidação da amônia [141].

3.2.3 Compostos de enxofre

Os compostos de enxofre estão presentes na atmosfera nas formas oxidada e reduzida, em estados de oxidação variando de -2 a +6 (**Tabela 3**). Dentre as espécies mais importantes estão incluídos o dióxido de enxofre (SO_2), sulfato (SO_4^{2-}), e os principais compostos reduzidos de enxofre (CRE): sulfeto de hidrogênio - H_2S ; sulfeto de carbonila - COS ; dissulfeto de carbono - CS_2 ; sulfeto de metila - CH_3SH ; sulfeto de dimetila - CH_3SCH_3 (DMS); e dissulfeto de dimetila - CH_3SSCH_3 (DMDS) [142,143].

Tabela 3 Principais espécies de enxofre presentes na atmosfera

Estado de Oxidação	Espécie
+6	H_2SO_4 ; XSO_4
+4	SO_2
+2	SO
+1	HSO
0	S
-1	SH
-2	H_2S , COS , CS_2

A transformação destes compostos na troposfera urbana exhibe uma tendência em direção aos estados de oxidação mais altos, uma vez que, os CRE reagem facilmente com espécies oxidantes, resultando principalmente na formação de SO_2 , que depois é oxidado, formando sulfato particulado, na forma gotícula de H_2SO_4 ou na forma de partículas finas neutralizadas tais como sulfato de amônio [1], sendo facilmente removidos da atmosfera por processos físicos de deposição seca e úmida [22].

O H_2S , originado principalmente pela atividade microbiológica na matéria orgânica, pode ser produzido também na troposfera pela oxidação do sulfeto de carbono a sulfeto de carbonila, ou ainda no caso de áreas urbanas com influência marítima pela sua hidrólise nos oceanos [144].



Na troposfera, o H₂S e os outros CRE são oxidados por radicais livres (HO*, NO₃*HOO*), O₃, H₂O₂, sendo os principais produtos destas reações SO₂ e MSA (CH₃SO₃H – ácido metano-sulfônico) (73-75):



O dióxido de enxofre pode interagir com diversos compostos gasosos e partículas na atmosfera urbana. A oxidação do SO₂ acontece em fase gasosa em dias claros e também em fase aquosa, na presença de nuvens e nevoeiros. Esse processo além de formar sulfato particulado, contribui significativamente para a chuva ácida [145].

Os processos de conversão em fase gasosa (homogênea) e em fase líquida (heterogênea) dependem de fatores meteorológicos (umidade relativa do ar e radiação solar). Estudos indicam que as reações possíveis em fase aquosa para a oxidação do SO₂, devem ser responsáveis por cerca de 50-60% do sulfato produzido na troposfera [146–148].

Por absorver radiação na região UV incidente na troposfera, SO₂ pode foto-oxidar diretamente, levando a formação de moléculas excitadas, segundo as reações (76-78):



A fotooxidação direta é um processo lento, uma vez que a energia de excitação é principalmente perdida em colisões com moléculas de O₂ antes de ser utilizada na conversão de SO₂ a SO₃*, e, portanto, não é um meio eficiente para oxidação de SO₂ na atmosfera. A reação em fase gasosa mais importante que leva à oxidação do SO₂ por conversão homogênea é a adição de um radical HO*, formando um radical livre reativo que é convertido posteriormente a sulfato [149].

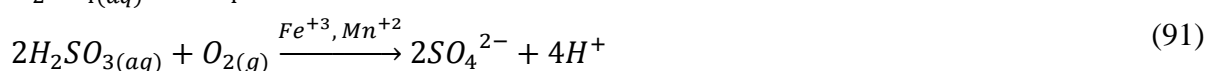


A conversão do SO₂ a sulfato, em fase aquosa atmosférica, por outro lado, depende de diversas variáveis químicas como a presença de espécies oxidantes (H₂O₂, O₃, NO_x), de íons metálicos, além do tamanho e composição da gotícula. Por ser um óxido ácido, o SO₂ na troposfera pode reagir com gotículas dos aerossóis aquosos e formar o ácido sulfuroso, em equilíbrio com a fase gasosa pela sua pressão parcial. Esse hidrato, H₂SO₃, se dissocia rapidamente formando o bissulfito (HSO₃⁻) e o sulfito (SO₃²⁻) (84-86), que na atmosfera oxidante não possuem estabilidade e se transformam em ácido sulfúrico (87-89). A dissociação e a solubilidade do SO₂ são dependentes do pH do meio, influenciando nas diferentes proporções de espécies de S (IV) predominantes na solução aquosa. Na faixa de pH 3 – 6, o íon HSO₃⁻ é a espécie de S (IV) mais abundante nas gotículas atmosféricas [82,142,143].



Alguns oxidantes como O₂, O₃, H₂O₂ na ausência ou presença de catalisadores induzem a oxidação do SO₂ em fase aquosa, como apresentado nas reações 87-89. A oxidação por H₂O₂ é caracterizada por uma forte dependência de pH e parece ser a mais favorável devido à alta velocidade de reação em pH na faixa de 3-5. No entanto, na ausência de concentrações significativas de H₂O₂ na atmosfera, a oxidação por ozônio ou por oxigênio pode se tornar significativa [142,150].

Na ausência de uma espécie catalisadora, a reação com o O₂ molecular dissolvido é muito lenta, contudo, a velocidade desta reação pode ser aumentada pela ação catalítica de pequenas quantidades de íons metálicos de transição, principalmente Fe³⁺ e Mn²⁺, presentes nas gotículas (94) [31].



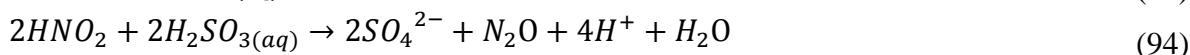
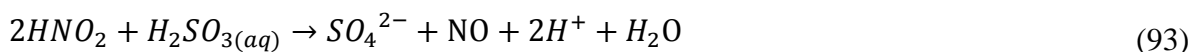
A formação de sulfato devido à oxidação catalítica do SO₂ é bastante significativa em áreas urbanas consideradas poluídas, pela interação gás-partícula, onde concentrações de metais

de transição próximas de 10^{-5} mol L⁻¹ ou superiores já foram observadas em gotículas de nuvens e nevoeiro [22,143].

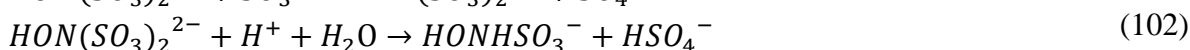
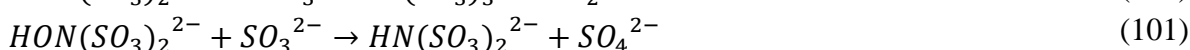
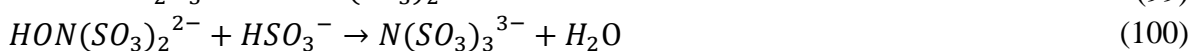
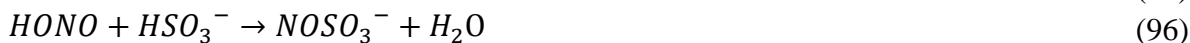
Apesar da indicação cinética de reação favorecida para H₂O₂ e HSO₃⁻ em fase aquosa, a coexistência de SO₂ e H₂O₂ em amostras de ar também já foi observada. Este fenômeno é explicado pela presença de compostos carbonílicos, principalmente o formaldeído que reage com os íons sulfito e bissulfito formando o ácido hidroximetanossulfônico (HMSA) (92), que, por sua vez, dificulta a oxidação do S (IV) a S (VI) na atmosfera [151,152].



Sistemas aquosos contendo SO₂ podem ser oxidados também por espécies nitrogenadas, como nitrito, ácido nitroso e dióxido de nitrogênio aquoso. O ácido nitroso oxida SO₂, de acordo com as reações abaixo (93 e 94). Assim como no caso do ozônio, na presença de HNO₂, a velocidade de oxidação do SO₂ se torna mais elevada para valores mais altos de pH [22,113].



O mecanismo de reação do íon bissulfito e o íon nitrito (pH 4,5-7) tem como principal composto formado o hidroxilaminadisulfonato (HONHSO₃⁻). Já a reação entre dióxido de nitrogênio e sulfito aquoso produz os íons nitrito, sulfato e ditionato. O mecanismo sugerido indica a formação inicial do radical SO₃ pela reação do dióxido de nitrogênio com o íon sulfito, em que na presença de oxigênio, gera novos radicais em cadeia, e a oxidação se completa [22,153]:





A formação do íon ditionato ocorre na ausência de oxigênio:



Outra rota do SO_2 gasoso na atmosfera urbana é a adsorção deste sobre superfícies sólidas, seguida por sua oxidação e a subsequente reação com oxidantes adsorvidos na partícula, formando ácido sulfúrico. Várias superfícies de carbono, tais como grafite e fuligem, como também outros tipos de superfícies, incluindo cinzas, poeira, MgO , V_2O_5 , Fe_2O_3 e MnO_2 têm também sido eficientes na remoção de SO_2 da fase gasosa [154–156]. A contribuição relativa do processo heterogêneo em superfícies é, no entanto, bem menor quando comparada com os processos de conversão por radical hidroxila ou em solução aquosa.

3.2.4 Monóxido de carbono

O monóxido de carbono é um poluente presente na atmosfera através da emissão direta por processos de combustão interna de veículos automotores (111), e pode estar presente como produto intermediário da oxidação do metano pelo HO^* (4, 112-115) e dissociação fotolítica do formaldeído (11 e 12), através de uma cadeia de reações fotoquímicas [31].



A remoção de CO da troposfera urbana ocorre principalmente pela reação com o HO^* , produzindo CO_2 (5) e numa série de etapas regenerando o radical HO^* que posteriormente reage com mais moléculas de CO cataliticamente (6, 8, 9 e 10).

3.2.5 Metano

O metano é o composto orgânico em nível traço de maior presença na atmosfera, sendo, depois de CO_2 e vapor d'água, o gás estufa mais abundante. O principal mecanismo para a remoção do metano na troposfera urbana envolve também a oxidação via radical HO^* , formando o radical H_3C^* e água (4), seguido da oxidação de H_3C^* à formaldeído, CO e CO_2 . Em centros urbanos com influência marítima, a reação com o cloro atômico pode também se tornar relevante e, nesse caso, a reação (116) torna-se mais favorecida que a equação (4) mostrada anteriormente (**Figura 4**) [22]:

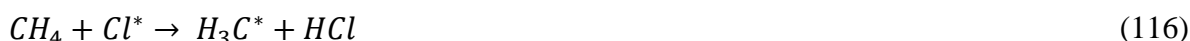
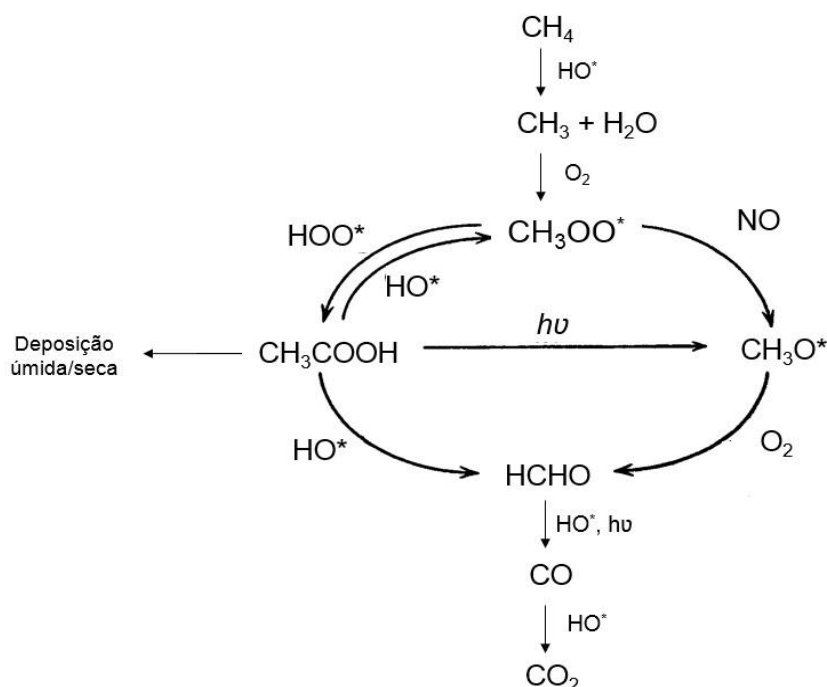


Figura 4 Representação da cadeia de oxidação do metano atmosférico



3.2.6 Aldeídos

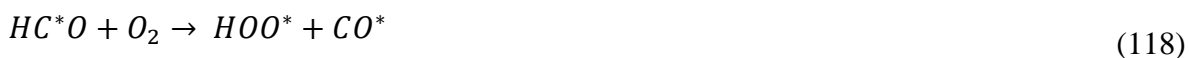
Dentre os compostos carbonílicos (CC) presentes na atmosfera, os mais abundantes são o formaldeído (HCHO) e o acetaldeído (CH_3CHO), embora exista uma fração significativa desses compostos (cerca de 10%) sob forma de propionaldeído ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$), propanona (CH_3COCH_3), acroleína ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$) e benzaldeído ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$), entre outros. Em áreas

urbanas, estes compostos se configuram como maior fonte de radicais livres e precursores de aerossol orgânico, podendo ser emitidos para a atmosfera como poluentes primários ou formados *in situ*, a partir da fotólise e fotoxidação de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos [111].

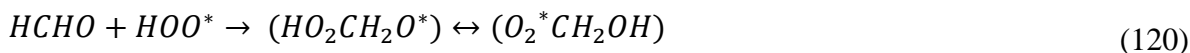
Devido à absorção de baixos comprimentos de onda pelo O₂ e O₃ na estratosfera, a reação de fotólise na troposfera requer que os aldeídos absorvam radiações comprimento de onda > 290 nm, sendo esperado ser este um processo importante [157]. A reação de fotólise para formaldeído ocorre por duas rotas, através da perda de um ou dois átomos de hidrogênio, conforme apresentado nas equações 11 e 25 respectivamente. Para os demais compostos carbonílicos estas duas rotas já apresentadas ocorrem similarmente, além da possibilidade reacional apresentada na equação (117). Na atmosfera urbana, a reação com radicais HO* é uma importante via de remoção de aldeídos da atmosfera:



Os radicais formados reagem rapidamente com o oxigênio através de diferentes mecanismos. O radical formila (HC*O), formado pela fotólise do HCOH, não reage com o oxigênio para formar radicais peroxiacila; neste caso o hidrogênio é removido produzindo os radicais CO* e os radicais HOO* [158] (118), enquanto que nos radicais formados pelos demais carbonílicos, a molécula do oxigênio é adicionada como mostrado na equação (119):



Os radicais HOO* podem reagir com formaldeído por adição, conforme representado na equação (120). Ela é uma reação reversível e os radicais O₂*CH₂OH podem tornar a formar formaldeído, sofrer dissociação ou reação com HOO* (121-124). Os radicais formados nestas reações, produzem ácido fórmico, contribuindo para a chuva ácida [111].



Já a reação (119) é uma importante rota de formação dos nitratos de peroxialquila (PANs), fotoquímicos poderosos, gerando radicais cetilperóxido e NO_2 [159,160]. A formação deste composto se dá através da reação com o dióxido de nitrogênio, representada abaixo:



À noite, na ausência de radiação solar e, conseqüentemente, na ausência de espécies como HO^* e HOO^* , a reação dos compostos carbonílicos com radicais NO_3^* , gerados a partir da reação de NO_2 com ozônio, reação (29), torna-se uma importante rota de remoção destes compostos da atmosfera, resultando na produção de PANs. Em áreas urbanas poluídas, a fotoxidação dos aldeídos é a principal rota de formação dos PANs, principalmente em locais distantes de fontes de NO , pois os radicais alquilperóxido formados podem oxidar NO a NO_2 [111,160]:



Formaldeído e acetaldeído estão entre os poluentes atmosféricos mais solúveis em água, por isso podem ser incorporados em nuvens e lavados da atmosfera por deposição úmida. Além disso, os aldeídos, nas suas formas hidratadas, apresentam baixa sensibilidade à fotodecomposição devido à formação de gem-dióis e à limitada insolação, o que torna a neblina e as nuvens um ambiente ideal para o acúmulo destes compostos [161].

Em meio aquoso o formaldeído reage formando o gem-diol, conforme a reação (127). O ataque de radicais HO^* ao gem-diol pode produzir ácido fórmico, segundo as reações (128) e (129) [111,162,163]:

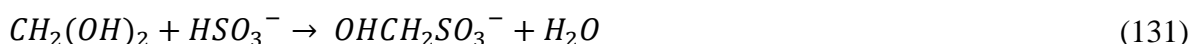


Assim como para o formaldeído, os aldeídos de massa molar mais elevada também formam gem-dióis, os quais sofrem reações semelhantes ao gem-diol do formaldeído. Além disso, aldeídos desempenham um papel relevante na química dos aerossóis. Acredita-se que a fotólise destes compostos em gotas de chuva seja a maior fonte de peróxido de hidrogênio,

importante oxidante de SO₂ dissolvido [22]. Além disso, o formaldeído ainda pode reagir com o próprio H₂O₂, formando ácido fórmico:



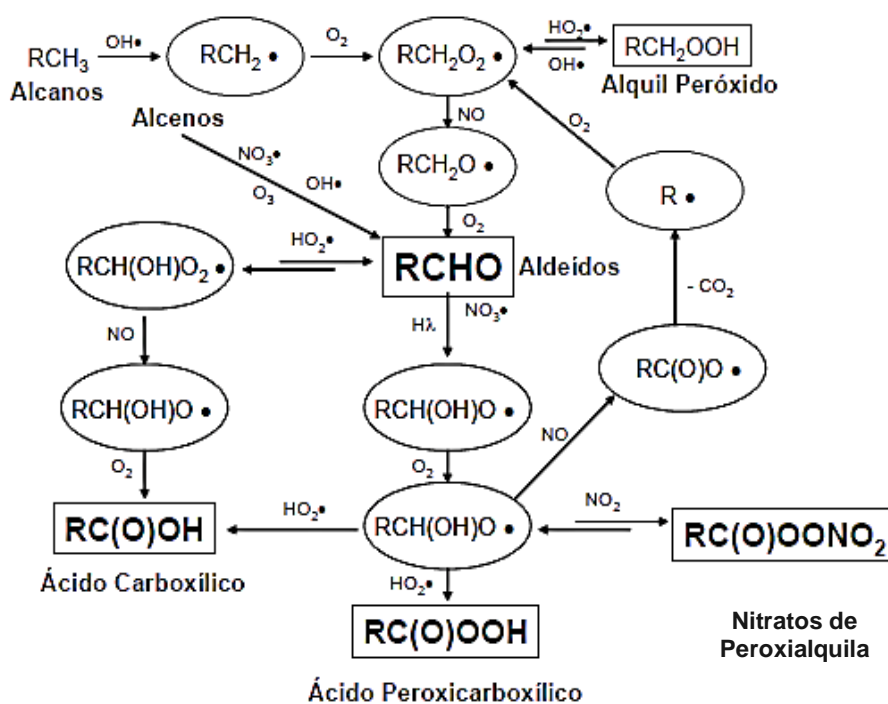
No entanto, o formaldeído pode também inibir a oxidação de S(IV) a S(VI) através da formação de um aduto formaldeído-bissulfito (92) (ácido hidroximetanosulfônico – OHCH₂SO₃ – HMSA) [164]:



Sendo assim, em alta concentração de formaldeído, a formação de HMSA pode contribuir com a acidez da chuva ou neblina [111,165].

A **figura 5** representa um resumo das principais reações químicas e fotoquímicas dos compostos carbonílicos na atmosfera, o que ocorre de forma semelhante em áreas urbanas, onde a principal contribuição desses compostos para a atmosfera vem da combustão em motores internos de veículos [110].

Figura 5 Representação das reações químicas dos compostos carbonílicos na atmosfera



Fonte: VAIRAVAMURTHY, ROBERTS e NEWMAN [166].

A cadeia de reações mostrada na **figura 5** inicia com a formação de um radical orgânico (R), produto da reação do radical hidroxila com um hidrocarboneto. A fotólise de outros compostos carbonílicos, ou reação com o radical nitrato também são mostradas como possíveis, gerando outros radicais orgânicos, que por sua vez vão produzir ácidos carboxílicos e nitratos de peróxialquila (PANs), os quais desempenham importante papel na química da atmosfera urbana, como já comentado anteriormente.

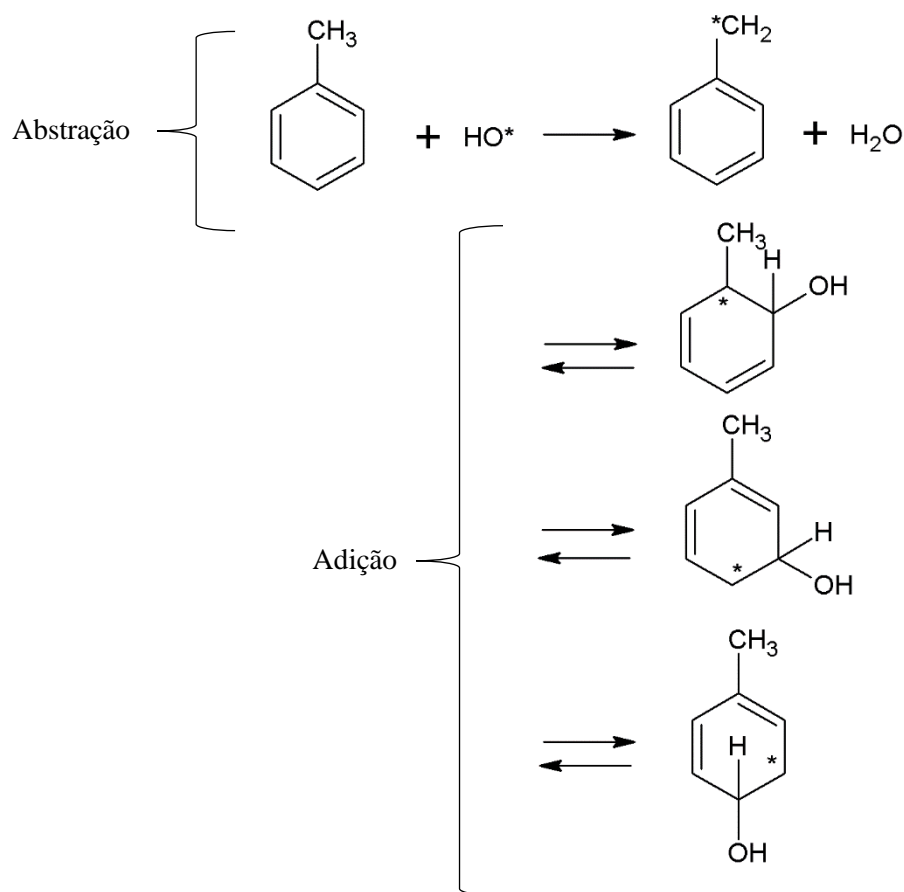
3.2.7 BTEX

Os hidrocarbonetos aromáticos incluem uma fração importante (~20%) de compostos orgânicos voláteis (COVs) reativos na atmosfera urbana [167]; entre estes estão Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX), como os mais encontrados nestes ambientes [168].

Na troposfera, estes compostos reagem com radicais HO^{*} e/ou radicais NO₃^{*} por duas rotas: 1) abstração do átomo de H a partir das ligações C-H dos grupos substituintes alquilo, ou das ligações C-H do anel aromático, no caso do benzeno, 2) adição do radical HO^{*} ao anel aromático (**Figura 6**) [169].

A via de abstração do átomo de H representa cerca de 10% das reações globais de HO^{*} com BTEX à temperatura ambiente e pressão atmosférica [170]. Os radicais intermediários formados por esta via, na presença NO, podem reagir também por duas rotas distintas, conforme apresentado na **figura 7**, produzindo aldeídos aromáticos e NO₂ (via 3) e compostos nitro aromáticos (via 4), ambos relevantes na química troposférica do ozônio [169,171,172].

Atkinson [170], concluiu que o rendimento de nitrato de benzila (via 4) a partir da reação de NO com o radical peroxi benzílico é aproximadamente 10-12%, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, sendo a formação de aldeídos aromáticos e NO₂ mais favorecida nestas condições.

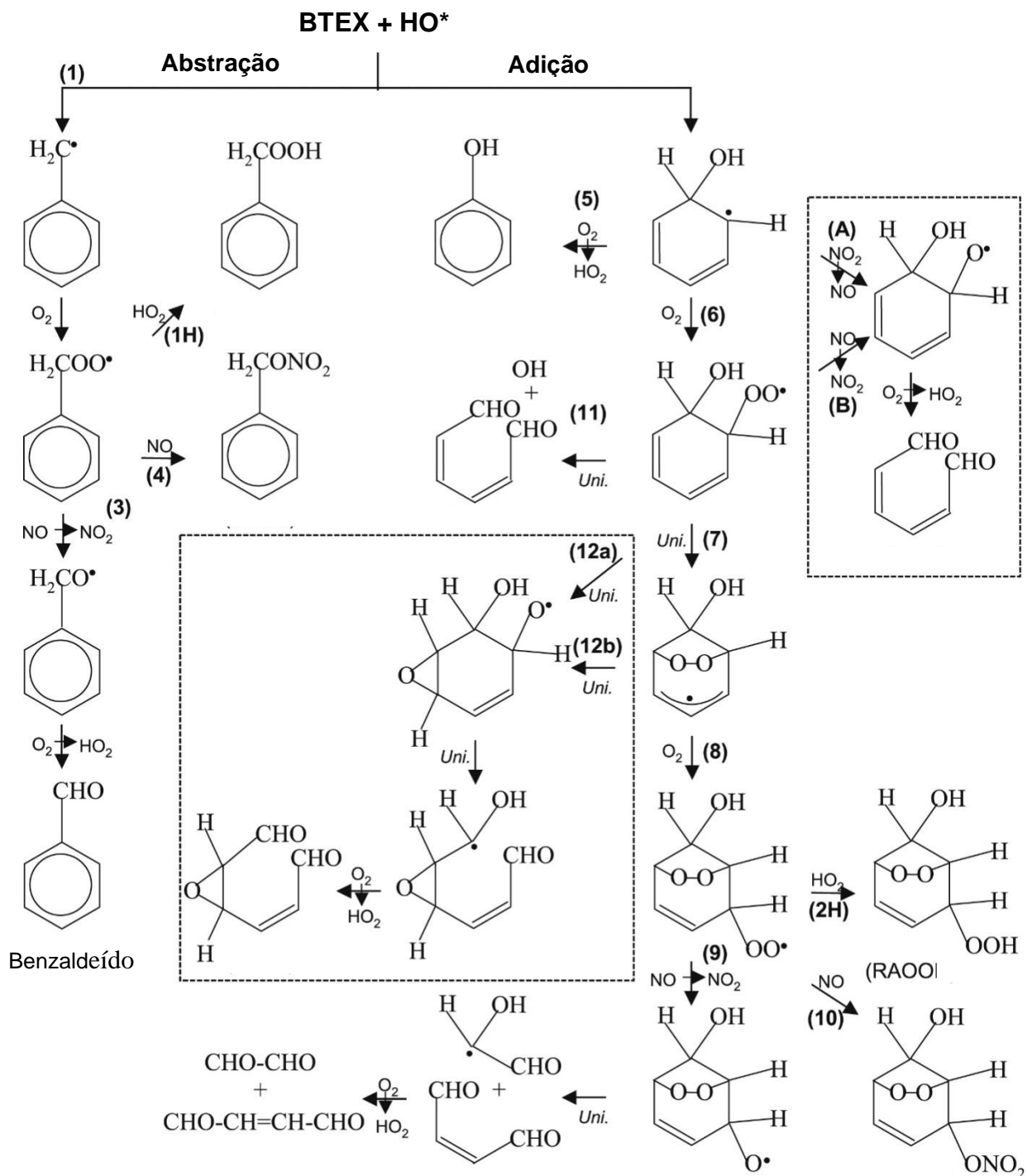
Figura 6 Rotas reacionais do tolueno com radicais HO*

Já a outra via, que ocorre pela adição de radicais HO* à anéis, é reversível em altas temperatura, devido à decomposição térmica do produto da adição aromático de HO* [113]. Os produtos OH-benzeno reagem com O₂, formando um radical HOO* e um composto fenólico (via 5). O restante da reação envolve a adição de O₂ (via 6), produzindo radicais bicíclicos que, na presença contínua de O₂, formam rapidamente radicais peroxibicíclicos, susceptíveis à reação com NO obtendo radicais oxibicíclicos (vias 7-9) e sequencialmente a formação de produtos de fragmentação do anel, como o butenodial e metilglioxal [169,171–173];

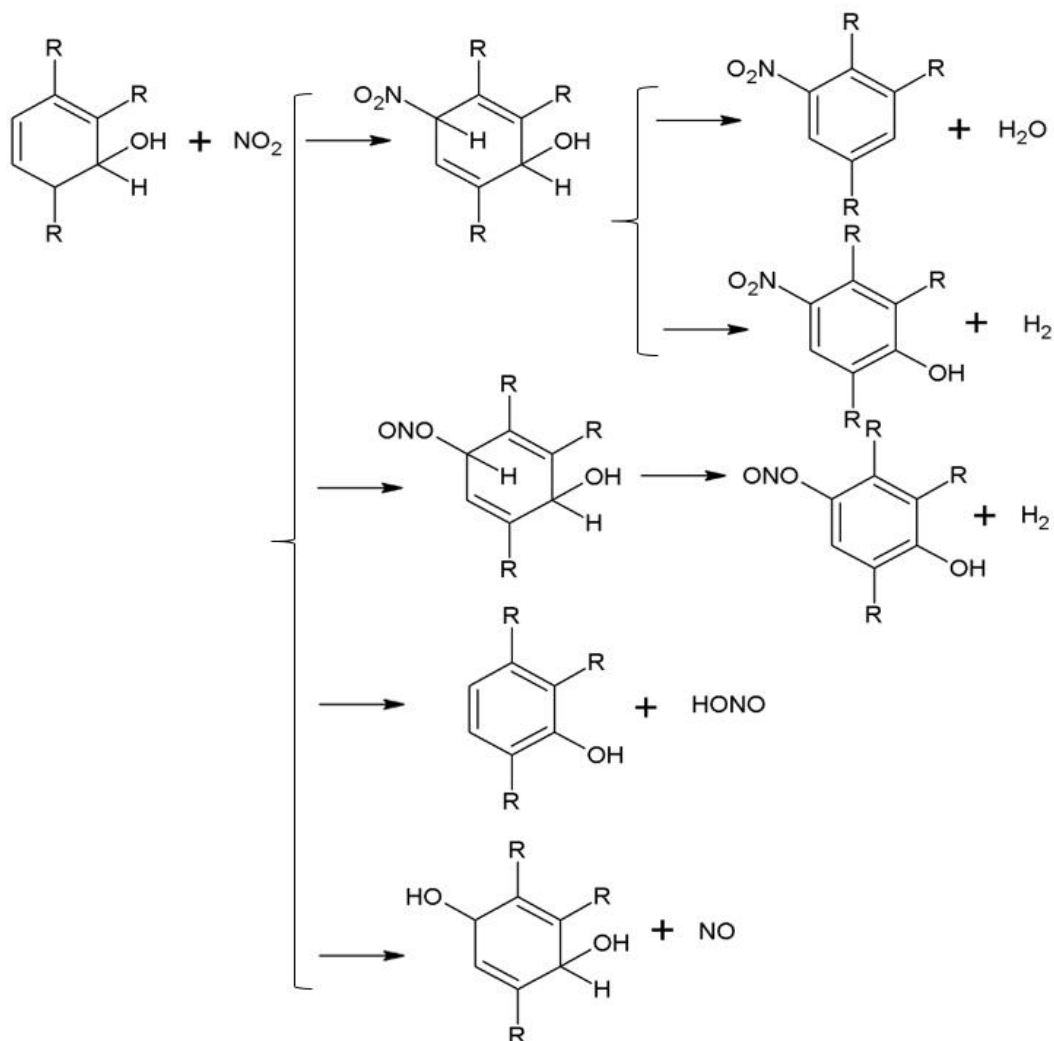
Os radicais peróxi, podem reagir também com NO para formar nitratos orgânicos (via 10) ou ainda com HOO* para formar hidroperóxidos (via 2H). A formação de hidroperóxido é importante apenas em condições de baixa concentração de NO_x, onde a formação de O₃ é limitada e os rendimentos dependem das condições de reação e das constantes de taxa relevantes [173].

O composto intermediário formado na reação de adição de HO^* aos BTEX (via 2) podem interagir também com NO_2 e formar compostos nitroaromáticos, conforme mostrado nas reações da **figura 8** [171].

Figura 7 Principais reações de BTEX com radicais hidroxila na troposfera



Fonte: Adaptado de CATER e HEO [169].

Figura 8 Reações entre BTEX e NO₂ na troposfera

Fonte: Adaptado de ANDINO e VIVIER-BUNGE [171].

Apesar do número elevado de trabalhos recentes desenvolvidos sobre o tema, muitos detalhes importantes das reações atmosféricas dos aromáticos permanecem questionáveis e os dados cinéticos e mecanísticos disponíveis em estudos laboratoriais e teóricos são insuficientes para derivar mecanismos preditivos [167,174,175].

Por outro lado, mesmo com mecanismos complexos, os estudos já confirmam que a oxidação de anéis aromáticos produz vários compostos intermediários que participam de reações com O₃ e radicais HO* e óxidos de nitrogênio influenciando diretamente a química atmosférica [176].

3.2.8 Ácidos carboxílicos

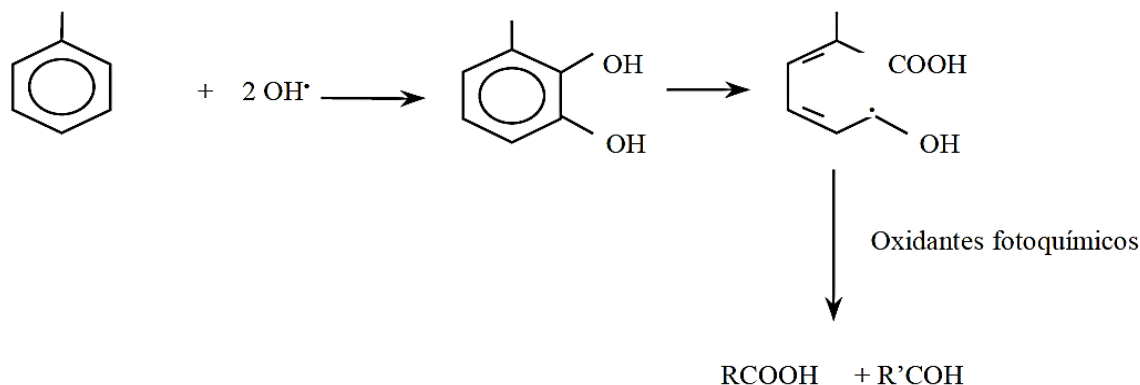
Os ácidos carboxílicos são considerados uma classe dominante de ácidos orgânicos encontrados na atmosfera. Na fase gasosa, predominam ácidos carboxílicos voláteis de baixo peso molecular, sendo os ácidos acéticos e fórmicos mais abundantes [118,177].

Em áreas urbanas estes poluentes são emitidos diretamente ou formados a partir de diversas reações fotoquímicas que podem ocorrer tanto em fase gasosa quanto aquosa. De um modo geral, as emissões veiculares liberam para a atmosfera diferentes ácidos orgânicos sendo que 78% correspondem aos ácidos acético e fórmico, 15% aos outros monocarboxílicos alifáticos, 5% aos aromáticos e 2% aos dicarboxílicos alifáticos [178]. Os hidrocarbonetos e seus produtos de degradação são os principais precursores destes ácidos na fase gasosa atmosférica e os principais mecanismos de produção compreendem as reações de ozonólise de olefinas e radicais de peroxi-orgânicos [176]. As principais emissões de olefinas em áreas urbanas são oriundas de queima de biomassa, escapamento veiculares e emissões industriais [161]. As olefinas podem também reagir com HO^* e NO_3^* , e essas reações competem com as reações de ozônio, não sendo então capazes de produzir ácidos carboxílicos, tornando a formação destes ácidos orgânicos dependente da concentração de OH^* , NO_3^* , O_3 e da cinética das reações.

Outros poluentes gasosos como aldeídos, CO, NO, NO_2 e SO_2 podem reagir também com estes birradicais, porém a isomerização e a reação birradical-água são cineticamente mais favorecidas [118,157].

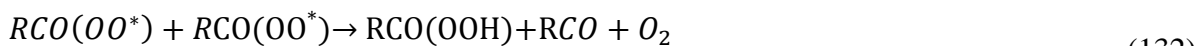
Os compostos carbonílicos, principalmente aldeídos, ao reagirem com radicais HOO^* , HO^* também formam ácidos carboxílicos. Apesar destas reações não contribuírem de forma significativa na formação *in situ* dos ácidos orgânicos, em virtude do pequeno rendimento da reação [111].

Já hidrocarbonetos aromáticos são precursores de ácidos carboxílicos através da adição de radicais HO^* no anel aromático (item 1.3.2.7). Os mecanismos destas reações são apresentados resumidamente na **figura 9**.

Figura 9 Reação de formação de ácidos carboxílicos a partir de hidrocarbonetos aromáticos

Fonte: Souza e Carvalho [118]

Radicais peroxilas, formados secundariamente na troposfera, também reagem com outros radicais (HOO^\bullet) ou interagem entre si produzindo ácidos carboxílicos, conforme as equações (132-134); mas esta contribuição ainda é pouco conhecida. Sabe-se que em baixas concentrações de NO_x , os radicais peroxilas reagem entre si gerando ácidos orgânicos ocorrendo preferencialmente em períodos noturnos quando os níveis de NO_x são menores [113].



Quanto à remoção de ácidos carboxílicos da atmosfera, exceto os ceto-ácidos, podem ser removidos por deposição seca e úmida, estimando-se que a deposição seca representa 90% deste processo [179]. Apesar disso, a alta solubilidade desses ácidos em água também torna possível o processo de remoção via úmida, através de gotículas de aerossóis em névoas e nuvens, contribuindo para a diminuição do pH da chuva.

Recentemente, estudos apontaram que a abundância atmosférica de ácido fórmico é maior do que pode ser explicado com base no entendimento atual de suas fontes [84,177,180–183], demonstrando que podem existir fatores ainda não bem esclarecidos sobre a química atmosférica destes compostos, tanto pelas emissões diretas de origem biogênica, quanto por processos antrópicos.

3.2.9 Interação gás-partícula

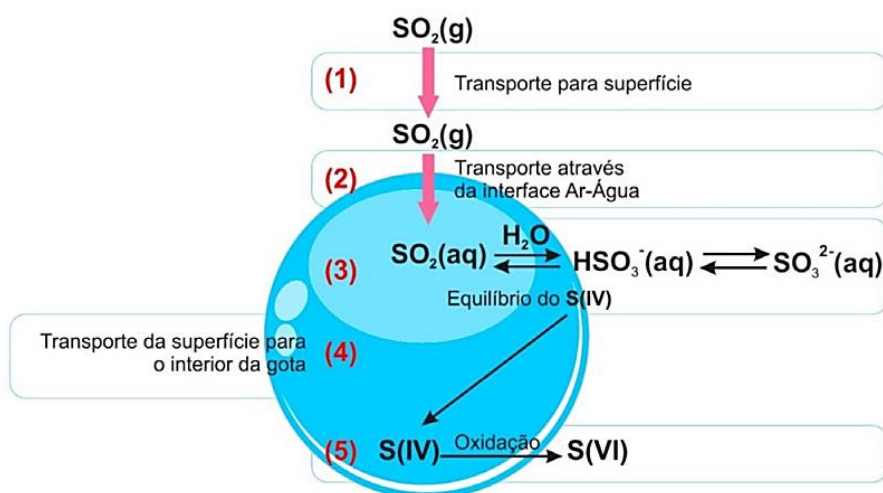
A formação de partículas na atmosfera é causada por diferentes processos físicos e físico-químicos, sendo frequentemente associada a transições da fase gasosa. Estas transições de fase são iniciadas pelo processo de nucleação, seguidas do crescimento das partículas finas, adsorção de gases na superfície das partículas sólidas, captação de água pelas partículas formando soluções aquosas e dissolução de traços de solutos gasosos nas gotículas [184].

Nucleação é um processo de formação espontânea de aglomerados meta-estáveis consistindo normalmente de 10 a 100 moléculas que aumentam de dimensão até que atinjam o raio crítico a qual, sendo ultrapassado, o aglomerado entra na região de instabilidade e cresce. Na ausência de agentes nucleadores (partículas de aerossol pré-existentes, íons, etc.), a nucleação geralmente requer alta pressão de vapor da substância condensante, sendo chamada de nucleação homogênea (conversão gás-partícula). Já a nucleação heterogênea ocorre na presença de partículas do aerossol, gotículas de nuvem ou íons. Processos de nucleação homogênea aumentam a concentração do número de aerossóis, enquanto que os processos heterogêneos aumentam o tamanho e modificam quimicamente as partículas preexistentes de aerossóis [22,185].

Há evidências de que a nucleação é responsável pela existência da maioria das partículas de diâmetro menor do que 100 nm e que 75% dos compostos atmosféricos de nitrogênio retornam ao solo por precipitação devido ao efeito da nucleação e condensação de precursores [186,187]. Acrescido a isso, Zhang et al. e Zhang et al. [188,189] concluíram que o processo de nucleação representa cerca de 50% da produção de aerossóis total na troposfera.

Reações diretas entre gases também são responsáveis por partículas sólidas finas dispersas no ar. Entre as reações atmosféricas em fase gasosa que podem levar à formação de produtos condensáveis que se associam ao aerossol, estão a oxidação de SO_2 à H_2SO_4 e sua neutralização pelo gás amônia, que geram partículas neutralizadas sob forma de sulfato (49 e 60) (**Figura 10**) [110,145,190].

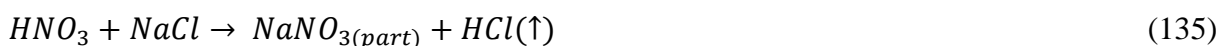
Figura 10 Conversão gás-partícula: esquema representativo da transferência de $\text{SO}_2(\text{g})$ para a fase aquosa



Fonte: Silva et al. [145]

A amônia, como também já comentado, é uma espécie-chave na conversão gás-partícula. Ela pode reagir com outros compostos em meio aquoso como HNO_3 , HCl , ozônio e óxidos ácidos, desempenhando um papel importante na formação de aerossol secundário, formando sais de amônio, os quais incorporam ao aerossol atmosférico; no entanto, quando eles passam por processos de deposição podem causar acidificação, em ambientes aquáticos e no solo [191].

Em áreas urbanas, com influência marinha ocorrem reações entre ácido nítrico e NaCl nas partículas do spray marinho, produzindo além de material particulado fino, HCl gasoso (135). Este HCl presente na atmosfera reage com amônia, produzindo mais material particulado fino (NH_4Cl) (61) [192,193]:



Também se destacam as reações destes ácidos com outras partículas metálicas, como o óxido de magnésio MgO (136):



De modo geral, nitrato representa percentuais significativos do $PM_{2.5}$ [194–196]. No entanto, muitos outros gases presentes na troposfera estão envolvidos nessa interação gás-partícula, gerando diferentes contribuições para o aerossol atmosférico.

Um importante tema de pesquisas científicas atuais refere-se as interações entre gases orgânicos e partículas na troposfera [197,198]. O resultado dessa interação, gera o aerossol orgânico secundário (SOA), formado pela transferência de massa da oxidação de gases orgânicos para a fase particulada.

À medida que os gases orgânicos são oxidados na fase gasosa por espécies como NO_3^* , alguns compostos formados no primeiro passo da oxidação sofrem reações de oxidação, resultando em diferentes grupos funcionais e multiprodutos, os quais tem menor volatilidade e maior solubilidade, em comparação com seus precursores. Estes, por sua vez, condensam nas partículas para estabelecer equilíbrio entre as fases gasosa e particulada. Dessa forma, o fluxo de transferência de massa destes produtos para a fase de aerossol será proporcional à diferença entre a sua concentração na fase gasosa e na superfície da partícula [199].

A oxidação de COVs é uma fonte de produtos orgânicos com baixa volatilidade na troposfera [200]. Em particular, a oxidação de COV iniciada por HO^* durante o dia gera uma série de produtos orgânicos de grupos funcionais oxigenados, tais como grupos aldeído, cetona, álcool, ácido carboxílico, hidroperóxido, ácido percarboxílico e nitrato de peroxiacila. A abundância relativa desses produtos depende da estrutura do COV, nível de NO_x , temperatura, umidade relativa do ar e intensidade solar [201].

Os ácidos dicarboxílicos, por exemplo, possuem pressão de vapor menor do que os correspondentes ácidos monocarboxílicos e por isso, dominam a classe nas partículas de aerossol, principalmente na atmosfera urbana. O ácido oxálico é a espécie dominante desta interação [202].

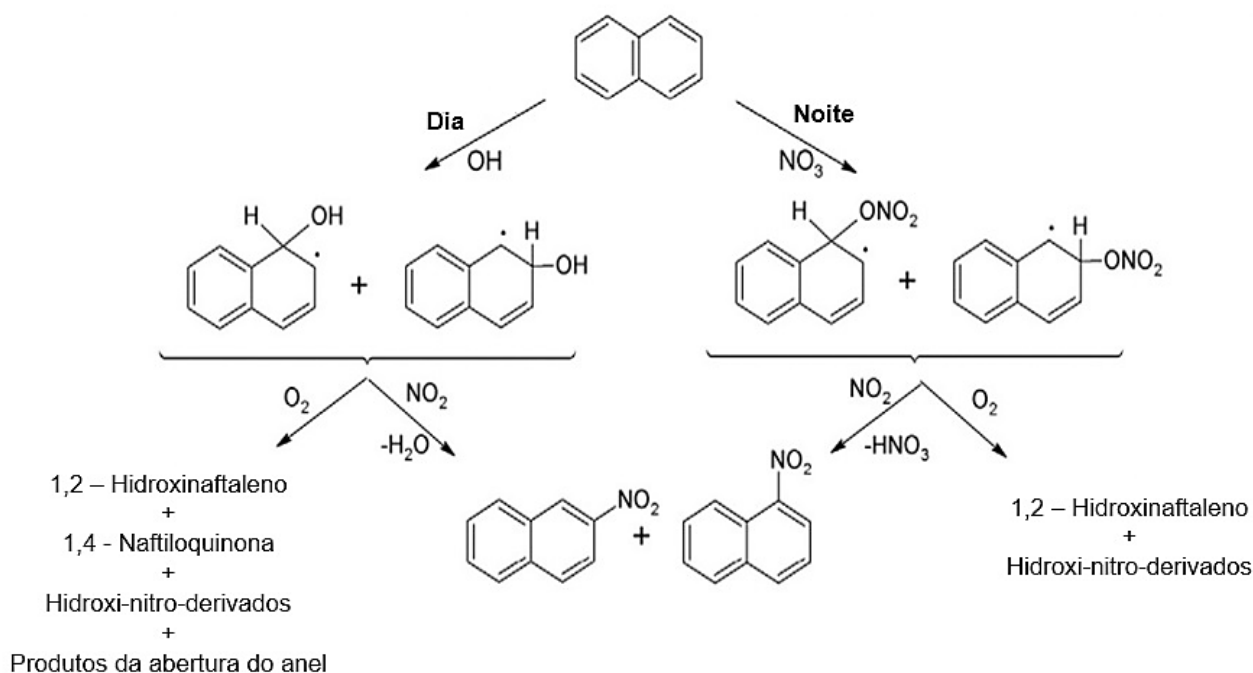
Alguns autores consideram que os hidrocarbonetos aromáticos sejam os principais precursores e ao mesmo tempo componentes dominantes do aerossol orgânico secundário em centros urbanos [203,204]. Estudos experimentais e teóricos anteriores indicaram que as reações aromáticas de HO^* levam à formação de uma variedade de compostos de estrutura aberta e outros mantendo o anel, como já comentado neste trabalho. A formação de aerossol orgânico secundário (SOA) sobre aerossóis de sulfato de amônio pré-existentes a partir da oxidação de tolueno-OH, em condições de baixa concentração de NO_x , foi avaliada com um rendimento de 30% [205].

Interações gás-partícula entre hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e poluentes gasosos tais como NO_2 , HNO_3 e O_3 também são muito importantes na formação de SOA. Geralmente, os HPAs de massa molar leve (2-3 anéis) com pressões de vapor mais altas são dominantes em fase gasosa, enquanto os de alto, massa molar (5-6 anéis) com pressões de vapor relativamente mais baixas são os principais contribuintes orgânicos das partículas atmosféricas. Os HPAs de média massa molar (4 anéis) são distribuídos entre as fases gasosa e particulada [206–208].

O HPA adsorvido nas superfícies das partículas geradas por processos de combustão pode sofrer transformações químicas; na atmosfera urbana essa interação gás-partícula ocorre principalmente pelas reações com HO^* , NO_3^* , O_3 , NO_2 e HNO_3 . Entre estas reações, encontra-se a conversão de HPAs à nitro-HPAs [209–211].

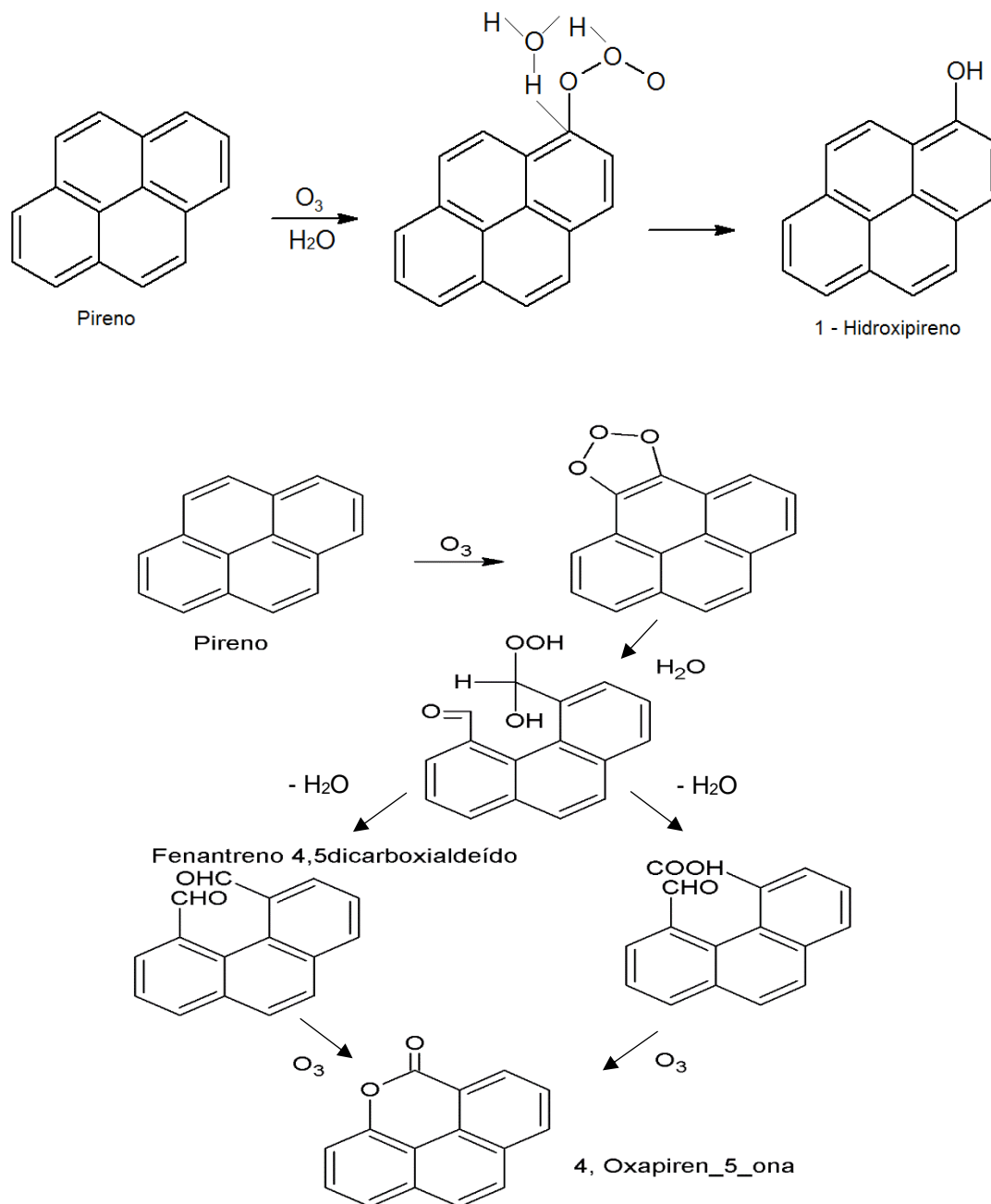
A formação de nitro-HPA na fase gasosa ocorre através da oxidação de um HPA com HO^* (predominantemente durante o dia) e radicais NO_3^* (predominantemente durante a noite). A **figura 11** apresenta a formação dos isômeros de nitronaftaleno e, os produtos principais (hidroxinaftaleno e 1,4-naftoquinona) na reação com o radical HO^* . Já reações iniciadas com NO_3^* conduzem a 16% de 1-nitronaftaleno e 7% de 2-nitronaftaleno [210].

Figura 11 Formação de nitro-HPA através da interação com radicais livres na fase gasosa



A ozonólise de HPAs é apresentada na **figura 12**. Miet et al. [212] estudaram os produtos de oxidação formados a partir da reação heterogênea de pireno com O_3 , sendo os principais produtos 1-hidroxipireno, fenantreno-4,5-dicarboxaldeído e 4-oxapiren-5-ona.

Figura 12 Ozonólise de HPAs



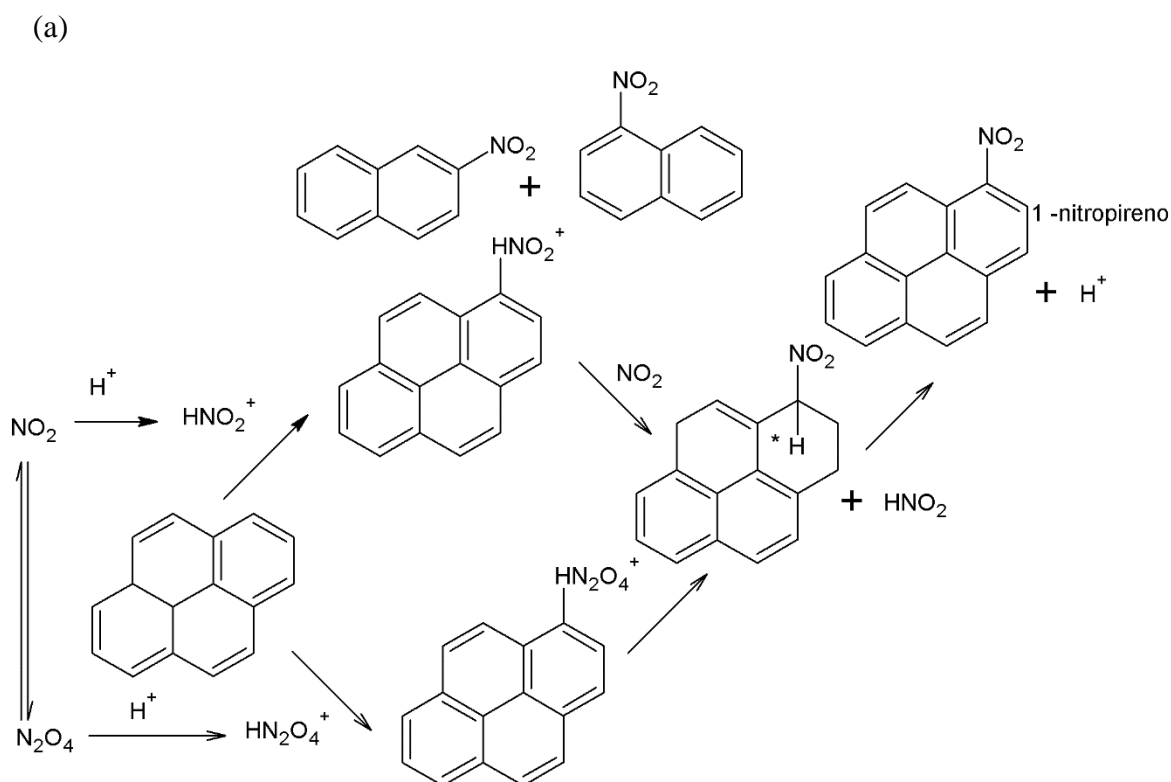
O O_3 participa ainda da formação de compostos de nitro-HPAs a partir da oxidação de HPAs por poluentes gasosos. A formação de nitro-HPA sem partículas atmosféricas reais ou simulações de partículas em laboratório (fuligem, grafite, cinzas volantes, às vezes revestidas

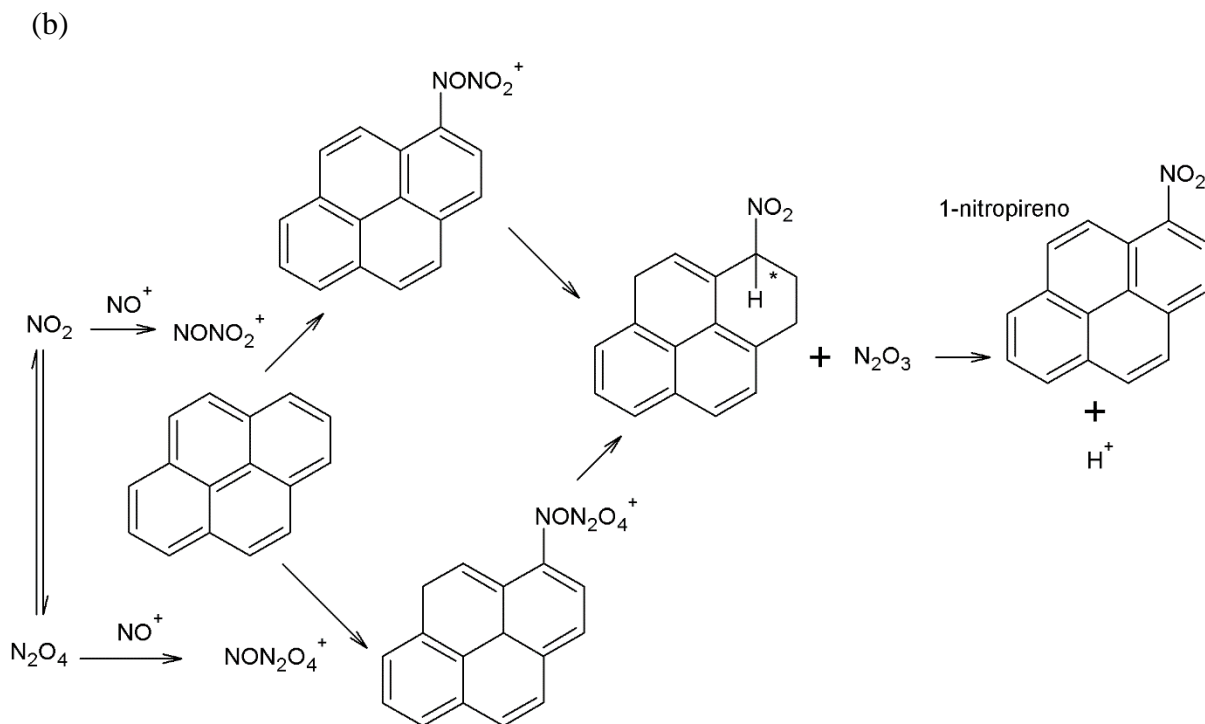
com material orgânico) com oxidantes gasosos já foi demonstrada em muitos estudos [209,213–216]. Estas reações de formação de nitro-HPAs assemelham-se às reações iniciadas por radiação em fase gasosa (**Figura 12**).

A formação de isômeros de nitro-HPA indica uma reação molecular direta entre HPA em fase sólida e NO_2 gasoso. De acordo com este mecanismo (**Figura 13a**), o 1-nitropireno foi identificado como o único produto da reação de pireno com NO_2 [212,217], diferente do que acontece na fase gasosa, com radicais OH/NO_3^* seguidos por NO_2 , em que o 2-nitropireno é observado como o principal produto da reação.

A presença de HNO_3 em meio aquoso juntamente com NO_2 faz-se necessária para nitração de HPA. O HNO_3 se dissocia produzindo H^+ levando à protonação de NO_2 e N_2O_4 para formar os íons HNO_2^+ e HN_2O_4^+ , iniciando a nitração eletrofílica, produzindo espécies intermediárias que reagem ainda com NO_2 e/ou se decompõem na forma 1-Nitropireno [217–219].

Figura 13 Mecanismos de formação de nitro-pireno por interação de HPAs com NO_2





Fonte: Adaptado de KEYTE et al. [210].

Outro mecanismo de nitração de HPAs em reação heterogênea do pireno foi proposto por Wang et al. [217]. Segundo os autores, os gases combinados HNO_2 e HNO_3 , exercem um processo catalítico eficiente (**Figura 13b**) em que os íons NO^+ são formados na superfície da partícula pela dissociação de HNO_2 e posteriormente reagem com NO_2 ou N_2O_4 para formar NONO_2^+ e NON_2O_4^+ , respectivamente e com o pireno ligado à superfície formam o 1-nitropireno, de forma análoga à reação de ozonólise de HPAs.

O radical NO_3^* é mais um oxidante envolvido neste tipo de interação, mas suas interações com HPAs ainda não são tão estabelecidas quanto as correspondentes na fase gasosa [210]. No entanto, alguns estudos sugerem que o NO_3^* tem potencial oxidante rápido na interação gás-partícula com HPA sob certas condições atmosféricas [220].

4 Monitoramento e padrões de qualidade do ar

De acordo com a Organização Mundial da Saúde, os padrões de qualidade do ar são considerados legalmente como o nível máximo de concentração de um poluente atmosférico permitido por uma autoridade regulatória que garanta a proteção da saúde e do bem-estar das pessoas [55].

Os padrões de qualidade do ar estão baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos, escolhidos em função da maior frequência de ocorrência e dos efeitos adversos causados à saúde humana e ao meio ambiente; eles são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança para que os efeitos sejam evitados [143].

No Brasil, o monitoramento atmosférico é um dos instrumentos de gestão ambiental estabelecido na Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6938/81) e regulamentado pelas resoluções 005/89 e 491/2018 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA.) A Resolução 005/1989, que constitui o PRONAR, Programa Nacional de Qualidade do Ar, classifica os padrões de qualidade do ar em dois tipos [221]; os primários, como concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, podendo ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos; e secundário, para concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e flora, aos materiais e meio ambiente em geral, podendo ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes.

Em 1990, foram definidos, pela Resolução 003/1990 do CONAMA, os padrões nacionais de qualidade do ar para partículas totais em suspensão (PTS), fumaça, partículas inaláveis (PM-10), dióxido de nitrogênio (NO₂), dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO) e ozônio (O₃). Após 18 anos, esta resolução foi atualizada pela resolução 491/2018 CONAMA [222], que apesar de recente, não inclui nenhum outro poluente/contaminante gasoso, tendo a inserção apenas de 2 poluentes: material particulado (PM-2,5) e chumbo em partículas totais em suspensão. Desta forma, a resolução mostra-se ainda defasada em relação aos padrões de qualidade do ar de outros países.

Além disso, com essa nova resolução os padrões de qualidade do ar foram classificados como intermediários – PI, definidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas (PI-1, PI-2, PI-3 e PF), cada um adotado de forma subsequente, levando em consideração os planos de controle de emissões atmosféricas e os relatórios de avaliação da qualidade do ar, elaborados em até 3 anos a partir da entrada em vigor desta Resolução, pelos órgãos estaduais e distrital de meio ambiente; PF, definido como padrão final, seguindo valores guia definidos pela Organização Mundial da Saúde – WHO em 2005. No entanto, mesmo considerando que o monitoramento e elaboração destes relatórios sejam eficientes, a atual resolução indica ainda que levarão alguns anos para que os padrões de qualidade do ar no Brasil se igualem àqueles valores adotados pela WHO.

Corroborando com as informações anteriores, percebe-se que a aplicação de limites de emissão nacional até apresenta similaridades com os sistemas atuais de gestão da qualidade do ar adotados nos EUA e na União Europeia. No entanto, uma das principais diferenças é falta de fiscalização eficiente e ações significativas nas regiões onde a qualidade do ar está deteriorada [222]. Outra diferença importante está em outros tipos de padrões que são considerados em legislações internacionais, como por exemplo, benzeno e formaldeído [55,223–225], classificado por organizações como a Agência Americana de Proteção Ambiental e Agência Internacional de Pesquisas em Câncer como carcinogênicos humano [72,226]; amônia [69,224,225], que, embora cause problemas pulmonares em humanos apenas a concentrações relativamente altas ($\geq 100 \mu\text{g m}^{-3}$) e a depender do tempo de exposição, sofre muitas transformações na atmosfera e seus sais (particulados muito finos) tem efeitos importantes sobre a saúde humana; monóxido de nitrogênio [55,225], o óxido mais abundante deste elemento na atmosfera, importante nos processos fotoquímicos atmosféricos e por se oxidar com intensa radiação solar, a NO_2 , o qual é altamente tóxico ao homem [55].

É sabido que atender a legislação que tratam da qualidade do ar, nem sempre é uma prática rigorosa em muitos países. Muitas vezes falta monitoramento/fiscalização para comprovar esse atendimento à legislação. Por exemplo, consta no art. 15 da Lei Federal nº 8.723, de 28 de outubro de 1993 da Política Nacional de Meio Ambiente, que dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores, que: “Os órgãos ambientais governamentais, em nível federal, estadual e municipal, a partir da publicação desta lei, monitorarão a qualidade do ar atmosférico e fixarão diretrizes e programas para o seu controle, especialmente em centros urbanos com população acima de quinhentos mil habitantes e nas áreas periféricas sob influência direta dessas regiões”.

Apesar do exposto, e possuindo o Brasil, 43 cidades com mais de 500 mil habitantes [227] apenas 24 destas monitoram a qualidade do ar, o que é feito quase sempre sem atender integralmente à legislação: daquelas 24 cidades, apenas 8 monitoram todos os poluentes convencionais; 3 apenas material particulado e 13 monitoram, em período e número aleatório, algum poluente convencional [228]. Conseqüentemente, os poluentes convencionais não são monitorados na maioria dos estados brasileiros, e quanto àqueles que fazem algum monitoramento, divulgam os dados sob a forma de índices de qualidade do ar, o que impossibilita a obtenção de informações sobre as concentrações atmosféricas destes poluentes naqueles centros urbanos.

Neste sentido, a realização de pesquisas científicas para obtenção contínua de informações confiáveis sobre níveis de poluentes atmosféricos, legislados ou não, torna-se muito importante para maior conhecimento das concentrações dos mesmos na atmosfera e melhor compreensão dos seus impactos, bem como para subsidiar o estabelecimento de novos padrões de qualidade do ar, através da compreensão e identificação de pontos críticos que necessitam de intervenção específica.

Tabela 4 Comparação entre os padrões de qualidade do ar nacionais (CONAMA 491/2018) com outros países ou instituições internacionais.

Padrões	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)																		
	Poluentes Convencionais			Poluentes Nitrogenados				Aldeídos		Ácidos				Compostos Orgânicos Voláteis					
	SO ₂	NO ₂	O ₃	HNO ₃	NH ₃	NO	NO _x	CH ₃ COH	HCOH	Orgânicos		Inorgânicos*		Benzeno	Tolueno	Etil-benzeno	o-xileno	m,p-xileno	
CONAMA 491/2018 – PI-1	40 (125/24 h)	60	140/h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
WHO (2005)	20/24h	40	100/8h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2-2 ¹	1,7 ²	-	-	-	-	-
EU- Directive (2008)	20	40	120/8 h	-	-	-	30	-	100/ 30 min	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
US/EPA (2011)	197/h	100	15 (146/8h)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Texas (2016)	197/h	100	15 (146/8h)	5	92	30	-	90	3,3 15 ³	25	9	7,9	-	4,5	1200	570	180	180	
OME (2012)	55	200	165	35/24 h	100	-	-	500/24 h	65/24 h	-	500/24 h	20	7	0,45	260/ semana	-	-	-	-
ARB (2011)	105/24h	57	137/8h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42/h	-	-	-	-	-	-

Observações:

¹Faixa de percepção do mau cheiro

²Associado ao risco de leucemia: 1 / 100.000

³Para exposição curta ou longa, respectivamente

*HNO₃ já incluído nos poluentes nitrogenados

WHO – Organização Mundial da Saúde

EU – União Européia

US/EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

OME - Ministério do Meio Ambiente de Ontário (Canadá)

ARB – Conselho de Recursos do Ar da agência ambiental da Califórnia

Considerações Finais

A degradação da qualidade do ar em centros urbanos representa um importante fator de ameaça à saúde humana, principalmente devido ao número crescente de veículos automotores nestas áreas e está associada ao agravamento de doenças respiratórias, cardiovasculares, neurológicas e cancerígenas, especialmente em crianças e idosos.

A química da atmosfera urbana é complexa e estudos associando espécies químicas a efeitos sobre a saúde da população e ao meio ambiente, apesar de muito intensos em número, nem sempre são bem estabelecidos.

A importância de poluentes atmosféricos primários e suas interações para formação de poluentes secundários já está bem estabelecida. Entretanto, muitos aspectos ainda precisam ser investigados, como a influência destes compostos, na formação de outros contaminantes tóxicos não legislados e muitas vezes pouco investigados, detalhamento na caracterização das fontes urbanas com destaque para as emissões veiculares, processos de remoção da atmosfera e distribuição temporal e geográfica.

O desenvolvimento de pesquisas sobre a poluição atmosférica urbana pode trazer melhor conhecimento do impacto das emissões veiculares na alteração da composição atmosférica, além de incentivar a atualização de legislações sobre padrões de qualidade do ar, visando a indicação de níveis minimamente seguros para a proteção das condições de saúde da população.

CAPÍTULO II

*AnaliseAr: dispositivo de amostragem passiva para
medidas simultâneas de poluentes/contaminantes
atmosféricos gasosos*

(Nota técnica)

AnaliseAr: um dispositivo de amostragem passiva para medidas simultâneas de poluentes/contaminantes atmosféricos gasosos

RESUMO

Um novo sistema de amostragem passiva é apresentado. Com o *kit AnaliseAr* é possível medir 16 poluentes atmosféricos simultaneamente, em ambientes externos ou internos. Contém 15 amostradores passivos (APs), baseados na difusão molecular dos gases, tem baixo custo e simples operação. Adsorventes ou filtros impregnados são usados nos APs. A análise dos gases fixados envolve técnicas de HPLC, IC, GC-FID e espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis. A exatidão dos APs foi avaliada contra analisadores contínuos e outras técnicas ativas de amostragem de ar e a aplicação do *AnaliseAr* apresenta resultados com boa representação estatística, podendo ser utilizado em medidas ambientais em diferentes tipos de áreas.

Palavras – chave: Amostragem Passiva; Poluentes Atmosféricos; Qualidade do Ar.

1 Introdução

É crescente o número de discussões e pesquisas relacionadas à poluição atmosférica e seus efeitos, principalmente em áreas urbanas, que têm recebido, em todo o mundo, um aumento nas emissões antrópicas de gases poluentes, em função do crescimento populacional nestas áreas e conseqüentemente intensificação do tráfego veicular e indústrias [1]. Se mantida a atual situação, é esperado que em 2060 a poluição atmosférica urbana seja responsável pela morte de 6 a 9 milhões de pessoas por ano [9].

A amostragem e monitoramento de componentes atmosféricos é um processo complexo, pois o ar é um sistema heterogêneo e multifásico e sua composição varia espacial e temporalmente, sendo considerada uma das matrizes ambientais de maior dificuldade na obtenção de amostras representativas [229–231]. Os poluentes não apenas se difundem, mas, também, reagem quimicamente na atmosfera, resultando na formação de poluentes secundários. Adicionalmente, gases podem ser convertidos a partículas tornando ainda mais complexo esse tipo de amostragem. Além disso, pode ocorrer também formação de artefatos durante a amostragem e no período anterior a análise química [230,232].

Devido à sua simplicidade, quanto a manuseio e operação, e boa relação custo-benefício, a amostragem passiva é uma técnica prática, cada vez mais utilizada para atender as exigências do monitoramento de gases em diferentes tipos de áreas, inclusive remota [233].

Amostradores passivos são dispositivos capazes de fixar compostos gasosos ou vapores da atmosfera, a uma taxa controlada por processos físicos, tais como difusão e permeação, não envolvendo o movimento ativo do ar através do amostrador, ou seja, não necessitando de bomba de sucção para forçar o ar a ser amostrado [143]. O uso deste tipo de dispositivo foi difundido a partir de 1973, quando Palmes e Gunnison desenvolveram um amostrador difusivo em forma de tubo, para SO₂ [234]. No entanto, apenas na década de 80 pesquisas sobre a aplicabilidade para o monitoramento ambiental externo foram desenvolvidas [235].

Para ambientes externos, são frequentemente usados os amostradores tipo tubo, pois a baixa taxa de amostragem destes é compensada por longos períodos de exposição. Estes amostradores possuem uma baixa razão entre a área da seção transversal e o percurso de difusão, não sendo geralmente afetados por baixas velocidades de ar.

Vários trabalhos têm sido publicados relatando o desenvolvimento de amostradores passivos, com diferentes geometrias, meios de coleta e aplicações [168,231,236–242]. No entanto, segundo Souza et al. [231], a comercialização de amostradores passivos ainda é

desproporcional ao seu nível de praticidade, devido à falta de produtos para comercialização no país ou pelas dificuldades nos processos de importação.

Neste trabalho é apresentado um dispositivo de amostragem passiva (*Kit AnaliseAr*) simples, robusto e de baixo custo, para a avaliação da concentração de 16 poluentes/contaminantes atmosféricos gasosos, entre convencionais: dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de nitrogênio (NO₂), ozônio (O₃) e não convencionais: NO_x, amônia (NH₃), aldeídos: fórmico e acético (HCHO e CH₃CHO), ácidos orgânicos: fórmico e acético (HCOOH e CH₃COOH), ácidos inorgânicos: sulfídrico, clorídrico e nítrico (H₂S, HCl e HNO₃) e compostos orgânicos voláteis: Benzeno, Tolueno, Eilbenzeno e Xilenos (BTEX).

A aplicação do dispositivo foi testada em áreas urbanas com influência industrial em locais estratégicos no entorno da Baía de Todos os Santos – Bahia. Os amostradores passivos (APs) foram validados por comparação com técnicas de amostragem ativa, com analisadores contínuos e com amostradores passivos disponíveis comercialmente.

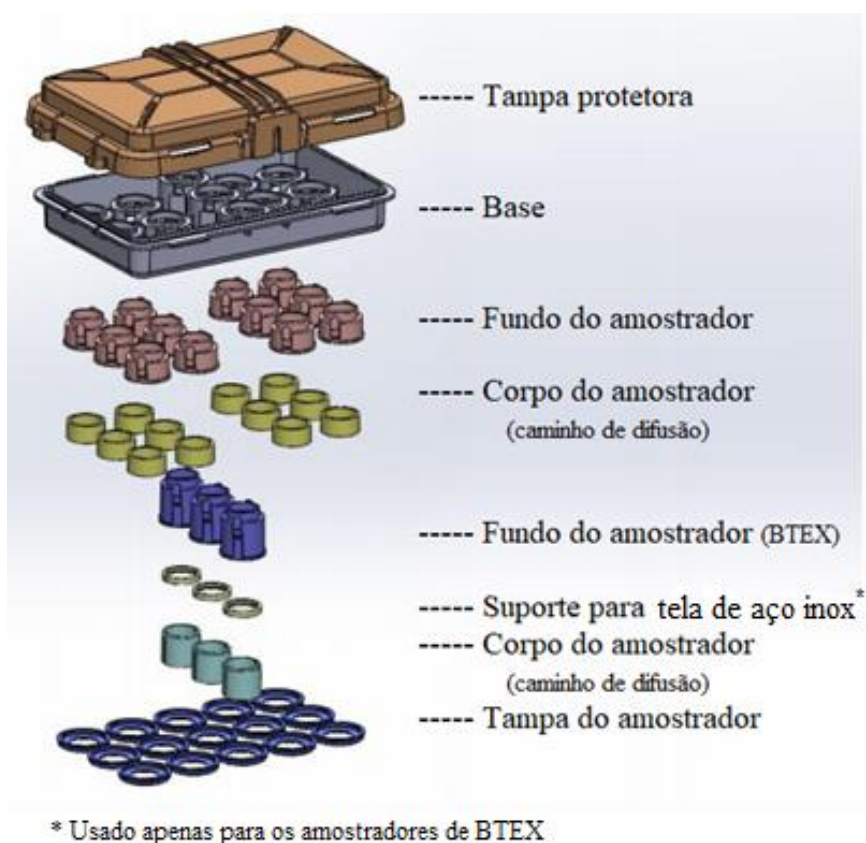
2 Parte Experimental

2.1 Descrição do Kit de amostragem passiva

O *kit AnaliseAr* é constituído por um conjunto de 15 amostradores passivos (APs) de polipropileno (**Figura 1**) capazes de captar simultaneamente 16 gases (SO₂, NO₂, O₃, NO_x, NH₃, HCHO, CH₃CHO, HCOOH, CH₃COOH, H₂S, HCl, HNO₃ e compostos orgânicos voláteis: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX)). Além disso, inclui uma carcaça protetora para a etapa de amostragem, integrada ao conjunto dos APs e para embalagem e acondicionamento para transporte dos mesmos.

O modelo foi desenvolvido e patenteado nacionalmente pela empresa EDZA – Planejamento, Consultoria e Informática, em parceria com grupo de pesquisadores do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UFBA.

Figura 1 Desenho Esquemático do kit AnaliseAr



Todo o *kit* é feito em polietileno e cada AP é composto de um corpo cilíndrico (12 mm de altura e 21 mm de diâmetro interno), fechado no fundo, contendo na entrada de ar uma membrana de Teflon (Millipore, PTFE, 0,5 μm de poro, 25 mm de diâmetro, hidrofóbica lisa), protegida por uma tela de aço inox (fio de 0,08 mm e malha de 0,125 mm), que minimizam a interferência do material particulado atmosférico e o efeito da velocidade facial na entrada do AP, respectivamente; após o espaço de difusão, é colocado um filtro de celulose (exceto para aldeídos, quando se utiliza um filtro de fibra de vidro) impregnado com reagente específico para fixar o gás que difunde através do amostrador. No caso do H_2S , por ser bastante reativo e facilmente adsorvido sobre superfícies, a tela de aço inox não é utilizada para evitar perdas do gás. No caso dos BTEX, ao invés de filtro impregnado com reagente utiliza-se 0,5 g de material adsorvedor (carvão ativado), colocado sobre uma tela de aço inox idêntica à da entrada de ar, a 2 mm do topo do amostrador.

2.2 Princípio do funcionamento dos amostradores passivos

O fluxo das moléculas do meio externo para o amostrador é baseado na difusão através de uma camada estática de ar, contida em uma abertura bem definida. A força motriz para o transporte é o gradiente de concentração do analito entre o ar circundante e a superfície de coleta [143,233,243].

Os amostradores baseiam-se no movimento das moléculas contaminantes através de um gradiente de concentração que, em equilíbrio dinâmico, pode ser definido pela primeira lei de difusão de Fick [244]:

$$J = -D \cdot A \cdot \frac{dC}{dL} \quad (1)$$

Onde:

J = taxa de transferência de massa ($\mu\text{g h}^{-1}$)

A = área da seção transversal do percurso de difusão (m^2)

D = coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{h}^{-1}$)

dC/dL = coeficiente instantâneo de mudança na concentração ao longo do percurso ($\mu\text{g m}^{-4}$)

O sinal negativo indica que a concentração do analito decresce na direção de difusão. Com o gradiente de concentração linear, a massa total do analito (m) transportada por difusão é calculada pela integração da primeira lei de difusão de Fick em função da massa amostrada e do tempo de amostragem:

$$m = D \cdot A \cdot \frac{(C - C_0)}{L} \cdot t \quad (2)$$

Onde:

D = coeficiente de difusão do analito ($\text{m}^2 \text{h}^{-1}$),

A = área da seção transversal do percurso de difusão (m^2),

C = concentração do analito no meio externo ($\mu\text{g m}^{-3}$),

C_0 = concentração do analito na superfície de coleta (considerada como zero, se o meio de coleta for 100% eficiente),

t = tempo de amostragem (h), e

L = comprimento total do percurso de difusão (m).

Nesta equação (2), a expressão $D.A/L$ é definida como a taxa de amostragem, e possui a mesma unidade ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$) do fluxo de ar de amostradores convencionais ativos que utilizam bombas de sucção. Essa taxa de amostragem é calculada teoricamente a partir do coeficiente de difusão e da geometria do amostrador. Assumindo C_0 igual a zero e rearranjando a equação 2, a concentração média do gás no dispositivo é calculada como:

$$C = \frac{m.L}{D.A.t} \quad (3)$$

Onde:

m = massa total coletada (μg)

L = comprimento do percurso de difusão (m)

D = coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

A = área da seção transversal do percurso de difusão (m^2)

t = tempo de amostragem (s)

Os coeficientes de difusão de vários compostos no ar foram calculados utilizando a equação (4), considerando os valores médios de temperatura (T , em K) e de pressão atmosférica (P , em atm) durante o período de amostragem. Os parâmetros a e b utilizados encontram-se tabelados por Nelson [245].

$$D = \frac{0,0043.T^{1,5}.a}{P.b} \quad (4)$$

2.3 Instrumentos e procedimentos

2.3.1 Montagem dos amostradores

Os filtros de celulose de 25 mm de diâmetro que são adaptados no fundo do amostrador passivo são lavados três vezes com água ultrapura em ultrassom e uma vez com álcool etílico durante 15 min, sendo posteriormente secos em estufa a 50 °C. Todas as partes dos amostradores utilizadas são também lavadas duas vezes com Extran neutro 2%, enxaguados com água ultrapura e secos em temperatura ambiente.

Para impregnação dos filtros, alíquotas de 200 μL da solução absorvedora (**Tabela 1**) são adicionadas com auxílio de micropipeta. Os filtros devem ser secos em dessecadores contendo sílica gel por 48 h; no caso do AP para aldeídos, por 24 h. Após este procedimento,

os amostradores são montados no *kit* e protegidos de exposição prévia fechando a caixa protetora/transportadora até o início da amostragem. Dentro da caixa são identificadas as posições dos APs de cada tipo ali acondicionados, de acordo com uma matriz de relacionamento (**Figura 2**).

Figura 2 Desenho do dispositivo fechado para transporte/proteção



2.3.2 Reagentes e metodologia analítica

A impregnação dos filtros e as análises químicas dos compostos medidos envolvem diferentes metodologias, visto que o sistema inclui amostragem passiva de dezesseis contaminantes do ar. A extração dos analitos fixados nos filtros impregnados é realizada em banho de ultrassom (Bransonic 3210 R-MT) sem aquecimento, seguido de centrifugação em microcentrífuga a 13.500 rpm (ambos por 15 min). A **tabela 1** apresenta as soluções de impregnação, soluções de extração e as técnicas analíticas utilizadas.

Tabela 1 Metodologia analítica para amostragem, extração e análise dos poluentes fixados no amostradores passivos (APs)

Analito	Solução de impregnação do filtro	Solvente de extração	Método Analítico	Ref.
SO ₂	Na ₂ CO ₃ 1,0 x 10 ⁻² M	H ₂ O ₂ 0,3%	Cromatografia iônica (IC)	[237]
O ₃	NaNO ₂ 1,5 x 10 ⁻¹ M + Na ₂ CO ₃ 2,0 x 10 ⁻¹ M + glicerol 1,0 M*	H ₂ O		[237]
HCl e HNO ₃	Trietanolamina (TEA) 0,7 M + glicerol 1,0 M			[117]
CH ₃ COOH e HCOOH				[117]
NO ₂	Trietanolamina (TEA) 10%	H ₂ O	Espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis: Método de GriessSaltzman	[237,246]
NO _x	TEA 10% + 2-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido (PTIO) 3%			
NH ₃	Ácido oxálico 0,3%	H ₂ O	Espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis: Método do azul de indofenol	[247]
H ₂ S	Acetato de zinco 5,5 x 10 ⁻² mol L ⁻¹ / NaOH 1,0 x 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ / citrato trissódico 1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹ .	H ₂ O	Espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis: método do azul de metileno	[237]
CH ₃ CHO HCHO	2,4-DNPH 30 mmol L ⁻¹ + glicerol 1,0 M	Acetonitrila	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) com detecção UV-Vis a 360 nm	[242]
BTEX	530 mg de carvão ativo de porosidade 30 – 50 mesh	Dissulfeto de carbono (CS ₂)	Cromatografia a gás com detecção por ionização em chama (GC-FID)	[248]

*A função do Na₂CO₃ é manter alcalinidade do meio, garantindo que a reação de oxidação seja específica para o O₃ e a do glicerol é manter a umidade do meio.

3 Resultados e discussão

A validação dos amostradores passivos foi realizada pelo mesmo grupo de pesquisa à medida que o AP era proposto individualmente e aplicado [8, 11, 13, 19, 23-26]. Isso ocorria com medidas em paralelo com analisadores contínuos, outras técnicas ativas de amostragem de ar, ou outros APs disponíveis comercialmente. A amostragem passiva requer, para um bom desempenho, um tempo suficientemente longo para capturar uma quantidade do analito e assegurar a sua quantificação na análise química, sem ultrapassar a capacidade do meio de coleta. Assim na validação individual dos APs também é avaliada o seu desempenho em relação ao tempo de exposição. Os dados de validação dos APs individuais são apresentados na **tabela 2**.

Tabela 2 Parâmetros da validação dos amostradores passivos desenvolvidos

Analito	Método de validação (comparação)	Área	Erro relativo (%)	Tempo de exposição (dias)	Ref
SO ₂	Analisador contínuo	Industrial	9,5	7 - 28	[237]
O ₃			11	7 - 28	[237]
NO ₂			10	7 - 28	[237]
NH ₃			1,3 - 14	3 - 7	[247]
H ₂ S			19	7 - 14	[237]
NO _x			2,6	7 - 14	[246]
HCl	Tubos de difusão (denuder)	Urbana	15,9	5 - 14	[117]
HNO ₃			15	5 - 14	
HCOOH			15	5 - 14	
CH ₃ COOH			18	5 - 14	
HCHO	Método de referência (EPA/TO – 11A)	Urbana	14	7 - 14	[242]
CH ₃ CHO			9,8	7 - 14	
BTEX	AP disponível comercialmente (Radiello)	Urbana	15	14	[248]

Com base nas informações da **tabela 2** foi possível montar para quantificação dos 16 poluentes, 2 kits *AnaliseAR*, contendo triplicatas de cada AP, para aplicação e avaliação de desempenho em campo. As primeiras medidas desse sistema em campo, foram feitas em cinco pontos estratégicos no entorno da Baía de Todos os Santos (BTS), com a concessão do direito de uso por projetos desenvolvidos pelo Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente (INCT E&A), através do seu grupo de pesquisas associado LPQ-UFBA, em função de Acordo de Cooperação Técnica celebrado entre o INCT E& e a GPA – Gestão Pública e Ambiental LTDA M, empresa associada à EDZA – Planejamento, Consultoria e Informática, detentora da patente do *AnaliseAr*.

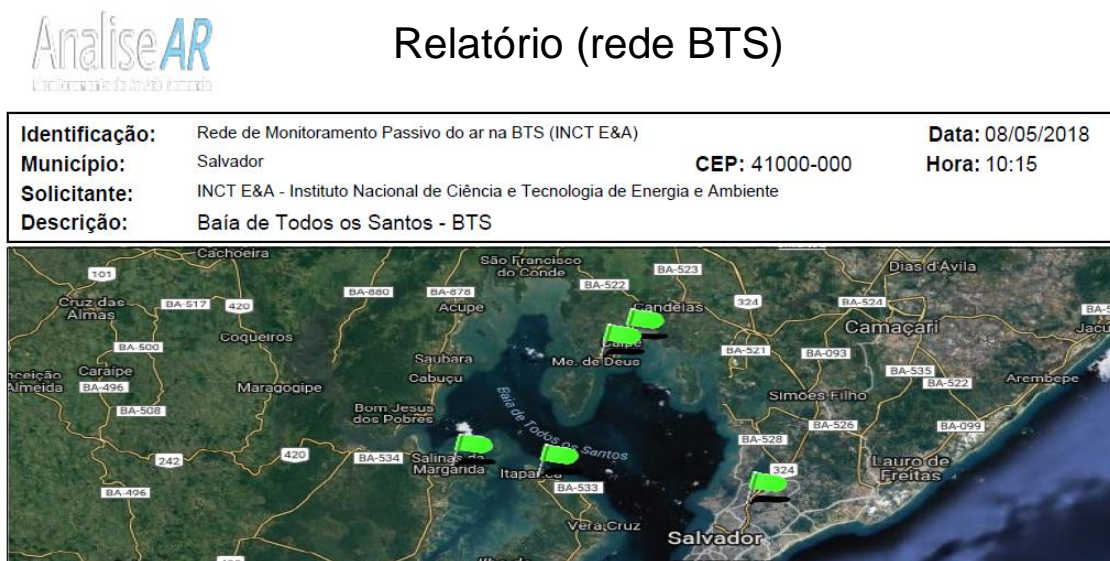
Desta forma, foi realizada campanha de campo, em período de exposição de 10 dias, nos seguintes pontos, no entorno da BTS, com influência de emissões veiculares e industrial, os quais compõem parcialmente a Rede BTS – INCT (E&A) no Sistema *AnaliseAr* (www.analisear.com.br): Salvador (Bairro São Caetano), São Francisco do Conde (Bairro Caípe), Madre de Deus (Bairro Suape), Itaparica (Largo Senhor do Bonfim) e Salinas das Margaridas (Centro). A **tabela 3** apresenta as concentrações determinadas na atmosfera daquelas localidades, resultados que se encontram também divulgados na web, dentro do padrão usado pelo sistema (**Figuras 3 e 4**, como exemplo), com gráficos e pequeno texto sobre a qualidade do ar na rede de amostragem e em cada ponto da rede isoladamente, podendo subsidiar ações de gestão ambiental, com vistas na conservação dos ecossistemas, previsão e mitigação de futuros impactos no ambiente, bem como nas comunidades do entorno da BTS.

Tabela 3 Concentrações atmosféricas de poluentes/contaminantes gasosos ($\mu\text{g m}^{-3}$). Baía de Todos os Santos (Abril / 2016)

Local	Poluentes/contaminantes															
	Convencionais			Nitrogenados				Carbonílicos		Carboxílicos		Compostos Orgânicos Voláteis				
	SO ₂	NO ₂	O ₃	HNO ₃	NH ₃	NO	NO _x	CH ₃ COH	HCOH	CH ₃ COOH	HCOOH	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	m,p-Xileno
Madre de Deus	2,7	6,7	17,2	1,7	< 1,1	0,31	6,7	2,1	2,8	1,4	1,2	1,7	2,7	1,0	0,90	1,70
	±	±	±	±	-	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
São Francisco do Conde	0,23	0,15	1,4	0,48	-	0,21	0,39	0,40	0,93	0,33	0,030	0,040	0,060	0,010	0,030	0,070
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
Salvador	8,2	8,0	7,0	0,71	1,2	0,66	8,4	2,4	3,2	1,6	1,3	0,95	2,0	0,92	0,88	1,44
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
Itaparica	0,11	1,1	0,12	0,15	0,080	0,06	0,22	0,31	0,53	0,14	0,060	0,040	0,25	0,15	0,15	0,050
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
Salinas das Margaridas	1,1	10,7	6,9	< 0,28	1,7	1,0	12	3,2	4,9	2,6	7,7	0,87	1,4	0,68	0,80	1,35
	±	±	±	-	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
Média	0,17	0,70	0,15	-	0,50	0,11	0,39	0,53	0,46	0,66	0,020	0,030	0,060	0,040	0,030	0,23
	±	±	±	-	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
CONAMA ^a 491/2018	2,5	7,4	1,1	< 0,28	< 1,1	1,0	8,7	4,4	3,0	2,9	2,1	1,3	1,2	0,68	0,88	0,62
	±	±	±	-	-	0,71	0,090	0,54	0,90	0,60	0,060	0,030	0,25	0,04	0,050	0,050
/Recomendações internacionais	4,5	5,5	6,9	< 0,28	< 1,1	0,46	6,1	4,7	2,4	5,3	1,5	0,92	1,2	0,73	0,76	0,70
	±	±	±	-	-	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
/Recomendações internacionais	0,53	0,27	0,050	-	-	0,19	0,45	1,1	1,1	0,84	0,060	0,070	0,19	0,060	0,080	0,040
	±	±	±	-	-	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
/Recomendações internacionais	3,8	7,6	7,8	0,56	0,94	0,70	8,4	3,4	3,3	2,8	2,8	1,1	1,7	0,81	0,84	1,16
	±	±	±	-	-	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
/Recomendações internacionais	40	60	140	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	55 ^b	55 ^b	40 ^b	35 ^b	100 ^b		30 ^c	90 ^d	3,3 ^e			20 ^b	0,45 ^b	260/semana		
/Recomendações internacionais	20 ^{c,e}	200/h	120/8 h						15 ^{d,1}				5 ^c ;	1,7 ^{e,2}		
									100/30 min							

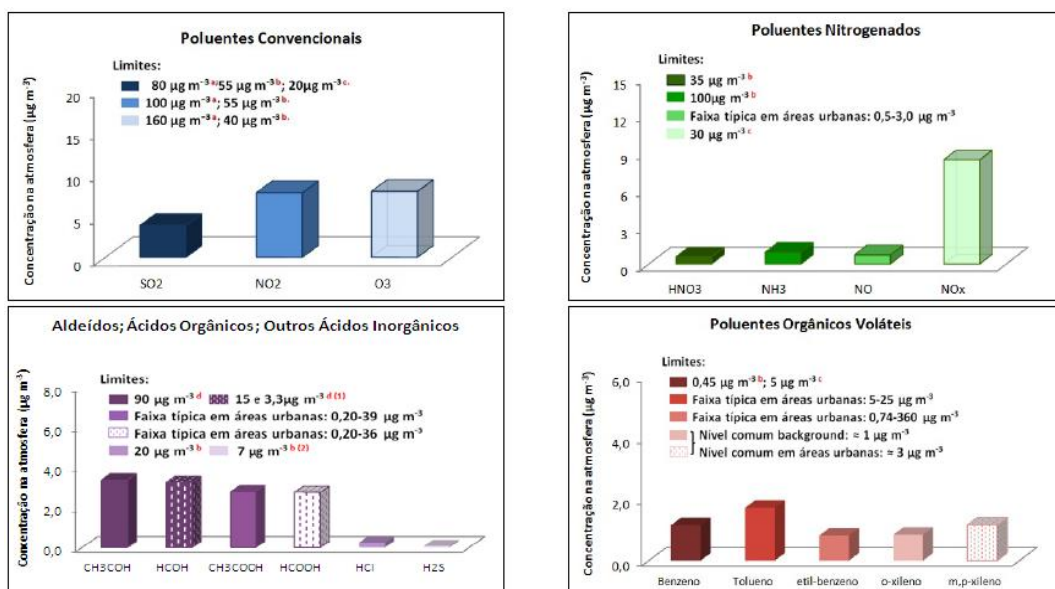
a: CONAMA 491/2018. **b:** OME. Ministério do Meio Ambiente de Ontário, 2012. **c:** Diretiva CE 2008/50/EC do Parlamento Europeu **d:** EUA. Comissão do Texas sobre Qualidade Ambiental, 2014. **e:** Organização Mundial da Saúde - Air Quality Guidelines, 2005. **1:** Para exposição curta ou longa, respectivamente **2:** Associado ao risco de leucemia: 1 /100.000.

Figura 3 Mapa apresentado no sistema AnaliseAr para a rede parcial de monitoramento passivo do ar (INCT E&A), na BTS.



Identificação:	Rede de Monitoramento Passivo do ar na BTS (INCT E&A)	Data:	08/05/2018	
Município:	Salvador	CEP:	41000-000	
Solicitante:	INCT E&A - Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente		Hora:	10:15
Descrição:	Baía de Todos os Santos - BTS			

Figura 4 Modelo de apresentação dos resultados no Sistema AnaliseAr



Referências e legendas:
 a: CONAMA 003/90; b: MOE, Ontario Ministry of the Environment, Ambient Air Quality Criteria (AAQCs), 2012; c: União Europeia (EU), Ambient Air Quality Directive 2008/50/EC, 2008; d: USA, Texas Commission on Environmental Quality, 2014. Disponível em: www.tceq.state.tx.us/toxicology/wes/list_main.html. e: World Health Organization, Air Quality Guidelines for Europe, 2nd Ed, 2000. Disponível em: http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf
 1: Para exposição curta ou longa, respectivamente; 2: Faixa de percepção de mau cheiro.
 O₃: Ozônio; SO₂: Dióxido de Enxofre; NO₂: Dióxido de Nitrogênio; CH₃COOH: Ácido Acético; HCOOH: Ácido Fórmico; CH₃COH: Acetaldeído; HCOH: Formaldeído; HCl: Ácido Clorídrico; HNO₃: Ácido Nítrico; H₂S: Ácido Sulfídrico; NO_x: Óxidos de Nitrogênio; NO: Monóxido de Nitrogênio; NH₃: Amônia; Benzeno: C₆H₆; Tolueno: C₇H₈; Etilbenzeno, o-xileno e m,p-xileno: C₈H₁₀.

Parecer:
 No período de 01- 12/abril/2016, a atmosfera da BTS, considerando os cinco pontos amostrais localizados em Madre de Deus (Suape), São Francisco do Conde (Caípe), Salvador (São Caetano), Itaparica (Largo Senhor do Bonfim) e Salinas das Margaridas (Centro), o valor médio encontrado de 1,15 µg m⁻³ para Benzeno, poluente orgânico volátil considerado cancerígeno, ultrapassa o valor de média anual limitado pelo Critério de Qualidade do Ar Ambiental do Canadá, de 2012 (0,45 µg m⁻³), que visa a proteção à saúde das populações, sendo o valor mais alto obtido (1,7 µg m⁻³) em Madre de Deus. A concentração média de Formaldeído (3,4 µg m⁻³) encontra-se no limite indicado a partir de 2014 pela Comissão de Qualidade Ambiental do Texas, USA (3,3 µg m⁻³). Os níveis de concentração dos outros contaminantes medidos foram encontrados dentro da normalidade.

A precisão das medidas em triplicatas para todos os analitos e pontos amostrais foi adequada, com desvio padrão relativo variando entre 0,010 e 1,1, dentro do limite recomendado de $\pm 25\%$ para medidas em ambientes externos [223].

Os resultados mostram que o dispositivo de amostragem passiva (*kit AnaliseAr*) apresenta resultados com boa representação estatística, podendo ser utilizado em medidas ambientais em diferentes tipos de áreas, inclusive remota.

Considerações Finais

O *kit AnaliseAr* é uma alternativa para monitoramento de gases e vapor no ar, à baixo custo, de simples aplicação e ainda possibilita a reutilização de todas as partes, exceto os filtros, além de contar com um sistema de proteção contra a entrada de partículas interferentes, velocidade facial na entrada do ar no amostrador passivo e também contra chuva. Pode ser usado tanto em áreas urbanas e industriais como remotas e rurais, fornecendo medidas com alta resolução espacial, podendo servir como ferramenta para a implantação de redes de monitoramento do ar.

A aplicação do *AnaliseAr* pode auxiliar no cumprimento e/ou adequação do art. 15 da Lei Federal brasileira nº 8.723/1993, no qual, órgãos ambientais no âmbito federal, estadual e municipal, devem monitorar a qualidade do ar e fixar diretrizes e programa para seu controle, especialmente em cidades com mais de 500 mil habitantes, o que só ocorre hoje em pequeno número entre cidades brasileiras.

O desenvolvimento científico visando avaliação da qualidade do ar fornece conhecimento mais amplo da composição química da atmosfera, principalmente nas áreas com intensas emissões antrópicas, melhor compreensão dos seus impactos, bem como subsídio para o estabelecimento de novos padrões de qualidade do ar, através de comprovações já estabelecidas sobre os efeitos de muitos compostos, ainda não considerados poluentes atmosféricos no país, como formaldeído e benzeno.

CAPÍTULO III

Medidas passivas de poluentes atmosféricos gasosos em centros urbanos brasileiros

3.1

*Níveis de concentração atmosférica de BTEX e aldeídos em cidades brasileiras: variação temporal, caracterização das fontes, riscos à saúde humana e formação potencial de ozônio***RESUMO**

As emissões veiculares têm sido consideradas fonte predominante da degradação da qualidade do ar nas grandes cidades. Em 2018, a poluição atmosférica ambiente causou 4,2 milhões de mortes em todo o mundo. A avaliação de compostos orgânicos voláteis (COVs) na atmosfera urbana tornou-se intensa nos últimos anos devido a seus efeitos tóxicos e produção de outros importantes poluentes atmosféricos secundários, como ozônio e partículas incorporadas ao aerossol orgânico secundário (SOA). Entre os COVs, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, o-Xileno e m,p-Xileno (BTEX), formaldeído (HCOH) e acetaldeído (CH₃COH) destacam-se pelo efeitos adversos à saúde e papel na química da atmosfera. Foi feita a avaliação das concentrações de BTEX, HCOH e CH₃COH em 5 centros urbanos brasileiros com intenso fluxo veicular no período de agosto/2017 a junho/2018, caracterizando fontes e efeitos do período de amostragem (seco e chuvoso), avaliando o potencial de formação de ozônio (OFP) e risco à saúde. Foram realizadas 6 campanhas simultâneas de amostragens passivas usando o *kit* AnaliseAr por períodos consecutivos de 7 e 14 dias. Os compostos BTEX foram quantificados por cromatografia a gás (CG) com detecção por ionização em chama (FID) e os aldeídos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção UV-Vis a 360 nm. As concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m,p-xileno, formaldeído e acetaldeído variaram de 0,47 – 28, 0,40 – 126, 0,50 – 2,3, 0,46 – 2,5, 0,45 – 32, 0,45 – 1,6, 5,1 – 17 e 0,63 – 17 µg m⁻³, respectivamente. A maioria dos compostos apresentaram concentrações atmosféricas médias mais altas no período seco. São Paulo e Belo Horizonte apresentaram os maiores níveis de concentração, corroborando com a intensidade da frota veicular, aliada a parâmetros meteorológicos. Os valores de formaldeído e acetaldeído ultrapassaram a suas respectivas recomendações internacionais em todos os centros urbanos. As concentrações de benzeno representam valores > 1,7 µg m⁻³, nível associado à probabilidade de leucemia, de acordo com Organização mundial da saúde (WHO). As razões Tolueno/Benzeno (T/B), Xilenos/Benzeno (X/B), m,p-Xilenos/Etilbenzeno (m,p-X/E) e Formaldeído/Acetaldeído (FA/AA) indicam que as emissões veiculares são as principais fontes destes COVs nos centros urbanos brasileiros. Além disso, a razão FA/AA mostra que a possível desaceleração do uso do etanol como combustível desempenha um papel importante no novo perfil de concentração de compostos carbonílicos na atmosfera urbana de cidades brasileiras. A probabilidade de risco de câncer para adultos por exposição à atmosfera daquelas áreas ficou acima do limite estabelecido de 1,0x10⁻⁶, pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA, tanto para benzeno, quanto para formaldeído, assim como, para todos os valores de máxima relativos à acetaldeído, com exceção da cidade de Salvador. A análise do Potencial de Formação de Ozônio (OFP) revelou que formaldeído, acetaldeído e tolueno foram os principais contribuintes para a formação de ozônio nos centros urbanos brasileiros e que Belo Horizonte foi a cidade com maior ΣOFP, tanto no período seco, como no chuvoso, com valores superiores ao recomendado pela Organização Mundial da Saúde (< 120 µg m⁻³), lhe conferindo agravamento da saúde da população quanto à doenças respiratórias.

Palavras – chave: Poluição Atmosférica Urbana; BTEX; Aldeídos; Riscos à Saúde.

1 Introdução

Nos últimos anos, com o aumento da taxa de urbanização e industrialização em todo o mundo, especialmente nos países em desenvolvimento, houve uma intensificação na discussão sobre a degradação da qualidade do ar e poluição atmosférica urbana. Neste processo de poluição, grandes quantidades de compostos orgânicos voláteis (COVs), como compostos carbonílicos e BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, m, p-xileno e o-xileno), são lançados para o ar ambiente anualmente [249]. Estes compostos integram importantes classes de poluentes orgânicos atmosféricos, pela alta reatividade na atmosfera e potenciais impactos adversos à saúde humana [55,250,251]. Dentre os carbonílicos, formaldeído (HCHO) e acetaldeído (CH₃CHO) são os mais abundantes [103]. Por sua vez, BTEX podem constituir até 60% de COVs não-metânicos [252]. Ambos atuam como fonte de radicais livres, formação de *smog* fotoquímico, O₃ e precursores de aerossol orgânico secundário (SOA) na troposfera [111,253–255].

A Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) classifica formaldeído e benzeno como carcinogênicos para humanos (Grupo 1) [72,256]. A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), por sua vez, classifica o formaldeído e o acetaldeído como prováveis carcinogênicos humanos [257,258]. Além disso, a exposição à altas concentrações de formaldeído está associada à irritação dos olhos e do trato respiratório, náuseas, dores de cabeça e fadiga. O acetaldeído, caracterizado como um metabólito endógeno, apesar da não confirmação em humanos sobre a sua carcinogenicidade, tem sido um forte abortivo e teratogênico em ratos [79].

Exposições crônicas à benzeno também podem levar ao desenvolvimento de alterações hematológicas, como leucopenia, anemia aplástica e leucemia mieloide, além de causar alterações nos sistemas neurológico, endócrino e imunológico. A Organização Mundial de Saúde (WHO) estima que a concentração de benzeno de 1,7 µg m⁻³ pode causar leucemia em 1 a cada 100.000 pessoas. Associações sugestivas entre a exposição ao benzeno durante a gestação e parto prematuro também foram investigadas, estando este composto associado à uma maior taxa de aborto espontâneo e taxas mais altas de infertilidade [55,64,259–263].

O etilbenzeno é classificado como possível carcinógeno em humanos (Grupo 2B) com base em estudos que evidenciaram aumento na incidência de adenomas em animais expostos por via inalatória [72]. As demais espécies (tolueno e xilenos) apresentam uma série de efeitos, mesmo em baixas concentrações, incluindo principalmente doenças não transmissíveis, como resultados reprodutivos e de desenvolvimento (anormalidades de esperma e redução do

crescimento fetal) e efeitos sobre doenças cardiovasculares, disfunção respiratória, asma, sensibilização a antígenos comuns, entre outros [55,72,264,265].

As emissões veiculares têm sido reconhecidas como fonte antrópica dominante de emissões de COVs em centros urbanos e os veículos a diesel são uma das principais fontes dessas emissões [1,20,242,266–268], além das emissões causadas por evaporação durante as operações de armazenamento e enchimento e dos postos de abastecimento de combustível [269,270].

No Brasil, o aumento destas emissões tem sido relacionado ao uso de combustíveis oxigenados como o álcool hidratado e misturas contendo gasolina e etanol, promovendo a formação de radicais livres, ozônio, ácidos carboxílicos e nitrato de peroxiacetila e emitindo quantidades significativas de aldeídos e BTEX à atmosfera [242]. Entretanto, ainda muito pouco foi estudado ou esclarecido sobre a real contribuição dessas espécies, emitidos por veículos no Brasil.

Embora o potencial toxicológico desses compostos tenha sido reconhecido, a legislação brasileira ainda não estabelece padrões de qualidade do ar para eles, mesmo reconhecendo-os como poluentes atmosféricos. Na EU e nos EUA, o monitoramento desses compostos foi legislado e seus padrões de qualidade do ar estabelecidos (EPA, 1999). O Parlamento Europeu e o Conselho da União Europeia legisla para benzeno uma concentração de $5,0 \mu\text{g m}^{-3}$ e a Divisão de Toxicologia da Comissão de Qualidade Ambiental do Texas [19] apresenta níveis de rastreamento de efeito (ESL) de 15 e $3,3 \mu\text{g m}^{-3}$ para formaldeído; 90 e $45 \mu\text{g m}^{-3}$ para acetaldeído, em períodos curtos e longos de exposição, respectivamente, e para benzeno e tolueno, $4,5 \mu\text{g m}^{-3}$ e $1200 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente para longa exposição.

A preocupação quanto aos potenciais efeitos destes COVs na química atmosférica e sob a saúde da população, bem como, o entendimento sobre a relação da concentração destes poluentes e as emissões veiculares, têm despertado grande atenção para cientistas ambientais e formuladores de políticas. No Brasil, existem vários estudos com medidas de aldeídos e BTEX, que alertam sobre a necessidade de pesquisas nessa temática. No entanto, a maioria desses estudos está concentrada no Rio de Janeiro e em São Paulo, onde, por sua vez, existem redes e programas de monitoramento do ar aliados a melhor tecnologia, ao contrário de outros estados do país [103,159,164,242,271–278].

Neste estudo, concentrações de HCHO, CH₃CHO e BTEX foram investigados simultaneamente entre 2017-2018 por amostragem passiva em 5 grandes centros urbanos brasileiros (São Paulo, Belo Horizonte, Rio de Janeiro, Salvador e Londrina) caracterizando

assim, a atmosfera urbana destes locais em relação aos contaminantes investigados, incluindo um estudo do efeito do período de amostragem (seco e chuvoso), riscos à saúde humana e potencial de formação de ozônio para estas áreas.

2 Materiais e Métodos

2.1 Amostragem

2.1.1 Área de estudo

Foram escolhidas cinco cidades brasileiras para medidas dos COVs. Em cada uma das cidades (São Paulo, Rio de Janeiro, Salvador, Belo Horizonte e Londrina) foram selecionados pontos de coleta de amostras em ambientes abertos com intenso fluxo veicular (atendendo a necessidade das medidas simultâneas de gases e partículas na atmosfera destes centros). Foram realizadas 6 amostragens entre agosto/2017 e junho/2018 (1^a: 02 a 16/08/2017; 2^a: 21/09 a 05/10/2017; 3^a: 14 a 28/11/2017; 4^a: 25/01 a 08/02/2018; 5^a: 23/03 a 09/04/2018 e 6^a: 15 a 29/06/2018). A **tabela 1** e **figura 1** apresentam a localização geográfica dos pontos de amostragem.

Tabela 1 Localização geográfica dos pontos amostrais

Cidade/Estado	Endereço	Coordenadas		Frota Veicular 2019*
		S	W	
São Paulo/SP	Rua do Matão, 226, Cidade Universitária	23.5602107°	46.7346811°	8.341.669
Belo Horizonte/MG	Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627	19.8715335°	43.9551401°	2.088.132
Salvador/ BA	Rua Barão de Jeremoabo, S/N, Campus Universitário de Ondina.	13.000193°	38.507263°	920.604
Rio de Janeiro/ RJ	Av. Athos da Silveira Ramos, 149.	22.8598541°	433391842°	2.839.512
Londrina/ PR	Avenida Castelo Branco, 683.	23.3186317°	511933064°	399.434

*DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito [28]

Figura 1 Localização da área de estudo e pontos amostrais

2.1.2 Descrição da metodologia amostral

As amostragens foram realizadas passivamente em triplicata usando *kits* AnaliseAr, composto por amostradores passivos (APs) do tipo tubo, baseados na difusão molecular dos gases através de uma camada estática de ar, como descrito no capítulo II.

Os amostradores passivos são compostos por um corpo cilíndrico de polietileno (12 mm de altura e 21 mm de diâmetro interno), fechado no fundo. Para as medidas de aldeídos eles contém na entrada de ar uma membrana de Teflon (Millipore, PTFE, 0,5 μm de poro, 25 mm de diâmetro, hidrofóbica lisa) que é protegida por uma tela de aço inox (fio de 0,08 mm e malha de 0,125 mm); após o espaço de difusão, é colocado um filtro de fibra de vidro impregnado com 200 μL da solução 2,4-dinitrofenilhidrazina 30 mmol L^{-1} + glicerol 1 mol L^{-1} . No caso dos amostradores de BTEX, o cilindro de polietileno possui 21 mm de diâmetro e 14 mm de comprimento, tendo adaptada na entrada de ar a mesma tela de aço inox e o fundo preenchido com 530 mg de carvão ativo de porosidade 30 – 50 *mesh* suportado sobre outra tela de aço inox, internamente, a 2 mm do topo do amostrador.

2.2 Metodologia para preparo e análise dos Amostradores Passivos (APs)

Os kits contendo os amostradores passivos (APs) foram montados no Laboratório de Química Analítica Ambiental do Departamento de Química Analítica do IQ da UFBA e enviados para cada local para exposição por períodos 14 dias consecutivos em triplicata. Após este período os kits retornavam para posterior análise dos compostos fixados.

A metodologia analítica de preparo dos APs para aldeídos seguiu as etapas desenvolvidas por Santana et al. [242]. Todas as partes do kit foram lavadas duas vezes com Extran neutro 2%, enxaguadas com água ultrapura e secas em local limpo à temperatura ambiente antes da montagem e transporte para o campo. Após montados, os kits eram vedados com Parafilm® para envio e assim armazenados em geladeira até a exposição em campo, após o que eram novamente vedados com Parafilm® para serem transportados ao laboratório. A **tabela 2** apresenta toda a metodologia analítica utilizada.

Tabela 2 Metodologia analítica de extração e análise dos APs para aldeídos e BTEX

Analito	Tipo de extração	Solvente de extração	Método Analítico	Ref.
CH ₃ CHO HCHO	Sonicação (Bransonic 3210 R-MT) sem aquecimento, seguido de centrifugação a 13500 rpm, por 15 min	3 mL de Acetonitrila (grau HPLC)*	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção UV-Vis a 360 nm**	[242]
BTEX	Sonicação em banho de gelo por 10 min com agitação manual a cada 2 min	1 mL de Dissulfeto de carbono (CS ₂)*	Cromatografia a gás (CG) com detecção por ionização em chama (FID)***	[269]

*Após a extração, apenas o sobrenadante é transferido para um vial de 1,5 mL e analisado.

**Coluna: Zorbax ODS-Agilent (5 µm, 4,6 x 250 mm); fase móvel: Isocrática, acetonitrila (60%): água (40%); fluxo: 1,5 mL min⁻¹.

***Coluna: HP-5-Agilent (30 m x 0,32 mm ID x 0,25 µm); programação de temperatura: 40°C/5 min, 8 °C/min até 200°C, e isoterma por 10 min; injetor sem divisão de fluxo; gás de arraste:Hélio (1,5 mL min⁻¹); gás make-up:Nitrogênio, com a chegada de ambos ao detector a uma vazão de 30 mL min⁻¹, chama do detector: ar sintético (300 mL min⁻¹) e Hidrogênio (30 mL min⁻¹).

A extração de BTEX foi realizada em banho de gelo em ultrassom, para evitar a evaporação dos BTEX ou do CS₂, e a agitação manual a cada 2 min, para garantir que o solvente se mantivesse em contato com os analitos adsorvidos no carvão ativado.

A calibração para quantificar os analitos foi realizada com padrão Aldeído/Cetona - DNPH 1, 0 µg mL⁻¹ do analito em acetonitrila - Sigma - Aldrich® e curvas analíticas na faixa de 10 a 300 µg L⁻¹ para formaldeído e acetaldeído; para BTEX foi usado o padrão UST HC BTEX MIX (2000 µg mL⁻¹ em metanol) com curvas analíticas na faixa 2,0 a 20 µg mL⁻¹. Os

limite de detecção (LOD) foram 0,23; 0,30; 0,42; 0,37; e 0,21 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-Xileno, e o-Xileno, respectivamente e 1,5 e 0,21 $\mu\text{g L}^{-1}$ para formaldeído e acetaldeído. Os limites de quantificação (LOQ) foram 0,77; 1,0; 1,4; 1,2 e 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 5,0 e 0,70 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente para aqueles compostos. As curvas analíticas de calibração encontram-se no **Apêndice A**.

O desempenho dos amostradores passivos foi determinado anteriormente, de acordo com as referências da tabela 2.

2.3 Método de avaliação de risco

A avaliação de risco é usada para estimar os potenciais efeitos adversos à saúde de carcinogênicos e outros efeitos tóxicos não carcinogênicos [269]. Os riscos à saúde humana pela exposição crônica por inalação [279] de HCHO, CH₃CHO e BTEX, foram avaliados para adultos em todos os períodos amostrais. As avaliações foram feitas pelo método USEPA [280] e os valores das variáveis usadas são apresentadas na **tabela 3**.

A exposição diária (E_d) foi calculada usando a seguinte equação:

$$E_d = \frac{C \times IR \times EW}{BW} \times 90\% \quad (1)$$

Onde, E_d é a exposição diária de um indivíduo, por inalação, expressa em $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$; C é a concentração do poluente no ar (mg m^{-3}); IR, a taxa de inalação para adultos ($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$) [281]; EW é a duração da exposição de um adulto em ambiente externo (h semanas^{-1}); BW, o peso corpóreo de um adulto (kg) e 90% é o fator de absorção de compostos orgânicos voláteis (COVs) para humanos [282–285].

A partir dos valores de exposição diária, calcula-se os efeitos não carcinogênicos, como quociente de riscos (HQ), pela razão entre a dose diária calculada (E_d) e a dose de referência de inalação do poluente atmosférico específico (RfD), considerada um nível abaixo do qual os efeitos adversos para a saúde não são susceptíveis de ocorrer [53]:

$$HQ = \frac{E_d}{RfD} \quad (2)$$

Valores de $HQ > 1$ correspondem à exposição à substância química provável causadora de efeitos adversos à saúde (não carcinogênicos).

O risco de câncer ao longo da vida (LCR), por sua vez, é definido como a maior probabilidade de ocorrência de câncer em caso de exposição contínua específica aos poluentes atmosféricos. O LCR é expresso pelo produto da ingestão diária crônica (CDI) e um fator potencial (PF) de uma substância cancerígena também chamado *slope fator* (eq. 3).

$$LCR = CDI \times PF \quad (3)$$

A ingestão crônica por tempo de vida, CDI ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$), pode ser calculada de acordo com a seguinte equação [51, 53]:

$$CDI = \frac{C \times IR \times EW \times EF \times LE}{BW \times ATL \times NY} \times 90\% \quad (4)$$

Onde, EF é a frequência de exposição (semanas ano^{-1}); LE a extensão da exposição (anos); ATL a média do tempo de vida (anos); NY o número de dias por ano (365 dias) e 90% o fator de absorção de COVs para humanos.

Valores de LCR superiores a 1×10^{-6} indicam resultado positivo para efeitos carcinógenos [280]. A **tabela 3** apresenta valores das variáveis utilizadas para a estimativa dos riscos.

Tabela 3 Valores das variáveis usadas para estimar riscos à saúde humana pela exposição crônica por inalação

Parâmetro	Unidade	Valor	Ref.
IR = Taxa de inalação, adulto	$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$	0,83	[281]
EW = Duração da exposição *	h dia^{-1}	12	-
EF = Frequência de exposição	semana ano^{-1}	52	-
BW = Peso corpóreo	kg	70	[227]
RfD Formaldeído	$\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$	0,20	[257]
RfC Acetaldeído**	mg m^{-3}	0,0090	[258]
RfD Benzeno	$\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$	0,00855	[286]
RfD Tolueno	$\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$	1,43	[287]
RfD Etilbenzeno	$\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$	0,286	[288]
RfD Xilenos	$\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$	0,029	[289]
LE = Extensão da exposição	anos	40	[281]
ATL = Tempo de vida médio***	anos	76	[227]
NY = Número de dias por ano	dias	365	-
PF= Slope Factor _{Formaldeído}	$\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$	0,0455	[290]
PF= Slope Factor _{Acetaldeído}	$\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$	0,0077	[290]
PF= Slope Factor _{Benzeno}	$\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$	0,029	[290]

* Baseado na exposição de ambientes externos

** Concentração de referência. A EPA não estabelece dose de referência (RfD) para o acetaldeído

*** Baseado na expectativa de vida dos brasileiros

2.4 Avaliação do Potencial de Formação de Ozônio (OFP)

Os COVs são importantes para a reatividade fotoquímica da atmosfera urbana e são considerados importantes precursores da formação de ozônio [291]. O potencial de formação de ozônio (OFP), definido como a massa de ozônio formada por massa de COVs emitidos, é geralmente usado para estimar a capacidade máxima de formação de ozônio por reações dos COVs [292]. Estudos recentes têm utilizado valores de máxima reatividade incremental (MIR), definida por Carter [293] como um valor de máximo rendimento para a formação de ozônio em relação a um determinado COV na avaliação da reatividade fotoquímica dos COVs e comparação do OFP por COV individual, a partir da equação 5:

$$OFP = COV (\mu g m^{-3}) \times MIR \left(\frac{O_3(g)}{COV(g)} \right) \quad (5)$$

As constantes MIR para benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, formaldeído e acetaldeído foram 0,720, 4,00, 3,04, 7,64, 9,46 e 6,54 respectivamente, atualizadas em 2010 por Carter [294].

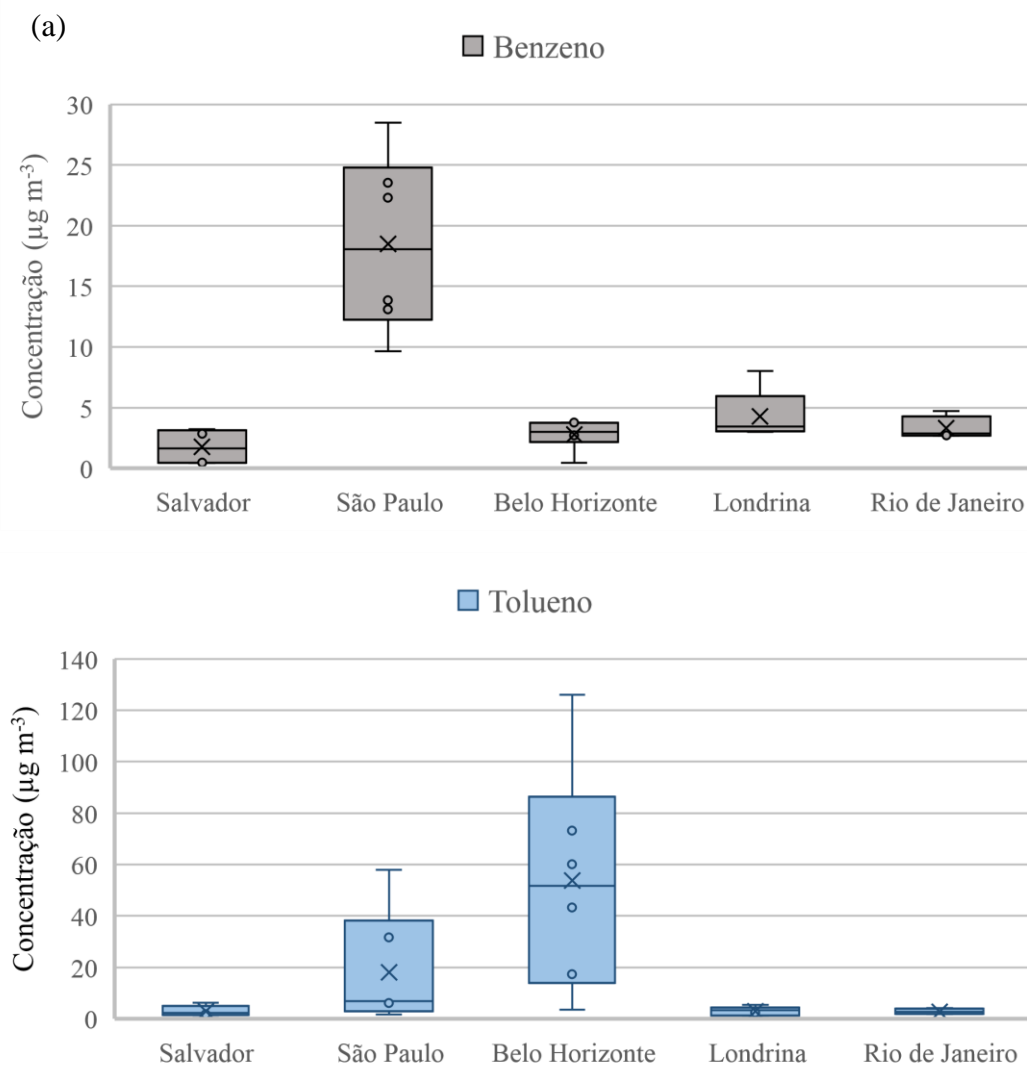
3 Resultados e discussão

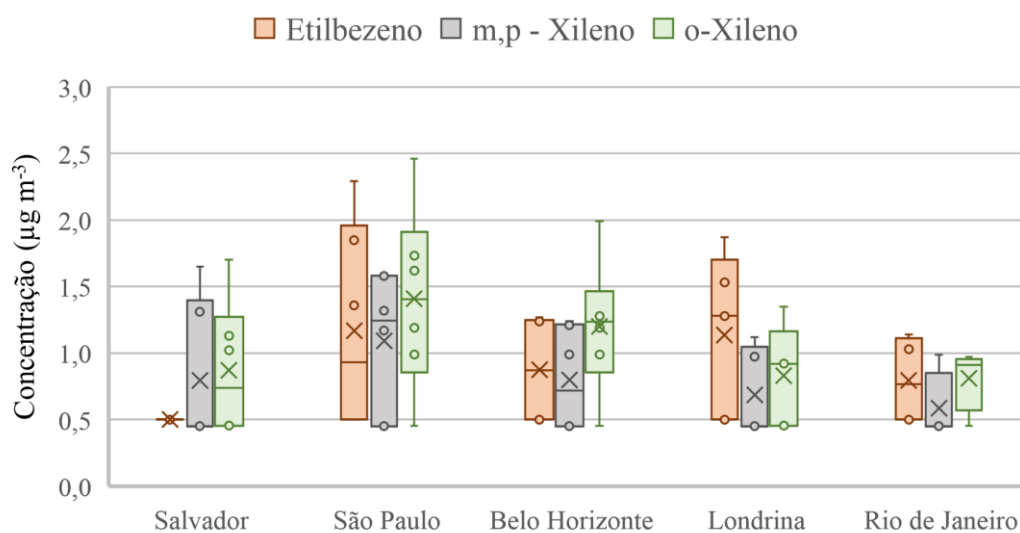
3.1 Concentração de BTEX, HCOH e CH₃COH no ar

Foram coletadas 36 amostras em APs que fixaram BTEX, HCOH e CH₃COH presentes na atmosfera. As concentrações mínima, máxima e média obtidas para cada composto encontram-se na **tabela 4**. A **figura 2 (a)** e **(b)** apresenta as concentrações médias para todos os centros urbanos estudados e dá uma visão geral da dispersão dos resultados considerando os poluentes isoladamente. A planilha de resultados com os desvios e limites de quantificação encontra-se no **Apêndice B**.

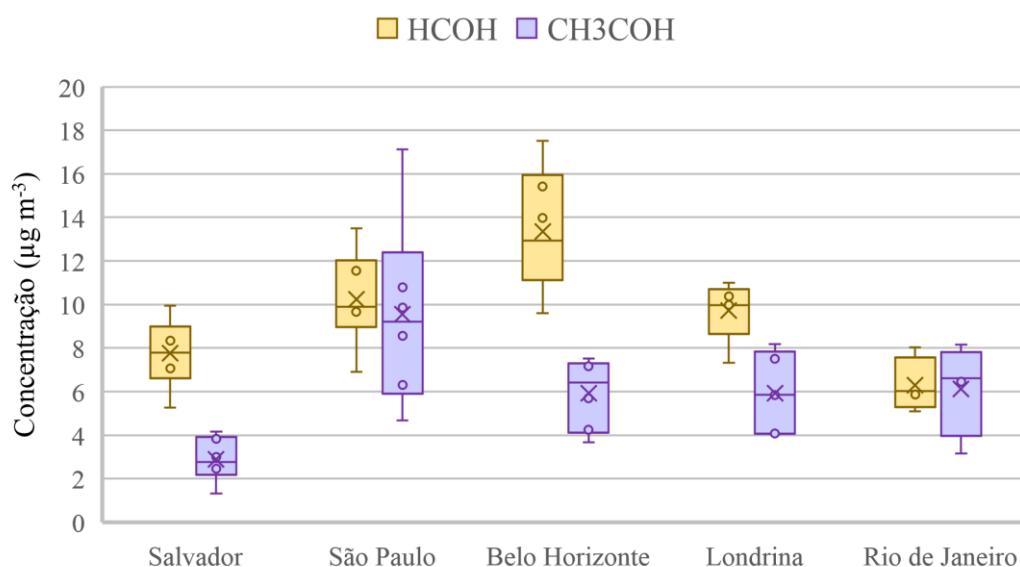
Tabela 4 Concentração mínima, máxima e média de BTEX, HCOH e CH₃COH

Composto	Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$)			Local de máxima	Período
	mínima	máxima	média		
Benzeno	$2,7 \pm 0,060$	$28 \pm 2,2$	$7,4 \pm 7,6$	São Paulo	seco
Tolueno	$1,7 \pm 0,040$	$126 \pm 7,0$	19 ± 31	Belo Horizonte	seco
Etilbenzeno	$1,0 \pm 0,17$	$2,3 \pm 0,46$	$1,5 \pm 0,38$	São Paulo	seco
o-Xileno	$0,91 \pm 0,020$	$2,5 \pm 0,21$	$1,3 \pm 0,42$	São Paulo	seco
m,p-Xileno	$0,97 \pm 0,19$	$1,6 \pm 0,10$	$1,2 \pm 0,24$	Salvador	seco
HCOH	$5,1 \pm 1,3$	$17 \pm 1,2$	$9,7 \pm 3,0$	Belo Horizonte	seco
CH ₃ COH	$1,3 \pm 0,19$	$17 \pm 1,3$	$6,1 \pm 3,2$	São Paulo	seco

Figura 2 Concentrações médias de BTEX (a) e HCHO e CH₃CHO (b) ($\mu\text{g m}^{-3}$) em centros urbanos brasileiros



(b)



Os níveis de concentração de BTEX, formaldeído e acetaldeído obtidos neste trabalho apresentam-se na mesma ordem de grandeza de outros estudos recentes em áreas urbanas, como apresentado na **tabela 5 e 6**.

A diferença entre os níveis de concentração destes COVs foi proporcional ao desenvolvimento urbano dos centros estudados aliado a influência de parâmetros meteorológicos. São Paulo – SP, de modo geral, foi a cidade com concentrações mais altas, seguido por Belo Horizonte – MG. Entendendo que as emissões veiculares são consideradas as principais fontes de poluentes para a atmosfera urbana e a partir da **figura 3**, que apresenta o consumo de combustíveis no país de 2012 a 2018, podemos inferir uma influência direta destas

emissões nos resultados obtidos, uma vez que, observa-se que São Paulo é o maior consumidor de combustíveis fósseis, seguido do estado de Minas Gerais.

Tabela 5 Níveis de concentração de aldeídos neste estudo e em outras cidades no mundo

Centro Urbano	Período	Poluentes gasosos ($\mu\text{g m}^{-3}$)		
		HCHO	CH ₃ CHO	Ref.
Kaohsiung - Taiwan	2006	20	14	[295]
Cuidade Real - Espanha	2008/2009	2,1	2,9	[296]
Pequim - China	2008	29	27	[297]
Rio de Janeiro - Brasil	2009	49	27	[271]
Florida – EUA	2010	2,2	0,80	[298]
São Paulo - Brasil	2012	5,3	6,7	[299]
San Francisco - EUA	2012	1,7	1,1	[300]
Los Angeles - EUA	2012	3,7	1,8	[301]
Chicago - EUA	2012	2,1	1,1	[301]
Nova Iorque - EUA	2012	2,4	1,6	[301]
TMS - Hong Kong	2010	3,3	2,3	[302]
Salvador - Brasil	2015	1,5-18	1,2-19	[242]
São Paulo - Brasil	2016	4,5	4,6	[276]
Wuhan – China	2017	4,9	2,3	[303]
Salvador		7,7	2,9	
São Paulo		10	10	
Belo Horizonte	2017/2018	13	5,9	Este Estudo
Londrina		9,7	5,9	
Rio de Janeiro		6,3	6,1	
Níveis legislados		3,3 ^a	90 ^a	-

^aTexas (2016)

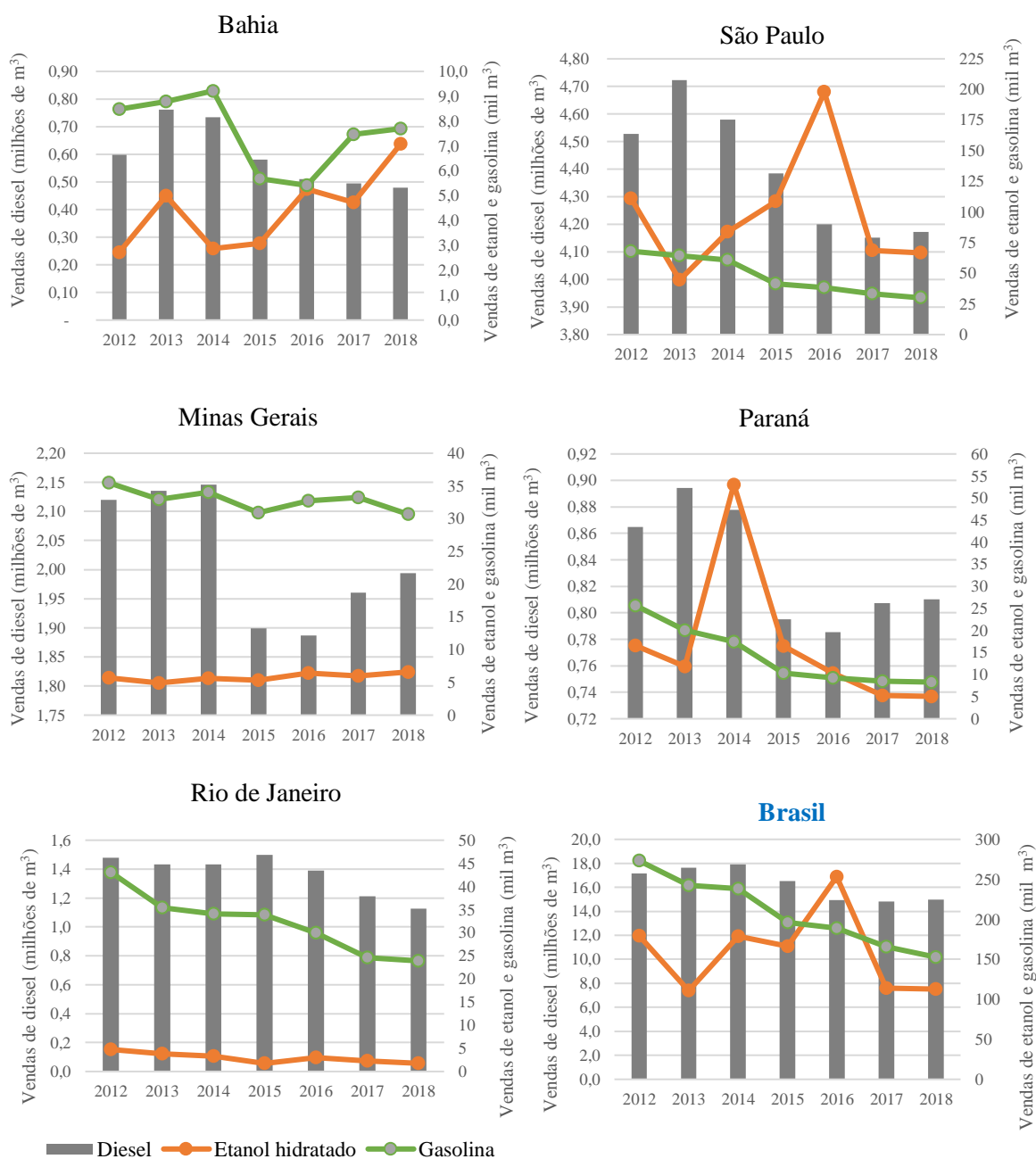
Tabela 6 Níveis de concentração de BTEX neste estudo e em outras cidades no mundo

Local	Período	Poluentes gasosos ($\mu\text{g m}^{-3}$)					Ref.
		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	m,p-Xileno	
Rio de Janeiro - Brasil	2009	30	48	23	47	14	[304]
Pequim - China	2008/2009	2,1	5,9	2,3	3,4	1,7	[305]
Fujian. China	2011	6,4	29	2,3	5,1	3,9	[306]
Nova Iorque - EUA	2007/2008	1,0-2,5	9,9-13	1,6-2,5	6,7-9,3	2,5-3,4	[307]
Esquiceir - Turquia	2009	0,78	1,3	0,16	0,18	0,14	[308]
Jedá - Arábia Saudita	2011/2012	1,3	5,3	2,1	6,7	4,0	[249]
Gdynia - Polônia	2012	0,10-2,4	0,50-1,9	0,10-0,60	0,40-2,1	0,20-1,3	[241]
Yazd - Irã	2015/2016	21	38	14		41	
Doha - Catar	2016	1,5	4,7	2,0	2,3	5,0	[238]
Paris - França	2013	0,78	3,2	0,41	0,50	1,3	[309]
Teerã - Irã	2011	1,3	5,4	1,7	1,7	4,5	[310]
Sopot - Polônia	2014	2,4	4,3	1,0		4,1	
Manaus - Brazil	2012	0,46	3,1	0,37	0,23	0,73	[312]
Antuérpia - Bélgica	2005	2,5	9,5	1,6	1,3	3,4	[168]
Rio de Janeiro - Brasil	2005	1,1	4,8	3,6	3,0	10	[278]
Bursa - Turquia	2006	4,0	19	1,7	0,9	5,1	[313]

Rio de Janeiro - Brasil	2015	2,9	8,6	1,7	1,6	2,1	[104]
Salvador		3,0	3,4	<LQ	1,3	1,5	Este Estudo
São Paulo		19	18	1,8	1,6	1,4	
Belo Horizonte	2017/2018	3,3	54	1,3	1,4	1,2	
Londrina		5,4	3,6	1,6	1,1	1,1	
Rio de Janeiro		3,3	2,8	1,1	0,9	1,0	
Níveis legislados		0,45 ^a	1200 ^b	570 ^b	180 ^b	180 ^b	-

^aOME (2012); ^bTexas (2016);

Figura 3 Vendas, pelas distribuidoras, de combustíveis nos estados brasileiros em estudo - 2012-2018 (milhões m³)



Fonte: ANP, 2019 [314]

A figura 3 mostra que, no Brasil, o combustível mais consumido é o diesel, fonte de compostos orgânicos voláteis tanto por combustão, quanto por evaporação de compostos como benzeno e tolueno [71]. Em 1997, os ônibus eram abastecidos com diesel puro, tendo ocorrido constantes aumentos em adições de biodiesel desde 2005 (2%, B2), 2008 (3%, B3), 2009 (4%, B4), 2011 (5%, B5), 2014 (7% B7) [315], chegando ao diesel/biodiesel B10 em 2017 (10% de biodiesel adicionado ao diesel). Com a adição de maiores concentrações de biodiesel ao diesel progressivas melhoras no perfil de concentração de poluentes atmosféricos vem se apresentando. Todavia, Rodrigues, et al. [315] e Guarieiro et al. [272], concluíram que esta adição aumenta a emissão total de CC, sendo entre eles, o acetaldeído emitido numa concentração mais elevada, quando comparado ao formaldeído.

O combustível tipo C, segundo mais consumido entre os brasileiros, também apresenta concentrações típicas de BTEX (v/v) nas proporções 1,0%, 3,0% e 1,3% a 5,3% para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos [314,316]. Além disso, o teor de etanol anidro na gasolina pode variar de 18 a 27,5%, em volume, segundo a Lei Nº 13.033/2014. Este percentual foi de 20% desde outubro de 2011 até abril 2013, de 25% desde maio de 2013 até 15 de março de 2015 e atualmente fixado em 27%, o que é 3 vezes maior que em muitos países desenvolvidos [272].

Apesar destes aumentos no teor de etanol adicionado à gasolina, com a crise no mercado de produção de álcool do país e preço de revenda não favorável nos últimos anos, houve, de modo geral, um decréscimo significativo no consumo de etanol nos postos de abastecimento (**Figura 3**). Segundo os dados da ANP, de 2016 para 2018, o consumo do etanol hidratado diminuiu 56 % no país, confirmando que a população tem utilizado menos álcool como opção de combustíveis de veículos flex. Estas informações podem justificar uma diminuição da concentração de acetaldeído em grandes cidades brasileiras, como encontrada neste estudo, quando comparada as concentrações obtidas nos anos 80 e 90, quais eram até 10 vezes maior que as reportadas nos últimos anos (**Tabela 7**). Assim ao comparar as **tabelas 5 e 6** percebe-se que as concentrações de acetaldeído obtidas neste trabalho encontram-se muito mais próximas, em ordem de grandeza, das encontradas em países desenvolvidos, que utilizam uma proporção muito menor de etanol como combustível.

Tabela 7 Comparação das concentrações de formaldeído e acetaldeído em cidades brasileiras nos últimos 30 anos

Local	Período	HCOH	CH ₃ CHO	Ref.
		Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)		
Rio de Janeiro – RJ	1985	32	67	[159]
São Paulo – SP	1986	6,6	29	[178]
Rio de Janeiro - RJ	1987	4,1	9,2	[178]
Congonhas – SP	1988	20	55	[111]
Salvador - BA	1988	11	34	[178]
São Paulo - SP	1999	1,2-57	2,5 - 92	[111]
Rio de Janeiro - RJ	2009	49	27	[40]
São Paulo - SP	2012	5,3	6,7	[65]
São Paulo - SP	2013	5,8	4,1	[317]
Salvador - BA	2015	1,5-18	1,2-19	[29]
São Paulo - SP	2016	4,6	4,6	[37]
Salvador - BA		7,8	2,9	
São Paulo – SP		10	10	
Belo Horizonte – MG	2017/2018	13	5,9	Este Estudo
Londrina – PR		9,7	5,9	
Rio de Janeiro - RJ		6,3	6,1	

Quanto as recomendações, as concentrações atmosféricas de acetaldeído estão abaixo dos valores de referência estabelecidos pelo ESL – Effects Screening Levels – Texas Commission on Environmental Quality (EUA, 2016), de $45 \mu\text{g m}^{-3}$ [225]. No entanto, para formaldeído, as concentrações só não ultrapassam o valor legislado por esse órgão (\geq de $3,3 \mu\text{g m}^{-3}$) em apenas dois locais, Salvador e São Paulo e somente na campanha em Janeiro/2018. Belo Horizonte é a cidade, entre as cinco, cuja atmosfera foi amostrada, que apresenta os níveis mais altos de formaldeído para todo o período amostral, com média de $13,3 \mu\text{g m}^{-3}$.

Ainda de acordo com a **figura 3**, se o custo-benefício dos combustíveis favorece o consumo de gasolina do tipo C nos últimos anos, isso também pode influenciar no aumento das concentrações de tolueno. O fato deste composto ser encontrado em maior concentração neste trabalho é concordante com diversos trabalhos relatados na literatura sobre a avaliação das concentrações de BTEX em atmosferas urbanas. Martins et al, [279] encontrou na cidade do Rio de Janeiro entre 2002-2003 concentrações de $4,8$ e $17 \mu\text{g m}^{-3}$ de média e máxima respectivamente, onde ele foi o composto aromático presente em maiores concentrações. Isso pode ser explicado pelo fato deste poluente ser proveniente de uma maior variedade de fontes de emissão, quando comparado aos demais poluentes estudados, desde a emissão veicular, até a evaporação de gasolina em postos de abastecimento de combustíveis dentro da cidade, uso como solventes, presença em emissões de aterro sanitário e fumaça de cigarro [99,101,241,278,307].

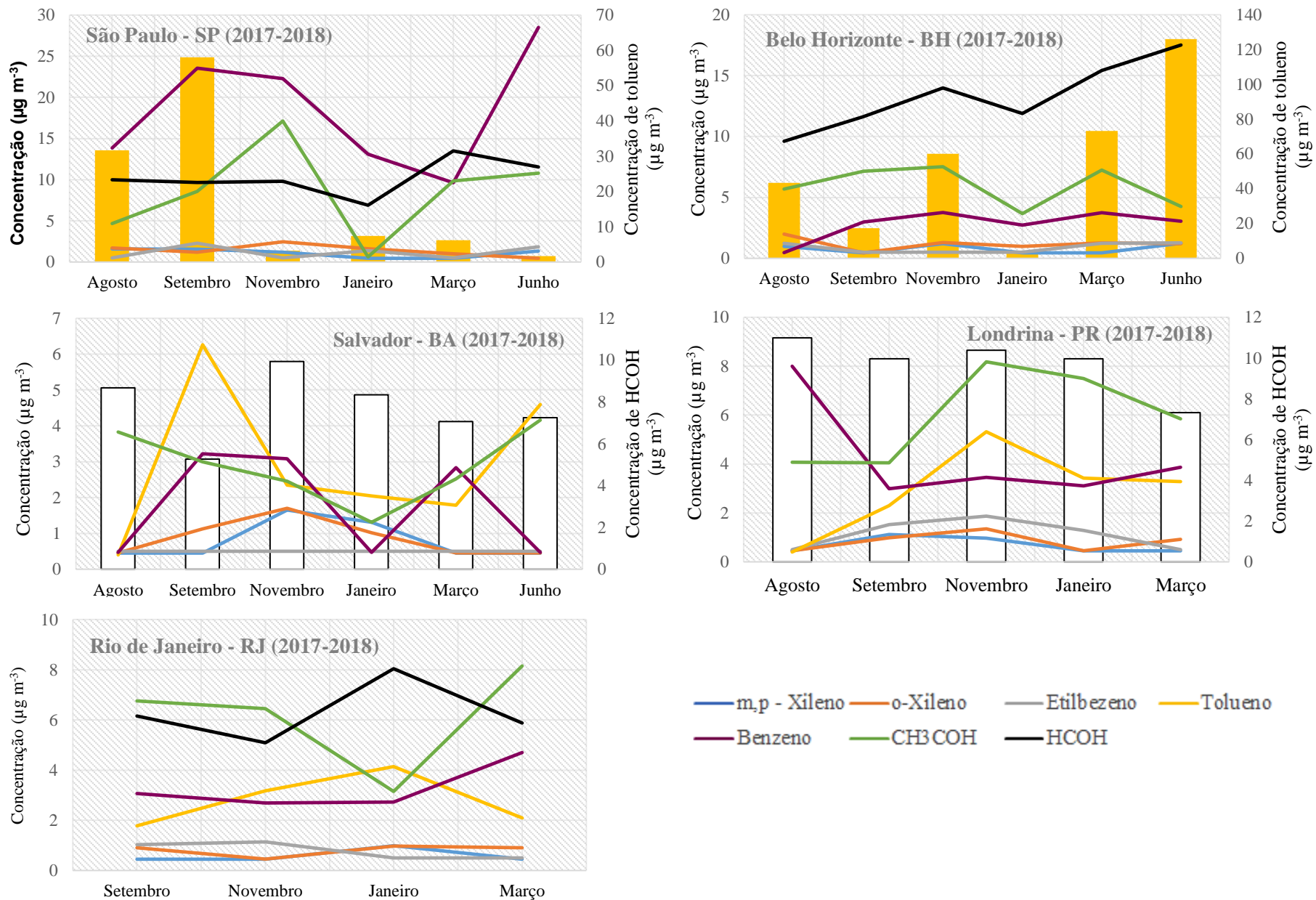
Exceto para as amostras de agosto/2017, janeiro e junho/2018 de Salvador e agosto/2017 de Belo Horizonte, todas as concentrações de benzeno reportam valores $> 1,7 \mu\text{g m}^{-3}$, que associa-se a probabilidade de leucemia em 1 a cada 100.000 pessoas, de acordo com WHO [55]. Além disso, durante todo o período amostral, a cidade São Paulo teve concentrações acima do padrão anual de $5,0 \mu\text{g m}^{-3}$, estabelecido para benzeno pela União Europeia através da Diretiva 2008/50/CE [223].

3.2 Variação temporal

A avaliação sazonal de poluentes atmosféricos ajuda a compreender quais são os principais processos que podem estar envolvidos nas variações observadas. A variabilidade de radicais livres na atmosfera, as condições meteorológicas e a distribuição e potência das fontes de emissão são considerados os principais fatores que contribuem para diferenças significativas nos níveis de concentração observados.

As concentrações dos COVs medidos mostraram diferenças sazonais nos centros urbanos brasileiros (**Figura 4**). Os **Apêndice D** e **E** apresentam os dados meteorológicos disponibilizados pelo INMET (Instituto Nacional de Meteorologia), as trajetórias reversas de massas de ar modelo *NOAA HYSPLIT* [318] e rosa dos ventos para cada cidade durante os dias de amostragem nos sítios estudados.

Figura 4 Variação temporal das concentrações de BTEX, HCOH e CH₃COH em centros urbanos brasileiros (Agosto/2017-Junho/2018)



Os níveis médios de HCOH, CH₃COH, benzeno e tolueno aumentaram nos períodos secos, quando comparados com períodos chuvosos em todos os locais com amplitudes diferentes.

De acordo com a classificação de Koppen e Geiger [319], São Paulo e Belo Horizonte tem clima subtropical úmido, caracterizado por um inverno notadamente seco e um verão bastante chuvoso, como comprovado pelos dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) para os períodos amostrados (**APÊNDICE D**) [320]. Em São Paulo, as menores concentrações foram observadas no verão (Janeiro/2018), período com maior volume de precipitação, que auxilia na diluição dispersiva e transporte dos poluentes para outros compartimentos [321]. Além disso, as trajetórias reversas de massas de ar (**APÊNDICE E**) indicam que este foi o período em que as massas de ar que chegavam no sítio amostral ficaram menos tempo sobre o continente, contribuindo para menores valores de COVs neste período.

O tolueno, etilbenzeno, formaldeído e acetaldeído apresentaram maiores concentrações entre o período de inverno e primavera (junho-novembro) em São Paulo e Belo Horizonte, possivelmente decorrentes das condições desfavoráveis à dispersão dos poluentes neste período pela ocorrência de maior estabilidade atmosférica e condições de calmaria que restringem a diluição de poluentes e aumentam as chances de inversão térmica, aumentando os níveis de COVs na atmosfera [322]. Associado a isto, São Paulo é o maior produtor de cana-de-açúcar do país e segundo Francisco et al., 2016 [323] e Hall et al., 2012 [324], o processo de queima da cana pré corte, bem como, queima do bagaço de cana-de-açúcar nas caldeiras das usinas de açúcar e álcool são fontes de emissão de precursores de ozônio, como compostos aromáticos, compostos carbonílicos, ácidos carboxílicos e óxidos de nitrogênio (NO_x), o que de acordo com as trajetórias reversas de massas de ar (**APÊNDICE E**), que indicam passagem pelas maiores produtoras de cana-de-açúcar do estado (Ribeirão Preto, Piracicaba, São José do Rio Preto) antes de chegarem ao sítio de amostragem, podem justificar valores altos para acetaldeído na amostragem de novembro/2017 (fim da safra e período de queima do bagaço) mesmo com temperaturas mais altas que sugerem remoção fotoquímica de COVs.

Benzeno em São Paulo também apresentou maiores concentrações no período inverno-primavera, principalmente em junho/2018 (inverno) com sugestão de fontes locais intensas no período, já que as massas de ar foram predominantes nas áreas urbanas. Belo Horizonte demonstrou um cenário com concentrações de benzeno menores que demais TEX em todos os períodos amostrais. Além disso, tolueno foi o contaminante com maiores concentrações e

variação sazonal entre os COVs estudados, aumentando seus níveis nos períodos secos e diminuindo no período chuvoso.

Salvador e Rio de Janeiro apresentam uma mínima variação de temperatura com média anual de 26,5 °C e 27 °C, com radiação intensa durante todo o ano. Isso contribui para justificar os valores mais baixos encontrados para os COVs quando comparados aos demais centros urbanos brasileiros, cuja atmosfera foi estudada. Segundo os dados meteorológicos do INMET, Salvador e Rio de Janeiro foram os centros com maior intensidade solar média para o período amostrado (**APÊNDICE D**), o que contribui para a remoção fotoquímica dos COVs, principalmente por reações com radicais hidroxila (HO^*) que desempenham um papel fundamental na transformação de poluentes atmosféricos, especialmente hidrocarbonetos aromáticos [113]. Associado a este fator, as trajetórias de massa de ar (**APÊNDICE E**) mostram que predominantemente estas cidades foram influenciadas por massas de ar vindas do oceano, supostamente mais limpas que as massas de ar vindas pelo continente de áreas antropizadas.

Salvador apresentou variação significativa para concentração de acetaldeído, tolueno e benzeno no período de estiagem (Janeiro-Março/2018) com aumento dos níveis de concentração, indicando possivelmente influência predominante das emissões por queima de combustíveis. Além disso, a **figura 3** mostra que, diferente da média de consumo de etanol no país, Salvador é centro urbano entre os estudados, cujo Estado apresentou um aumento no consumo de etanol (34%) e gasolina tipo C (42%), entre 2016 e 2018, o que deve influenciar o aumento dos níveis destes compostos na atmosfera urbana.

Da mesma maneira, Rio de Janeiro apresenta uma variação significativa de acetaldeído e benzeno no período seco, em relação ao chuvoso, com decréscimo nos níveis de tolueno, indicando possível influência de emissões veiculares mais intensamente no período de estiagem e de interações acentuadas do tolueno na química da atmosfera, como sua oxidação via reação com hidroxila ($^*\text{OH}$) [205] e participação na formação de ozônio troposférico. Londrina, apesar de ser a cidade, entre as estudadas, com estações do ano mais definidas, foi a que apresentou a menor variação sazonal.

3.3 Caracterização das fontes

A caracterização da emissão de poluentes atmosféricos é influenciada significativamente pela proximidade dos sítios de amostragem às diversas fontes no entorno do local. O diagnóstico das razões de concentração interespécies e suas variações sazonais são

utilizadas como indicadores de fontes de emissão de COVs [325,326]. O benzeno e acetaldeído são originados predominantemente das emissões veiculares e são considerados marcadores de exaustão veicular e emissões por evaporação [327]. Por outro lado, as espécies TEX e formaldeído, especialmente tolueno, que também são emitidos pelos veículos motorizados, possuem outras fontes significativas, como evaporação de solventes utilizados em tintas, vernizes, outros [328].

Proporções destes COVs expressas em razão de massa ($\mu\text{g m}^{-3}/\mu\text{g m}^{-3}$) têm sido comumente usadas como indicadores de fontes. Os valores T/B de 0,5 a 4,3 indicam emissões de tráfego, enquanto a proporção que alcança o valor 10 ou mais, infere as fortes fontes industriais próximas [329,330]. Muitos estudos tem relatado valores de T/B abaixo de 3 como característicos de emissões de tráfego em todo o mundo [99,249,277,329–331].

Além disso, como a constante de velocidade da reação dos xilenos com radicais HO^* é mais alta que a do benzeno e etilbenzeno [170], as razões X/B e m, p- X/E inferem na reatividade fotoquímica, tempo de residência dos compostos no ar e a evidência de transporte [291,332]. Valores mais altos ($> 1,8$) das razões X/B e m, p- X/E sugerem emissão de fonte local e em razões mais baixas, massa de ar transportada de outros locais e alí aportada e predominância da emissão veicular. A relação T/B também pode ser usada como um indicador para emissão de fonte local com valores entre 3 e 5 e valores decrescentes para envelhecimento fotoquímico do ar [333,334].

A relação entre as concentrações de formaldeído e acetaldeído também é usada para caracterização de fontes. Razões maiores que 1 entre as concentrações de formaldeído e acetaldeído, evidenciam o predomínio da formação *in situ* através de reações fotoquímicas, indicando relação direta com emissões antrópicas, e quando > 2 , sugerem emissões biogênicas adicionais [111].

A variação da razão de Tolueno/Benzeno (T/B), Xilenos/Benzeno (X/B), Etilbenzeno/m, p- Xileno (E/X) e Formaldeído/Acetaldeído (FA/AA) estão mostradas na **tabela 8**.

Tabela 8 Comparação das razões de concentração Tolueno/Benzeno (T/B), Xilenos/Benzeno (X/B), Etilbenzeno/*m, p*- Xileno (E/X) e Formaldeído/Acetaldeído (FA/AA) nos centros urbanos brasileiros estudados.

Local – Mês/Ano	Período	Razão entre concentrações			
		T/B	X/B	<i>m,p</i> - X/E	FA/AA
Salvador - 08/2017	chuvoso	0,85	1,9	0,90	2,3
Salvador - 09/2017	chuvoso	1,9	0,49	0,90	1,8
Salvador - 11/2017	seco	0,76	1,1	3,3	4,1
Salvador - 01/2018	chuvoso	4,3	4,9	2,6	6,4
Salvador - 03/2018	seco	0,63	0,32	0,90	2,8
Salvador - 06/2018	chuvoso	9,8	1,9	0,90	1,7
média		3,0	1,8	1,58	3,2
São Paulo - 08/2017	seco	1,3	0,12	3,2	2,1
São Paulo - 09/2017	seco	2,6	0,050	0,69	1,1
São Paulo - 11/2017	chuvoso	0,24	0,11	2,3	0,57
São Paulo - 01/2018	chuvoso	0,57	0,12	0,33	1,0
São Paulo - 03/2018	chuvoso	0,64	0,10	0,90	1,4
São Paulo - 06/2018	seco	0,06	0,020	0,71	1,1
média		0,91	0,090	1,4	1,2
Belo Horizonte- 08/2017	seco	92	4,2	0,80	1,7
Belo Horizonte - 09/2017	chuvoso	5,8	0,15	0,90	1,6
Belo Horizonte - 11/2017	chuvoso	16	0,34	2,4	1,9
Belo Horizonte - 01/2018	chuvoso	1,3	0,36	0,90	3,2
Belo Horizonte - 03/2018	seco	19	0,34	0,36	2,1
Belo Horizonte - 06/2018	seco	41	0,39	0,98	4,1
média		29	0,97	1,1	2,4
Londrina/ 08/2017	chuvoso	0,050	0,060	0,90	2,7
Londrina - 09/2017	seco	0,77	0,33	0,73	2,5
Londrina - 11/2017	chuvoso	1,5	0,39	0,52	1,3
Londrina - 01/2018	chuvoso	1,1	0,15	0,35	1,3
Londrina - 06/2018	seco	0,85	0,24	0,90	1,2
média		0,86	0,23	0,68	1,8
Rio de Janeiro - 09/2017	seco	0,58	0,30	0,44	0,91
Rio de Janeiro - 11/2017	chuvoso	1,2	0,17	0,39	0,79
Rio de Janeiro - 03/2018	seco	1,5	0,36	2,0	2,5
Rio de Janeiro - 06/2018	seco	0,45	0,19	0,90	0,72
média		0,93	0,25	0,92	1,2

As razões observadas de T/B exibiram os valores médios de 3,0, 0,91, 29, 0,86 e 0,93 para Salvador, São Paulo, Belo Horizonte, Londrina e Rio de Janeiro respectivamente. A maioria dos dados apresentou razões T/B < 4,3 indicando que as emissões veiculares são as principais fontes destes COVs nos grandes centros urbanos brasileiros. Belo Horizonte foi única cidade que apresentou alguma razão (T/B) > 10, inferindo presença de fontes adicionais, além das emissões veiculares. O sítio de amostragem em Belo Horizonte está localizado em via de intenso fluxo veicular além disso, distando a um raio aproximado de 10 Km de dois aterros sanitários. De acordo com as trajetórias e rosa dos ventos, daí foram deslocadas massas de ar em direção ao sítio de amostragem naqueles períodos (**APÊNDICE D e E**). Os aterros sanitários são considerados reatores bioquímicos que geram diversos compostos voláteis, como

álcoois, hidrocarbonetos aromáticos, gases de efeito estufa, compostos reduzidos de enxofre, estando BTEX entre os COVs mais comuns nas emissões de aterros [335], representando aproximadamente 1,6% v/v [336] e muitos trabalhos, incluindo no Brasil, apontam tolueno como o composto aromático com maior taxa de emissão, favorecido pela volatilização direta de fontes como espumas, solventes e tintas [337–341].

Os valores médios de X/B e m,p- X/E variaram de 0,09 em São Paulo à 1,78 em Salvador indicando relação direta com emissões veiculares e massa de ar com envelhecimento fotoquímico predominantemente [333,334] indicando que estas concentrações podem estar sendo influenciadas por transporte de massas de ar de locais com maior emissão antrópica, quando comparado com o local de amostragem. As relações T/B observadas para Salvador, São Paulo, Londrina e Rio de Janeiro estavam abaixo da faixa de 3 a 5, o que indicaria emissão recente de fonte local, corroborando para a influência de fontes externas ao sítio de amostragem e também locais. Salvador foi o centro com menor influência de emissão antrópica de outros locais, justificado pela localização do ponto de amostragem, dentro do Campus de Universidade, área urbana protegida por intensa arborização, sem proximidade de indústrias ou outras fontes significativas destes compostos na atmosfera urbana. Além disso, a cidade conta com massas de ar provavelmente mais limpas vindas tipicamente pelo oceano (**APÊNDICE E**)

As razões avaliadas entre os compostos BTEX com T/B < 4,3, X/B e m,p- X/E de 0,09 - 1,78, estão de acordo com o observado em estudos anteriores em áreas urbanas com intenso tráfego veicular [99,312,313,330]. A distribuição da fração observada de BTEX na atmosfera urbana destes centros pode estar relacionada à composição da gasolina líquida.

As razões médias de FA/AA variaram de 1,2 em São Paulo a 3,2 em Salvador, com todas as razões médias maiores que 1. Estudos anteriores brasileiros mostram que esta razão tendia no passado a valores < 1 devido principalmente ao intenso uso de etanol como combustível veicular [111,164]. Isso não é observado na maioria dos dados deste estudo, com exceção para a razão no período amostral 3 (Novembro/2017) em São Paulo e períodos 2 (Setembro/2017), 3 (Novembro/2017) e 6 (Junho/2018) no Rio de Janeiro, que quando comparados com os demais centros, possuem maior influência de transporte coletivo (ônibus) e veículos pesados, justificando o aumento da concentração de acetaldeído na atmosfera, pelo uso crescente de biodiesel adicionado ao diesel naqueles tipos de veículos [315,342]. No entanto, os dados obtidos neste trabalho, os quais apresentam predominância de razões [FA]/[AA] > 1, parece que a desaceleração do uso do etanol como combustível desempenha

um papel importante no novo perfil de concentração de CC na atmosfera, apresentando concentrações mais altas de formaldeído [242].

Entre os centros urbanos estudados, São Paulo, que possui a maior frota veicular e desenvolvimento industrial com influência nas massas de ar que chegam ao centro da cidade, apresentou proporções mais significativas para a indicação da influência das emissões veiculares no aumento das concentrações de BTEX e aldeídos na atmosfera urbana.

3.4 Avaliação de riscos

As **tabelas 9 e 10** apresentam os resultados médios obtidos para exposição diária à atmosfera contendo BTEX, formaldeído e acetaldeído (E_d), o Quociente de Risco (HQ), a Ingestão Crônica Diária (CDI) e os riscos de câncer integrados ao longo da vida (LCR) com base nas doses diárias de inalação e fatores de potência de câncer por inalação. Os valores individuais destes fatores encontram-se no Apêndice C.

Os dados de HQ para os níveis dos BTEX e aldeídos medidos, de modo geral, em todos os períodos, ficaram abaixo de 1 ($HQ < 1$), significando a ausência de riscos à exposição à estes compostos quanto aos efeitos não carcinogênicos adversos à saúde, com exceção do HQ referente à acetaldeído em São Paulo com valor máximo encontrado na amostragem de setembro/2017 - período chuvoso (1,90) e outros dois valores nas amostragens de março/2018 (período chuvoso) e junho/2018 (período seco) com HQ 1,1 e 1,2, respectivamente.

A soma do quociente de riscos médios cumulativos sugere efeito adverso (não-carcinogênico) à saúde da população em São Paulo e Londrina durante o tempo de exposição àquela atmosfera para acetaldeído, com valores de $HQ > 1$ [53]. Além disso, os valores individuais de HQ para acetaldeído são significativamente maiores quando comparados com os demais COVs estudados, indicando que ele é o provável responsável, pelo agravamento do risco à saúde da população quanto aos efeitos, não carcinogênicos, adversos à saúde, como metabólito endógeno, abortivo e teratogênico.

Tabela 9 Estimativa de riscos (não carcinogênicos), à saúde por exposição à BTEX, HCOH e CH₃COH em centros urbanos brasileiros

Local		Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		Xilenos		HCOH		CH ₃ COH		HQ _{total}
		E _d	HQ	E _d	HQ	E _d	HQ	E _d	HQ	E _d	HQ	E _d	HQ	
Salvador	\bar{X}	1,5E-04	1,4E-02	2,5E-04	1,4E-04	4,3E-05	1,2E-04	1,4E-04	3,9E-03	9,9E-04	3,9E-02	3,7E-04	3,2E-01	3,8E-01
	máx.	2,8E-04	2,5E-02	5,3E-04	3,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	2,9E-04	7,8E-03	1,3E-03	5,0E-02	5,3E-04	4,6E-01	5,5E-01
	mín.	4,0E-05	3,7E-03	3,4E-05	1,9E-05	4,3E-05	1,2E-04	7,7E-05	2,1E-03	6,7E-04	2,6E-02	1,7E-04	1,5E-01	1,8E-01
São Paulo	\bar{X}	1,6E-03	1,5E-01	1,5E-03	8,7E-04	1,0E-04	2,8E-04	2,1E-04	5,8E-03	1,3E-03	5,1E-02	1,1E-03	9,6E-01	1,2E+00
	máx.	2,4E-03	2,3E-01	5,0E-03	2,8E-03	2,0E-04	5,4E-04	3,1E-04	8,5E-03	1,7E-03	6,8E-02	2,2E-03	1,9E+00	2,2E+00
	mín.	8,2E-04	7,6E-02	1,4E-04	8,0E-05	4,3E-05	1,2E-04	1,2E-04	3,4E-03	8,8E-04	3,5E-02	8,1E-05	7,0E-02	1,8E-01
Belo Horizonte	\bar{X}	2,4E-04	2,2E-02	4,6E-03	2,6E-03	7,5E-05	2,1E-04	1,7E-04	4,7E-03	1,7E-03	6,7E-02	7,6E-04	6,6E-01	7,5E-01
	máx.	3,2E-04	3,0E-02	1,1E-02	6,1E-03	1,1E-04	3,0E-04	2,5E-04	6,9E-03	2,2E-03	8,8E-02	9,6E-04	8,4E-01	9,7E-01
	mín.	4,0E-05	3,7E-03	3,0E-04	1,7E-04	4,3E-05	1,2E-04	7,7E-05	2,1E-03	1,2E-03	4,8E-02	4,7E-04	4,1E-01	4,6E-01
Londrina	\bar{X}	4,6E-04	4,3E-02	2,5E-04	1,4E-04	9,7E-05	2,7E-04	1,3E-04	3,5E-03	1,3E-03	4,9E-02	7,6E-04	6,6E-01	7,5E-01
	máx.	1,2E-03	1,1E-01	4,5E-04	2,6E-04	1,6E-04	4,4E-04	2,0E-04	5,4E-03	1,4E-03	5,5E-02	1,1E-03	9,1E-01	1,1E+00
	mín.	2,6E-04	2,4E-02	3,4E-05	1,9E-05	4,3E-05	1,2E-04	7,7E-05	2,1E-03	9,4E-04	3,7E-02	5,2E-04	4,5E-01	5,1E-01
Rio de Janeiro	\bar{X}	2,8E-04	2,6E-02	2,4E-04	1,4E-04	6,8E-05	1,9E-04	1,2E-04	3,3E-03	8,1E-04	3,1E-02	7,8E-04	6,8E-01	7,4E-01
	máx.	4,0E-04	3,7E-02	3,5E-04	2,0E-04	9,7E-05	2,7E-04	1,7E-04	4,6E-03	1,0E-03	4,0E-02	1,0E-03	9,1E-01	9,9E-01
	mín.	2,3E-04	2,1E-02	1,5E-04	8,6E-05	4,3E-05	1,2E-04	7,7E-05	2,1E-03	6,5E-04	2,6E-02	4,0E-04	3,5E-01	4,0E-01

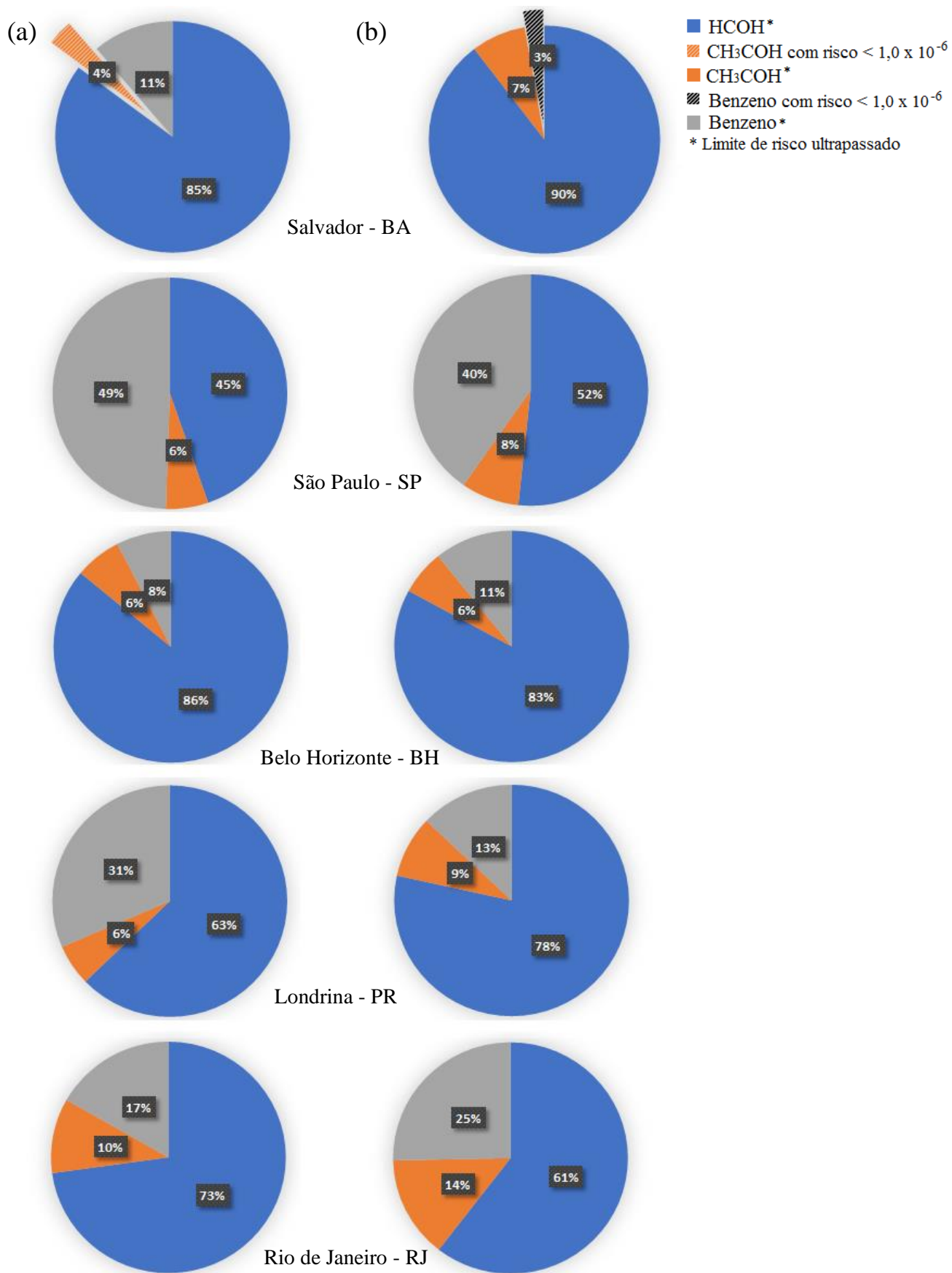
Tabela 10 Estimativa de riscos de câncer, por exposição à BTEX, HCOH e CH₃COH para a população de centros urbanos brasileiros

Local		Benzeno		HCOH		CH ₃ COH	
		CDI	RC	CDI	RC	CDI	RC
Salvador	\bar{X}	5,3E-05	1,5E-06	2,8E-04	1,3E-05	1,1E-04	8,1E-07
	máx.	9,6E-05	2,8E-06	3,6E-04	1,7E-05	1,5E-04	1,2E-06
	mín.	1,4E-05	4,1E-07	1,9E-04	8,7E-06	4,8E-05	3,7E-07
São Paulo	\bar{X}	5,5E-04	1,6E-05	3,7E-04	1,7E-05	3,1E-04	2,4E-06
	máx.	8,5E-04	2,5E-05	4,9E-04	2,2E-05	6,3E-04	4,8E-06
	mín.	2,9E-04	8,4E-06	2,5E-04	1,2E-05	2,3E-05	1,8E-07
Belo Horizonte	\bar{X}	8,4E-05	2,4E-06	4,9E-04	2,2E-05	2,2E-04	1,7E-06
	máx.	1,1E-04	3,3E-06	6,4E-04	2,9E-05	2,7E-04	2,1E-06
	mín.	1,4E-05	4,1E-07	3,5E-04	1,6E-05	1,3E-04	1,0E-06
Londrina	\bar{X}	1,6E-04	4,7E-06	3,6E-04	1,6E-05	2,2E-04	1,7E-06
	máx.	4,1E-04	1,2E-05	4,0E-04	1,8E-05	3,0E-04	2,3E-06
	mín.	9,0E-05	2,6E-06	2,7E-04	1,2E-05	1,5E-04	1,1E-06
Rio de Janeiro	\bar{X}	9,9E-05	2,9E-06	2,3E-04	1,0E-05	2,2E-04	1,7E-06
	máx.	1,4E-04	4,1E-06	2,9E-04	1,3E-05	3,0E-04	2,3E-06
	mín.	8,1E-05	2,3E-06	1,9E-04	8,5E-06	1,2E-04	8,9E-07

A probabilidade de risco de câncer médio (RC) para adultos por exposição a estes compostos ficou acima do limite estabelecido como seguro, $1,0 \times 10^{-6}$ (1 caso de câncer para cada 1.000.000 de pessoas), considerado pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA [47,54], tanto para benzeno, quanto para formaldeído, assim como, para todos os valores de máxima relativos à acetaldeído, em que apenas Salvador teve RC médio menor que $1,0 \times 10^{-6}$.

Os resultados mostram que o maior risco médio de câncer calculado para a população foi $2,9 \times 10^{-5}$, associado à HCHO, em Belo Horizonte, em Junho/2018. Em relação ao benzeno, o maior risco registrado foi na cidade de São Paulo ($2,5 \times 10^{-5}$), também no mês de junho/2018, ambos no período seco. Além disso, São Paulo também foi o centro urbano com maior RC em relação à acetaldeído ($4,8 \times 10^{-6}$) em novembro/2017 (período chuvoso). Estes centros urbanos entre os estudados, são os que apresentam maior frota veicular, com complexos eixos do sistema viário da cidade, e um trânsito acentuado de veículos leves e pesados, reforçando a relação direta entre a emissão veicular e o aumento dos níveis de COVs na atmosfera, que podem gerar danos à saúde da população. Resultados semelhantes foram encontrados por Sousa et al. [343] e Lui et al. [344]. O perfil de contribuição aos riscos referentes a benzeno, formaldeído e acetaldeído estão apresentados na figura 5.

Figura 5 Contribuição aos riscos referentes a benzeno, formaldeído e acetaldeído para período seco (a) e chuvoso (b) em centros urbanos brasileiros (2017/2018)



Percebe-se que formaldeído, em todos os centros, foi o maior responsável pelo risco total no período chuvoso (52 a 90%) e no seco apenas em São Paulo a contribuição de benzeno foi 4% maior que formaldeído no período; nos demais centros, o percentual de contribuição do formaldeído para o RC variou entre 63 a 86%. A contribuição ao risco de acetaldeído teve um aumento no período chuvoso, em média de 2%, quando comparado ao seco, indicando a contribuição mais significativa neste período de outras possíveis fontes de emissões, além das emissões veiculares. São Paulo apresentou uma contribuição significativa do benzeno para o risco de câncer, tanto no período chuvoso, quanto no período seco, em virtude das maiores concentrações encontradas para este poluente, com valores $> 1,7 \mu\text{g m}^{-3}$, que associa-se a probabilidade de leucemia em 1 a cada 100.000 pessoas, de acordo com a WHO [55].

3.5 Avaliação do Potencial de Formação de Ozônio Troposférico (OFP)

Os valores de OFP obtidos durante o período seco e chuvoso para os cinco centros urbanos estudados são mostrados na **tabela 11**.

Tabela 11 Potencial de Formação de Ozônio ($\mu\text{g m}^{-3}$) de acordo com o coeficiente MIR (máxima reatividade incremental) em centros urbanos brasileiros

COV	Potencial de Formação de Ozônio ($\mu\text{g m}^{-3}$)														
	Salvador			São Paulo			Belo Horizonte			Londrina			Rio de Janeiro		
	1	2	Faixa	1	2	Faixa	1	2	Faixa	1	2	Faixa	1	2	Faixa
Benzeno	1,7	0,83	0,34 - 2,3	8,2	10	6,9 - 20	4,3	2,9	0,34 - 2,7	2,8	2,4	2,2 - 5,8	2,6	0,34	0,34 - 4,6
Tolueno	12	10	1,6 - 25	30	83	6,6 - 232	159	231	14 - 504	119	58	1,6 - 21	31	8,4	7,1 - 17
Etilbenzeno	1,5	1,1	1,4 - 1,5	2,9	2,5	1,5 - 6,9	2,4	2,4	1,5 - 3,9	2,0	3,4	1,5 - 5,7	2,7	1,5	1,5 - 3,5
Xilenos	8,2	4,8	6,9 - 25	6,1	11	11-28	8,7	8,2	6,9 - 23	7,5	10	6,9 - 18	9,8	10	6,9 - 15
Formaldeído	72	60	49 - 94	75	79	65 - 128	102	117	91 - 166	99	84	69 - 104	59	56	48 - 76
Acetaldeído	15	18	8,6 - 27	36	60	30 - 112	46	35	24 - 49	31	34	26 - 53	32	53	20 - 53
<i>Formação total</i>	<i>111</i>	<i>95</i>	<i>-</i>	<i>158</i>	<i>246</i>	<i>-</i>	<i>323</i>	<i>396</i>	<i>-</i>	<i>261</i>	<i>193</i>	<i>-</i>	<i>136</i>	<i>129</i>	<i>-</i>

1: período seco; 2: Período chuvoso

A faixa de \sum OFP para os COVs estudados durante o período de amostragem foi de 111 – 323 $\mu\text{g m}^{-3}$ no período seco e 95 – 396 $\mu\text{g m}^{-3}$ no período chuvoso, não ultrapassando as diretrizes de qualidade do ar da WHO (nível recomendado $< 120 \mu\text{g m}^{-3}$) [55] apenas em Salvador - BA.

Salvador - BA, entre as cidades estudadas, é a que está mais perto do Equador e teve maior intensidade de radiação solar quando comparada as demais cidades no período estudado, com média de 805 kJ m⁻² [94], o que deveria favorecer a formação de ozônio troposférico, no entanto, foi a que apresentou menores níveis de potencial de formação de ozônio e única cidade com valores abaixo dos níveis recomendados pela WHO, sugerindo que neste caso as reações e processos de remoção dos COVs na troposfera predominaram frente a formação de ozônio ou que as concentrações atmosféricas dos precursores sejam insuficientes, nesta atmosfera, para produzir O₃ em quantidades acima de concentrações *background*. De fato, as concentrações de COVs e NO_x foram as mais baixas em Salvador em comparação com os outros centros urbanos estudados.

Os maiores valores de OFP, foram observados em Belo Horizonte, em ambos os períodos, e podem ser associados a graves problemas respiratórios, disfunção pulmonar; e inflamação das vias aéreas [122].

Formaldeído, acetaldeído e tolueno, entre os COVs estudados, nesta ordem decrescente, dominaram a formação de ozônio nos centros urbanos brasileiros. Juntos, os aldeídos contribuem com 46 a 79% no período seco e 38 a 84% no período chuvoso, enquanto o tolueno, contribui nas faixas 11 a 49% e 7 a 58%, respectivamente. Os dados da tabela 11 mostram ainda que entre os BTEX a ordem de contribuição na formação de ozônio troposférico foi de modo geral: tolueno > xilenos > benzeno > etilbenzeno no período seco e no chuvoso, o benzeno tem uma contribuição menor que o etilbenzeno. Entre os BTEX, etilbenzeno e benzeno são menos reativos, o que justifica seus menores valores de OFP. Em Belo Horizonte e Londrina, o tolueno apresentou contribuição mais significativa, associado aos altos níveis de concentração deste composto, principalmente em Belo Horizonte.

Os resultados obtidos assemelham-se aos encontrados em estudos anteriores [90,99,249,330,345,346] em áreas urbanas poluídas, que apontam para efeitos significativos dos COVs sobre a formação do ozônio troposférico local neste tipo de atmosfera. A variabilidade nos valores encontrados do OFP pode ser justificada também pela reatividade fotoquímica diferenciada dos compostos orgânicos voláteis e sua relação com outros poluentes/contaminantes, como os óxidos de nitrogênio e ácidos orgânicos.

Considerações finais

As concentrações atmosféricas médias de HCOH, CH₃COH, benzeno e tolueno aumentaram no período seco, quando comparadas com o período chuvoso, em todos os locais com níveis diferentes. São Paulo e Belo Horizonte foram os centros urbanos com maiores níveis de concentração destes poluentes/contaminantes, justificado pela intensidade da frota veicular, aliada a parâmetros meteorológicos.

Os níveis de formaldeído, só não ultrapassam o valor legislado pela TCEQ (Comissão de Qualidade Ambiental do Texas, USA) \geq de 3,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ (referente à exposição por períodos curtos) em apenas dois locais, Salvador e São Paulo, ambos em Janeiro/2018. As concentrações de benzeno apresentaram valores $>$ 1,7 $\mu\text{g m}^{-3}$, que pode ser associado à probabilidade de leucemia em 1 a cada 100.000 pessoas, de acordo com WHO e em São Paulo, para todos os períodos amostrais, as concentrações atmosféricas ficaram acima do padrão anual de 5,0 $\mu\text{g m}^{-3}$, estabelecido pela União Europeia através da Diretiva 2008/50/CE.

As razões T/B, X/B, m,p-X/E e FA/AA indicam que as emissões veiculares são as principais fontes destes COVs nos grandes centros urbanos brasileiros. Belo Horizonte foi a única cidade que apresentou razões T/B $>$ 10, indicando a influência da proximidade do sítio amostral aos aterros, além das emissões veiculares.

A razão FA/AA caracteriza o tipo de combustível usado no centro urbano e mostra que a possível desaceleração do uso do etanol como combustível desempenha um papel importante no novo perfil de concentração de CC na atmosfera urbana de cidades brasileiras, apresentando atualmente concentrações mais altas de formaldeído.

Valores mais altos para acetaldeído na amostragem de novembro/2017 em São Paulo foram associados além das emissões veiculares, aos processos de queima da cana pré corte, bem como, queima do bagaço de cana-de-açúcar nas caldeiras das usinas de açúcar.

O período amostral (seco e chuvoso) foi observada influenciando na produção e distribuição dos COVs estudados, podendo-se justificar pela intensidade das emissões, diferença sazonal nos níveis de radicais hidroxila (HO^{*}) e condições meteorológicas predominantes em cada centro. As trajetórias reversas de massas de ar mostraram que no período/centros urbanos em que as massas de ar que aportavam no sítio amostral permaneciam mais tempo sobre o oceano apresentavam menores concentrações de COVs, indicando a influência de massas de ar mais limpas que auxiliaram na dispersão dos poluentes.

A probabilidade de risco de câncer para adultos por exposição à benzeno, formaldeído e acetaldeído, calculada para as áreas consideradas neste estudo ficou acima do limite estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA, de $1,0 \times 10^{-6}$, tanto para benzeno, quanto para formaldeído, assim como, em relação a todos os valores máximos de acetaldeído, com exceção em Salvador-Ba, indicando risco de câncer para a população sujeita a este nível de qualidade do ar.

A análise do OFP revelou que formaldeído, acetaldeído e tolueno foram os principais contribuintes para a formação de ozônio nos centros urbanos brasileiros e que Belo Horizonte foi a cidade com maior \sum OFP, tanto no período seco, como no chuvoso. Os valores obtidos foram superiores aos limites estabelecidos pelas diretrizes de qualidade do ar da WHO (nível recomendado $< 120 \mu\text{g m}^{-3}$).

A caracterização qualitativa e quantitativa de COVs, como precursores de ozônio ajudou a entender o processo de formação de ozônio, bem como identificar o grau de contribuição de cada poluente/contaminante especificamente no processo de poluição atmosférica urbana. Formaldeído, acetaldeído e tolueno, nesta ordem decrescente, dominaram a formação de ozônio nos centros urbanos brasileiros

3.2

*Impacto das emissões de NO_x na qualidade do ar de centros urbanos brasileiros***RESUMO**

Mesmo diante de muitas discussões sobre a poluição atmosférica urbana, este ainda é um problema ambiental emergente, principalmente quanto aos danos à saúde e dificuldade de controle em centros urbanos. A população crescente das grandes metrópoles está frequentemente exposta às concentrações de óxidos de nitrogênio (NO_x) que muitas vezes excedem os padrões de qualidade do ar estabelecidos, principalmente devido a emissões relacionadas com o tráfego veicular. Veículos a diesel têm sido apontados como principal fonte desses compostos nessas áreas. Estudos epidemiológicos afirmam que a exposição a estes óxidos está fortemente correlacionada com a incidência de câncer de pulmão, mama, próstata, bexiga, coluna cervical, ovário e infertilidade. Este trabalho avaliou o impacto das emissões de NO_x na qualidade do ar de 5 centros urbanos brasileiros (Salvador, São Paulo, Belo Horizonte, Rio de Janeiro e Londrina) usando medidas passivas de NO₂ e NO_x. Na amostragem foi utilizado o *kit* AnaliseAr com amostradores passivos em triplicata expostos por 7 dias consecutivos. O modelo do amostrador passivo usado é baseado na difusão molecular do gás através de uma camada estática de ar contendo após o espaço de difusão, um filtro de celulose com soluções 0,76 mol L⁻¹ de trietanolamina – TEA 99%, para capturar NO₂ e TEA 0,76 mol L⁻¹ + 2-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-óxido-3-óxido (PTIO) 1,6 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ para NO_x. Para a quantificação foi utilizado um espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS, em 540 nm, com cubetas de volume reduzido de 1 cm, usando método Griess-Saltzman. Durante o período do estudo (agosto de 2017 a junho de 2018), as concentrações variaram de 1,4 a 60 µg m⁻³ para NO₂, 0,32 a 19 µg m⁻³ para NO e 1,9 a 64 µg m⁻³ para NO_x. São Paulo e Belo Horizonte apresentaram níveis de NO_x mais altos que o recomendado pela União Européia de 30 µg m⁻³; além disso, a avaliação em relação ao período amostral mostrou a provável existência de uma fonte intensa significativa de emissão de NO₂. A relação NO/NO₂ variou entre 0,051 a 1,4 nas áreas de estudo, baixa suficiente para indicar envelhecimento fotoquímico na atmosfera de todas as cidades estudadas e ameaça à saúde da população quanto aos efeitos destes compostos. A emissão de veículos à diesel foi considerada fonte predominante para o aumento das concentrações de óxidos de nitrogênio. A conversão NO à NO₂ a partir da reação com o ozônio, é um fator influente nas concentrações obtidas de NO₂, no entanto, não na mesma intensidade que a sua própria emissão direta.

Palavras – chave: Óxidos de Nitrogênio; Amostragem Passiva; Poluição Atmosférica Urbana; Emissão Veicular.

1 Introdução

A poluição do ar é uma questão ambiental de preocupação mundial. A exposição a poluentes atmosféricos em áreas urbanas, emitidos por diferentes fontes, pode causar graves problemas de saúde, como aumento da morbidade e mortalidade e alterações nos sistemas respiratório, cardiovascular e cerebrovascular [347]. O tráfego de veículos automotores contribui significativamente para a emissão de uma série de poluentes do ar gerados por processos de combustão na atmosfera urbana.

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são importantes poluentes na química da atmosfera e englobam principalmente o óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂). O efeito adverso do NO_x é fortalecido por um aumento na participação primária das emissões de dióxido de nitrogênio (NO₂), conforme indicado por Kurtenbach et al. [348], Williams et al. [349], O'Driscoll et al. [350] e Degraeuwe et al. [351].

O NO₂, o mais tóxico entre os óxidos de nitrogênio, tem efeitos sobre a saúde humana bem conhecidos. É um gás oxidante forte, solúvel nos tecidos adiposos, irritante pulmonar, e devido a sua baixa solubilidade em fase aquosa, é pouco absorvido nas porções superiores das vias respiratórias [347]. A maior parte do NO₂ inalado alcança os pulmões e é depositada primariamente nos brônquios, bronquíolos respiratórios e terminais, com pequena deposição nos alvéolos [63]. Apesar dos sintomas clínicos não aparecerem de imediato, a exposição continuada a níveis de concentração de NO₂ normalmente encontrados na atmosfera urbana, pode provocar mudanças morfológicas pulmonares [68,352].

Estudos epidemiológicos mostraram que a exposição em longo prazo à NO_x, em especial à NO₂, estava fortemente correlacionada com a incidência de câncer de pulmão, mama, próstata, bexiga, coluna cervical e ovário e infertilidade [67,353,354].

Segundo Agência Europeia do Ambiente, NO₂, ozônio e PM_{2.5} (material particulado com diâmetro < 2,5 µm), foram responsáveis por 71.000 mortes prematuras na União Europeia, com 4.280 mortes prematuras na Espanha em 2013 [355]. Além disso, contribui para a formação de aerossóis secundários e de ozônio troposférico, que também têm impactos adversos na saúde da população [156].

Em virtude dos efeitos à saúde humana, fauna e flora, diversos padrões e recomendações sobre concentrações limites à exposição de NO_x em ambientes externos, já foram estabelecidos e atualizados ao longo das últimas décadas. O Conselho Nacional de Meio Ambiente do Brasil, CONAMA 491/2018 recomenda até 60 µg m⁻³ de NO₂ anualmente [32] como padrão de qualidade do ar. A União Europeia [223], a Organização Mundial da Saúde [55] e a Califórnia

[356], indicam respectivamente, taxas anuais de 40, 40 e 57 $\mu\text{g m}^{-3}$, que é consideravelmente menor que a legislação brasileira recentemente atualizada. A União Européia legisla ainda padrão de NO_x de 30 $\mu\text{g m}^{-3}$ para proteção da vegetação, além da saúde da população.

Apesar das informações e discussões recentes sobre a poluição atmosférica urbana, as concentrações de NO_2 frequentemente excedem os padrões de qualidade do ar em centros urbanos [351,357], principalmente devido a emissões relacionadas com o tráfego veicular. Degraeuweet al. [351], Querol et al. [358], Wild et al. [359], Mavroidis e Chaloulakou [360], Casquero-Veraet al. [361] e Pérez-Martínez [362] atribuíram as não conformidades dos padrões de qualidade do NO_2 no ar de centros urbanos ao aumento significativo do número de veículos movidos a diesel, pois embora emitam menos CO_2 do que os motores a gasolina, emitem significativamente mais NO_x .

Em 2018, a comercialização de diesel e biocombustível no Brasil, aumentou 1,6% e 42%, com um consumo total de 55,6 e 19,3 bilhões de litros, respectivamente. Já as vendas de gasolina comum recuaram 13,1%, para 38,3 bilhões de litros, aumentando o consumo de etanol hidratado [314]. Esses valores podem refletir na composição atmosférica dos centros urbanos.

O monitoramento dos poluentes atmosféricos possibilita a quantificação dos impactos gerando subsídios para tomada de decisões, tanto na gestão urbana quanto na ambiental, colaborando assim na prevenção de riscos à saúde e trazendo benefícios à sociedade. Neste sentido, esse trabalho busca avaliar a razão entre os óxidos de nitrogênio em centros urbanos brasileiros através da amostragem passiva, identificando suas possíveis fontes.

2 Materiais e Métodos

2.1 Amostragem

2.1.1 Área de estudo

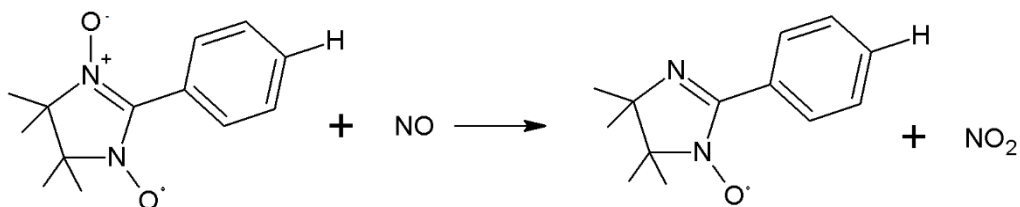
As medidas foram realizadas em cinco centros urbanos brasileiros (São Paulo, Rio de Janeiro, Salvador, Belo Horizonte e Londrina) como mostra a **figura 1**, com pontos amostragem em ambiente externo com intenso fluxo veicular. Foram realizadas 6 campanhas de amostragem entre agosto/2017 a junho/2018.

Figura 1 Localização da área de estudo

2.1.2 Descrição da metodologia amostral

Para as amostragens foram usados os *kits* AnaliseAr, com amostradores passivos (APs) do tipo tubo, conforme descrição do capítulo II. O AP para NO₂ e NO_x é composto por um corpo cilíndrico de polietileno (12 mm de altura e 21 mm de diâmetro interno), fechado no fundo, contendo na entrada de ar uma membrana de Teflon (Millipore, PTFE, 0,5 µm de poro, 25 mm de diâmetro, hidrofóbica lisa) que é protegida por uma tela de aço inox (fio de 0,08 mm e malha de 0,125 mm); após o espaço de difusão, é colocado um filtro de celulose impregnado com 200 µL das soluções 0,76 mol L⁻¹ de trietanolamina – TEA 99% e TEA 0,76 mol L⁻¹ + 2-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-óxido (PTIO) 1,6 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ respectivamente [237,246,363].

No amostrador para NO_x, desenvolvido por Barbosa [246], o NO₂ do ar reage com TEA e é fixado no filtro impregnado; o NO, por sua vez, é oxidado a NO₂ no filtro impregnado, pela reação com PTIO, sendo também gerado o carboxi-PTI (reação 1).



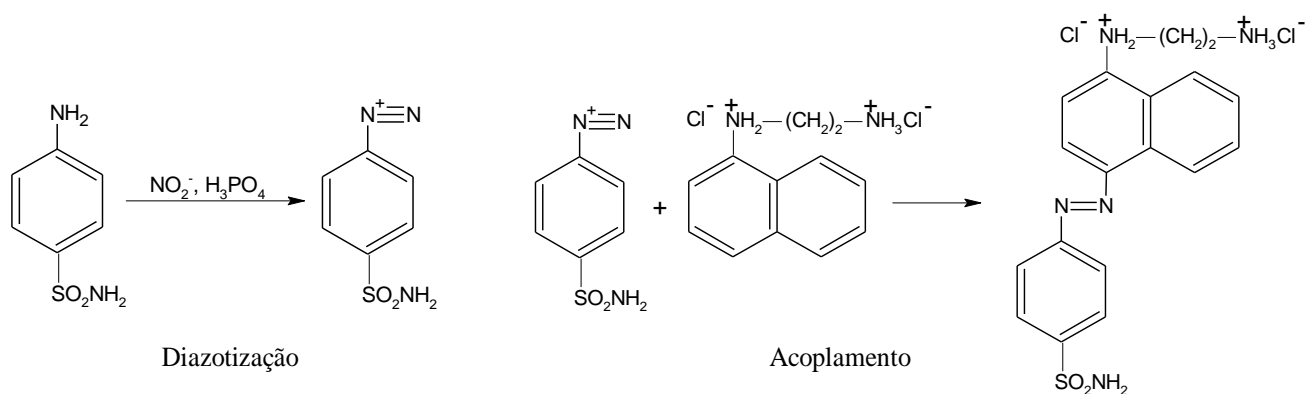
(1)

Desta forma, é determinada a concentração de NO_x (NO + NO₂). A diferença entre as concentrações medidas de NO_x e NO₂, permite ainda a determinação indireta da concentração de NO.

2.2 Metodologia analítica para preparo e análise dos APs

Os *kits* contendo os amostradores passivos (APs) eram preparados e montados no Laboratório de Química Analítica Ambiental do Departamento de Química Analítica, sendo antes todas as partes lavadas duas vezes com Extran neutro 2%, enxaguadas com água ultrapura e secos em local limpo à temperatura ambiente antes da montagem. Após montados, os *kits* eram vedados com Parafilm® para envio por correio aos locais de amostragem e quando necessário, armazenados em geladeira até o uso. Após a exposição (por 7 dias), os *kits* eram novamente vedados com Parafilm®.

O NO₂ fixado nos amostradores passivos foi extraído por sonicação com 1,5 mL de água ultrapura, seguido de centrifugação em 13.500 rpm por 5 minutos. A quantificação foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular, modelo VarianCary 50 UV-Vis, com cubetas de volume reduzido de 1 cm, utilizando o método de Griess-Saltzman. Neste método, o íon nitrito em condições ácidas gera a diazotação da sulfanilamida (4-aminobenzenossulfonamida) e o produto é acoplado com o dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina e medido em 540 nm.



Para calibração e interpolação dos resultados foram construídas curvas analíticas na faixa de 0,166 a 1,16 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para NO_2^- (**Tabela 1** e **Apêndice A**).

Tabela 1. Preparo dos padrões para a curva de analítica para determinação NO_2^- por espectrofotometria de absorção molecular

Padrão	Volume (μL)			
	Solução 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ NO_2^-	Sulfanilamida 2% H_3PO_4 6%	NEDA 0,14 %	H_2O Ultrapura
Branco	–			700
P-1	10			690
P-2	20			680
P-3	30			670
P-4	40	700	100	660
P-5	50			650
P-6	70			630
AMOSTRA	700			-

3 Resultados e discussão

3.1 Concentração de NO_2 e NO_x no ar

Durante o período do estudo (agosto de 2017 a junho de 2018), as concentrações variaram nos centros urbanos de 1,4 a 60 $\mu\text{g m}^{-3}$ para NO_2 , 0,32 a 19 $\mu\text{g m}^{-3}$ para NO e 1,9 a 64 $\mu\text{g m}^{-3}$ para NO_x . A **tabela 2** apresenta os valores médios individuais com desvio padrão e limite de quantificação.

Tabela 2 Concentrações médias de NO₂, NO e NO_x (μg m⁻³) em centros urbanos brasileiros, 2017 a 2018.

Local	Amostragem	Concentração em μg m ⁻³					
		NO ₂		NO		NO _x	
Salvador – BA	A1	6,2	± 0,75	0,58	± 0,35	6,8	± 1,1
	A2	7,8	± 1,0	0,43	± 0,48	8,3	± 1,5
	A3	7,8	± 0,80	2,8	± 1,1	11	± 1,1
	A4	2,7	± 0,39	0,62	± 0,43	3,3	± 0,70
	A5	1,4	± 0,35	0,52	± 0,17	1,9	± 0,19
	A6	5,3	± 0,15	4,9	± 0,14	10	± 0,29
	\bar{X}	5,2		1,6		6,8	
	mín	1,4		0,43		1,9	
	máx	7,8		4,9		11	
São Paulo –SP	A1	26	± 1,1	2,4	± 0,94	28	± 2,0
	A2	10	± 1,3	1,6	± 1,1	12	± 0,23
	A3	60	± 0,24	4,1	± 2,6	64	± 2,7
	A4	28	± 0,21	7,2	± 1,4	35	± 1,3
	A5	44	± 6,2	12	± 5,9	57	± 0,35
	A6	13	± 0,3	19	± 0,64	33	± 0,54
	\bar{X}	30		7,8		38	
	mín	10		1,6		12	
	máx	60		19		64	
Belo Horizonte –MG	A1	26	± 0,6	1,3	± 0,65	27	± 0,1
	A2	14	± 1,7	4,9	± 2,5	19	± 0,97
	A3	27	± 0,26	2,2	± 1,1	29	± 1,0
	A4	33	± 3,0	3,8	± 2,8	37	± 0,82
	A5	17	± 0,13	1,4	± 0,96	19	± 1,1
	A6	23	± 1,6	3,9	± 2,2	27	± 1,1
	\bar{X}	23		2,9		26	
	mín	14		1,3		19	
	máx	33		4,9		37	
Londrina –PR	A1	7,9	± 1,8	3,4	± 2,0	11	± 0,65
	A2	3,7	± 0,18	0,32	± 0,18	4,0	± 0,25
	A3	19	± 1,0	2,3	± 1,1	21	± 1,1
	A4	7,2	± 2,2	9,5	± 2,1	17	± 0,1
	A5	ND		ND		ND	
	A6	5,3	± 0,13	0,70	± 0,08	6,0	± 0,16
	\bar{X}	8,6		3,3		12	
	mín	3,7		0,32		4,0	
	máx	19		9,5		21	
Rio de Janeiro –RJ	A1	ND		ND		ND	
	A2	6,8	± 0,42	2,0	± 2,8	8,8	± 2,9
	A3	14	± 0,81	5,9	± 1,2	20	± 0,35
	A4	ND		ND		ND	
	A5	16	± 0,14	0,82	± 0,66	17	± 0,67
	A6	17	± 1,3	5,1	± 2,1	23	± 2,0
	\bar{X}	13		3,5		17	
	mín	6,8		0,82		8,8	
	máx	17		5,9		23	
Limite de Quantificação (μg m ⁻³)		0,89		*		0,62	

A: amostragem

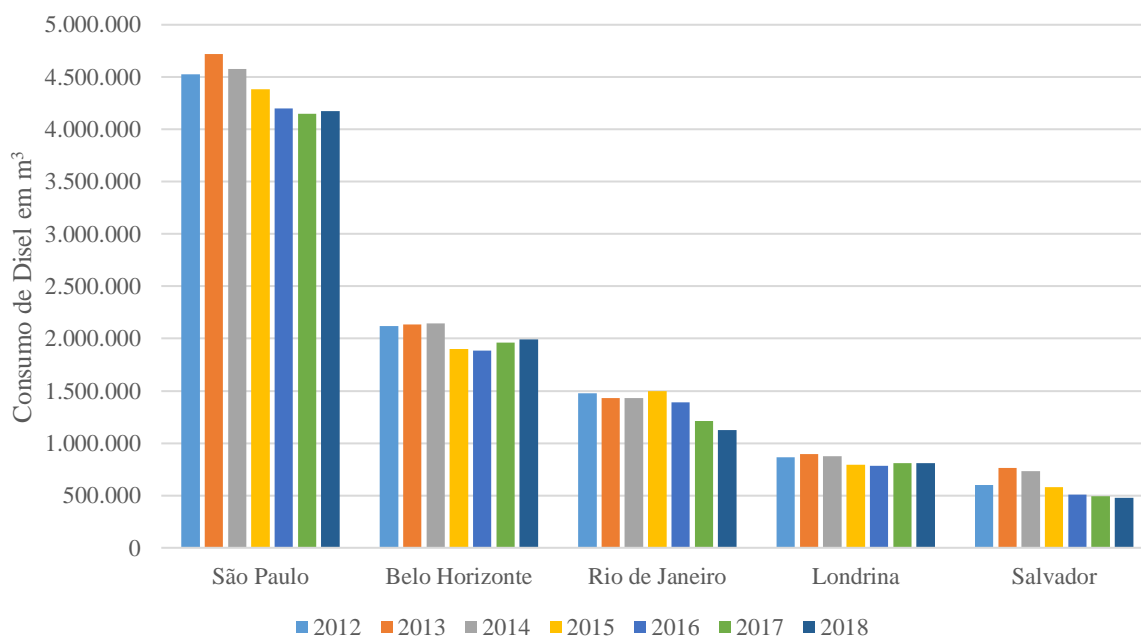
A1: 02 a 16/08/2017; A2: 21/09 a 05/10/2017; A3: 14 a 28/11/2017;

A4: 25/01 a 08/02/2018; A5: 23/03 a 06/04/2018 e A6: 15 a 29/06/2018

Durante os períodos de amostragem apenas em Salvador não era realizado monitoramento da qualidade do ar por órgão oficial do governo. São Paulo e Rio de Janeiro monitoram NO_2 e NO_x e Belo Horizonte monitora NO_2 . Os níveis médios obtidos neste trabalho estão de acordo aos encontrados nestas estações de monitoramento entre 2017 e 2018 e também com outros trabalhos recentes em atmosferas urbanas [240,351,360,362,364–372].

As concentrações médias de NO_2 nos cinco centros urbanos brasileiros incluídos neste estudo ficaram abaixo da recomendação nacional de $60 \mu\text{g m}^{-3}$ (CONAMA 491/2018 [32]). No entanto, São Paulo e Belo Horizonte apresentaram, níveis de NO_x mais altos que o recomendado pela União Européia [223] de $30 \mu\text{g m}^{-3}$. A concentração dos óxidos de nitrogênio na atmosfera se apresentou na seguinte ordem decrescente: São Paulo > Belo Horizonte > Rio de Janeiro > Londrina > Salvador. Estes resultados mostram correlação direta com o consumo de combustível diesel, fonte predominante de emissão desses gases em atmosferas urbanas, através da Figura 2, que apresenta o consumo deste combustível nas cidades em estudos já considerando o consumidor final de acordo com a Agência Nacional de Petróleo (ANP).

Figura 2 Vendas de óleo diesel ao consumidor final, em centros urbanos brasileiros, 2012-2018 (m^3)



A ordem de consumo de diesel entre 2017/2018 foi São Paulo > Belo Horizonte > Rio de Janeiro > Londrina > Salvador, exatamente a observada para os níveis de óxidos de

nitrogênio no ar. Segundo a CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo [373], das 78 mil toneladas de óxidos de nitrogênio emitidas para a atmosfera urbana de São Paulo em 2017, cerca de 67% correspondem a emissões veiculares, dos quais 47% são de veículos pesados.

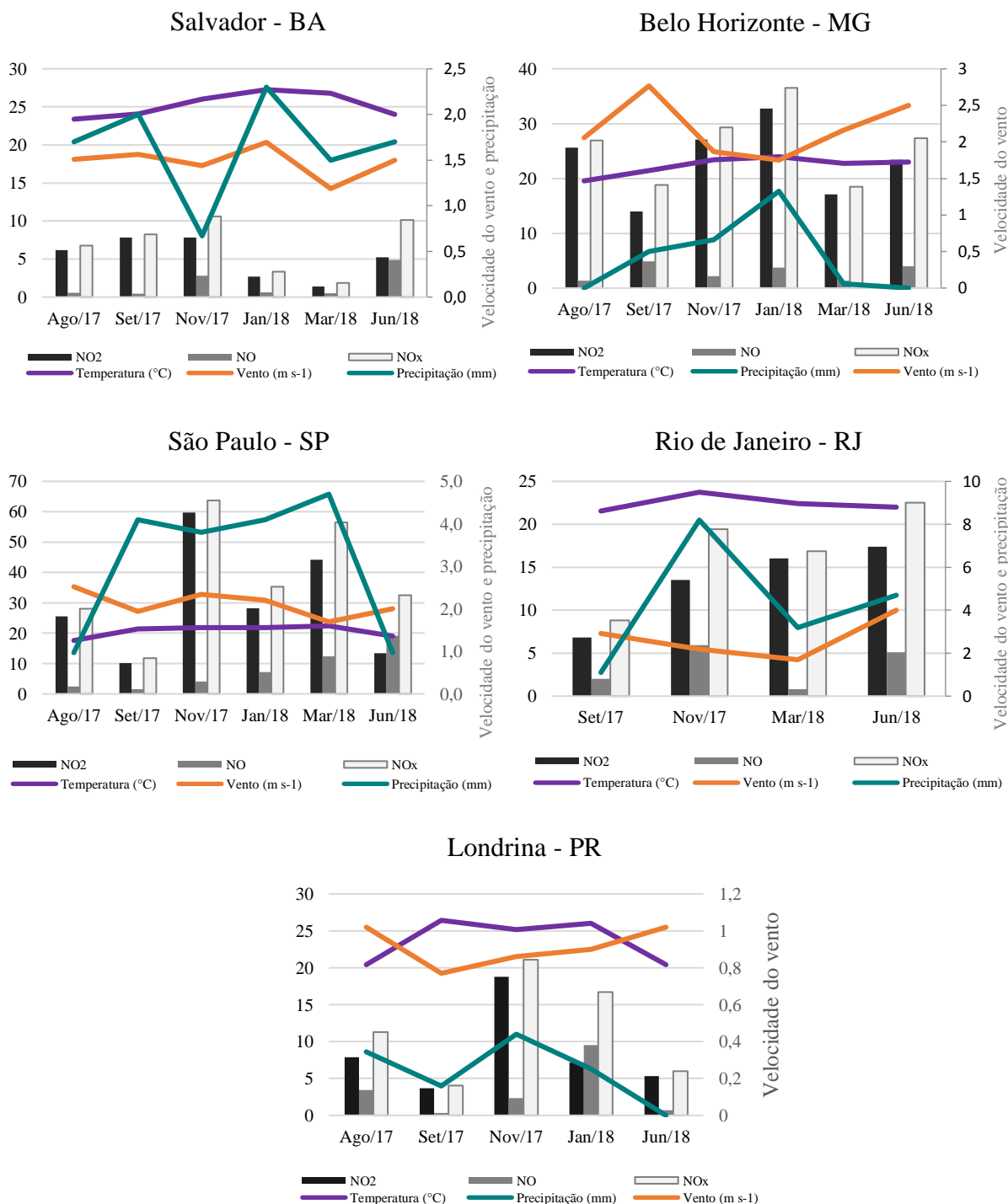
Em 2012 foi implementado no país a fase P7 do PROCONVE (Programas de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) [374], similar à legislação europeia - Euro 5 [375], que busca reduzir e controlar a contaminação atmosférica fixando prazos, limites de emissão e exigências tecnológicas para veículos automotores, nacionais e importados. A nova legislação brasileira busca uma redução de 60% de óxido de nitrogênio (NO_x) em relação à fase atual (P5 [374], equivalente à Euro 3 [376], válida para veículos produzidos até dezembro de 2011). No entanto, os resultados obtidos neste estudo mostram que essa redução ainda não é observada e o quadro da qualidade do ar em relação à estes compostos não deve se alterar em curto prazo, uma vez que, a redução da emissão de NO_x nos veículos movidos a diesel não apresenta números expressivos para atender à fase P7. Espera-se que a implementação da fase P8, agendada para 2022/2023, que será equivalente a Euro 6, implementada por sua vez desde 2014, permita a redução destes níveis, exigindo evolução na tecnologia de combustíveis e automotiva.

3.2 Distribuição espacial das concentrações de óxidos de nitrogênio com o efeito do período de amostragem (seco e chuvoso).

A concentração dos poluentes na atmosfera é influenciada diretamente pela distribuição e intensidade das emissões atmosféricas, pela topografia e pelas condições meteorológicas dominantes.

Os resultados obtidos neste estudo foram correlacionados com parâmetros meteorológicos: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), precipitação (mm) e velocidade do vento (m s^{-1}) nos centros urbanos estudados (**Figura 3**).

Figura 3 Variação sazonal das concentrações médias (em $\mu\text{g m}^{-3}$) dos óxidos de nitrogênio



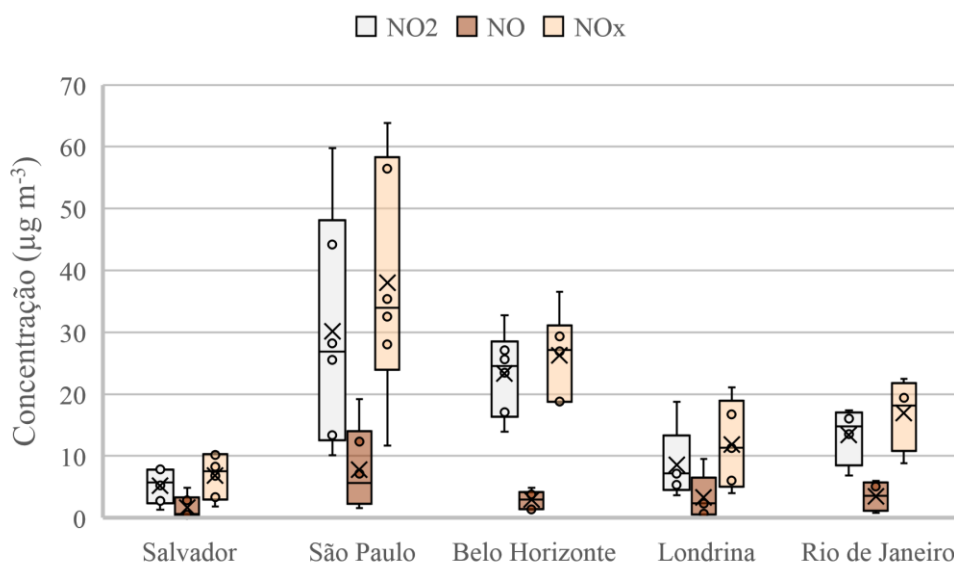
Observa-se que os centros urbanos estudados possuem variações sazonais significativas representadas pelos 3 parâmetros considerados. Salvador e Rio de Janeiro apresentaram níveis mais baixos de NO₂ no período chuvoso quando comparado com o período seco, o que pode

ser justificado pela deposição úmida dos poluentes. Todavia, em São Paulo e Belo Horizonte, apesar das precipitações terem sido na maior parte do tempo, em 2017, superiores às médias climatológicas, estas condições não foram suficientes para evitar episódios de alta concentração de óxidos de nitrogênio, principalmente, nos meses de agosto, novembro e dezembro, indicando, neste caso, uma fonte contínua de NO_2 que parece equilibrar o efeito da deposição úmida.

Os níveis de óxido nítrico não apresentaram variação significativa com precipitação em nenhum dos centros. E apesar de uma pequena variação na temperatura média entre os períodos e locais estudados, é observado também que as maiores concentrações médias de óxidos de nitrogênio foram reportados em meses mais quentes e com maior incidência de radiação solar. Já velocidade do vento não foi um parâmetro significativo para justificar possíveis dispersões destes poluentes no período amostrado.

A distribuição das concentrações individuais está representada pela amplitude do diagrama *boxplot* na **Figura 4**, por centro urbano. A análise da **figura 4** mostra a existência de uma variabilidade espacial substancial para as concentrações de NO_2 , NO e NO_x . O contraste das médias individuais foi pequeno para Salvador, Londrina e Rio de Janeiro, da mesma forma que, o contraste das concentrações medianas. A maior variação espacial do NO_2 e NO_x foi encontrada nas maiores cidades inseridas neste estudo, São Paulo e Belo Horizonte. A faixa média de NO_2 (diferença entre a maior e a menor média de cada amostragem) foi de $52,1 \mu\text{g m}^{-3}$ em São Paulo.

Figura 4 Diagrama *boxplot* para a distribuição das concentrações médias de NO_2 , NO e NO_x



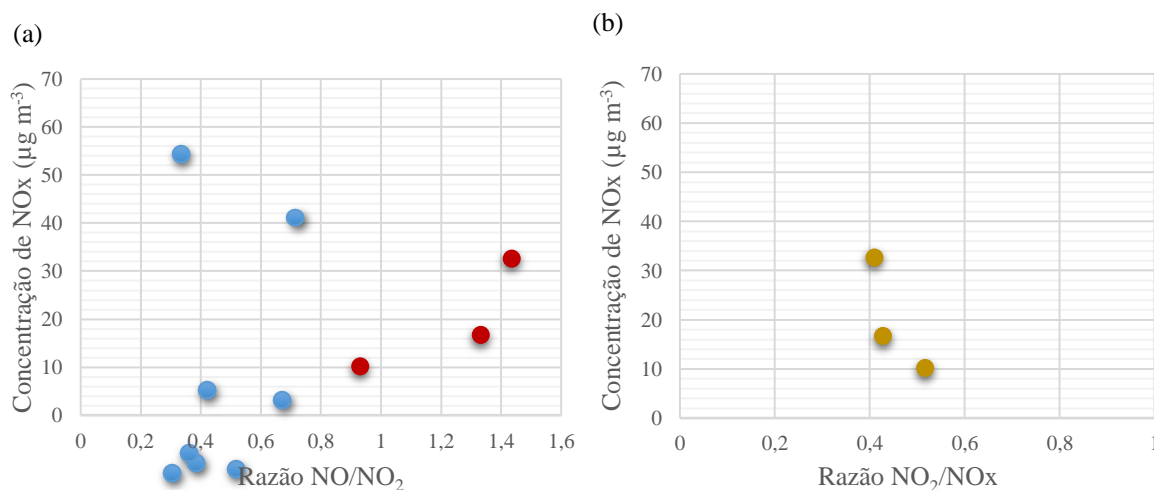
3.5 Dispersão da poluição e envelhecimento fotoquímico

Diversos fatores podem interferir nos níveis dos poluentes presentes numa atmosfera. Além da diluição e dispersão, que resulta no declínio da concentração entre a fonte e o ponto do receptor, as transformações químicas e fotoquímicas alteram também as concentrações destes poluentes, gerando diferente composição atmosférica com um grau de envelhecimento fotoquímico em relação aos componentes de emissões recentes. Infere-se daí que uma maior diferença entre composição atual na atmosfera e a composição na emissão original na fonte, mede o envelhecimento fotoquímico [377].

O NO é a forma mais dominante dos óxidos de nitrogênio nas emissões de veículos [378], e é rapidamente oxidado na atmosfera pelo O_3 formando moléculas de NO_2 secundário. A relação NO/NO_2 refere-se à idade fotoquímica da poluição; baixas razões de NO/NO_2 ($\leq 0,5$) sugerem envelhecimento fotoquímico para estes compostos no ar, considerando o alcance do estado estacionário fotoquímico (PSS), onde a formação de NO_2 é balanceada por sua decomposição. Sendo considerado, por sua vez, NO_x o somatório de NO e NO_2 , altas razões de NO_2/NO_x ($\geq 0,9$) indicam transformação intensa do NO em NO_2 através de reações com o ozônio, inferindo sobre a influência do tráfego neste ambiente [238].

A **figura 5** mostra as razões NO/NO_2 e NO_2/NO_x em função dos níveis de NO_x para todos os centros urbanos estudados.

Figura 5 Razões NO/NO_2 (a), NO_2/NO_x (b) em função dos níveis de NO_x e NO_2 na atmosfera dos centros urbanos estudados



Na **figura 5(a)** e **(b)** é possível observar a formação de dois grupos com marcações distintas. Na **figura 5(a)**, o primeiro grupo (marcado de azul) representa 85% dos dados e é caracterizado pela relação NO/NO_2 inferior a 0,50, inferindo que atmosfera urbana de todas as cidades brasileiras estudadas possui envelhecimento fotoquímico dos óxidos de nitrogênio. O segundo grupo (marcados em vermelho), com apenas 3 razões $> 0,90$ demonstra para o período específico, influência significativa de emissões recentes devido à proximidade de fontes intensivas. Estas razões correspondem à Salvador em junho/2018 (período chuvoso), São Paulo em junho/2018 (período seco) e Londrina em março/2018 (período chuvoso). Apesar das localidades estarem em períodos com distintos níveis de precipitação, as razões foram obtidas entre outono e inverno, que possuem um menor índice de radiação solar, desfavorecendo a conversão de NO a NO_2 , o que pode justificar as maiores razões de NO/NO_2 .

A **figura 5(b)** mostra que, de modo geral, os centros urbanos brasileiros apresentam razões NO_2/NO_x altas, intensas emissões primárias de NO_2 e favorecimento na química da atmosfera para formação de NO_2 secundário a partir de NO , mesmo que em menor intensidade. Os dados da ANP (Agência Nacional de Petróleo) que mostram aumento no número de veículos movidos à diesel e conseqüentemente um aumento de consumo de diesel nos últimos anos, inferem que os resultados apresentados podem estar mais associados com o aumento da contribuição das emissões diretas de NO_2 para os níveis totais de NO_x .

Em concordância com este estudo, outros trabalhos recentes relatam evidências de aumento dos índices de emissões de NO_x devido a um aumento nas emissões primárias de NO_2 em comparação com o equilíbrio ozônio/ NO_x em áreas urbanas [238,351,360,364,365]. O aumento é também atribuído ao uso mais comum de veículos movidos a diesel, que emitem uma fração maior de NO_2 em comparação com veículos movidos a gasolina [4, 43,44].

Além disso, Williams e Carslaw [349] e Mavroidis e Chaloulakou [360], afirmaram que catalisadores de oxidação implementados para reduzir as emissões de material particulado por veículos a diesel podem também contribuir para o aumento da fração de NO_2 primário em NO_x . Para veículos movidos a diesel equipados com catalisadores são relatadas frações primárias de NO_2 de cerca de 40 a 50% [381].

Desta forma, as razões demonstram que as emissões de veículos a diesel influenciam com maior intensidade as concentrações de óxidos de nitrogênio na atmosfera urbana das cidades brasileiras estudadas, indicando um alerta para a situação atual das emissões e controle dos óxidos de nitrogênio como poluentes.

Considerações finais

A metodologia amostral passiva utilizada mostrou-se eficiente para medidas de óxidos de nitrogênio simultaneamente em diferentes locais. As concentrações máximas obtidas foram em São Paulo, 60, 19 e 64 $\mu\text{g m}^{-3}$ para NO_2 , NO e NO_x respectivamente. Todos os centros urbanos estudados tiveram concentrações médias anuais de NO_2 abaixo da recomendação nacional CONAMA 491/2018 (100 $\mu\text{g m}^{-3}$). No entanto, São Paulo e Belo Horizonte apresentaram, níveis de NO_x mais altos que o recomendado pela EU- Directive (2008) de 30 $\mu\text{g m}^{-3}$.

A avaliação das concentrações atmosféricas em função do efeito do período de amostragem (seco e chuvoso) e considerando os parâmetros meteorológicos temperatura, precipitação e velocidade de vento mostrou que a precipitação foi o parâmetro mais influente na concentração atmosférica daqueles compostos e indicou que, São Paulo e Belo Horizonte possuem uma fonte contínua de NO_2 , cuja influência nas concentrações atmosféricas é significativamente superior à influência da deposição úmida. Além disso, como era esperado, as concentrações médias de óxidos de nitrogênio são reportadas em meses mais quentes e com maior incidência de radiação solar.

As baixas razões NO/NO_2 , mostraram que a atmosfera urbana das cidades estudadas possui envelhecimento fotoquímico quanto aos óxidos de nitrogênio. A conversão NO à NO_2 a partir da reação com o ozônio, é um fator influente nas concentrações obtidas de NO_2 , indicados pelas baixas razões NO/O_3 , no entanto, não na mesma intensidade que a emissão primária de NO_2 .

As emissões de veículos a diesel influenciam em maior intensidade as concentrações de óxidos de nitrogênio na atmosfera urbana daquelas cidades, sugerindo que reduções de NO_x nas emissões de veículos a diesel podem reduzir substancialmente as concentrações médias de NO_2 , cabendo aos órgãos responsáveis pelo controle das emissões veiculares tomar estas providências.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que ainda não são observadas melhorias significativas da fase P7 do PROCONVE quanto às emissões veiculares de NO_x , e sinaliza para a necessidade do cumprimento da obrigatoriedade legislada no Brasil, em relação ao monitoramento destes poluentes, ainda pouco cumprida e fiscalizada no país.

3.3 Estudo quimiométrico da variabilidade dos níveis de concentração de poluentes/contaminantes atmosféricos gasosos em cidades brasileiras

RESUMO

A população crescente nos centros urbanos está frequentemente exposta às concentrações de gases e partículas que, muitas vezes excedem os padrões de qualidade do ar estabelecidos. A fim de compreender os principais processos que podem estar envolvidos na variação das concentrações dos poluentes no ar em cidades brasileiras, foram medidas as concentrações de 16 poluentes/contaminantes gasosos (SO_2 , O_3 , NO_2 , NO_x , NO , NH_3 , BTEX, HCOH, CH_3COH , HCl, HNO_3 , HCOOH e CH_3COOH), utilizando amostragem passiva. Possíveis fontes de emissão e do efeito do período de amostragem (seco e chuvoso) foram discutidas usando-se tratamento quimiométrico. Seis campanhas de amostragens foram feitas, usando o *kit* AnaliseAr, por períodos consecutivos de 7 e 14 dias entre agosto/2017 e junho/2018, em Salvador, São Paulo, Belo Horizonte, Rio de Janeiro e Londrina. Os compostos BTEX foram quantificados por cromatografia a gás (GC) com detecção por ionização em chama (FID), HCOH e CH_3COH por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção UV-Vis, NO_x , NO_2 , NH_3 e H_2S por espectrofotometria de absorção molecular UV/VIS e SO_2 , O_3 , HCl, HNO_3 , HCOOH e CH_3COOH por cromatografia iônica. Embora sem ultrapassar o limite legislado pelo CONAMA 491/2018 ($160 \mu\text{g m}^{-3}$), O_3 foi o poluente que apresentou concentração média mais alta, em São Paulo ($58 \mu\text{g m}^{-3}$), variando de $5,3$ a $139 \mu\text{g m}^{-3}$ em todos os centros. Em termos de níveis médios de concentração atmosférica, a maioria dos compostos apresentaram concentrações mais altas no período seco. São Paulo e Belo Horizonte mostraram níveis de concentração mais altos, corroborando com a intensidade da frota veicular, aliada a parâmetros meteorológicos; especificamente níveis de NO_x , que ultrapassaram a recomendação da União Européia ($30 \mu\text{g m}^{-3}$). Formaldeído e acetaldeído, ultrapassaram recomendações internacionais em todos os centros urbanos e as concentrações de benzeno mostraram valores $> 1,7 \mu\text{g m}^{-3}$, nível associado à probabilidade de leucemia, de acordo com a Organização mundial da saúde (WHO). As concentrações de NH_3 indicaram contribuição significativa de emissões antrópicas oriundas de uso de biocombustíveis, setores industriais ou uso de fertilizantes. Os centros urbanos com influência do aerossol marinho apresentaram concentrações mais baixas de HNO_3 , indicando ocorrência da reação deste ácido com NaCl no spray marinho, produzindo material particulado e HCl gasoso. A descarga de esgotos no Rio Pinheiros-SP e na Lagoa da Pampulha, próximos aos pontos amostrais, contribuíram para níveis mais elevados de H_2S , tolueno e NH_3 nestes centros urbanos. Associado a isto, Belo Horizonte foi também influenciado pelas emissões de 2 aterros sanitários a ~ 10 km do sítio amostral. Os ácidos orgânicos e inorgânicos apresentaram um percentual de contribuição semelhante para a acidez da atmosfera. Razões entre as concentrações de ácido fórmico e ácido acético mostraram-se < 1 em 71% dos casos, demonstrando a influência das emissões veiculares para estes contaminantes. Correlações fortes positivas entre os poluentes nitrogenados, os convencionais e COVs entre si, indicaram a significativa influência das emissões veiculares para os níveis observados. De modo geral, a análise multivariada mostrou que os COVs e ácidos orgânicos são mais influenciados pelos parâmetros temperatura e radiação solar. A relação direta mais forte dos NO_x foi com a direção do vento, mostrando competição entre a emissão local e o envelhecimento fotoquímico destes compostos trazidos de outros locais.

Palavras – chave: Poluição Atmosférica Urbana; Amostragem Passiva; Emissão Veicular; Quimiometria.

1 Introdução

A população urbana do mundo cresceu rapidamente de 751 milhões em 1950 para 4,2 bilhões em 2018. As projeções mostram que a urbanização combinada com o crescimento da população mundial poderá adicionar outros 2,5 bilhões de pessoas às áreas urbanas até 2050. O Brasil está entre os 7 países cujo somatório representam 50% dessa população, crescendo de 74% em 1990 para 87% em 2018 [382]. A intensificação dos processos de urbanização resulta no consumo de combustível fóssil, desmatamento, queima, geração de resíduos e consequentemente na ocorrência de substâncias traço como gases e material particulado que degradam a qualidade do ar tornando a poluição atmosférica urbana uma preocupação mundial de saúde pública [242].

Estima-se que 4,2 milhões de mortes prematuras em todo o mundo estão ligadas à poluição do ar ambiente, principalmente de doenças cardíacas, derrames, doenças pulmonares obstrutivas crônicas, câncer de pulmão e infecções respiratórias agudas em crianças, sendo esta poluição responsável por 29% de todas as mortes e doenças por câncer de pulmão, 43% de por doença pulmonar obstrutiva crônica e 24% de todas as mortes por acidente vascular cerebral no mundo [8].

O comportamento químico atmosférico de substâncias traços é muito complexo, de modo que a degradação da qualidade do ar decorre de um conjunto de fatores como emissões e concentrações de fontes fixas ou estacionárias, reações, topografia e condições climáticas, que por sua vez, determinam a ocorrência de efeitos adversos da poluição do ar em seus receptores [22]. As substâncias que são emitidas, se transformam muitas vezes em substâncias mais tóxicas do que seus precursores, resultando em maiores prejuízos para a fauna, flora e humanos dos locais onde se depositam [272].

A preocupação das pessoas com os danos ocasionados pelos poluentes emitidos continuamente para o meio ambiente tem aumentado a pressão para que sejam estabelecidas medidas reguladoras visando avaliação constante da qualidade ambiental e sua preservação. No Brasil, apesar da recente atualização da resolução CONAMA 003/90 para 491/2018, observa-se que poucos são ainda os poluentes gasosos legislados (O_3 , NO_2 , SO_2 e CO) frente ao número de contaminantes comprovadamente tóxicos e nocivos aos humanos, fauna e flora, como aldeídos, BTEX, ácidos orgânicos e inorgânicos e NH_3 .

Além disso, o monitoramento da qualidade do ar no país ainda é restrito e insatisfatório em termos de histórico da amostra, cobertura territorial, número de parâmetros monitorados e representativamente nas medições, devido a dificuldades de gestão e ao baixo número de

técnicos envolvidos, além da falta de recursos para a compra e manutenção de equipamentos e redes de monitoramento [383]. Até 2017, haviam apenas 24 cidades brasileiras com monitoramento da qualidade do ar, todas localizadas na região sudeste do Brasil, em que destas apenas 8 monitoravam todos os poluentes convencionais [228].

A técnica de monitoramento atmosférico mais difundida e aplicada é a ativa, principalmente através do uso de monitores contínuos que consistem de tecnologia complicada e cara [384]. É necessário desenvolver estratégias alternativas para o monitoramento, que sejam economicamente viáveis, fácil de operar, fornecendo informações confiáveis sobre as concentrações de poluentes.

A amostragem passiva tem se mostrado uma alternativa viável para a realização do monitoramento atmosférico. Amostradores passivos são dispositivos capazes de fixar gases ou vapores atmosféricos a uma taxa controlada por um processo físico, como difusão ou permeação, sem envolver o movimento ativo do ar através do amostrador, não necessitando, portanto, de bomba de sucção para forçar o ar a ser amostrado, além da simplicidade, custo reduzido, exigem pouca manutenção, não dependem de calibração de fluxos de ar e são de fácil operação [237,242].

Estudos da atmosfera de grandes centros urbanos brasileiros podem ser encontrados na literatura, principalmente usando monitoramento passivo, mas, de maneira geral, ainda há muito para ser elucidado. Além disso, é sabido que as emissões veiculares têm sido reconhecidas como uma das fontes antropogênicas mais importantes de emissões de gases e de partículas e de espécies tóxicas, entretanto, ainda muito pouco foi estudado ou se tem informações sobre a real contribuição de espécies, tanto na forma gasosa quanto na forma particulada, emitidos por veículos no Brasil.

Desta forma, a avaliação sazonal de contaminantes atmosféricos ajuda a compreender os principais processos que podem estar envolvidos na variação das concentrações dos poluentes no ar e seus respectivos riscos à saúde. Neste trabalho, concentrações de 16 poluentes/contaminantes gasosos (SO_2 , O_3 , NO_2 , NO_x , NO , NH_3 , BTEX, HCOH, CH_3COH , HCl, HNO_3 , HCOOH e CH_3COOH) de 5 grandes centros urbanos brasileiros (São Paulo, Salvador, Rio de Janeiro, Londrina e Rio de Janeiro) foram avaliados comparativamente utilizando amostragem passiva e correlação de dados através de tratamento quimiométrico incluindo aí a variabilidade das condições meteorológicas e investigação do impacto das emissões veiculares nestes centros.

2 Materiais e Métodos

2.1 Amostragem

2.1.1 Área de estudo

Foram escolhidos em cinco grandes cidades de estados brasileiros (4 capitais: São Paulo, Rio de Janeiro, Salvador, Belo Horizonte, além de Londrina, no Paraná) com intenso fluxo veicular como mostra a **figura 1**, pontos de amostragem em ambiente externo, atendendo a necessidade de medidas simultâneas de gases e partículas na atmosfera destes centros urbanos. A **tabela 1** apresenta o detalhamento dos sítios de amostragem.

Figura 1 Localização da área de estudo



Tabela 1 Detalhamento dos sítios de amostragem

São Paulo	
Cidade	São Paulo (Megacidade)
Nº de habitantes*	12.252.023
Frota veicular**	8.341.669
Localização	Área externa do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) - Rua do Matão, 226, Cidade Universitária
Coordenadas	23.5602107° S / 46.7346811° W
Principais características do sítio amostral	Próximo à marginal Tietê e Pinheiros (intenso fluxo veicular) e influência industrial
Bahia	
Cidade	Salvador
Nº de habitantes	2.872.347
Frota veicular	920.604
Localização	Terraço (~ 10 m do solo) do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM) - Rua Barão de Jeremoabo, S/N, Campus Universitário de Ondina
Coordenadas	13.000193° S / 38.507263° W
Principais características do sítio amostral	Campus da UFBA, área litorânea; próximo às vias importantes de escoamento da cidade; alta arborização;
Minas Gerais	
Cidade	Belo Horizonte
Nº de habitantes	2.512.070
Frota veicular/Posição nacional (UF)	2.088.132
Localização	Portaria da Universidade Federal de Minas Gerais - Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627
Coordenadas	19.8715335° S / 43.9551401° W
Principais características do sítio amostral	Intenso fluxo veicular Divisa com a Rodovia Fernão Dias; próximo ao Aterro Sanitário Municipal e Aterro sanitário/central de tratamento de resíduos de Macaúbas
Paraná	
Cidade	Londrina
Nº de habitantes	569.733
Frota veicular	399.434
Localização	Avenida Castelo Branco, 683
Coordenadas	23.3186317° S / 51.1933064° W
Principais características do sítio amostral	Próximo à Rodovia Celso Garcia Cid, com intenso fluxo veicular
Rio de Janeiro	
Cidade	Rio de Janeiro
Nº de habitantes	6.718.903
Frota veicular	2.839.512
Localização	Terraço do Terraço do Centro de tecnologia da UFRJ (7º Andar), Av. Athos da Silveira Ramos, 149.
Coordenadas	22.8598541° S / 43.3391842° W
Principais características do sítio amostral	Área litorânea com influência industrial e intenso fluxo veicular

*IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística [385]

**DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito [28]

2.1.2 Descrição da metodologia amostral

Para amostragem dos 16 gases foi utilizado o sistema de baixo custo para avaliação da qualidade do ar, *kits* AnaliseAr, descrito no capítulo 2. As amostragens foram realizadas passivamente em triplicata, sendo cada campanha composta de 2 *kits*, um para um período de exposição de 7 dias, relativo às medidas de SO₂, O₃, NO₂, NO_x e NH₃, e outro para um período de exposição de 14 dias para medidas de BTEX, HCOH, CH₃COH, HCl, HNO₃, HCOOH e CH₃COOH (**Figura 2**). Foram realizadas 6 amostragens entre agosto/2017 a junho/2018. Após cada período amostral, os *kits* retornavam para o Laboratório de Química Analítica Ambiental (LAQUAM) no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia para posterior análise dos compostos fixados nos APs. A **figura 3** mostra os *kits* expostos nos centros urbanos em estudo.

Figura 2 Posição dos amostradores passivos de acordo com o tempo de exposição

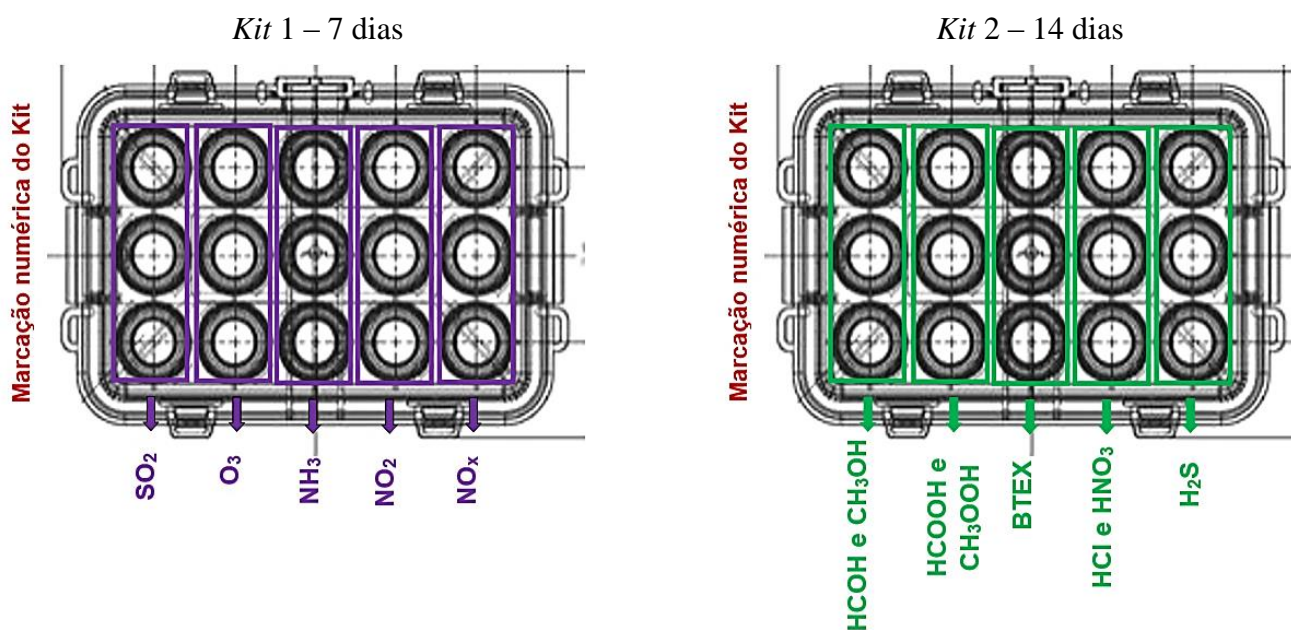


Figura 3 Exposição dos kits AnaliseAr nos centros urbanos estudados

Exposição em Rio de Janeiro - RJ



Exposição em Salvador - BA



Exposição em São Paulo – SP



Exposição em Belo Horizonte - MG



Exposição em Londrina – PR



2.2 Metodologia analítica para preparo e análise dos amostradores passivos

Os *kits* contendo os amostradores passivos (APs) foram montados no Laboratório de Química Analítica Ambiental (LAQUAM) de acordo com as orientações descritas no capítulo 2, item 2.3.2. Após o procedimento de limpeza, impregnação dos filtros e montagem dos *kits*, os amostradores eram protegidos de exposição prévia lacrando com Parafilm® a caixa protetora/transportadora até o início da amostragem.

A extração dos analitos fixados nos filtros impregnados foi realizada de acordo com as orientações descritas no capítulo 2, item 2.3.2 por sonicação, seguido de centrifugação a 13.500 rpm (ambos por 15 min), com exceção das amostras de BTEX em que eram extraídas do adsorvente com 1mL de dissulfeto de carbono (CS_2) apenas por sonicação com banho de gelo.

Para a determinação dos 16 analitos de interesse foram utilizadas 4 técnicas analíticas: cromatografia iônica, cromatografia gasosa, cromatografia líquida de alta eficiência e espectrofotometria molecular.

SO₂, O₃, HCl, HNO₃ foram analisados respectivamente como SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NO₃⁻ por cromatografia iônica, usando coluna aniônica - DIONEX IonPac AS14 (250 X 4.0 mm), fase móvel Na₂CO₃ 3,0 mmol L⁻¹/NaHCO₃ 0,5 mmol L⁻¹, com fluxo de 1,0 mL min⁻¹, coluna supressora Dionex ACRS 500, 4 mm, com H₂SO₄ 35 mmol L⁻¹, em fluxo de 3,0 mL min⁻¹.

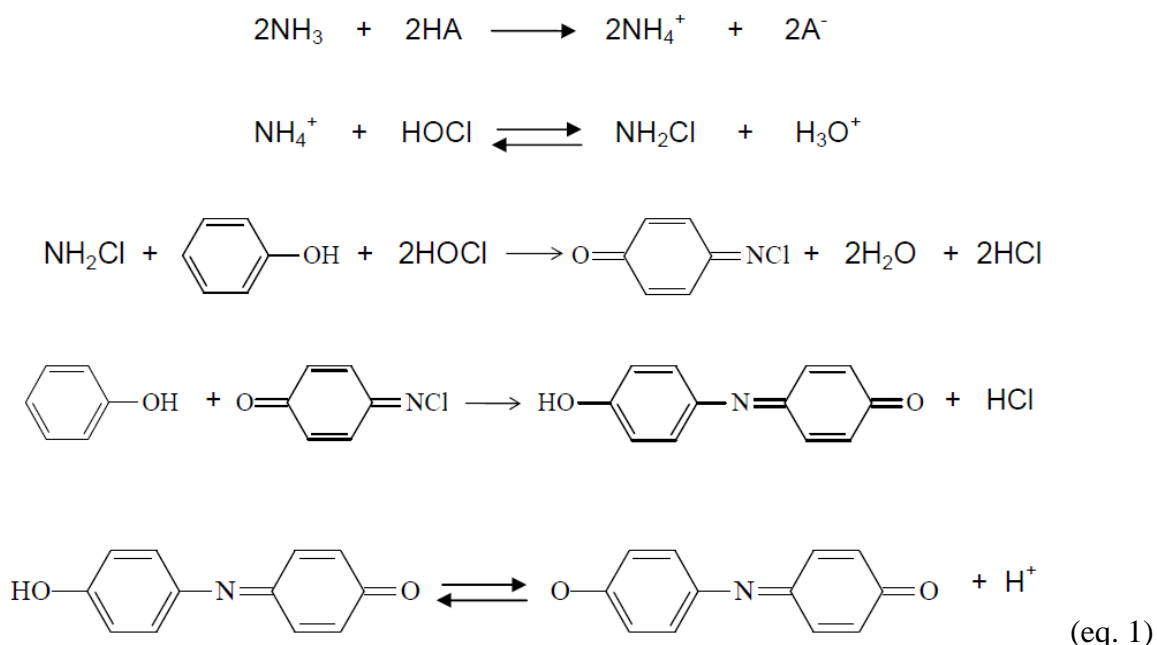
Para os ácidos orgânicos (fórmico e acético), a determinação também foi por cromatografia iônica, utilizando uma coluna de separação aniônica DIONEX IonPac AS11 (250 X 4.0 mm), coluna supressora Dionex ACRS 500, 4 mm, com H₂SO₄ 35 mmol L⁻¹, em fluxo de 3,0 mL min⁻¹, fase móvel Na₂B₄O₇.10 H₂O (Bórax) 2,5 mmol L⁻¹ com fluxo de 0,5 mL min⁻¹.

Para quantificação dos analitos foram construídas curvas de calibração analítica. A **tabela 2** apresenta os volumes usados de cada reagente e a ordem de adição dos mesmos. Os padrões analíticos usados foram *Sigma - Aldrich*[®] individuais (1000 µg mL⁻¹ de cada analito em água). Uma solução padrão de 100 µg mL⁻¹ dos íons foi preparada por diluição de 5 mL de uma solução estoque 1000 µg mL⁻¹ de cada íon em balão volumétrico de 50 mL, com água ultrapura e no momento da análise outras duas soluções padrão mista 10 µg mL⁻¹ foram preparadas por diluição da solução padrão 100 µg mL⁻¹ individual, uma contendo SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ e outra com HCOO⁻ e CH₃COO⁻. Em cada ponto da curva analítica de calibração houve a adição de uma solução tampão com concentração 10x maior que o eluente para evitar picos negativos gerados pela eluição da água (DIP). A calibração foi realizada pela obtenção do sinal de resposta (área do pico no cromatograma), sendo a curva analítica composta de 9 pontos e os dados ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Foram utilizadas em todas as análises solução de referência de chuva artificial (ERMCA 408, Sigma Aldrich) contendo a maioria das espécies determinadas.

Tabela 2 Preparo dos padrões para a curva de analítica para determinação de SO₂, O₃, HCl, HNO₃, HCOOH e CH₃COOH por cromatografia iônica

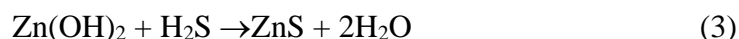
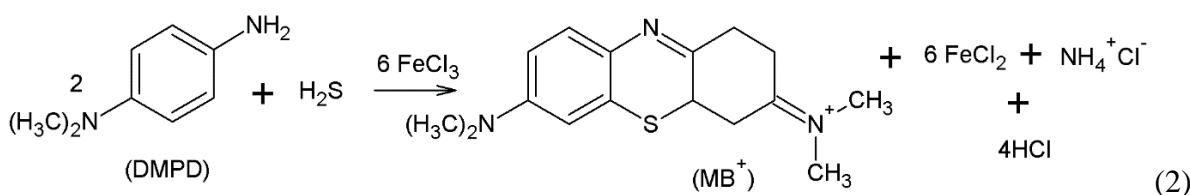
Padrão (µg mL ⁻¹)	Volume (µL)		H ₂ O ultrapura
	Sol. Padrão mista 10 µg mL ⁻¹	Solução Tampão	
Branco	-		900
P-0,4	40		860
P-0,8	80		820
P-1,0	100	100	800
P-2,0	200		700
P-3,0	300		600
P-5,0	500		400
P-7,0	700		200
AMOSTRA	450	50	-

NH₃ e H₂S foram quantificados por espectrofotometria de absorção molecular, modelo VarianCary 50 UV-Vis, com cubetas de volume reduzido de 1 cm. Para determinação de NH₃, o método escolhido foi o azul de indofenol (λ = 630 nm) que se baseia na reação da amônia com fenol e hipoclorito, em meio alcalino, levando a formação de um complexo de coloração azul intensa (eq. 1).



A equação apresenta a reação da amônia com os ácidos adicionados à amostra (**tabela 3**), onde HA está representando os ácidos, cítrico, oxálico e fosfórico, e A representa a base conjugada de cada ácido utilizado.

O H₂S absorvido foi determinado como sulfeto utilizando o método do azul de metileno ($\lambda = 670 \text{ nm}$), baseado no acoplamento oxidativo de duas moléculas de N,N-dimetilfenileno-1,4-diamina (DMPD) com sulfeto na presença de pequenas quantidades de íon férrico, produzindo um corante azul (**Reação 2**). Para aumentar a eficiência de coleta do acetato de zinco e reduzir a perda do sulfeto fixado por oxidação, foi utilizada uma solução de impregnação alcalina contendo citrato como agente complexante para mascarar os íons metálicos que catalisam a oxidação do sulfeto (**Reação 3**).



As tabelas 3 e 4 apresentam o preparo da curva de calibração para quantificação de NH₃ e H₂S, respectivamente. Em todos os casos, a ordem dos reagentes adicionados é determinante para garantia de maior sensibilidade e reprodutibilidade das medidas.

Tabela 3 Preparo dos padrões para a curva de analítica para determinação NH₃ por espectrofotometria de absorção molecular

Padrão	Volume em μL				
	Fenol	Água ultrapura	NH ₄ Cl 10 ⁻⁴ M	Solução oxidante	Água ultrapura
Branco	60	600	-	180	660
P-1	60	600	15	180	645
P-2	60	600	75	180	585
P-3	60	600	150	180	510
P-4	60	600	300	180	360
P-5	60	600	450	180	210
P-6	60	600	525	180	135
P-7	60	600	600	180	60
P-8	60	300	900	180	60
P-9	60	-	1200	180	60
AMOSTRA	60	600	300 amostra	180	360

Tabela 4 Preparo dos padrões para a curva de para determinação H₂S por espectrofotometria de absorção molecular

Padrão	Volumes adicionados em μL			
	Sulfeto	DMDP	Fe ³⁺	Água
Branco	-	600	200	700
P-1	20	600	200	680
P-2	30	600	200	670
P-3	40	600	200	660
P-4	60	600	200	640
P-5	80	600	200	620
P-6	100	600	200	600
AMOSTRA	700 amostra	600	200	---

As determinações de NO₂, NO_x, BTEX, HCOH e CH₃COH foram realizadas de acordo com o já descritos no item 2.2 do subcapítulo 3.3.

2.3 Análise Estatística

2.3.1 Matriz de Correlação Linear

Para análise de correlação entre as variáveis numéricas foi utilizada a correlação de Pearson que oferece medidas da associação bivariada (força) do grau de relacionamento entre as variáveis, indicando a intensidade e a direção da relação linear ou não-linear entre duas variáveis [386].

A interpretação do coeficiente quando $r = 1$ é de que existe correlação linear perfeita entre as variáveis X e Y. A correlação é linear perfeita positiva quando $r = +1$ e linear perfeita negativa quando $r = -1$. Quando se tem $r = 0$, não existe correlação linear entre as variáveis X e Y.

2.3.2 Análise Multivariada dos dados

Os dados de concentrações médias dos 16 poluentes nos 5 centros urbanos para os 6 períodos amostrais foram submetidos à análise multivariada, com aplicação da análise de componentes principais (PCA) para o estudo sazonal quimiométrico associado à parâmetros meteorológicos como precipitação, umidade relativa, temperatura, radiação solar velocidade e direção do vento, disponibilizados pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Foi utilizado o software *STATISTICA 7.0* com dados pré-processados por autoescalamento.

3 Resultados e discussão

As 6 amostragens resultaram em um total de 180 amostras para os 16 analitos. Os resultados apresentados a seguir foram separados em grupos de acordo com a classificação dos poluentes/contaminantes. As curvas analíticas de calibração para cada analito estão reportadas no APÊNDICE A. Os métodos analíticos utilizados neste trabalho foram validados em estudos anteriores, conforme apresentado no capítulo 2, resultando na formação do *kit* AnaliseAr, aplicado neste estudo.

3.1 Concentração de poluentes convencionais em centros urbanos brasileiros: NO₂, O₃ e SO₂

Entre os gases estudados, apenas NO₂, SO₂ e O₃ são legislados pelo CONAMA 491/2018. As concentrações médias variaram de 5,3 a 139 µg m⁻³, 1,4 a 49 µg m⁻³ e 1,4 a 60 µg m⁻³ para O₃, SO₂ e NO₂ respectivamente. A **tabela 5** apresenta as concentrações médias obtidas para estes poluentes com os respectivos desvios e limites de quantificação.

SO₂ foi o único poluente com valores médios acima do recomendado pela resolução CONAMA 419/2018 de 40 µg m⁻³, sendo este limite ultrapassado na 3^a amostragem para São Paulo, Londrina e Rio de Janeiro e na 4^a e 6^a campanha somente em São Paulo. Para O₃, apesar de não ultrapassado o limite nacional de 140 µg m⁻³, São Paulo também apresentou na 3^a campanha uma concentração média de alerta de 139 µg m⁻³.

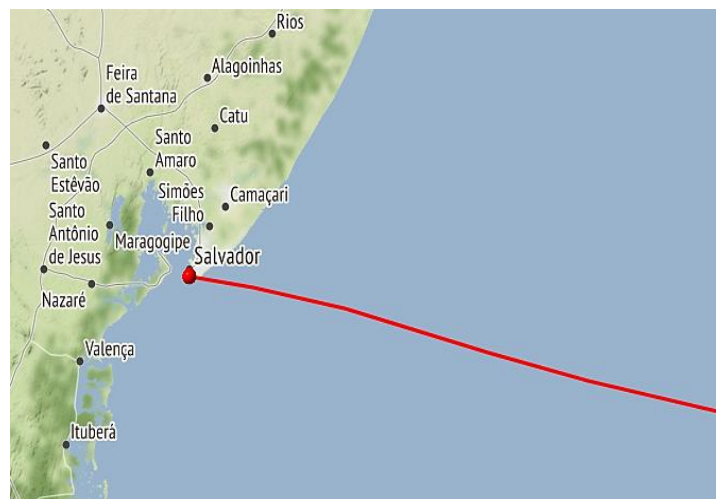
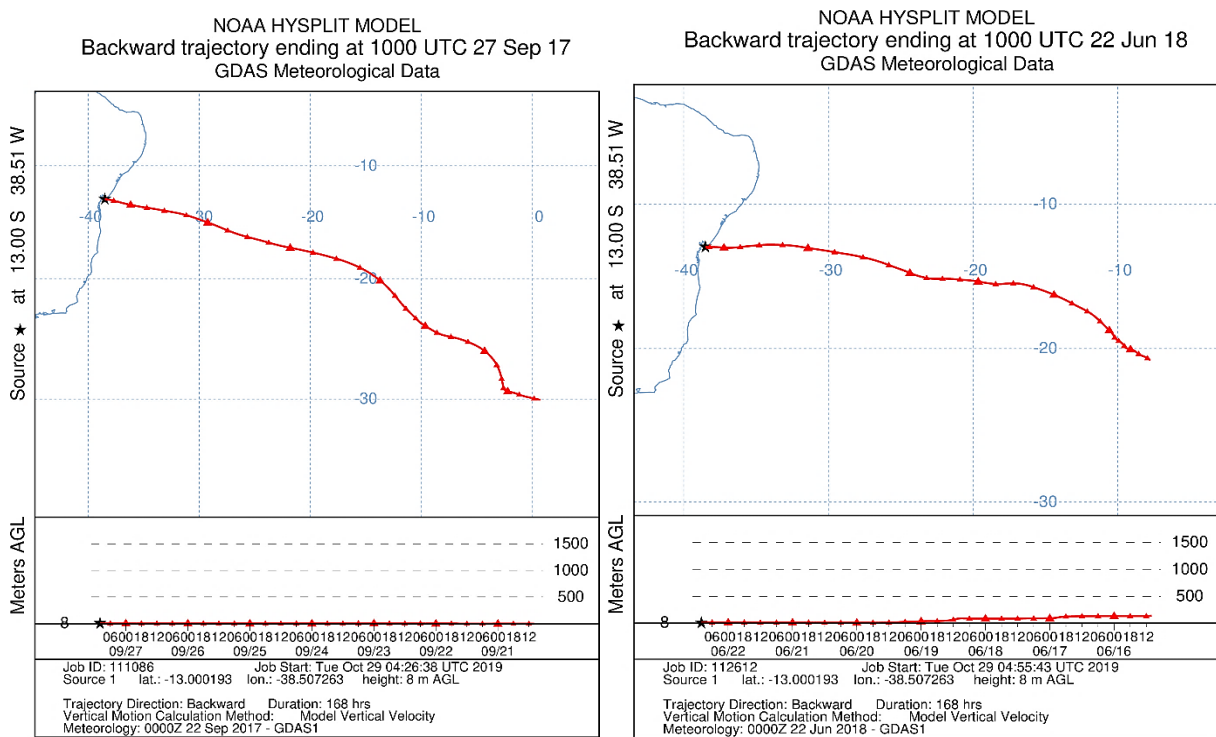
As emissões veiculares são apontadas atualmente como as principais fontes antrópicas em áreas urbanas para emissões primárias de SO₂ e NO₂ e conseqüentemente para formação de O₃ troposférico. De modo geral, os valores mais altos para estes poluentes convencionais foram encontrados em São Paulo - SP, que apresenta maior a frota veicular com também maior consumo de diesel e gasolina tipo C do país [314]. Além disso, é, entre os centros estudados, o mais industrializado, o que justificam os maiores valores de concentração observados.

Tabela 5 Concentrações médias de O₃, SO₂ e NO₂ (µg m⁻³) em centros urbanos brasileiros. 2017 a 2018.

Local	Data de amostragem	Concentração em µg m ⁻³					
		O ₃		SO ₂		NO ₂	
Salvador	02 a 16/08/2017	22	± 2,8	6,6	± 0,51	6,2	± 0,75
	21/09 a 05/10/2017	35	± 3,6	9,2	± 0,85	7,8	± 1,0
	14 a 28/11/2017	6	± 0,40	23	± 3,4	7,8	± 0,8
	25/01 a 08/02/2018	5	± 0,53	6,4	± 1,2	2,7	± 0,39
	23/03 a 06/04/2018	19	± 3,8	6,4	± 0,52	1,4	± 0,35
	15 a 29/06/2018	18	± 2,2	5,1	± 0,87	5,3	± 0,15
	\bar{X}	18		9,5		5,2	
	mín.	5,4		5,1		1,4	
	máx.	35		23		7,8	
São Paulo	02 a 16/08/2017	20	± 0,47	12	± 2,6	26	± 1,1
	21/09 a 05/10/2017	50	± 0,53	31	± 0,30	10	± 1,3
	14 a 28/11/2017	139	± 5,1	45	± 5,0	60	± 0,2
	25/01 a 08/02/2018	73	± 2,7	40	± 3,2	28	± 0,2
	23/03 a 06/04/2018	28	± 5,8	9	± 1,1	44	± 6,2
	15 a 29/06/2018	39	± 4,5	41	± 3,1	13	± 0,30
	\bar{X}	58		30		30	
	mín.	20		9,2		10	
	máx.	139		45		60	
Belo Horizonte	02 a 16/08/2017	18	± 0,12	6,7	± 0,94	26	± 0,6
	21/09 a 05/10/2017	20	± 1,2	11	± 3,2	14	± 1,7
	14 a 28/11/2017	22	± 4,2	26	± 5,9	27	± 0,26
	25/01 a 08/02/2018	6,8	± 0,48	11	± 1,7	33	± 3
	23/03 a 06/04/2018	23	± 3,4	6,7	± 0,76	17	± 0,13
	15 a 29/06/2018	28	± 3,00	23	± 2,5	23	± 1,6
	\bar{X}	20		14		23	
	mín.	6,8		6,7		14	
	máx.	28		26		33	
Londrina	02 a 16/08/2017	18	± 3,1	5,6	± 0,71	7,9	± 1,8
	21/09 a 05/10/2017	37	± 4,9	11	± 1,8	3,7	± 0,18
	14 a 28/11/2017	22	± 2,3	50	± 3,1	19	± 1,0
	25/01 a 08/02/2018	27	± 1,6	31	± 3,8	7,2	± 2,2
	23/03 a 06/04/2018	ND		ND		ND	
	15 a 29/06/2018	35	± 1,0	16	± 2,3	5,3	± 0,13
	\bar{X}	28		23		8,6	
	mín.	18		5,6		3,7	
	máx.	37		50		19	
Rio de Janeiro	02 a 16/08/2017	ND		ND		ND	
	21/09 a 05/10/2017	21	± 4,4	20	± 0,95	6,8	± 0,42
	14 a 28/11/2017	20	± 6,2	46	± 2,7	14	± 0,81
	25/01 a 08/02/2018	ND		ND		ND	
	23/03 a 06/04/2018	18	± 1,2	26	± 3,3	16	± 0,14
	15 a 29/06/2018	16	± 0,33	1,4	± 0,28	17	± 1,3
	\bar{X}	19		23		13	
	mín.	16		1,4		6,8	
	máx.	21		46		17	
Limite de Quantificação (µg m⁻³)		1,6		1,6		0,93	

Salvador foi a cidade com as menores concentrações médias e é a que possui segunda menor frota veicular entre os centros estudados, corroboradas ainda pela influência constante de trajetórias de massas de ar predominando sobre o oceano, provavelmente mais limpas, como mostrado pelas simulações de trajetórias reversas através do modelo *NOAA HYSPLIT* [318] o que contribui para justificar menores concentrações nesta área quando comparada com os demais centros. As trajetórias para todos os períodos e centros urbanos estão apresentadas no **APÊNDICE E**. A **figura 4** mostra trajetórias reversas típicas das massas de ar que aportam em Salvador – BA.

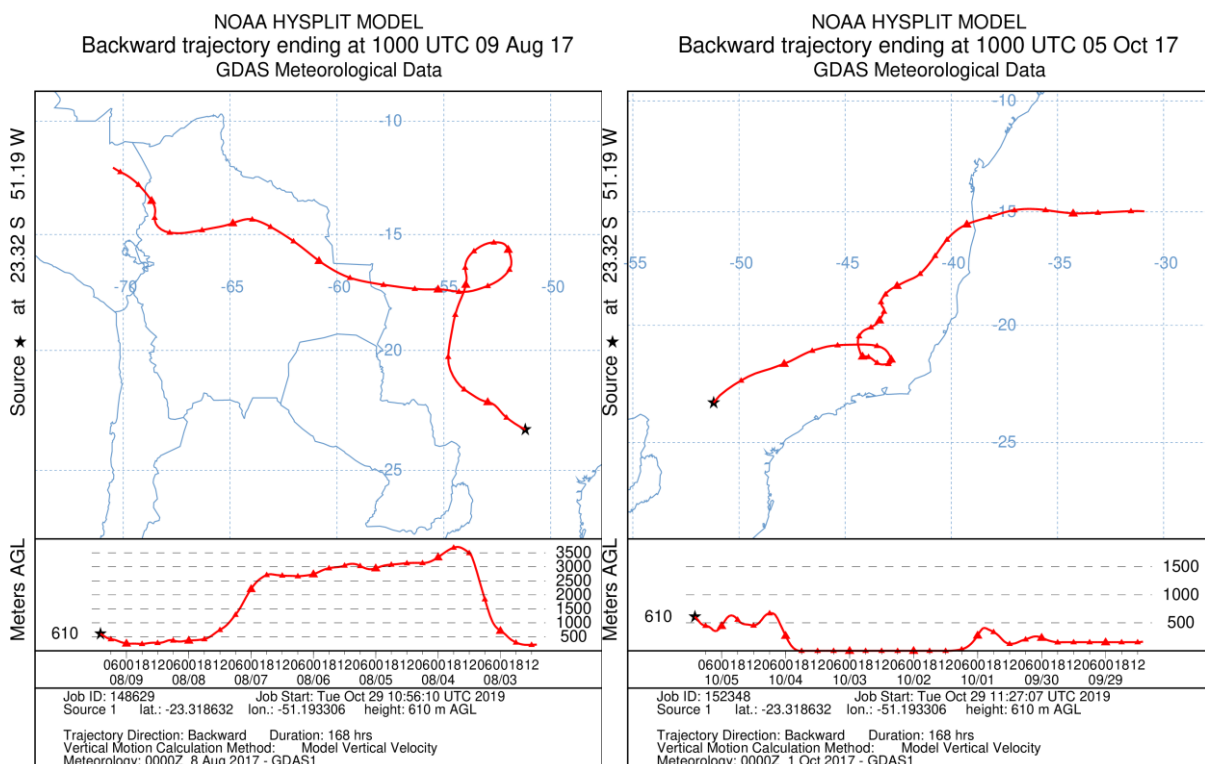
Figura 4 Trajetórias reversas típicas das massas de ar que aportam em Salvador – BA



Considerando que Rio de Janeiro é o segundo centro com maior frota veicular e desenvolvimento industrial, entre os estudados, eram esperados valores mais altos de concentrações atmosféricas. No entanto, as concentrações aí encontradas em nível similar à centros urbanos como Belo Horizonte e Londrina podem ser justificados pela altura do ponto amostral (7º andar de um prédio) e a influência das massas de ar oriundas na maior parte do tempo do oceano (**APÊNDICE E**).

Londrina possui a menor frota veicular, quando comparada com os outros centros urbanos estudados e apesar disso, apresentou valores médios de concentração atmosféricas mais altos que Salvador e Rio de Janeiro, característicos de atmosfera urbana poluída, inclusive com valores ultrapassando os limites legislados para SO₂. O sítio amostral em Londrina estava muito próximo à Rodovia com intenso fluxo de veículos pesados, além dos veículos leves *flex*, característicos do centro urbano; além disso as trajetórias reversas de massas de ar indicam que nos períodos amostrais, aportavam em Londrina predominantemente massas de ar mais sobre continente, passando sobre áreas urbanas (**Figura 5**).

Figura 5 Trajetórias reversas típicas das massas de ar que aportam em Londrina - PR

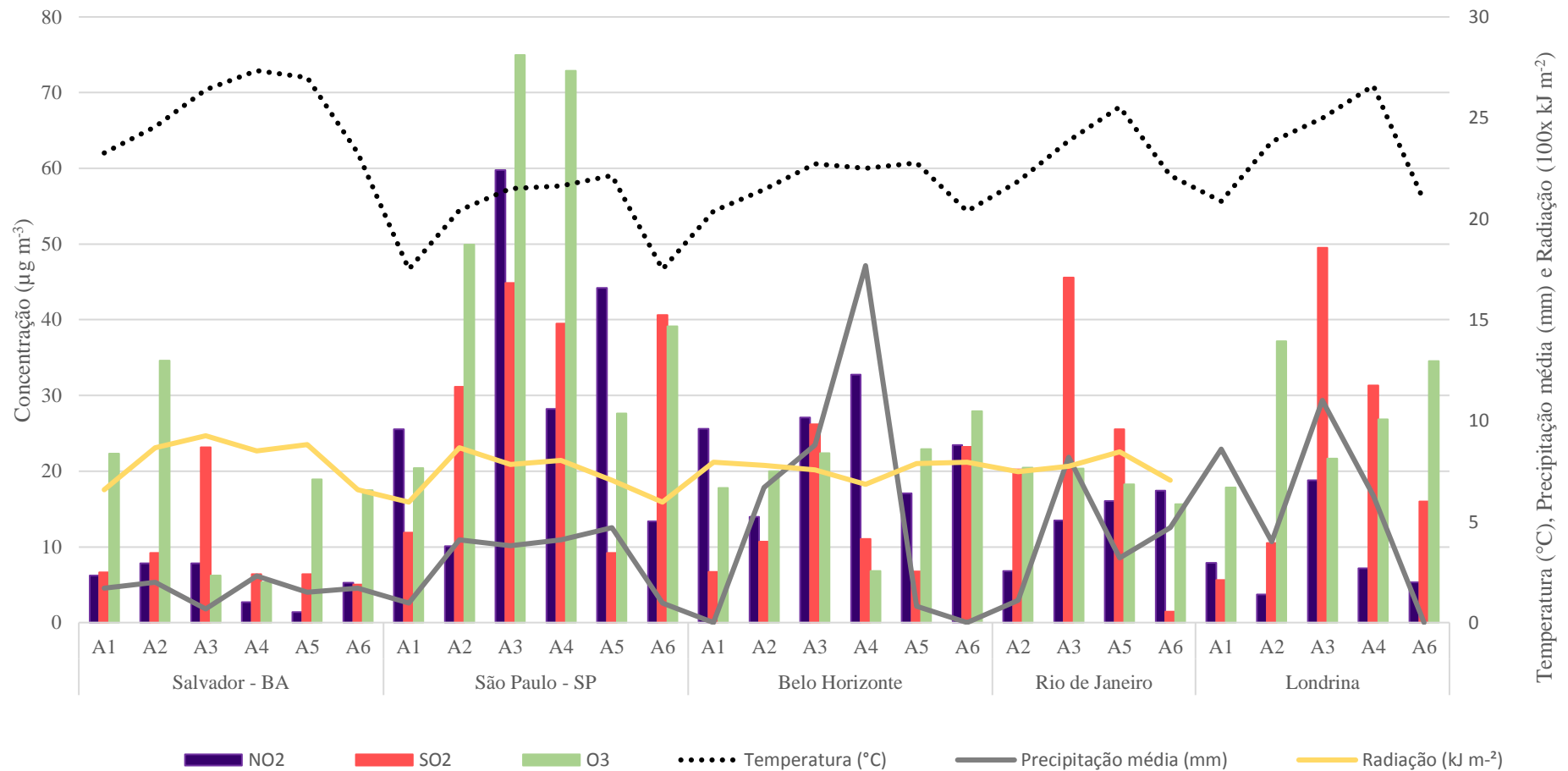




A concentração dos poluentes na atmosfera é influenciada diretamente pela distribuição e intensidade das emissões dos poluentes atmosféricos, pela topografia e pelas condições meteorológicas. Ao avaliar o comportamento dos poluentes estudados ao longo do período amostral é preciso considerar que nestes anos em que foram realizadas as amostragens (2017/2018), ocorreram as condições de resfriamento das águas do Oceano Pacífico Equatorial, sinalizando o desenvolvimento do fenômeno *La Niña*, desde agosto de 2017 (início das amostragens). Mesmo sendo consideradas de intensidade fraca, essas condições podem ter influenciado na variação dos poluentes. Em anos *La Niña* espera-se, como condições médias da precipitação, chuva mais contínua nas Regiões Centro-Oeste e Sudeste, índices de chuva acima do normal nas Regiões Norte e Nordeste, e irregularidade na distribuição na Região Sul. Quanto à temperatura, espera-se valores acima do normal na Região Sul, normal a abaixo do normal nas Regiões Sudeste e Centro-Oeste, e dentro do normal nas Regiões Nordeste e Norte do País [387].

A **figura 6** mostra a variação das concentrações médias de NO_2 , SO_2 e O_3 para o período amostrado e sua relação com pluviosidade no período.

Figura 6 Variação das concentrações médias de NO₂, SO₂ e O₃ nos centros urbanos brasileiros entre agosto/2017 e junho/2018



A: amostragem

A1: 02 a 16/08/2017; A2: 21/09 a 05/10/2017; A3: 14 a 28/11/2017; A4: 25/01 a 08/02/2018; A5: 23/03 a 06/04/2018 e A6: 15 a 29/06/2018

A precipitação influencia na diminuição das concentrações de poluentes na atmosfera retirando-os daí por arraste. A presença do fenômeno *La Niña* proporcionou a pluviosidade média esperada para os períodos e centros estudados. Salvador, que apresenta período chuvoso de abril a agosto, apresentou alta pluviosidade em Janeiro/2018, período considerado normalmente de estiagem na região, o que configurou em concentrações mais baixas para este período.

Os períodos característicos de estiagem para São Paulo e Belo Horizonte (A1 e A6) são, geralmente, os mais desfavoráveis para a dispersão de poluentes primários devido à baixa precipitação; entretanto, em 2017 ocorreram dois longos períodos de estiagem, sendo um deles no fim de agosto até o fim de setembro (A1 e A2), o que pode justificar as maiores concentrações para estes centros logo após este período, causados por dias consecutivos chuva, além da alta incidência de radiação solar e altas temperaturas.

Apesar das precipitações nos meses posteriores terem sido, na maior parte do tempo, superiores às médias climatológicas, estas condições não foram suficientes para evitar um aumento nos níveis destes poluentes. Destaca-se o mês de novembro/2017 que apresentou, de modo geral, maiores concentrações de SO₂, NO₂ e O₃, mesmo sendo um período com maior precipitação e temperaturas altas, o que indicaria remoção úmida destes poluentes e consumo de NO₂ por reação fotoquímica para formação de ozônio, nos dias mais quentes com maior incidência de radiação solar no topo da atmosfera. Desta forma, os resultados sugerem um aumento das emissões veiculares, de SO₂ e NO₂ em todas as cidades, para este mês, superando a influência das precipitações e temperaturas mais altas. É possível que isso possa ser justificado pelo aumento do transporte de cargas no mês precedente ao Natal.

Os níveis de concentração para estes poluentes estão na mesma ordem de grandeza de outros estudos recentes em áreas urbanas [366,371,372,384,388–390] e daqueles encontrados pelos órgãos responsáveis pelo monitoramento destes centros em estudo, com exceção de Salvador que não realizava monitoramento da qualidade do ar no período.

3.2 Poluentes/Contaminantes nitrogenados (NO_x, NH₃, HNO₃)

As concentrações médias variaram de 1,9 a 63 µg m⁻³ para NO_x, 0,32 a 19 µg m⁻³ para NH₃ e 1,1 a 18 µg m⁻³ para HNO₃. A **tabela 6** apresenta as concentrações médias obtidas para estes poluentes com os respectivos desvios e limites de quantificação.

Tabela 6 Concentrações médias de NO_x, NH₃ e HNO₃ (μg m⁻³) em centros urbanos brasileiros. 2017 a 2018

Local	Data de amostragem	Concentração em μg m ⁻³					
		NO _x		NH ₃		HNO ₃	
Salvador	02 a 16/08/2017	6,8	± 1,1	1,6	± 0,77	<LQ	
	21/09 a 05/10/2017	8,3	± 1,5	2,0	± 0,30	3,0	± 0,14
	14 a 28/11/2017	11	± 1,1	12	± 0,69	4,6	± 0,062
	25/01 a 08/02/2018	3,3	± 0,70	21	± 1,4	1,4	± 0,085
	23/03 a 06/04/2018	1,9	± 0,19	7,8	± 1,1	1,7	± 0,15
	15 a 29/06/2018	10	± 0,29	23	± 0,69	2,4	± 0,11
	X̄	6,8		11		2,6	
mín.	1,9		1,6		1,4		
máx.	11		23		4,6		
São Paulo	02 a 16/08/2017	28	± 2	2,0	± 0,18	6,4	± 0,37
	21/09 a 05/10/2017	12	± 0,23	2,6	± 0,48	4,1	± 0,15
	14 a 28/11/2017	64	± 2,7	6,2	± 0,62	18	± 0,27
	25/01 a 08/02/2018	35	± 1,3	26	± 2,2	2,0	± 0,09
	23/03 a 06/04/2018	57	± 0,35	23	± 0,36	1,8	± 0,17
	15 a 29/06/2018	33	± 0,54	21	± 0,21	3,1	± 0,43
	X̄	38		13		5,8	
mín.	12		2,0		1,8		
máx.	64		26		18		
Belo Horizonte	02 a 16/08/2017	27	± 0,1	2,0	± 0,15	2,0	± 0,13
	21/09 a 05/10/2017	19	± 0,97	4,9	± 0,09	11	± 0,98
	14 a 28/11/2017	29	± 1	11	± 1,5	10	± 1,5
	25/01 a 08/02/2018	36	± 0,82	34	± 2,0	<LQ	
	23/03 a 06/04/2018	19	± 1,1	18	± 0,62	1,5	± 0,22
	15 a 29/06/2018	27	± 1,1	19	± 0,52	1,2	± 0,72
	X̄	26		15		5,2	
mín.	19		2,0		1,2		
máx.	37		34		11		
Londrina	02 a 16/08/2017	11	± 0,65	2,2	± 0,02	1,7	± 0,091
	21/09 a 05/10/2017	4,0	± 0,25	3,3	± 0,19	<LQ	
	14 a 28/11/2017	21	± 1,1	8,8	± 1,5	7,1	± 0,39
	25/01 a 08/02/2018	17	± 0,1	17	± 1,6	2,0	± 0,19
	23/03 a 06/04/2018	ND		ND		ND	
	15 a 29/06/2018	6,0	± 0,16	15	± 1,4	2,1	± 0,04
	X̄	12		9,2		3,2	
mín.	4,0		2,2		1,7		
máx.	21		17		7,1		
Rio de Janeiro	02 a 16/08/2017	ND		ND		ND	
	21/09 a 05/10/2017	8,8	± 2,9	4,2	± 0,12	2,0	± 0,027
	14 a 28/11/2017	20	± 0,35	13	± 2,0	3,8	± 0,16
	25/01 a 08/02/2018	ND		ND		ND	
	23/03 a 06/04/2018	17	± 0,67	18	± 0,62	1,5	± 0,020
	15 a 29/06/2018	17	15 2,1	17	15 2,1	17	15 2,1
	X̄	8,8		4,2		1,1	
mín.	23		25		3,8		
máx.	1,6		0,93		0,89		
Limite de Quantificação (μg m⁻³)		1,61		17		15	

A partir da diferença entre os valores obtidos para NO_x e NO₂ foram calculadas as concentrações médias de NO que variaram de 1,6 – 34 μg m⁻³.

São Paulo e Belo Horizonte apresentaram, níveis de NO_x mais altos que o recomendado pela União Européia [223] de $30 \mu\text{g m}^{-3}$ em 4 das 6 amostragens realizadas. Os resultados para os óxidos de nitrogênio mostram correlação direta com o consumo de combustível diesel, fonte predominante de emissão desses gases em atmosferas urbanas, como discutido no subcapítulo 3.2.

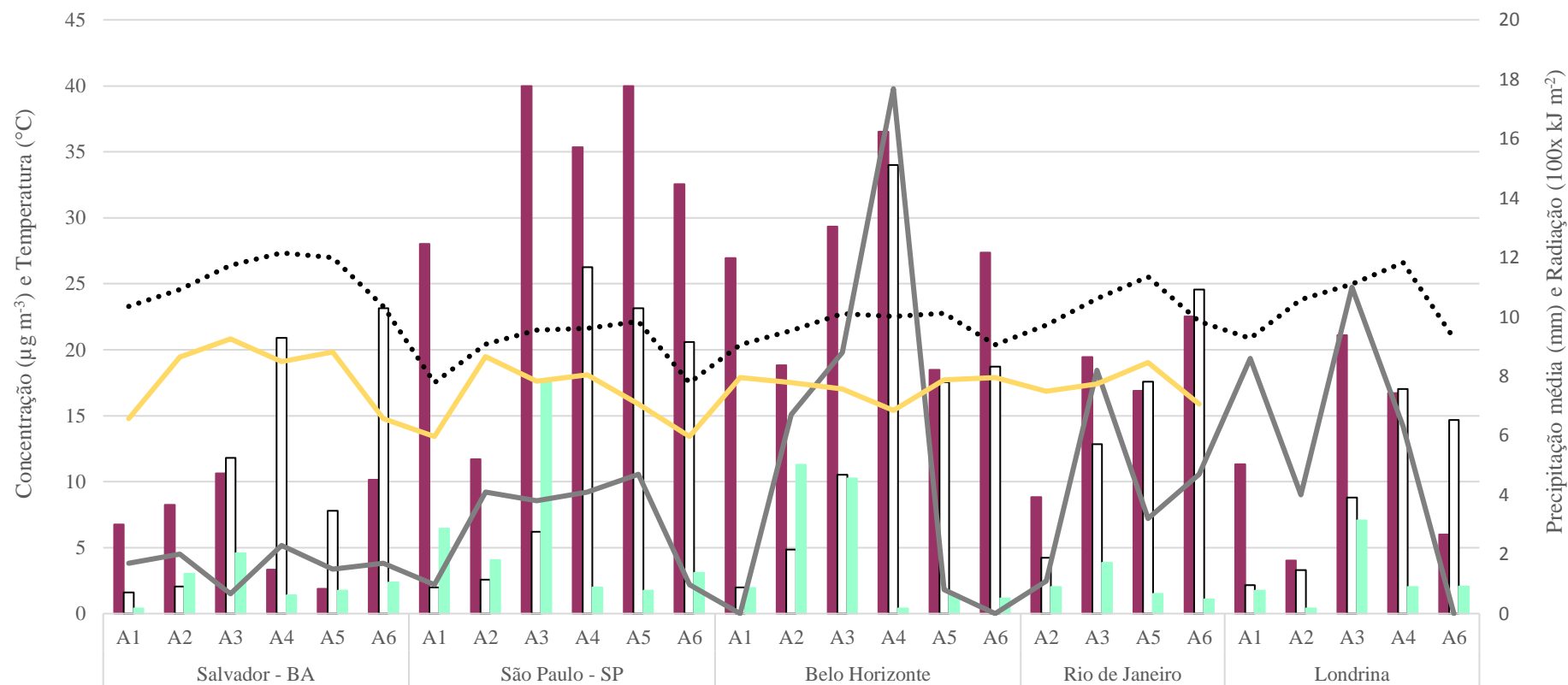
São Paulo, centro com maior consumo de combustíveis fósseis e desenvolvimento industrial, foi o que apresentou novamente os maiores valores de concentração para estes poluentes/contaminantes nitrogenados. A **figura 7** apresenta a variação das concentrações médias destes poluentes em função do período de amostragem (seco e chuvoso).

São Paulo e Belo Horizonte, apesar das precipitações terem sido, na maior parte do tempo, superiores às médias climatológicas, estas condições não foram suficientes para evitar episódios de alta concentração de óxidos de nitrogênio, indicando, neste caso, uma fonte contínua de NO_2 que parece equilibrar o efeito da deposição úmida. Apesar de uma pequena variação na temperatura média entre os períodos e locais estudados, é observado também que as maiores concentrações médias de óxidos de nitrogênio foram reportadas em meses mais quentes e com maior incidência de radiação solar.

Nas áreas urbanas, incêndios domésticos, tráfego e atividade industrial são geralmente considerados as principais fontes de NH_3 [391,392]. As concentrações de NH_3 foram mais altas entre Janeiro-Junho/2018 para todos os centros urbanos, que de acordo com os dados meteorológicos do INMET, mostrados na **figura 7**, indicam um período de maior precipitação e temperaturas mais altas. Este fato sugere que precipitação e temperatura não foram fatores determinantes para as concentrações deste contaminante na atmosfera tanto quanto a proporção de suas emissões antrópicas oriundas de uso de biocombustíveis, setores industriais ou uso de fertilizantes na agricultura.

A influência das emissões antrópicas é confirmada pelas trajetórias de massas de ar, com predominância sobre o continente, que além das emissões veiculares características são associadas também àquelas advindas de áreas industrializadas, como São Bernardo dos Campos e Osasco para São Paulo e/ou agrícolas como é o caso de Belo Horizonte, do qual o estado posiciona-se como maior produtor e consumidor de fertilizantes entre os estudados e nacionalmente é o 6º maior produtor agrícola no país [393] (**APÊNDICE E**).

Figura 7 Variação das concentrações médias de NO_x , NH_3 e HNO_3 nos centros urbanos brasileiros entre agosto/2017 e junho/2018

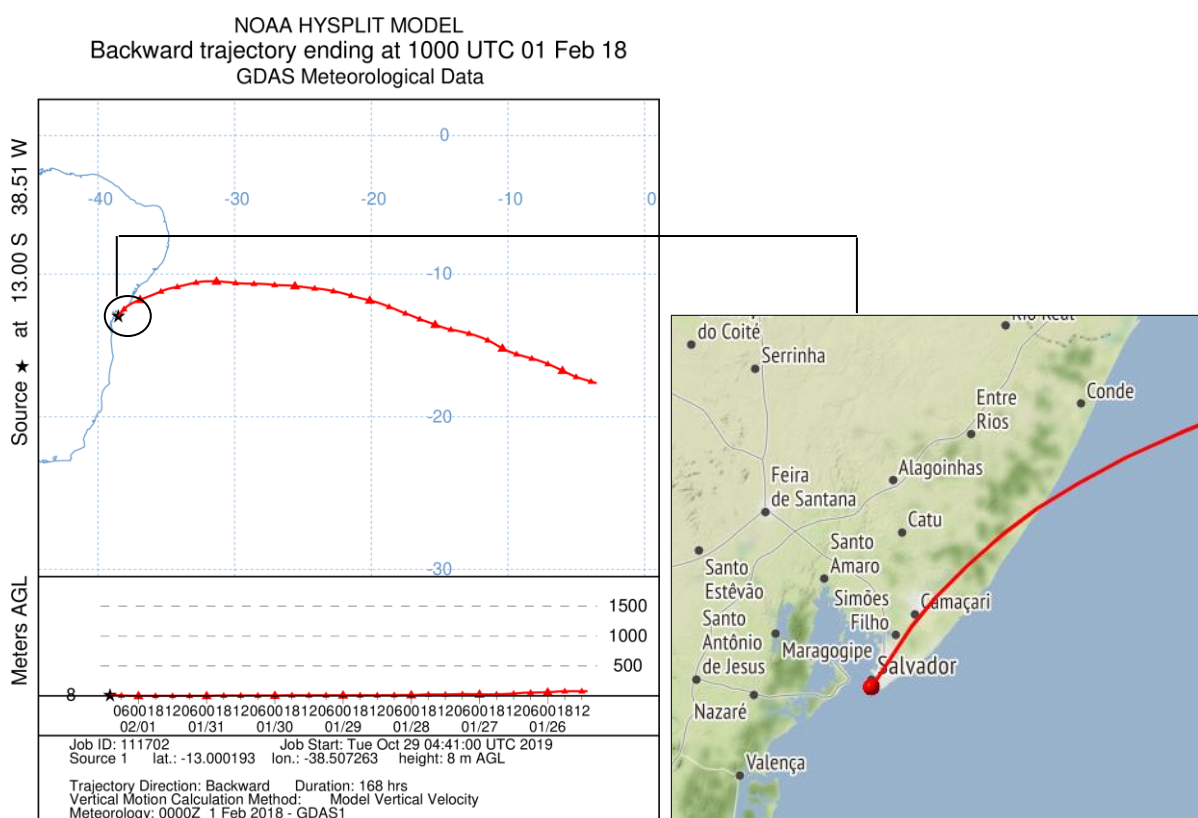


A: amostragem

A1: 02 a 16/08/2017; A2: 21/09 a 05/10/2017; A3: 14 a 28/11/2017; A4: 25/01 a 08/02/2018; A5: 23/03 a 06/04/2018 e A6: 15 a 29/06/2018

Nos períodos amostrais com aumento significativo da concentração de NH_3 em Salvador- Ba, A3 e A4, as massas de ar que chegavam na cidade também foram influenciadas por emissões do Polo Industrial de Camaçari – Ba, complexo petroquímico com mais de 90 empresas químicas e intensa produção de fertilizantes, localizado a 50 Km de Salvador, como mostrado de na figura 8.

Figura 8 Trajetórias reversas típicas das massas de ar que aportaram em Salvador – BA no período de 25/01 a 08/02/2018.



HNO_3 é considerado um produto importante na oxidação de compostos nitrogenados gasosos e importante contribuidor para a chuva ácida [394]. As maiores concentrações de HNO_3 foram observadas no período seco para Salvador e período chuvoso para São Paulo, Rio de Janeiro e Londrina, onde, apesar do período ter sido de maior precipitação, apresentou também temperaturas e radiação solar mais altas, contribuindo para a formação fotoquímica de HNO_3 a partir de precursores gasosos durante a atividade fotoquímica ($\text{HO}^* + \text{NO}_x \rightarrow \text{HNO}_3$). A variação sazonal deste ácido foi mais pronunciada do que para NH_3 e NO_x , o que pode ser

justificada pela variação fotoquímica e as transformações de fase de NH_3 e HNO_3 gasosos para partículas ($\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3$) [22,394].

As concentrações de HNO_3 em Belo Horizonte não demonstraram uma variação sazonal definida de acordo com os parâmetros meteorológicos avaliados (**Figura 7**).

Os centros urbanos cujas trajetórias de massas de ar foram influenciadas pelo aerossol marinho (**APÊNDICE E**) apresentaram menores valores de HNO_3 , indicando o favorecimento da reação deste ácido com NaCl do spray marinho, produzindo material particulado e HCl gasoso, que escapa para a atmosfera, contribuindo para a formação irreversível de $\text{NaNO}_3(\text{part.})$ ($\text{HNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3(\text{part.}) + \text{HCl}(\text{g})$).

Os níveis de concentração para estes poluentes estão na mesma ordem de grandeza de outros estudos recentes em áreas urbanas [238,364,389,395–397].

3.3 COVs: BTEX, formaldeído e acetaldeído

As concentrações médias variaram de 2,7-28; 1,7-126; 1,0-2,3; 0,91-2,5; 0,97-1,6; 5,1 a 17 e 1,3- 17 $\mu\text{g m}^{-3}$ para benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m,p-xileno, formaldeído e acetaldeído respectivamente. A **tabela 7** apresenta as concentrações médias obtidas para estes poluentes com os respectivos desvios e limites de quantificação.

Tabela 7 Concentrações médias de BTEX, formaldeído e acetaldeído ($\mu\text{g m}^{-3}$) em centros urbanos brasileiros - 2017 a 2018.

Local	Data de amostragem	Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$													
		Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		o-Xileno		m,p - Xileno		HCOH		CH ₃ COH	
Salvador	02 a 16/08/2017	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		8,7 + 0,22		3,8 + 1,5			
	21/09 a 05/10/2017	3,2	+ 0,11	6,3	+ 0,26	<LQ		1,1	3,0	0,16	<LQ		5,3 + 0,44	3,0 + 0,27	
	14 a 28/11/2017	3,1	+ 0,34	2,3	+ 0,51	<LQ		1,7	2,5	0,52	1,6 + 0,10		9,9 + 0,23	2,4 + 0,44	
	25/01 a 08/02/2018	<LQ		2,0 + 0,090		<LQ		1,2	+ 0,02		1,3	+ 0,03		8,3 + 1,4	1,3 + 0,19
	23/03 a 06/04/2018	2,8	+ 0,15	1,8	+ 0,070	<LQ		<LQ		2,5		7,1 + 0,37		2,5 + 0,13	
	15 a 29/06/2018	<LQ		4,6 + 0,57		<LQ		<LQ		<LQ		7,3	4,2	0,17	4,2 + 0,51
	\bar{X}	3,0		3,4		-		1,3		1,5		7,8		2,9	
	mín.	2,8		1,8		-		1,0		1,3		5,3		1,3	
máx.	3,2		6,3		-		1,7		1,7		9,9		4,2		
São Paulo	02 a 16/08/2017	14	+ 1,5	3,3	+ 0,14	<LQ		1,7	+ 0,12	1,6 + 0,100		10	+ 1,1	4,7 + 0,02	
	21/09 a 05/10/2017	23	+ 1,2	32	+ 1,9	2,3 + 0,46		1,2	+ 0,14	1,6 + 0,05		9,7	+ 1,3	8,6 + 0,42	
	14 a 28/11/2017	22	+ 3,4	58	+ 2,5	<LQ		2,5	+ 0,21	1,2 + 0,01		9,8	+ 0,29	17 + 1,3	
	25/01 a 08/02/2018	13	+ 1,8	7,4	+ 0,57	1,4 + 0,02		1,6	+ 0,07	<LQ		6,9	+ 0,55	<LQ +	
	23/03 a 06/04/2018	9,6	+ 1,4	6,1	+ 0,51	<LQ		1,0	+ 0,010	<LQ		13	+ 0,50	9,9 + 0,33	
	15 a 29/06/2018	28	+ 2,2	1,7	+ 0,04	1,8 + 0,01		<LQ		1,3	+ 0,01	11	+ 0,51	11 + 0,80	
	\bar{X}	19		18		1,8		1,6		1,4		10		10	
	mín.	10		1,7		1,4		1,0		1,2		6,9		4,7	
máx.	29		58		2,3		2,5		1,6		14		17		
Belo Horizonte	02 a 16/08/2017	<LQ		43 + 2,8		1,2 + 0,31		2,0	0,082		1,0 + 0,02		9,6	+ 0,61	5,7 + 0,75
	21/09 a 05/10/2017	3,0	+ 0,16	17	+ 2,5	<LQ		<LQ		<LQ		12	+ 0,46	7,2 + 0,31	
	14 a 28/11/2017	3,8	+ 0,47	60	+ 11	<LQ		1,3	+ 14	1,2 + 0,05		14	+ 0,57	7,5 + 0,08	
	25/01 a 08/02/2018	2,7	+ 0,064	3,5	+ 0,28	<LQ		1,0	+ 12	<LQ		12	+ 1,9	3,7 + 0,72	
	23/03 a 06/04/2018	3,8	+ 0,47	73	+ 10	1,2 + 0,010		15	+ 0,024	<LQ		15	+ 0,16	7,2 + 0,16	
	15 a 29/06/2018	3,1	+ 0,35	126	+ 7,0	1,3 + 0,024		18	+ 0,060	1,2 + 0,01		17	+ 1,2	4,2 + 0,50	
	\bar{X}	3,3		54		1,3		1,4		1,2		13		5,9	
	mín.	2,7		3,5		1,2		1,0		1,0		9,6		3,7	
máx.	3,8		126		1,3		2,0		1,2		17		7,5		
Londrina	02 a 16/08/2017	14	+ 1,5	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		11	+ 0,24	4,1 + 0,51	
	21/09 a 05/10/2017	3,0	+ 0,070	2,3	+ 0,43	1,5 + 0,060		0,98	+ 0,12	1,1 + 0,031		10	+ 0,12	4,0 + 0,20	
	14 a 28/11/2017	3,4	+ 0,27	5,3	+ 0,97	1,9 + 0,060		1,3	+ 0,18	0,97 + 0,19		10	+ 0,69	8,1 + 1,1	
	25/01 a 08/02/2018	3,1	+ 0,061	3,4	+ 0,13	1,3 + 0,040		<LQ		<LQ		10	+ 1,2	7,5 + 0,97	
	23/03 a 06/04/2018	ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND +	
	15 a 29/06/2018	3,9	+ 0,12	3,3	0,34	<LQ		0,92	+ 0,030	<LQ		7,3	+ 0,25	5,8 + 0,18	

Continuação tabela 7

Local	Data de amostragem	Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$													
		Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		o-Xileno		m,p - Xileno		HCOH		CH ₃ COH	
Londrina	\bar{X}	5,4		3,6		1,6		1,1		1,1		9,7		5,9	
	mín.	3,0		2,3		1,3		0,92		0,97		7,3		4,0	
	máx.	14		5,3		1,9		1,4		1,1		11		8,1	
	02 a 16/08/2017	ND		ND		ND		ND		ND		ND +		ND +	
	21/09 a 05/10/2017	3,1	+ 0,10	1,8	+ 0,15	1,0	+ 0,17	0,91	+ 0,012	<LQ	<LQ	6,1	+ 0,57	6,7	+ 0,85
Rio de Janeiro	14 a 28/11/2017	2,7	+ 0,060	3,2	+ 0,37	1,1	+ 0,060	<LQ	<LQ	<LQ	5,1	+ 1,3	6,4	+ 0,43	
	25/01 a 08/02/2018	ND		ND		ND		ND		ND		ND +		ND +	
	23/03 a 06/04/2018	2,7	+ 0,079	4,1	+ 0,47	<LQ	<LQ	0,97	+ 0,0025	0,99	+ 0,040	8,0	+ 0,35	3,1	+ 0,22
	15 a 29/06/2018	4,7	+ 0,080	2,1	+ 0,020	<LQ	<LQ	0,91	+ 0,020	<LQ	<LQ	5,9	+ 0,42	8,1	+ 0,97
	\bar{X}	3,3		2,8		1,1		0,93		0,99		6,3		6,1	
mín.	2,7		1,8		1,0		0,91		0,99		5,1		3,1		
máx.	4,7		4,1		1,1		0,97		0,99		8,0		8,1		
Limite de Quantificação ($\mu\text{g m}^{-3}$)		0,94		0,80		1,0		0,91		0,90		0,64		1,3	

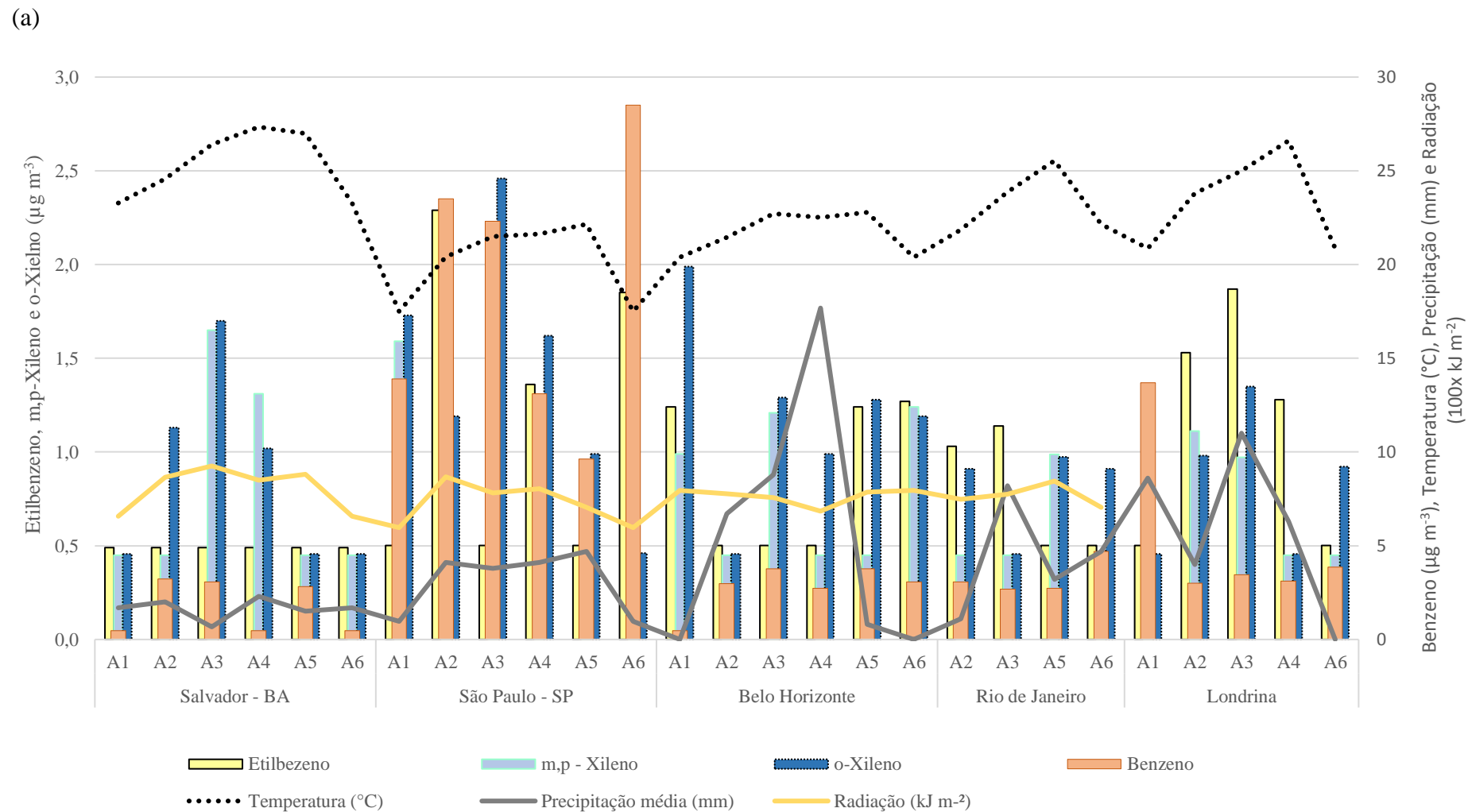
No Brasil não há legislação para estes compostos. No entanto, considerando recomendações internacionais observa-se que, de modo geral, benzeno apresentou valores maiores que o associado a probabilidade de leucemia em 1 a cada 100.000 pessoas, de acordo com a Organização Mundial da Saúde ($> 1,7 \mu\text{g m}^{-3}$) [55], e em São Paulo ultrapassou o padrão anual de $5,0 \mu\text{g m}^{-3}$, estabelecido pela União Europeia através da Diretiva 2008/50/CE [223]. As concentrações de acetaldeído ficaram abaixo do valor de referência estabelecido pelo ESL – Effects Screening Levels – Texas Commission on Environmental Quality (EUA, 2016), de $45 \mu\text{g m}^{-3}$ [225]. No entanto, para formaldeído, as concentrações ultrapassaram o valor máximo recomendado por esse mesmo órgão ($\geq 3,3 \mu\text{g m}^{-3}$) na maioria das vezes, exceto, em Salvador e São Paulo em Janeiro/2018.

São Paulo novamente apresenta maiores concentrações que, como explicado no subcapítulo 3.1, indicam relação direta com o tráfego veicular. Observa-se que a proporção entre as concentrações de formaldeído e acetaldeído estão menores que as encontradas em décadas anteriores, sugerindo relação com a diminuição do uso de etanol no país, como comprovado pela ANP [314].

Tolueno foi o poluente entre os COVs amostrados com maiores valores de concentração, principalmente em Belo Horizonte, justificado pela variedade e provavelmente intensidade de fontes de emissão, quando comparado aos demais centros. Neste caso, além da emissão veicular e evaporação de gasolina em postos de abastecimento de combustíveis dentro da cidade, uso como solventes e fumaça de cigarro, comuns aos outros locais, ocorrem emissões de aterros sanitários [99,101,241,278,307] em dois pontos próximos ao local de amostragem.

As **Figuras 9 (a), (b) e (c)** apresentam a variação das concentrações médias destes poluentes em função do período de amostragem (seco e chuvoso).

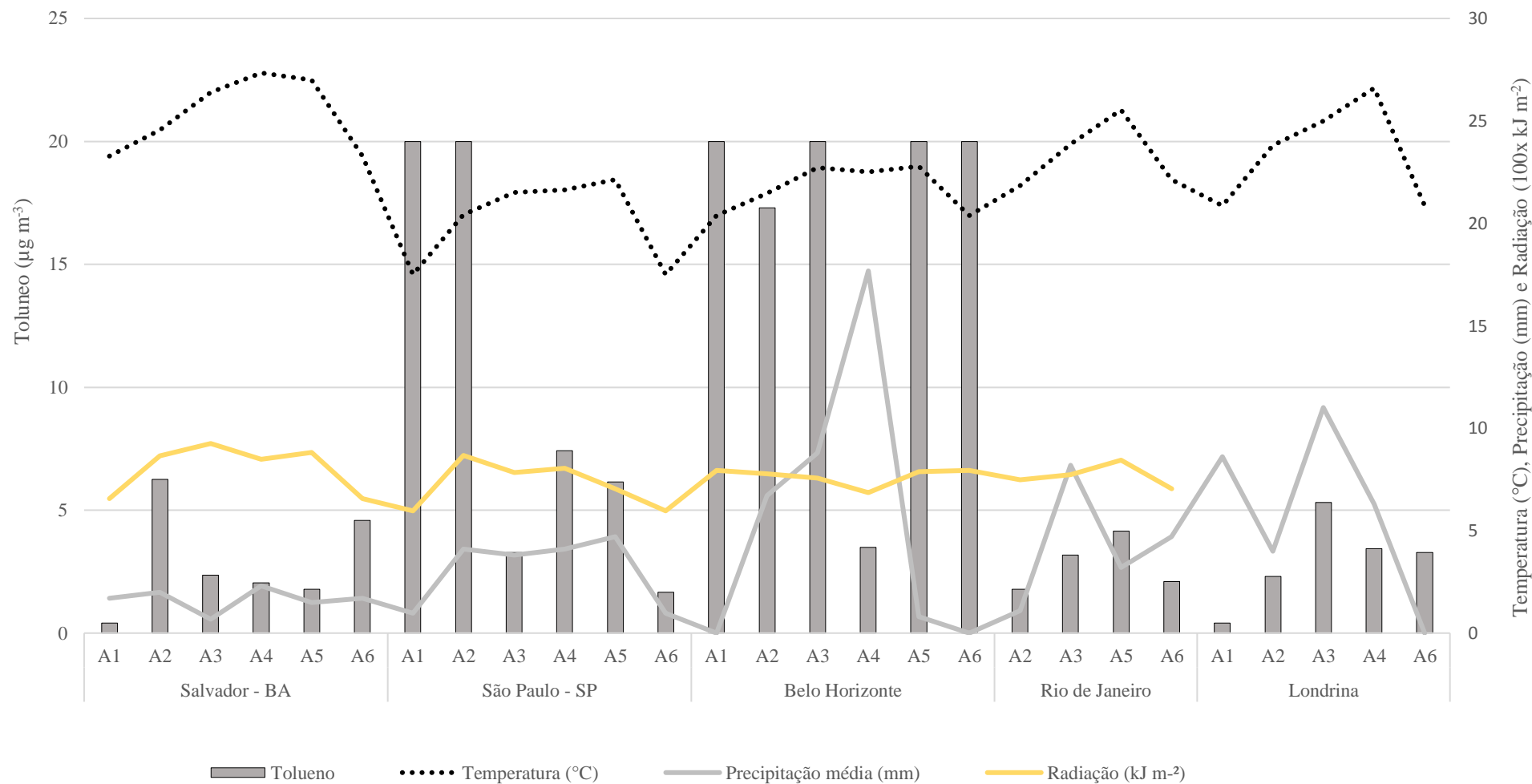
Figura 9 Variação das concentrações médias de BEX (a), tolueno (b), HCOH e CH₃COH (c) nos centros urbanos brasileiros entre agosto/2017 e junho/2018



A: amostragem

A1: 02 a 16/08/2017; A2: 21/09 a 05/10/2017; A3: 14 a 28/11/2017; A4: 25/01 a 08/02/2018; A5: 23/03 a 06/04/2018 e A6: 15 a 29/06/2018

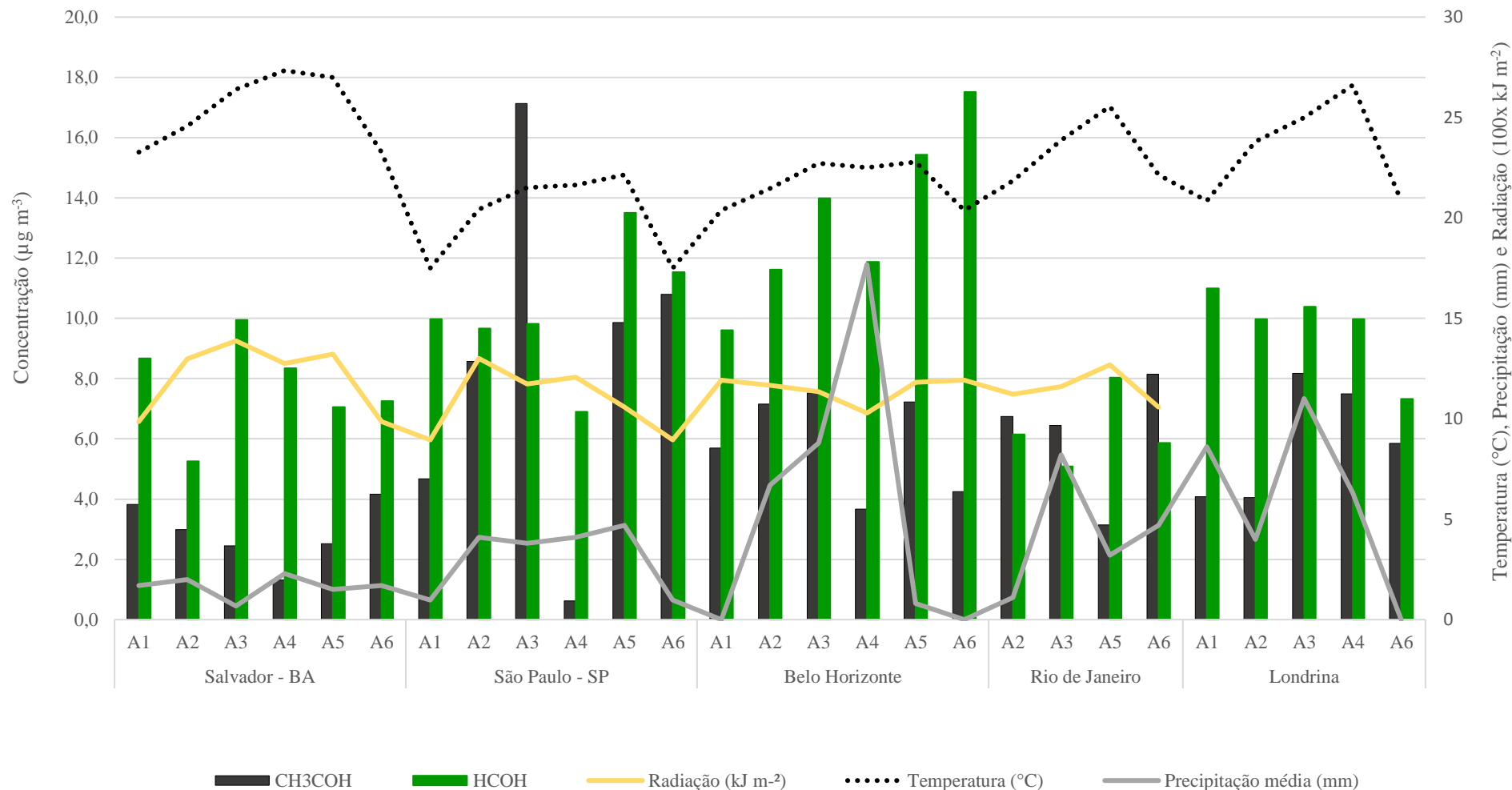
(b)



A: amostragem

A1: 02 a 16/08/2017; A2: 21/09 a 05/10/2017; A3: 14 a 28/11/2017; A4: 25/01 a 08/02/2018; A5: 23/03 a 06/04/2018 e A6: 15 a 29/06/2018

(c)



A: amostragem

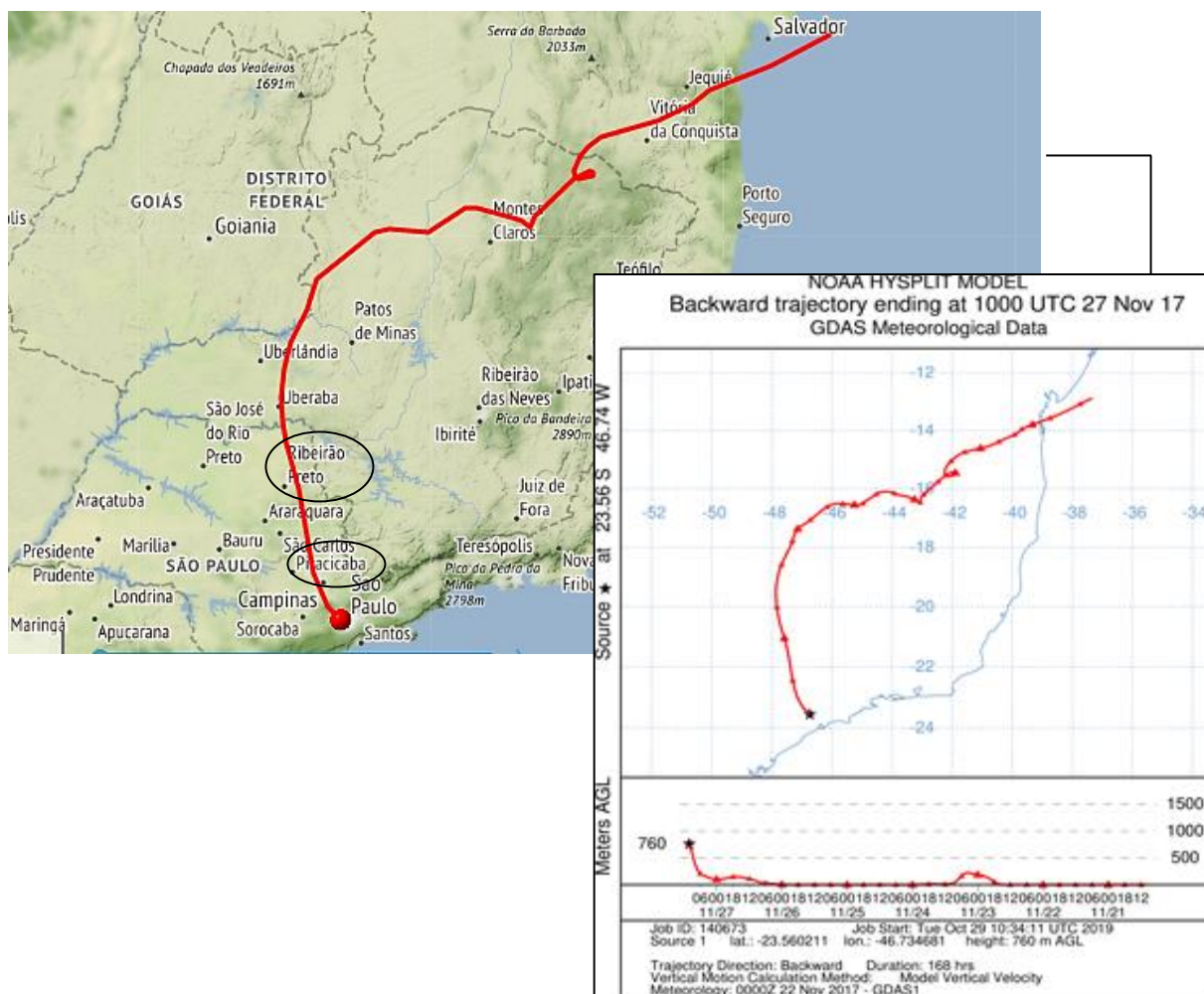
A1: 02 a 16/08/2017; A2: 21/09 a 05/10/2017; A3: 14 a 28/11/2017; A4: 25/01 a 08/02/2018; A5: 23/03 a 06/04/2018 e A6: 15 a 29/06/2018

Em Salvador, os COVs que apresentaram maior variação sazonal foram acetaldeído e tolueno com maiores concentrações no período de menor radiação, indicando menor remoção fotoquímica e sugerindo que as emissões diretas influenciaram mais que a formação *in situ* para estes compostos no período. As concentrações dos xilenos diminuíram em maior escala nos períodos mais quentes com radiação mais intensa, quando comparado com os demais BTEX, o que pode estar associado a sua maior velocidade de reação com radicais HO* [170], fazendo com sejam removidos mais rapidamente da troposfera. Além disso, Salvador, bem como Rio de Janeiro são as cidades com maior radiação solar durante todo o ano, entre os centros estudados, o que contribui para a remoção fotoquímica dos COVs [113]; por outro lado, a atmosfera amostrada nesses locais, está predominantemente influenciada por massas de ar vindas do oceano (**APÊNDICE E**), supostamente mais limpas que as massas de ar vindas do continente com áreas antropizadas.

Em São Paulo e Belo Horizonte destacaram-se as concentrações de tolueno, etilbenzeno, formaldeído e acetaldeído, com valores mais altos entre agosto/2017, novembro/2017 e Junho/2018, o que, como discutido anteriormente, decorrem provavelmente das condições desfavoráveis à dispersão dos poluentes neste período [322]. Associado a isto, São Paulo, que é o maior produtor de cana-de-açúcar do país, recebe influência da queima desta matéria prima nos períodos de safra e pós safra (queima do bagaço e das terras para replantio), emitindo diversos poluentes/contaminantes como NOx e COVs [323] e [324]. Na A3, São Paulo apresentou um aumento significativo na concentração de acetaldeído, emitido secundariamente pela oxidação do etanol; ao analisar as trajetórias reversas de massas de ar (**Figura 10**) foi possível perceber que neste período, o sítio amostral foi influenciado por massas de ar que passavam por Ribeirão Preto, e Piracicaba, cidades de grande produção de cana-de-açúcar e derivados no país, e que o período era de queima de bagaço, o que certamente influenciou para esses valores altos para acetaldeído, mesmo em período de maior radiação solar que facilita a remoção fotoquímica de COVs.

Benzeno também apresentou maiores concentrações em São Paulo no período seco, sugerindo fontes locais intensas, como emissões veiculares e industriais para COVs, como já discutido na caracterização de fontes do subcapítulo 3.1; além da predominância de trajetórias de massas de ar por áreas urbanas. As demais cidades com menor influência de fontes industriais apresentaram menor concentração para este composto.

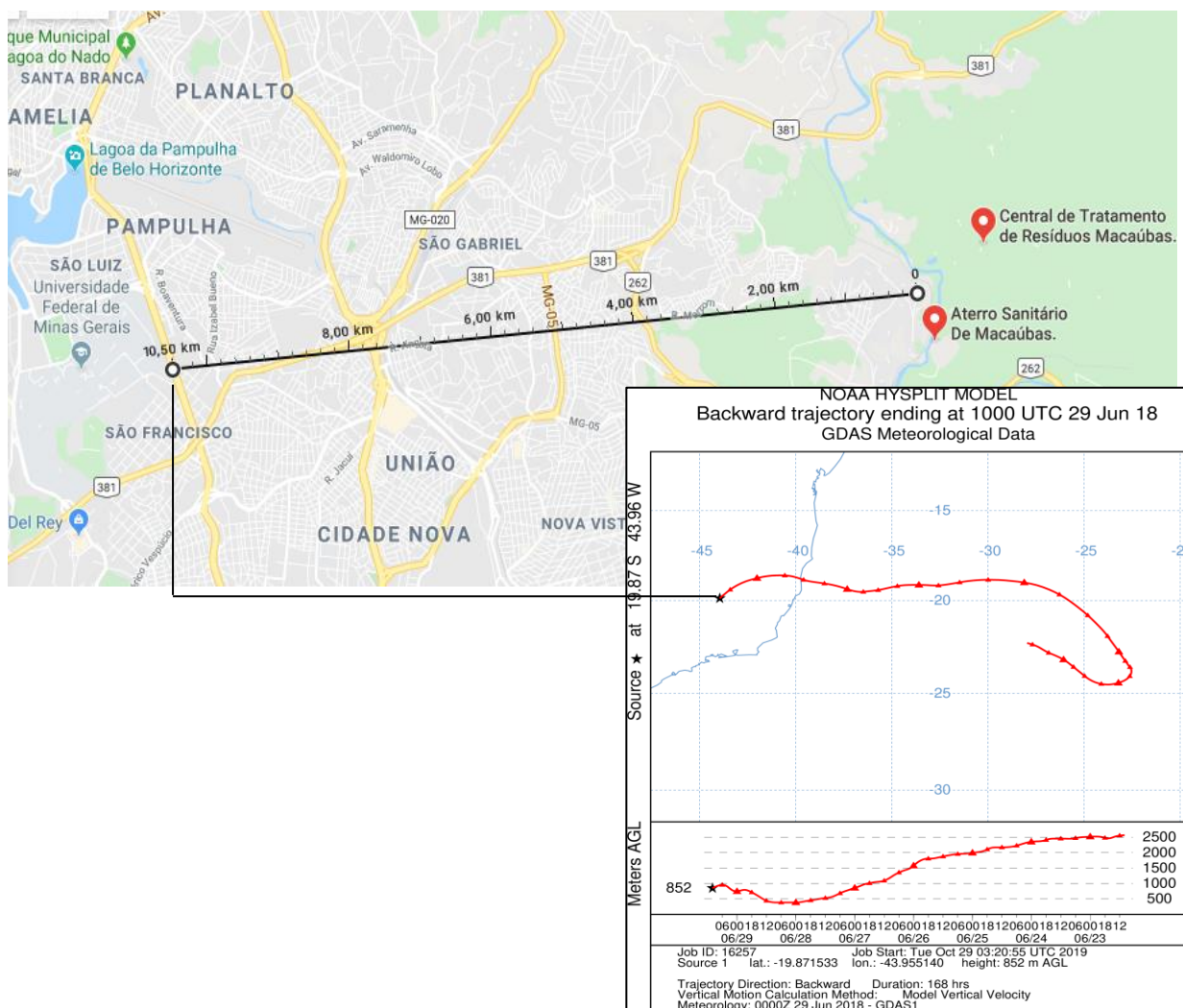
Figura 10 Trajetórias reversas das massas de ar que aportando em São Paulo-SP no período de 14 a 28/11/2017



Destaca-se também os valores de tolueno no centro urbano de Belo Horizonte, que apresentou valores até 25 vezes mais altos que a média geral, indicando uma fonte local intensa. As informações da trajetória de massas de ar reversas sugerem que o sítio amostral, localizado a um raio de 10 km do aterro sanitário e central de tratamento de resíduos de Macaúbas receba influência de emissões de tolueno no biogás, que está entre os COVs mais comuns nas emissões de aterros [335] (**Figura 11**), favorecido ainda pela volatilização direta de fontes como espumas, solventes e tintas [337–341].

Londrina, apesar de ser a cidade, entre as estudadas, com estações do ano mais definidas, foi a que apresentou a menor variação sazonal; isso pode ser justificado pela alta pluviosidade durante todo o ano, que reflete em pouca variação nos níveis de concentração.

Figura 11 Trajetórias reversas típicas das massas de ar que aportaram em Belo Horizonte – MG no período amostral



3.4 Concentração atmosférica de outros ácidos inorgânicos (HCl e H₂S) e ácidos orgânicos (HCOOH e CH₃COOH)

As concentrações médias variaram de 0,93-21; 0,24-3,8; 1,0-5,9; 2,4-9,7; $\mu\text{g m}^{-3}$ para HCl, H₂S, HCOOH e CH₃COOH respectivamente. A **tabela 8** apresenta as concentrações médias obtidas para estes poluentes com os respectivos desvios e limites de quantificação.

Tabela 8 Concentrações médias de HCl, H₂S, HCOOH e CH₃COOH ($\mu\text{g m}^{-3}$) em centros urbanos brasileiros - 2017 a 2018

Local	Data de amostragem	Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$							
		HCl		H ₂ S		HCOOH		CH ₃ COOH	
Salvador	02 a 16/08/2017	3,1	± 0,27	<LQ		1,0	± 0,34	5,4	± 0,65
	21/09 a 05/10/2017	4,9	± 0,39	<LQ		1,2	± 0,43	4,3	± 0,95
	14 a 28/11/2017	0,93	± 0,052	<LQ		4,3	± 0,32	3,8	± 0,02
	25/01 a 08/02/2018	3,3	± 0,28	<LQ		1,3	± 0,7	3,4	± 0,013
	23/03 a 06/04/2018	15	± 0,89	<LQ		4,6	± 0,45	4,3	± 0,12
	15 a 29/06/2018	6,6	± 0,39	<LQ		<LQ		3,0	± 0,045
	\bar{X}	5,7		<LQ		2,2		4,1	
mín.	0,93		<LQ		1,0		3,0		
máx.	15		<LQ		4,6		5,4		
São Paulo	02 a 16/08/2017	5,1	± 0,37	1,4	± 0,25	2,3	± 0,83	7,9	± 0,3
	21/09 a 05/10/2017	4,9	± 0,18	<LQ		4,6	± 0,75	8,98	± 9,0
	14 a 28/11/2017	8,5	± 0,66	1,8	± 0,093	3,6	± 0,65	9,7	± 0,39
	25/01 a 08/02/2018	10	± 0,90	1,6	± 0,15	5,8	± 0,67	5,5	± 0,93
	23/03 a 06/04/2018	3,6	± 0,29	1,2	± 0,052	5,9	± 0,81	4,9	± 0,49
	15 a 29/06/2018	9,4	± 0,42	<LQ		3,9	± 0,43	6,6	± 6,6
	\bar{X}	6,9		1,5		4,3		7,2	
mín.	3,6		1,2		2,3		4,9		
máx.	10		1,8		5,9		9,7		
Belo Horizonte	02 a 16/08/2017	1,4	± 0,079	2,3	± 0,090	1,2	± 0,32	4,3	± 0,54
	21/09 a 05/10/2017	1,3	± 0,050	0,78	± 0,040	2,4	± 0,11	6,6	± 0,12
	14 a 28/11/2017	4,1	± 0,56	0,63	± 0,050	1,9	± 0,21	5,7	± 0,12
	25/01 a 08/02/2018	1,7	± 0,19	0,23	± 0,080	5,0	± 0,24	4,9	± 0,4
	23/03 a 06/04/2018	1,6	± 0,90	2,0	± 0,027	3,5	± 0,3	6,2	± 0,54
	15 a 29/06/2018	3,0	± 0,18	3,8	± 0,16	3,0	± 0,51	3,7	± 0,045
	\bar{X}	2,2		1,6		2,8		5,2	
mín.	1,3		0,23		1,2		3,7		
máx.	4,1		3,8		5,0		6,6		
Londrina	02 a 16/08/2017	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
	21/09 a 05/10/2017	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
	14 a 28/11/2017	5,7	± 1,5	0,35	± 0,034	<LQ		<LQ	
	25/01 a 08/02/2018	10	± 1,6	0,23	± 0,045	<LQ		<LQ	
	23/03 a 06/04/2018	ND		ND		ND		ND	
	15 a 29/06/2018	14	± 1,4	<LQ		<LQ		<LQ	
	\bar{X}	10		0,29		<LQ		<LQ	
mín.	5,7		0,23		<LQ		<LQ		
máx.	14		0,35		<LQ		<LQ		
Rio de Janeiro	02 a 16/08/2017	ND		ND		±		±	
	21/09 a 05/10/2017	<LQ		0,55	± 0,076	2,1	± 0,051	4,2	± 0,043
	14 a 28/11/2017	5,9	± 0,83	0,66	± 0,079	1,0	± 0,76	3,9	± 0,45
	25/01 a 08/02/2018	ND		ND		±		±	
	23/03 a 06/04/2018	3,0	± 0,15	1,5	± 0,020	<LQ		2,4	± 0,17
	15 a 29/06/2018	1,4	± 0,020	1,1	± 0,042	4,0	± 0,043	3,8	± 0,18
	\bar{X}	3,4		0,94		2,4		3,6	
mín.	1,4		0,55		1,0		2,4		
máx.	5,9		1,5		4,0		4,2		
Limite de Quantificação ($\mu\text{g m}^{-3}$)		0,93		0,24		0,54		0,82	

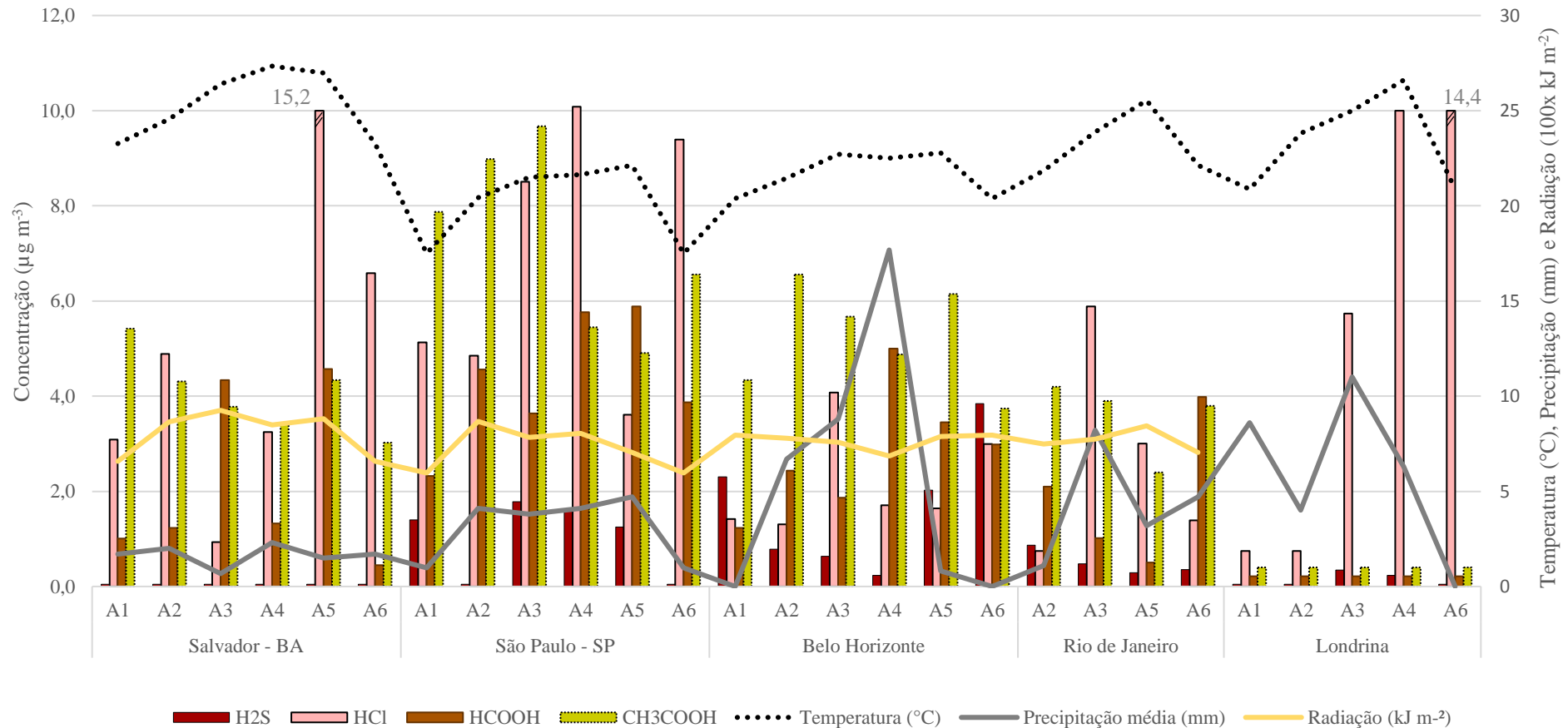
Salvador, São Paulo e Londrina apresentaram concentrações de HCl acima do recomendado pelo Critério de Qualidade canadense para o ar ambiente (2016) de $7,9 \mu\text{g m}^{-3}$ [225] em pelo menos um dos períodos amostrais; todavia, em nenhum caso acima da recomendação OME (2012) de $20 \mu\text{g m}^{-3}$ [224].

Para H_2S , as maiores concentrações foram em Belo Horizonte e São Paulo, com valores abaixo do limite recomendado pelo Critério de Qualidade canadense para o ar ambiente ($7 \mu\text{g m}^{-3}$), mas, superiores ao nível de percepção de odor (0,2 a $2 \mu\text{g m}^{-3}$), determinado pela Organização Mundial de Saúde e da faixa de reconhecimento deste gás odorífero (0,6 – $6,0 \mu\text{g m}^{-3}$) [55]. Além disso, estes valores encontrados em áreas urbanas são 3 a 6 vezes mais altos do que as concentrações medidas no campo de petróleo de Buracica-BA em 2005 [237] usando a mesma metodologia, o que alerta sobre a presença significativa deste gás naqueles dois ambientes urbanos.

As concentrações dos ácidos orgânicos também foram mais altas em São Paulo e Belo Horizonte, no entanto, para estes compostos não foram ainda estabelecidas recomendações/legislações, de modo que, a avaliação destes níveis deve ser baseada nos valores obtidos em outros estudos sobre o comportamento destes ácidos em ambiente urbano.

A **figura 12** apresenta a variação das concentrações destes poluentes ao longo do período amostral.

Figura 12 Variação das concentrações médias de HCl, H₂S, HCOOH e CH₃COOH nos centros urbanos brasileiros entre agosto/2017 e junho/2018



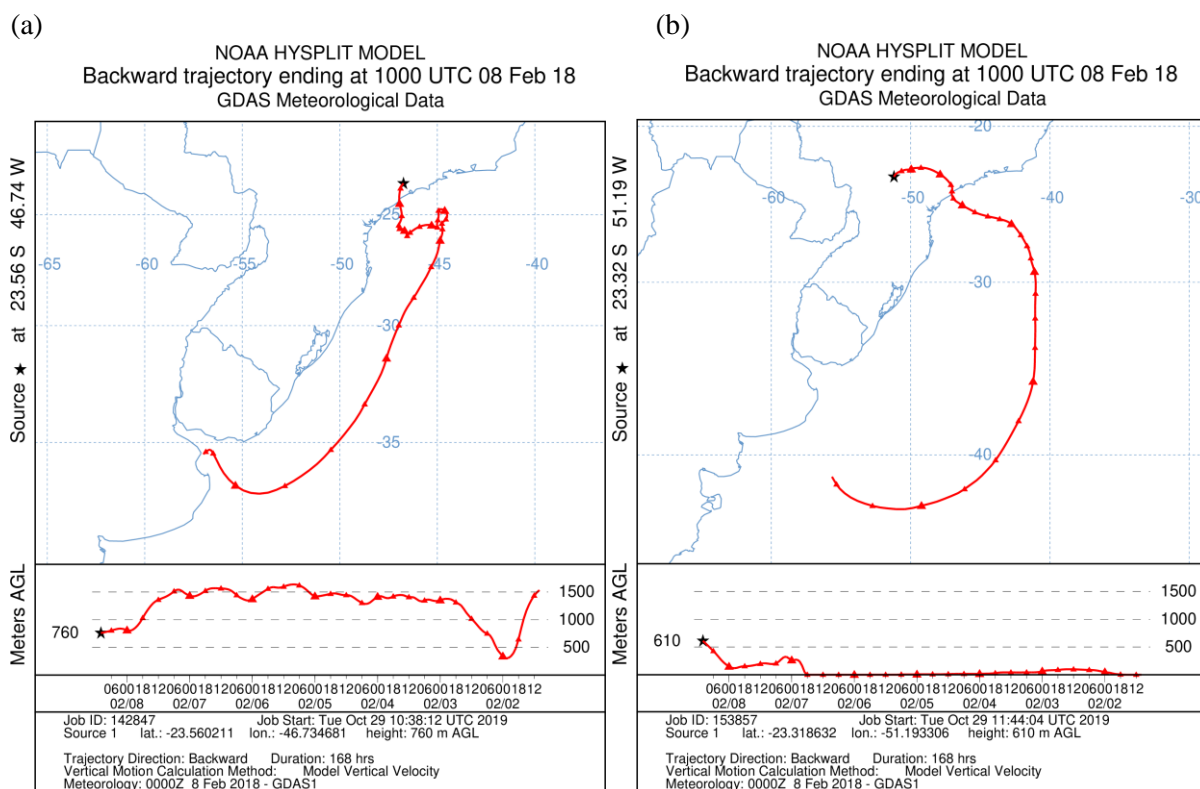
A: amostragem

A1: 02 a 16/08/2017; A2: 21/09 a 05/10/2017; A3: 14 a 28/11/2017; A4: 25/01 a 08/02/2018; A5: 23/03 a 06/04/2018 e A6: 15 a 29/06/2018

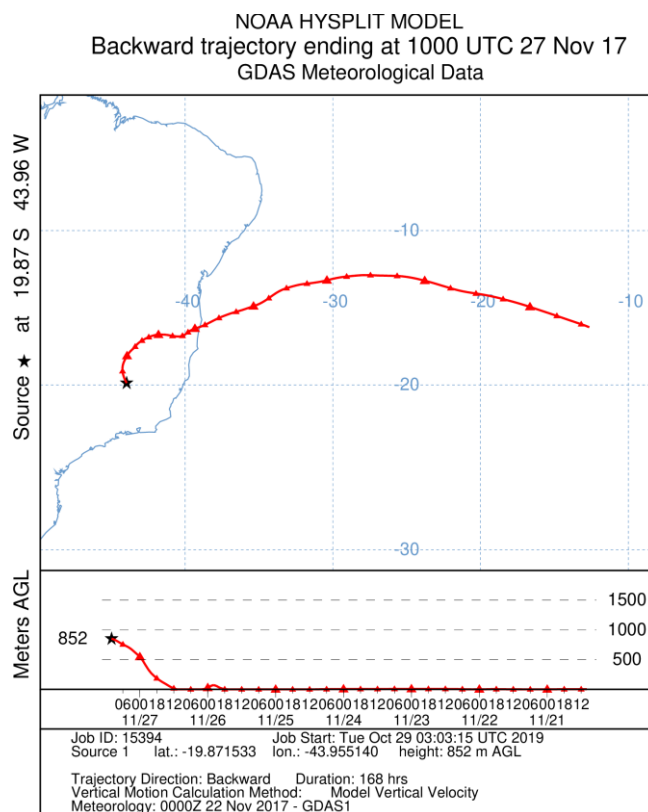
Pela **figura 12** observa-se que a maior concentração de HCl ocorreu em Salvador no período seco; no entanto, São Paulo aparece com uma média maior ao longo dos meses amostrados. As cidades e períodos cujas concentrações foram mais elevadas apresentam em comum a influência do spray marinho localmente ou oriundo de massas de ar que chegavam a estes locais (**Figura 4** e **Figura 13**), como Salvador em todas as amostragens, São Paulo na A4 e Londrina na A4 e A6 e Belo Horizonte na A3 e A6. Áreas urbanas que recebem a influência do aerossol marinho, são mais susceptíveis a interações de ácidos como H_2SO_4 e HNO_3 com o NaCl do spray marinho, aumentando a concentração de $\text{HCl}_{(g)}$ na atmosfera ($\text{HNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_{3(\text{part.})} + \text{HCl}_{(g)}$).

São Paulo apesar de apresentar um destaque para a concentração de HCl na A4 (único período com massas de ar predominantes do oceano), é um centro muito influenciado também por uma maior intensidade de emissões veiculares e conseqüentemente maior emissão direta por exaustão e como poluente secundário, o que justificam valores mais altos mesmo quando não há influência do aerossol marinho.

Figura 13 Trajetórias reversas de massas de ar vindas do oceano que aportaram nos centros urbanos: (a) São Paulo, (b) Londrina, (c) Belo Horizonte

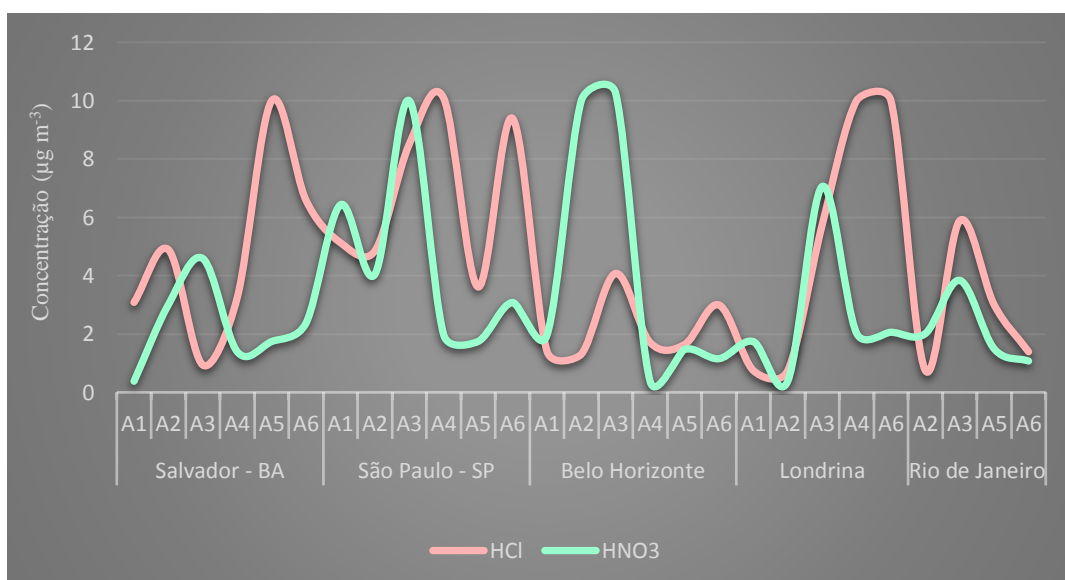


(c)



A **figura 14** apresenta a comparação entre HNO_3 e HCl na atmosfera dos centros urbanos estudados.

Figura 14 Comparação entre as concentrações de HNO_3 e HCl em centros urbanos brasileiros, 2017-2018



Observa-se que nas amostragens com influência predominante do aerossol marinho (Salvador em todas as amostragens, São Paulo na A4, Londrina na A4 e A6 e Belo Horizonte na A3 e A6) as concentrações mais altas de HNO_3 para os referidos períodos, ainda eram as mais baixas entre as determinadas ao longo de todos os períodos amostrais, o que confirma o seu consumo nas partículas do spray marinho, aumentando assim a concentração de HCl gasoso na atmosfera urbana destes locais. Rio de Janeiro, apesar de receber significativa influência marítima pela proximidade do oceano, não apresentou esse quadro característico quando se compara concentrações de HNO_3 e HCl . Isso pode estar relacionado à altura do ponto amostral (7 m do solo), como já comentado, onde não deve ter conseguido chegar grande parte do spray marinho gerado localmente, além do fato de uma amostragem de ar nessa altura, em termos quantitativos, poder ser menos representativa da atmosfera urbana local.

O ácido sulfídrico (H_2S), é originado em áreas urbanas principalmente em função da deficiência de saneamento básico e presença frequente de esgotos a céu aberto, onde a decomposição microbiológica da matéria orgânica produz esse gás de odor desagradável característico. Nas amostragens, este poluente só foi encontrado com concentração e frequência significativa em Belo Horizonte, São Paulo e Rio de Janeiro.

As maiores concentrações foram em Belo Horizonte, possivelmente pela localização do sítio amostral nas proximidades da Lagoa da Pampulha, atualmente poluída, devido a descarga de esgotos gerados pela falta de saneamento básico de grande parte dos moradores da redondeza e trazidos dos córregos Sarandi e Ressaca (Nascentes em Contagem – MG), que respondem por cerca de 70% dessa poluição [398]. Além disso, como já discutido, o local é próximo à 2 aterros sanitários que também devem contribuir para o aumento dos níveis de H_2S naquela atmosfera. Em São Paulo, os valores mais expressivos são claramente explicados pela proximidade com as Margens do rio Pinheiro, que segundo o relatório de águas interiores do Estado de São Paulo, da CETESB em 2018 [399], mostra-se com um perfil do Índice de Qualidade de Água (IQA) para este rio de ruim a péssima no trecho em estudo, devido a presença de carga orgânica elevada causada pelo despejo de esgoto doméstico e industrial ao longo dos anos. No Rio de Janeiro, apesar do sítio amostral não estar próximo à locais de despejos de esgoto a céu aberto e aterros sanitários, tem suas concentrações de H_2S possivelmente justificadas pela presença de um Centro Experimental de Tratamento de Esgotos da UFRJ (CESA), localizado ao lado do prédio onde se encontrava o ponto de coleta das amostras (~ 300 m). A **figura 15 (a, b e c)** a proximidade dos pontos de coleta nestes centros com as possíveis fontes de H_2S . Salvador e Londrina, por não apresentarem fontes de emissões diretas deste contaminante a distâncias que

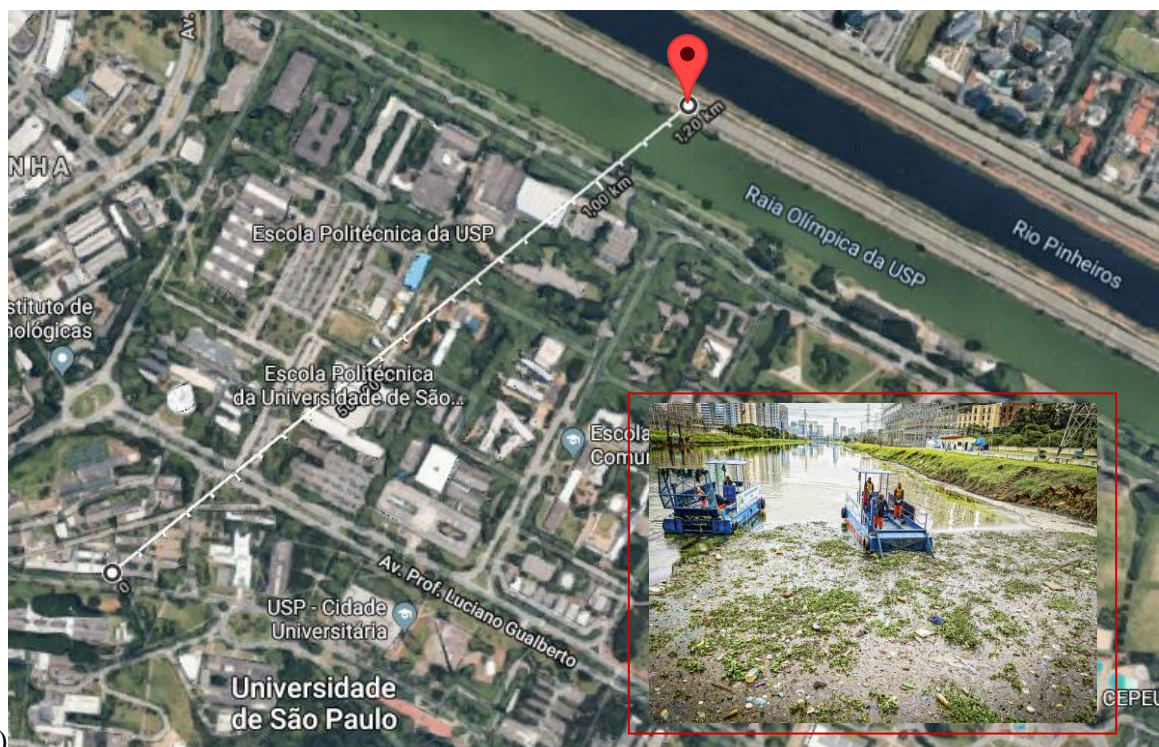
pu dessem interferir na sua amostragem apresentaram na maioria das vezes valores abaixo do limite de quantificação do amostrador.

Figura 15 Localização de fontes antrópicas de H₂S em Belo Horizonte (a), São Paulo (b) e Rio de Janeiro (c).

(a)



(b)



(c)

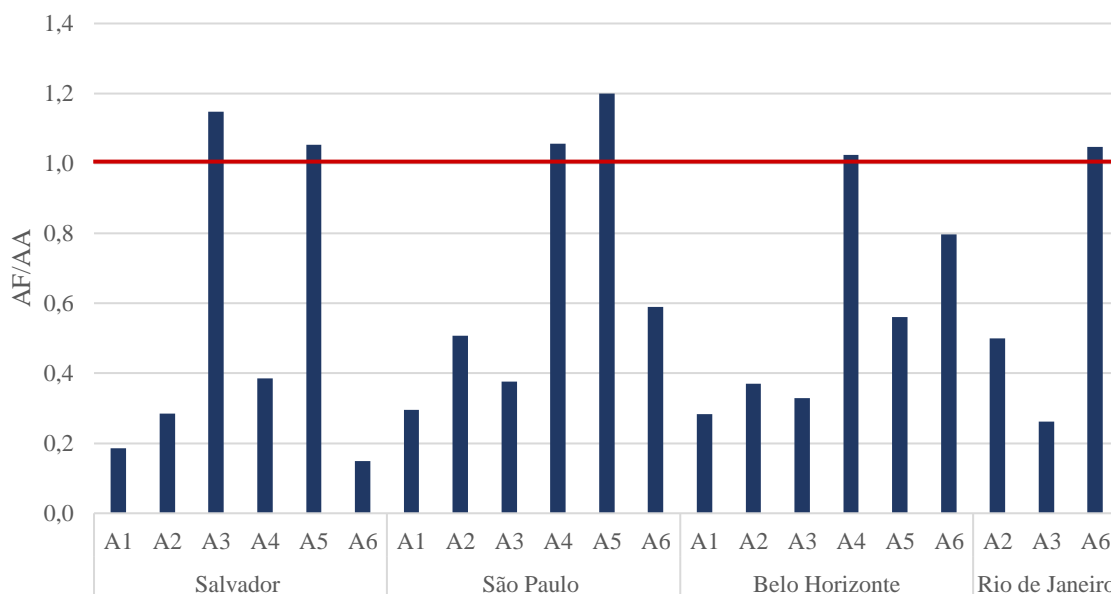


Quanto aos ácidos orgânicos, a **figura 12** mostra que as concentrações apresentaram pouca variação em função da influência sazonal quando comparado aos valores de ácidos clorídrico e nítrico, mas com predominância de aumento das concentrações no período seco para todos os centros urbanos, sendo o ácido acético a espécie mais abundante.

São Paulo foi o centro urbano que apresentou os maiores níveis de ácido fórmico e acético, seguido de Belo Horizonte. De modo geral, as maiores concentrações de ácido fórmico foram observadas nos períodos de radiação solar mais intensa, o que é esperado, em virtude do favorecimento de formação fotoquímica deste composto a partir da ozonólise de olefinas e/ou formaldeído na presença de radicais livres. Estes níveis mais elevados refletem parcialmente uma contribuição da formação *in situ*.

Por outro lado, a queima de combustíveis nos motores dos veículos também é uma fonte de ácidos carboxílicos na atmosfera e considerada importante para os níveis em ambientes urbanos. Estas emissões liberam para a atmosfera diferentes ácidos orgânicos, dos quais 78% correspondem aos ácidos acético e fórmico [117,178]. A razão entre as concentrações destes ácidos (AF/AA) permite sugerir sua origem atmosférica evidenciando o predomínio na formação dos ácidos carboxílicos *in situ* através de reações fotoquímicas para razões maiores do que 1 e emissões diretas para razões menores que 1. As razões para estes ácidos estão apresentadas na **figura 16**.

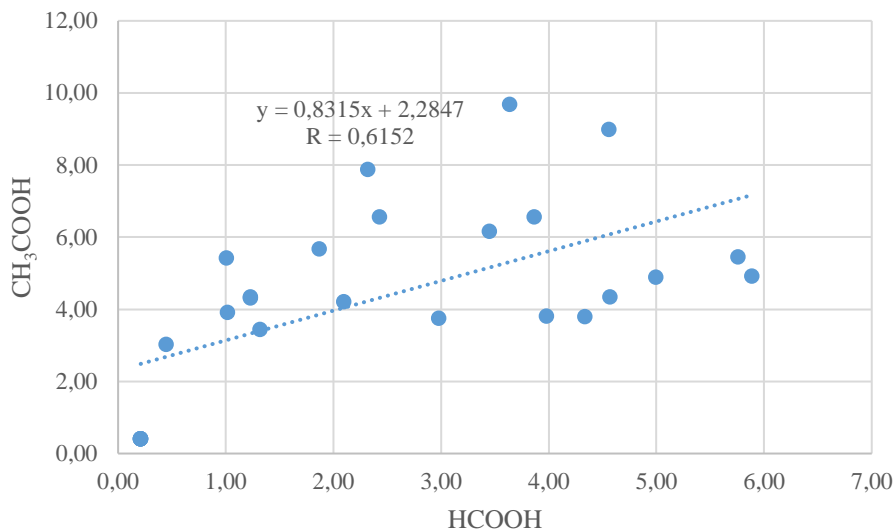
Figura 16 Razão entre as concentrações de ácido fórmico e acético (FA/AA) em centros urbanos brasileiros, 2017-2018.



Observa-se que 71% dos dados apresentaram razões < 1 indicando a emissão direta como principal fonte para ácidos orgânicos nestes centros urbanos, demonstrando a influência das emissões veiculares para estes contaminantes. As amostragens A3 e A5 em Salvador e A6 em Belo Horizonte que apresentaram razões maiores que 1 foram favorecidas meteorologicamente com baixa precipitação e radiação intensa que justifica um acréscimo destes ácidos na atmosfera por formação fotoquímica, prevalecendo a formação *in situ*. Nas amostragens A3 e A6 em São Paulo e A6 em Rio de Janeiro as condições não foram favoráveis para reações fotoquímicas o que pode indicar um acréscimo de ácido fórmico para a atmosfera por fontes naturais como processos de biossíntese por bactérias, fungos, insetos e plantas [176,400].

Aliado a isto, quando compostos são provenientes de uma fonte de emissão comum espera-se que a composição média emitida desses compostos se mantenha ao longo do tempo e desta forma, os compostos emitidos por uma mesma fonte deverão apresentar concentrações bem correlacionadas linearmente entre si [118,401]. A **figura 17** mostra a correlação entre as concentrações de ácido acético e fórmico obtidas.

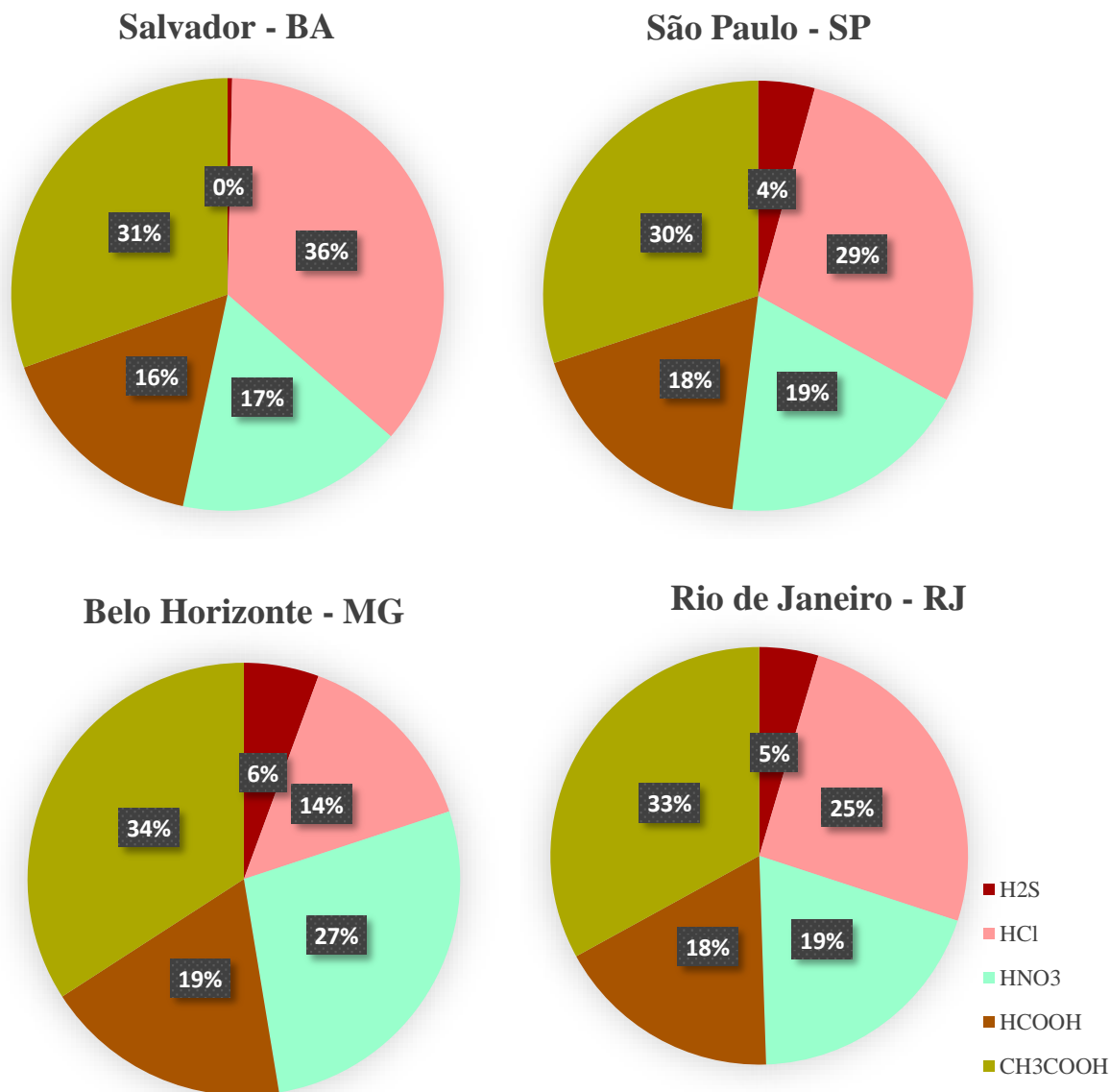
Figura 17 Correlações entre as concentrações de HCOOH e CH₃COOH em centros urbanos brasileiros, 2017-2018



A correlação mostra-se média com coeficiente de correlação 0,6152, indicativo de que esses ácidos são emitidos predominantemente da mesma fonte, sugerindo-se a emissão veicular como principal, podendo haver, contudo, contribuições de emissões naturais diretas e de reações fotoquímicas na atmosfera influenciando essas concentrações em menor escala. As concentrações dos ácidos orgânicos encontrados neste trabalho estão na mesma ordem de grandeza de outros estudos [117,118,401–403]. À exceção das medidas mais recentes feitas por Cruz et al. (2018) [117] e Mattila et al. (2018) [404], atualmente pouco se estuda os ácidos orgânicos na fase gasosa na atmosfera, embora participem de importantes reações na atmosfera, além da sua contribuição para a chuva ácida, como já comentado.

A contribuição individual dos ácidos medidos nos centros urbanos, cuja atmosfera foi estudada, é apresentada na **figura 18**. Londrina não foi considerada nesta análise em virtude de valores menores que o limite de quantificação para os ácidos orgânicos, impedindo a avaliação do comportamento e natureza de poluentes gasosos ácidos em sua atmosfera.

Figura 18 Percentual de contribuição individual dos ácidos na fase gasosa em atmosfera de centros urbanos brasileiros, 2017-2018



O ácido acético foi a espécie mais abundante na maioria dos centros urbanos com exceção de Salvador, contribuindo com aproximadamente 32% em relação aos demais ácidos estudados. Este maior percentual de ácido acético, inclusive frente ao ácido fórmico, corrobora com a afirmação que as emissões veiculares foram mais influentes que a formação fotoquímica destes compostos na atmosfera [176].

Em Salvador, o HCl foi o ácido mais abundante com 36%, provavelmente em função da reação entre HNO₃ gasoso e partículas do spray marinho, já discutido anteriormente.

Considerando a natureza dos ácidos, observa-se que a atmosfera dos centros urbanos estudados não apresentou diferença significativa entre os percentuais de ácidos orgânicos e inorgânicos. Em Salvador e São Paulo os ácidos inorgânicos apresentaram percentuais levemente mais altos, 53 e 52% respectivamente, inversamente ao observado em Belo Horizonte e Rio de Janeiro, que respectivamente apresentaram percentuais de 53 e 51% para os ácidos orgânicos. Essa sutil diferença pode estar associada à intensidade do tráfego, diferentes fontes, bem como, da influência de fatores sazonais e/ou meteorológicos locais durante os períodos de amostragem.

3.5 Matriz de Correlação Linear

A correlação de Pearson para os poluentes/contaminantes atmosféricos foi realizada a fim de homologar/auxiliar a/na identificação das interações mais significativas e fontes de emissão, corroborando com as afirmativas feitas anteriormente ao longo deste trabalho e com as relações propostas na análise multivariada que faz parte deste estudo. As matrizes de correlação de Pearson entre os poluentes estudados e por centro estão apresentadas nas **tabelas 9 a 13**.

Tabela 9 Matriz de correlação de Pearson para poluentes atmosféricos gasosos na cidade de Salvador – BA, 2017-2018

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 - NO ₂	1,00																	
2 - SO ₂	0,57	1,00																
3 - O ₃	0,31	-0,38	1,00															
4 - CH ₃ COH	0,39	-0,24	0,53	1,00														
5 - HCOH	0,06	0,56	-0,81	-0,20	1,00													
6 - NO	0,24	0,18	-0,78	0,48	0,21	1,00												
7 - NO _x	0,87	0,52	0,09	0,54	0,15	0,70	1,00											
8 - NH ₃	0,03	0,38	-0,65	0,03	0,43	0,88	0,48	1,00										
9 - H ₂ S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00									
10 - HCl	-0,65	-0,62	0,36	0,18	-0,61	-0,04	-0,51	-0,13	0,00	1,00								
11 - HNO ₃	0,53	0,82	-0,16	-0,13	0,11	0,42	0,62	-0,74	0,00	0,90	1,00							
12 - HCOOH	0,14	0,84	-0,42	-0,40	0,48	-0,26	-0,03	0,08	0,00	-0,37	0,58	1,00						
13 - CH ₃ COOH	0,15	-0,07	0,48	0,23	0,00	-0,66	-0,23	-0,82	0,00	-0,05	-0,45	0,09	1,00					
14 - Benzeno	0,27	0,57	0,27	-0,22	-0,24	-0,23	0,08	-0,12	0,00	0,11	0,68	0,68	0,12	1,00				
15 - Tolueno	0,40	-0,04	0,52	0,20	0,73	0,28	0,45	0,12	0,00	0,15	0,48	-0,28	-0,44	0,34	1,00			
16 - Etilbenzeno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00		
17 - m,p - Xileno	0,14	0,74	-0,81	-0,66	0,72	0,11	0,16	0,49	0,00	-0,69	0,53	0,72	-0,38	0,13	-0,24	0,00	1,00	
18 - o-Xileno	0,54	0,87	-0,34	-0,51	0,34	0,01	0,41	0,26	0,00	-0,69	0,80	0,76	-0,24	0,53	0,20	0,00	0,82	1,00

Tabela 10 Matriz de correlação de Pearson para poluentes atmosféricos gasosos na cidade de São Paulo, 2017-2018

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 - NO ₂	1,00																	
2 - SO ₂	0,01	1,00																
3 - O ₃	0,33	0,84	1,00															
4 - CH ₃ COH	0,50	0,28	0,15	1,00														
5 - HCOH	0,15	-0,52	-0,66	0,50	1,00													
6 - NO	-0,14	0,11	-0,22	0,13	0,51	1,00												
7 - NO _x	0,76	0,05	0,17	0,23	0,22	0,44	1,00											
8 - NH ₃	0,04	0,10	0,13	-0,29	0,09	0,72	0,57	1,00										
9 - H ₂ S	0,80	-0,10	0,30	-0,07	-0,28	-0,35	0,67	0,09	1,00									
10 - HCl	0,01	0,85	0,68	-0,04	-0,57	0,30	0,33	0,38	0,12	1,00								
11 - HNO ₃	0,51	0,26	0,28	0,59	-0,14	-0,81	0,09	-0,72	0,37	0,09	1,00							
12 - HCOOH	-0,66	0,19	0,00	-0,25	-0,51	-0,51	-0,84	-0,70	-0,43	0,04	0,25	1,00						
13 - CH ₃ COOH	0,12	0,80	0,67	0,67	-0,11	0,02	-0,12	-0,15	-0,29	0,40	0,37	0,11	1,00					
14 - Benzeno	-0,43	0,06	-0,26	0,24	-0,02	-0,33	-0,66	-0,84	-0,48	-0,16	0,51	0,82	0,20	1,00				
15 - Tolueno	0,57	0,19	0,52	0,18	-0,49	-0,73	0,23	-0,45	0,78	0,13	0,77	0,07	0,14	0,03	1,00			
16 - Etilbenzeno	-0,81	0,44	0,17	-0,18	-0,25	0,14	-0,71	0,03	-0,33	0,22	-0,41	0,55	0,43	0,30	-0,55	1,00		
17 - m,p - Xileno	0,41	0,22	0,66	0,09	-0,38	-0,60	-0,08	-0,11	0,35	-0,08	0,17	-0,08	0,40	-0,32	0,56	0,00	1,00	
18 - o-Xileno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00

Tabela 11 Matriz de correlação de Pearson para poluentes atmosféricos gasosos na cidade de Belo Horizonte, 2017-2018

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 - NO ₂	1,00																	
2 - SO ₂	0,27	1,00																
3 - O ₃	-0,56	0,45	1,00															
4 - CH ₃ COH	-0,63	-0,02	0,42	1,00														
5 - HCOH	-0,17	0,56	0,86	-0,05	1,00													
6 - NO	-0,14	0,23	-0,11	-0,32	0,09	1,00												
7 - NO _x	0,98	0,32	-0,59	-0,70	-0,15	0,08	1,00											
8 - NH ₃	0,53	0,07	-0,48	-0,65	0,34	0,23	0,59	1,00										
9 - H ₂ S	-0,03	-0,35	0,08	0,09	-0,57	-0,47	-0,13	-0,72	1,00									
10 - HCl	0,33	0,95	0,44	0,12	0,54	-0,07	0,32	0,05	-0,29	1,00								
11 - HNO ₃	-0,35	0,38	0,23	0,72	-0,16	0,25	-0,30	-0,55	-0,07	0,35	1,00							
12 - HCOOH	-0,25	-0,05	0,09	-0,18	0,78	0,28	-0,19	0,67	-0,78	-0,11	-0,37	1,00						
13 - CH ₃ COOH	-0,73	-0,07	0,22	0,74	0,14	0,23	-0,59	-0,19	-0,46	-0,08	0,63	0,36	1,00					
14 - Benzeno	0,31	0,55	0,55	-0,07	0,32	-0,20	0,27	-0,29	0,31	0,46	0,11	-0,46	-0,51	1,00				
15 - Tolueno	0,39	-0,11	0,08	-0,09	-0,16	-0,84	0,21	-0,24	0,71	0,10	-0,43	-0,50	-0,59	0,50	1,00			
16 - Etilbenzeno	-0,20	-0,22	0,51	-0,14	0,34	-0,50	-0,31	-0,17	0,45	-0,16	-0,64	0,11	-0,40	0,28	0,62	1,00		
17 - m,p - Xileno	-0,67	0,18	0,88	0,67	0,25	-0,28	-0,74	-0,62	0,42	0,21	0,41	-0,25	0,29	0,44	0,21	0,45	1,00	
18 - o-Xileno	-0,24	0,46	0,31	0,33	0,60	0,23	-0,19	0,37	-0,58	0,47	0,32	0,68	0,66	-0,13	-0,59	-0,32	0,03	1,00

Tabela 12 Matriz de correlação de Pearson para poluentes atmosféricos gasosos na cidade de Londrina, 2017-2018

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 - NO ₂	1,00																		
2 - SO ₂	0,84	1,00																	
3 - O ₃	-0,62	-0,27	1,00																
4 - CH ₃ COH	0,70	0,95	-0,24	1,00															
5 - HCOH	0,36	0,11	-0,67	-0,07	1,00														
6 - NO	0,05	0,30	-0,38	0,46	0,31	1,00													
7 - NOx	0,85	0,85	-0,72	0,82	0,46	0,56	1,00												
8 - NH ₃	0,00	0,45	0,21	0,70	-0,59	0,52	0,28	1,00											
9 - H ₂ S	0,85	0,97	-0,42	0,91	0,31	0,43	0,93	0,37	1,00										
10 - HCl	0,07	0,47	0,18	0,71	-0,64	0,43	0,28	0,99	0,36	1,00									
11 - HNO ₃	0,98	0,88	-0,51	0,77	0,17	0,00	0,81	0,15	0,85	0,23	1,00								
12 - HCOOH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00							
13 - CH ₃ COOH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00						
14 - Benzeno	0,26	0,25	0,30	-0,03	0,27	-0,50	-0,04	-0,47	0,22	-0,49	0,23	0,00	0,00	1,00					
15 - Tolueno	0,56	0,54	0,23	0,34	-0,19	-0,63	0,14	-0,09	0,40	-0,01	0,63	0,00	0,00	0,73	1,00				
16 - Etilbenzeno	0,54	0,71	0,05	0,50	0,38	0,06	0,48	-0,03	0,72	-0,08	0,51	0,00	0,00	0,79	0,60	1,00			
17 - m,p - Xileno	0,64	0,91	0,11	0,88	-0,25	0,05	0,56	0,55	0,80	0,58	0,75	0,00	0,00	0,34	0,71	0,67	1,00		
18 - o-Xileno	-0,04	-0,51	-0,66	-0,51	0,39	-0,03	-0,05	-0,53	-0,40	-0,48	-0,15	0,00	0,00	-0,47	-0,50	-0,65	-0,35	1,00	

Tabela 13 Matriz de correlação de Pearson para poluentes atmosféricos gasosos na cidade de Rio de Janeiro, 2017-2018

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 - NO ₂	1,00																		
2 - SO ₂	-0,23	1,00																	
3 - O ₃	-0,78	0,79	1,00																
4 - CH ₃ COH	-0,13	-0,40	-0,23	1,00															
5 - HCOH	0,21	-0,19	-0,20	0,82	1,00														
6 - NO	0,27	0,13	-0,14	0,11	0,28	1,00													
7 - NO _x	0,92	-0,13	-0,68	0,19	-0,20	0,63	1,00												
8 - NH ₃	0,96	-0,47	-0,91	0,08	0,14	0,31	0,90	1,00											
9 - H ₂ S	-0,18	0,07	0,65	0,33	-0,33	-0,15	-0,85	-0,88	1,00										
10 - HCl	0,27	0,85	0,36	-0,26	-0,29	0,46	0,41	0,04	-0,38	1,00									
11 - HNO ₃	0,79	0,91	0,74	0,03	-0,59	0,49	-0,03	-0,46	0,21	0,82	1,00								
12 - HCOOH	-0,05	-0,38	-0,51	0,88	-0,45	0,37	0,12	0,22	0,27	-0,65	-0,44	1,00							
13 - CH ₃ COOH	-0,82	0,02	0,50	0,67	-0,68	0,26	-0,55	-0,59	0,01	-0,26	0,32	0,49	1,00						
14 - Benzeno	0,37	0,09	-0,12	-0,94	0,93	-0,72	0,00	0,22	-0,53	0,07	-0,33	-0,69	-0,33	1,00					
15 - Tolueno	0,04	-0,77	-0,48	-0,22	0,73	-0,73	-0,27	0,17	-0,01	-0,35	-0,44	0,27	-0,24	0,45	1,00				
16 - Etilbenzeno	-0,72	0,69	0,87	0,25	-0,66	0,32	-0,44	-0,79	0,68	0,40	0,85	-0,15	0,64	-0,57	0,72	1,00			
17 - m,p - Xileno	0,50	0,51	0,05	-0,87	0,58	-0,29	0,28	0,25	-0,67	0,61	0,17	-0,09	-0,43	0,83	-0,11	-0,27	1,00		
18 - o-Xileno	0,41	-0,86	-0,84	0,70	-0,23	0,38	0,49	0,65	-0,21	-0,53	-0,61	0,08	0,04	-0,40	0,35	-0,52	-0,57	1,00	

O coeficiente de correlação de Pearson é interpretado da seguinte forma: quando $r = 1$, correlação linear perfeita positiva entre as variáveis X e Y e correlação linear perfeita negativa quando $r = -1$; quando $r = 0$, não existe correlação entre as variáveis X e Y. Segundo Dancey e Reidy (2006) [405], o coeficiente de correlação (r) pode ser avaliado qualitativamente considerando as seguintes faixas: $r = 0,10-0,30$, correlação fraca; $r = 0,40 -0,6$, correlação moderada e $r = 0,70 - 1,0$, forte correlação. Para verificar se a correlação linear de Pearson é ou não significativa, ao nível de 5% de probabilidade, foi utilizado o valor crítico tabelado de r para 18 pares de dados: $r_{crit} = |0,50|$.

Os dados apresentados nas **tabelas 9-13** mostram primeiramente a alta correlação entre NO_2 e NO com NO_x , o que é óbvio, uma vez o somatório dos níveis de concentração destes compostos corresponde a NO_x na atmosfera. NO_2 e NO não se correlacionaram entre si, indicando equilíbrio entre a oxidação de NO a NO_2 e a taxa de fotólise de NO_2 , resultando num processo estacionário dependente de condições meteorológicas.

Em Salvador (**Tabela 9**), São Paulo (**Tabela 10**) e Rio de Janeiro (**Tabela 13**), os óxidos de nitrogênio apresentam correlação com NH_3 fortemente positiva, mostrando que estes compostos são significativos no ciclo de formação do radical NH_2^* (*reações 65-71, cap.1*) e sugerindo que amônia atuou como precursora dos óxidos de nitrogênio contribuindo para o aumento das concentrações destes poluentes. Em Londrina (**Tabela 12**) e Rio de Janeiro (**Tabela 13**) foram destacadas correlações fortemente negativas para NO_2 e O_3 , indicando aí remoção do ozônio troposférico e formação de HNO_3 , afirmação esta corroborada pela correlação positiva entre NO_2 e HNO_3 nos dois centros urbanos. São Paulo e Londrina destacaram também correlações positivas entre NO_2 e ácidos (H_2S e HNO_3), podendo-se interpretar similaridade nas fontes de emissão destes compostos.

Correlações fortes entre SO_2 e alguns dos ácidos também foram observadas em todos os locais. A alta correlação entre esses compostos sugere comportamento atmosférico similar e possivelmente mesma fonte, principalmente considerando cidades como Salvador e Rio de Janeiro, significativamente propícias a reações fotoquímicas e presença de aerossol marinho, onde o SO_2 correlaciona com HNO_3 . SO_2 também apresentou correlação positiva com O_3 em São Paulo e Rio de Janeiro; estes poluentes característicos de emissões veiculares, parecem ter nestes locais a mesma e principal fonte de emissão.

Em Salvador, O_3 apresentou correlações negativas com NO, HCOH e xilenos, no primeiro caso, justificado pelo consumo de NO na reação com O_3 para conversão em NO_2 e no segundo caso, pela remoção destes COVs por reação fotoquímica. Por outro lado, com

etilbenzeno, no Rio de Janeiro e HCOH e xilenos em Belo Horizonte, as correlações foram positivas, com mudança de cenário quando comparado com Salvador, demonstrando que a reatividade destes compostos na atmosfera favoreceu a produção de ozônio troposférico. Salvador, de acordo com os dados de reatividade avaliados na escala MIR (Máxima Reatividade Incremental), foi o centro urbano com menores potenciais de formação de ozônio troposférico entre as estudadas (subcapítulo 3.1), o que justifica a remoção da atmosfera ser o processo mais significativo. Já no Rio de Janeiro O_3 apresentou correlação negativa forte significativa com NH_3 , indicando transformação gás-partícula com consumo de O_3 em reações de formação de nitrato de amônio troposfera.

A NH_3 é o terceiro composto de nitrogênio mais abundante e a espécie gasosa alcalina mais importante na atmosfera, atuando como espécie-chave na neutralização da acidez do aerossol atmosférico contendo nitrato e sulfato, o que pode ser observado em São Paulo, local com maior concentração destes ácidos e que de acordo com a **tabela 10**, apresentou correlação negativa forte com HNO_3 .

Salvador e Rio de Janeiro foram as únicas cidades a apresentar correlações significativamente positivas para HNO_3 e HCl, o que é esperado pela proximidade destes centros com o oceano, recebendo contribuições mais intensas do spray marinho, que reage com o ácido nítrico gerando material particulado e HCl gasoso, como já comentado anteriormente. De acordo com a discussão do item 3.4, esta correlação não é observada claramente no ponto amostral do Rio de Janeiro, uma vez que discorda da análise da variação de concentração do HNO_3 , quando se observa que os níveis deste ácido naquele ponto podem ter sido influenciados por outras fontes locais ou que, a posição geográfica do sítio de amostragem impediu aí melhores observações sobre a química da atmosfera.

Em São Paulo e Belo Horizonte houve correlação positiva entre tolueno e H_2S , certamente justificada pelas mesmas fontes de emissão características nestes centros, como descargas de esgotos domésticos e industriais no Rio Pinheiros – SP e na Lagoa da Pampulha – MG, além de aterros sanitários nas proximidades do sítio amostral. Em Londrina H_2S se correlacionou diretamente com NH_3 , o que pode indicar predominância de emissões diretas destes poluentes por decomposição da matéria orgânica; o inverso foi observado no Rio de Janeiro, onde a queima de combustíveis fósseis e/ou processos industriais envolvendo NH_3 parecem ser mais significativos, resultando numa correlação negativa com H_2S . Além disso, em Belo Horizonte H_2S se correlacionou positivamente com ácido fórmico, indicando emissões biogênicas significativas.

Com frequência observa-se COVs apresentando correlação negativa significativa com os óxidos de nitrogênio, mais forte em São Paulo, Rio de Janeiro e Belo Horizonte, o que pode estar associado ao consumo desses compostos na formação do ozônio ou outros produtos envolvidos no *smog* fotoquímico, típico de atmosfera urbana poluída. Em Belo Horizonte e Rio de Janeiro os aldeídos apresentam correlação forte positiva com seus respectivos ácidos orgânicos (fórmico e acético), indicando formação secundária importante. Em Salvador, formaldeído e tolueno apresentaram correlação positiva, assim como o-xileno e m,p-xileno entre si, indicando que esses poluentes, provavelmente, são emitidos pela mesma fonte, caracterizada pelas emissões veiculares, que são predominantes na emissão destes compostos em áreas urbanas. A correlação direta encontrada entre os aldeídos no Rio de Janeiro também contribui para afirmação que estes compostos têm sido emitidos predominantemente pela mesma fonte (veicular). Entre os BTEX, xilenos foram os COVs que mais se correlacionam com demais poluentes, indicando a significância da alta velocidade de suas reações na troposfera.

Londrina foi a cidade que apresentou o maior número de correlações significativamente positivas entre os poluentes estudados, principalmente em relação aos poluentes característicos de emissões veiculares em áreas urbanas como NO₂, SO₂ e aldeídos, mostrando a pouca variação de fontes de emissões neste local, quando comparado com os demais centros urbanos.

3.6 Análise Multivariada

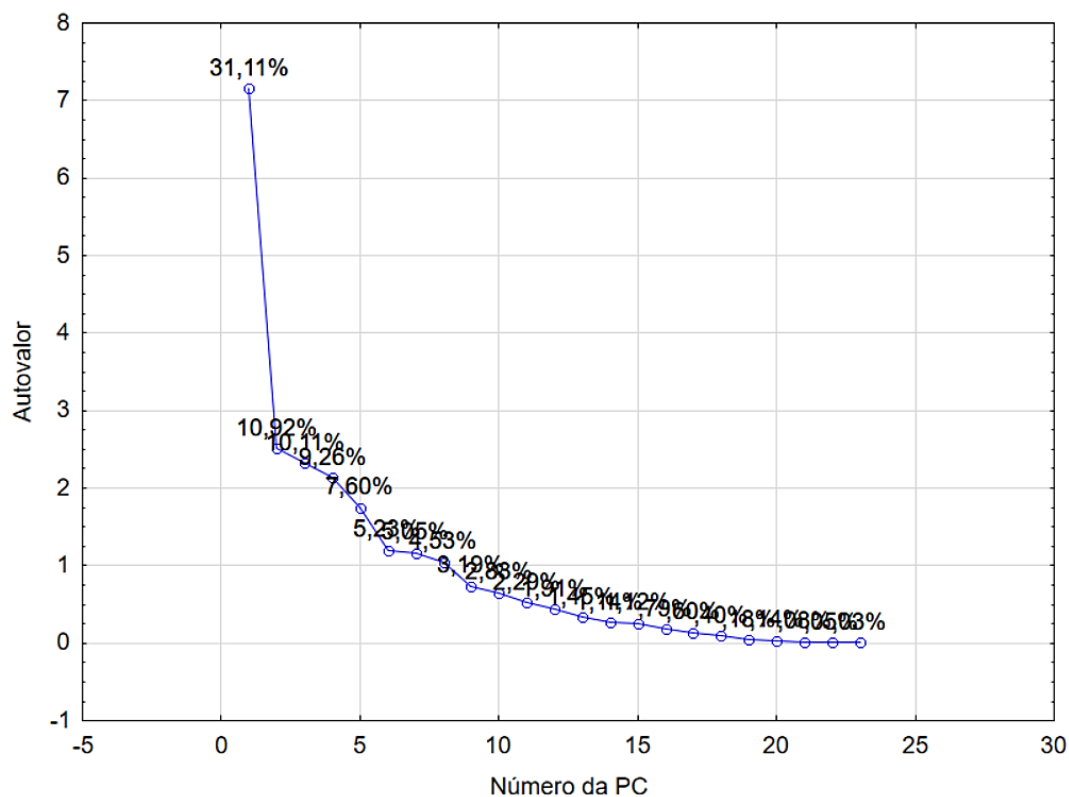
Na Análise de Componentes Principais (PCA) foram obtidos os gráficos de *scores* (casos) e gráficos de *loadings* (variáveis) dos dados a partir das correlações entre as variáveis selecionadas. Os dados foram pré-processados por autoescalamento eliminando a influência da diferença nas ordens de grandeza entre eles.

Na análise foram considerados 5 locais (SA- Salvador; SP – São Paulo; LD – Londrina; RJ – Rio de Janeiro; BH – Belo Horizonte), 6 períodos amostrais (de 08/2017 a 06/2018), concentrações de 16 poluentes/contaminantes e dados meteorológicos (precipitação, umidade relativa, radiação solar, temperatura, velocidade e direção do vento) para os respectivos períodos de amostragem. Correlações entre Londrina, por não possuir rede automática de medidas meteorológicas do INMET, não pode ter a análise da variável radiação solar, sendo desta forma geradas duas matrizes de dados, uma considerando Londrina e outra sem Londrina, mas com dados de radiação para todos os demais locais e períodos.

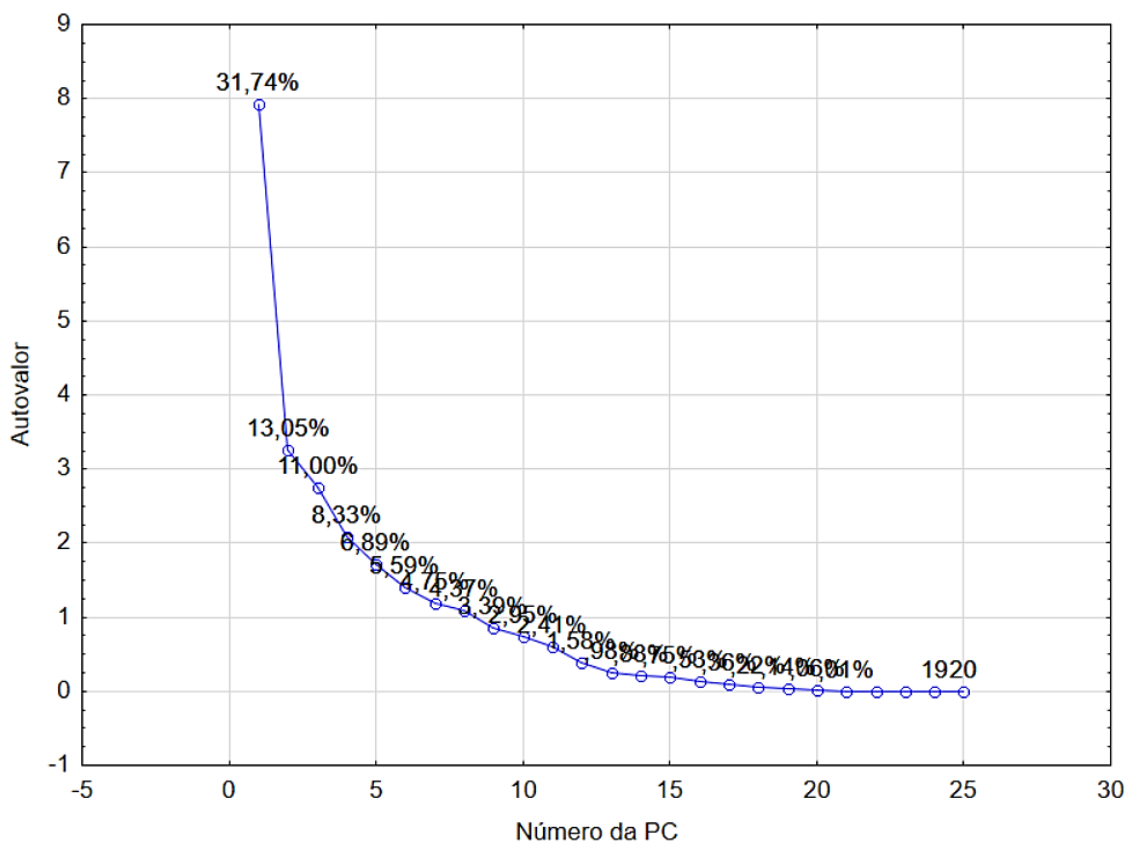
Após a aplicação da PCA aos dados explorados, deve-se decidir quantas componentes principais (PCs) serão usadas na avaliação da similaridade entre os objetos (amostras). Segundo o critério do *screen-plot*, a partir de uma certa quantidade de PCs, a variância dos dados reflete apenas resíduos de suas flutuações aleatórias identificados graficamente pela inflexão [406]. A **figura 19 (a) e (b)** apresenta os gráficos *screen-plot* para os dados em análise. Nota-se que a inflexão ocorre na segunda PC para ambos os gráficos, indicando que as duas primeiras PCs podem ser consideradas suficientes na avaliação da similaridade entre as amostras. Considerando a variável Londrina, juntas PC1 e PC2 conseguem explicar aproximadamente 43,24% da variabilidade dos dados. Sem esta variável e com a inclusão da variável radiação, PC1 e PC2 respondem por 44,79%.

Figura 19 Scree plot (a) com a variável Londrina (b) * sem a variável Londrina

(a)



(b)

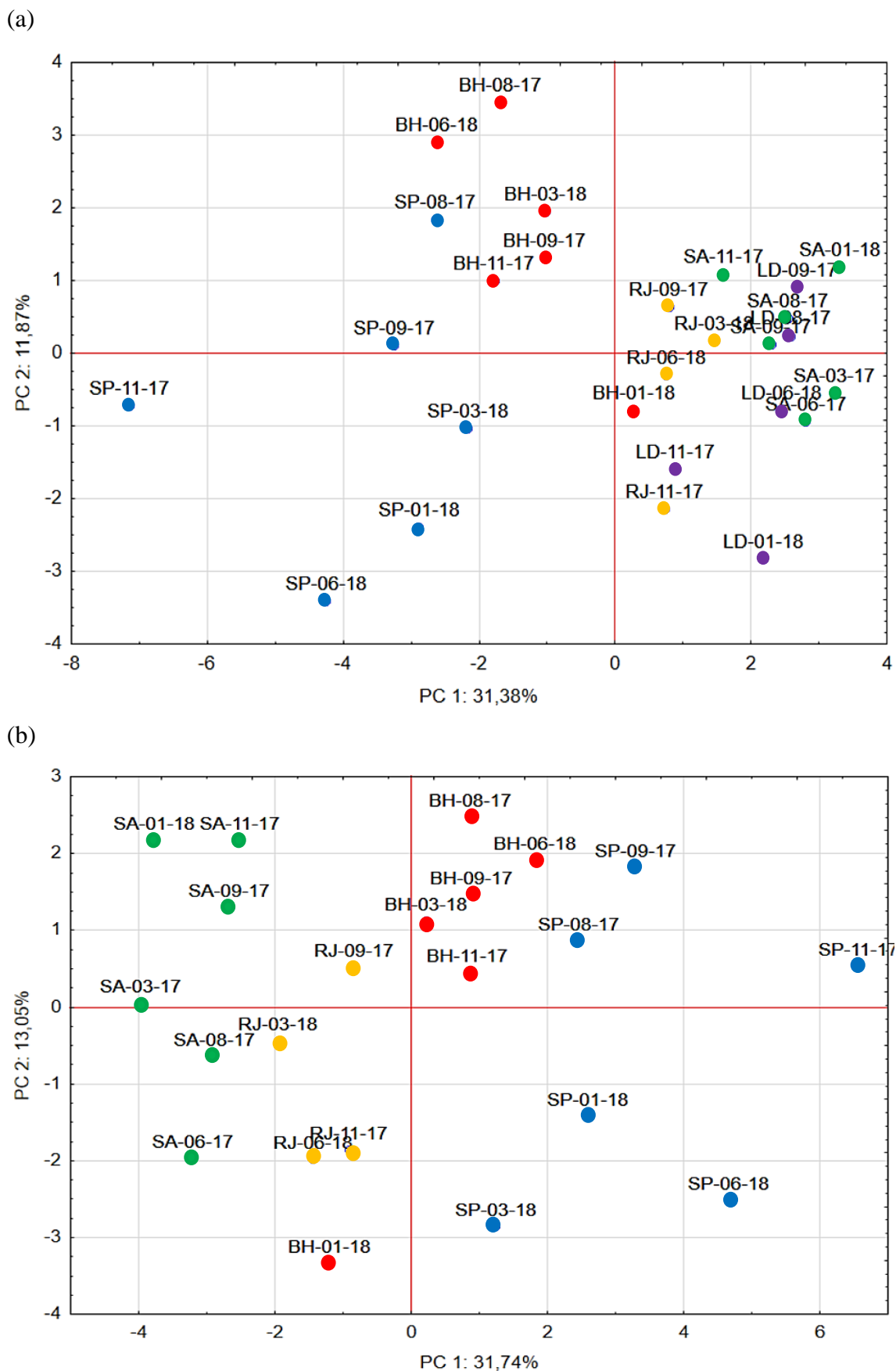


* Inclusos dados de radiação solar

A análise de componentes principais se fundamenta na redução da dimensionalidade dos dados com a menor perda possível de informações, buscando redistribuir a variação observada nos eixos originais a fim de obter um conjunto de eixos ortogonais não correlacionados.

Em uma análise de componentes principais, o agrupamento das amostras define a estrutura dos dados pela construção dos gráficos de *scores* e *loadings*, cujos eixos são componentes principais (PCs), nos quais os dados são projetados.

Figura 20 Gráfico dos *escores* (a) com a variável Londrina (b)* sem a variável Londrina

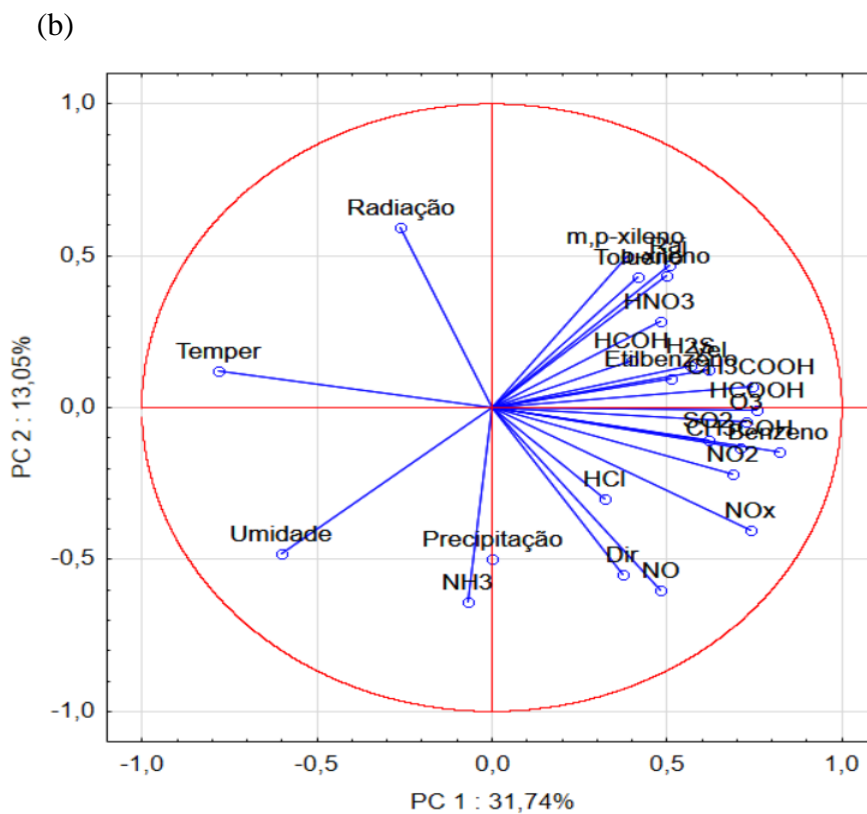
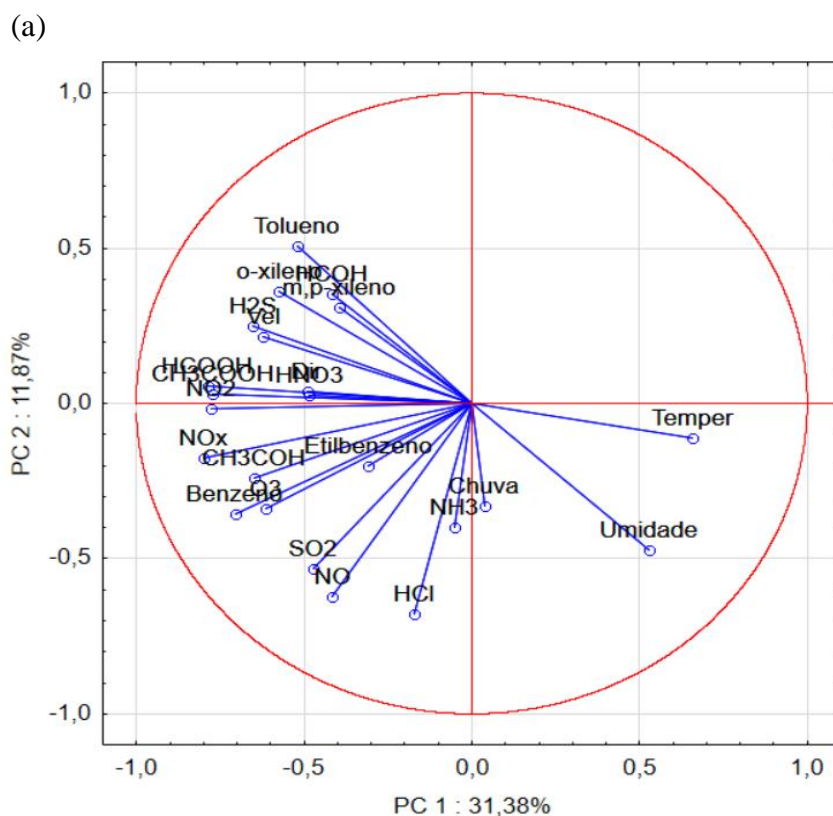


Os gráficos dos *escores* demonstrados na **figura 20**, representam a projeção linear dos objetos (nesse caso, as localidades onde os dados foram coletados) no plano formado pelas duas primeiras PCs. Na **figura 20 (a)** observa-se uma tendência das amostras se aproximarem para formar três grupos. Dois grupos formados por uma única localidade (São Paulo e Belo Horizonte) e um grupo formado por três localidades (Salvador, Londrina e Rio de Janeiro), em que neste último há tendência de separação da localidade Rio de Janeiro. Salvador e Londrina mostraram muita similaridade entre as amostras. Os mesmos dois grupos foram formados na **figura 20 (b)**, neste caso sem a presença de Londrina junto com Salvador e Rio de Janeiro. A data de coleta dos dados não influenciou a separação de grupos. Esta separação demonstra a relação direta de similaridade com as típicas fontes de cada grupo e influências meteorológicas. São Paulo e Belo Horizonte apresentam clima muito parecido, com inverno seco e verão chuvoso; são centros urbanos com intensa emissão veicular e industrial e posicionados em proximidades de fontes específicas com descargas de esgoto a céu aberto e aterros sanitários, que contribuem para que estes dois centros apresentem de modo geral uma maior poluição atmosférica urbana.

Rio de Janeiro e Salvador apresentaram condições climatológicas semelhantes ao longo dos períodos de amostragem e aliado a isto são as duas cidades mais próximas do oceano e conseqüentemente com maior influência do aerossol marinho, com massas de ar potencialmente mais limpas e com melhores condições para dispersão dos poluentes, quando comparados com São Paulo e Belo Horizonte. Londrina, por ser o menor centro urbano e apresentando menor diversidade de fontes de emissão, assemelha-se mais ao grupo formado por Rio de Janeiro e Salvador, que apresentaram concentrações mais baixas.

A **figura 21 (a)** e **(b)** apresenta os gráficos dos *loadings* que fornecem a projeção das variáveis sobre as duas primeiras PCs. A partir desse gráfico é possível obter informações sobre a correlação entre as variáveis e sua importância na modelagem justificando as tendências dos agrupamentos vistos no gráfico dos *escores* e sua influência na separação dos grupos de amostras.

Figura 21 Gráfico dos loadings (a) com a variável Londrina (b)* sem a variável Londrina



A correlação entre os fatores é descrita pelo cosseno do ângulo formado por dois vetores *loading*. Essa medida está relacionada com sua importância na modelagem da PC. Assim os vetores *loadings* de medidas iguais ou próximos a 1 contribuem muito para a modelagem, enquanto vetores próximos da origem do sistema cartesiano (próximo de zero) representam variáveis sem importância na modelagem e podem ser eliminados [407].

Sem considerar a radiação solar, as variáveis chuva/precipitação, NH_3 , etilbenzeno, HNO_3 e direção do vento contribuem pouco para a modelagem dos dados, no entanto, considerando a radiação solar, apenas as variáveis precipitação e HNO_3 sem contribuição expressivas, aliado ao HCl, o que de acordo com a química da atmosfera parece ser mais coerente, uma vez que, NH_3 é a espécie gasosa alcalina mais importante na atmosfera e, como já discutido anteriormente, as trajetórias reversas de massas de ar mostraram que a direção do vento nos períodos amostrais influenciou em grande escala as concentrações atmosféricas observados nos diferentes centros urbanos. A variável precipitação ter pouco contribuído para modelagem dos dados corrobora com as afirmações anteriores, na avaliação sazonal das concentrações, onde observou-se que a radiação e temperatura eram muito mais significativas para explicar o comportamento destes poluentes/contaminantes na troposfera, do que a precipitação.

Ambos os gráficos destacam que as amostras de São Paulo apresentaram maior expansão. As variáveis responsáveis pela separação do grupo foram HCl, NO, SO_2 , benzeno, O_3 , CH_3COH , NO_x , NO_2 , HCOOH e CH_3COOH , poluentes/contaminante estes emitidos predominantemente por emissões veiculares em áreas urbanas, sugerindo que os mais altos níveis de concentração observados para estes compostos são diretamente influenciados pela queima de combustíveis.

As variáveis que separaram o grupo “Belo Horizonte” foram tolueno, HCOH , o-xileno, m,p-xileno, H_2S e velocidade de vento, inferindo a significância de emissões causadas por volatilização de poluentes oriundos de esgotos a céu aberto e despejos industriais, também já observado anteriormente.

As variáveis temperatura e umidade foram as responsáveis pela separação do grupo que envolve as localidades Salvador, Londrina e Rio de Janeiro, no gráfico 19 (a), indicando que, para estes centros urbanos a formação secundária *in situ* também contribuiu para os níveis dos poluentes encontrados, o que não anula serem as emissões veiculares a contribuição mais significativa

O gráfico 19 (b) mostra que a radiação solar foi importante para a diferenciação dos grupos representados por Salvador e Rio de Janeiro, indicando que em Salvador as reações fotoquímicas influenciaram significativamente a composição da atmosfera, também observado na variação sazonal dos poluentes.

De modo geral, a análise multivariada mostra que os COVs e ácidos orgânicos são mais influenciados pelos parâmetros temperatura e radiação, que por sua vez encontra-se no quadrante

oposto aos óxidos de nitrogênio, mostrando-se para este caso menos influente. A relação direta mais forte dos NO_x foi com a direção do vento, mostrando competição entre a emissão local e o envelhecimento fotoquímico destes compostos trazidos de outros locais.

Considerações finais

O estudo da variação das concentrações atmosféricas com a do efeito do período de amostragem demonstrou de modo geral que os níveis eram mais altos em períodos de estiagem, favorecendo as reações fotoquímicas e aumentando a concentração dos poluentes secundários.

As concentrações mais altas dos poluentes/contaminantes foram encontradas em São Paulo, o que era esperado, em função daquele centro urbano apresentar a maior frota veicular do país e maior industrialização.

Salvador foi a cidade com concentrações médias mais baixas e é a que possui a segunda menor frota veicular entre os locais estudados, justificadas ainda pela influência constante de massas de ar potencialmente mais limpas, predominantes vinda do oceano.

A localização do ponto amostral em Londrina, influenciado pelo intenso fluxo de veículos pesados e massas de ar alí aportando predominantes de áreas urbanas, caracterizou o local com concentrações mais altas que Salvador e Rio de Janeiro, mesmo apresentando a menor frota veicular entre os centros urbanos estudados.

Em São Paulo, Londrina e Rio de Janeiro, a concentração de SO₂, poluente convencional, ultrapassou o limite recomendado pela resolução CONAMA 419/2018 de 40 µg m⁻³, em três períodos amostrais em São Paulo, um em Londrina e no Rio de Janeiro. Para O₃, apesar de não ultrapassado o limite legislado nacionalmente (140 µg m⁻³), São Paulo também apresentou no período de 14-28 de novembro/17 uma concentração média de 139 µg m⁻³.

As concentrações de NH₃ foram mais altas entre Janeiro-Junho/2018 (período chuvoso) para todos os centros urbanos, indicando contribuição significativa de emissões antrópicas oriundas de uso de biocombustíveis, setores industriais ou uso de fertilizantes na agricultura, confirmadas pelo estudo das trajetórias reversas de massas de ar nos períodos de amostragem.

Os centros urbanos cujas trajetórias de massas de ar foram influenciadas pelo aerossol marinho apresentaram concentrações mais baixas de HNO₃, indicando o favorecimento da reação deste ácido com NaCl nas partículas de spray marinho, produzindo material particulado e HCl gasoso.

Quanto aos COVs, para formaldeído, as concentrações ultrapassaram o valor legislado pela Comissão de Qualidade Ambiental do Texas (\geq de $3,3 \mu\text{g m}^{-3}$) na maioria dos casos, exceto em Salvador e São Paulo, em Janeiro/2018. Benzeno apresentou valores mais altos do que $1,7 \mu\text{g m}^{-3}$, associado pela WHO à probabilidade de leucemia em 1 a cada 100.000 pessoas e em São Paulo ultrapassou o padrão anual EU-Directive (2008) de $5,0 \mu\text{g m}^{-3}$. As concentrações atmosféricas de tolueno em Belo Horizonte foram até 25 vezes maiores que a média dos demais centros urbanos estudados, indicando uma fonte local intensa, como a presença de 2 aterros sanitários nas proximidades, os quais emitem tolueno na queima do biogás, além de solventes, tintas e espumas presentes na poluição da Lagoa da Pampulha, com ventos predominantes para o local de amostragem.

Salvador, São Paulo e Londrina apresentaram valores de concentrações de HCl acima do recomendado pelos Critérios de Qualidade canadense para o ar ambiente (2016) de $7,9 \mu\text{g m}^{-3}$ [225] em pelo menos um dos períodos amostrais; todavia nenhum acima da recomendação da OME (2012) de $20 \mu\text{g m}^{-3}$.

As mais altas concentrações de H_2S e NH_3 em Belo Horizonte e São Paulo, acima do nível de percepção de odor ($0,2$ a $2 \mu\text{g m}^{-3}$) determinado pela Organização Mundial de Saúde, e da faixa de reconhecimento ($0,6 - 6,0 \mu\text{g m}^{-3}$), em relação ao H_2S , demonstram que a poluição do Rio Pinheiros em São Paulo e da Lagoa da Pampulha em Belo Horizonte podem estar impactando na qualidade do ar e na saúde da população, além do incômodo pela percepção do mau cheiro. A poluição do Rio Pinheiros, por ainda receber descargas de esgotos indústrias também pode estar contribuindo para o aumento das concentrações de tolueno, o que é confirmado pelos relatórios de qualidade das águas do Estado de São Paulo.

71% dos dados apresentaram razões ácido fórmico/ácido acético < 1 , indicando que os ácidos orgânicos são emitidos primordialmente diretamente para a atmosfera nestes centros urbanos, reflexo das emissões veiculares destes contaminantes.

O ácido acético foi a espécie mais abundante na maioria dos centros urbanos indicando que as emissões veiculares foram mais influentes que a formação fotoquímica destes compostos na atmosfera. Além disso, os ácidos orgânicos e inorgânicos contribuem similarmente para acidez da atmosfera em todos os centros urbanos.

Os níveis de concentração de formaldeído, H_2S , NH_3 e benzeno, que ultrapassarem recomendações internacionais, indicam um alerta para a necessidade de inclusão de limites nacionais para estes compostos, uma vez que são poluentes com riscos já bem estabelecidos para a saúde da população.

No estudo quimiométrico dos dados verificou-se que a correlação de Pearson combinou com as informações do PCA, mostrando semelhança para a classificação das variáveis e interpretação do conjunto de dados.

Foram observadas correlações fortes positivas entre os poluentes nitrogenados, os convencionais e COVs entre si, indicando a significativa influência das emissões veiculares para os níveis observados. Londrina foi a cidade que apresentou o maior número de correlações significativamente, principalmente de poluentes característicos de emissões veiculares em áreas urbanas como NO₂, SO₂ e aldeídos, indicando pouca diversidade de fontes de emissões para este local, quando comparado com os demais centros urbanos. São Paulo e Belo Horizonte, e Salvador e Rio de Janeiro apresentaram correlações incomum para os poluentes, provavelmente pela similaridade das típicas fontes de cada grupo e influências meteorológicas.

Com o PCA foi possível inferir a formação de 3 grupos de acordo com as condições de qualidade do ar. São Paulo e Belo Horizonte, individualmente e mais correlacionados entre si e um grupo formado por Salvador, Londrina e Rio de Janeiro, o que está de acordo com as concentrações bastante similares encontradas neste último grupo e muito mais altas em São Paulo e Belo Horizonte .

Os gráficos dos *loadings* identificaram precipitação e HNO₃ como as variáveis com menor contribuição para a modelagem dos dados, o que corrobora com as afirmações anteriores, na avaliação sazonal das concentrações, onde radiação e temperatura foram indicadas como condições mais influentes do que a precipitação, principalmente em Salvador e Rio de Janeiro.

Os dados de São Paulo apresentaram maior expansão no gráfico com poluentes/contaminantes emitidos predominantemente por emissões veiculares em áreas urbanas, sugerindo que os mais altos níveis observados para estes compostos são diretamente influenciados pela queima de combustíveis veiculares. As variáveis tolueno, HCOH, o-xileno, m,p-xileno, H₂S e velocidade de vento separaram Belo Horizonte inferindo a significância das emissões causadas por volatilização de poluentes oriundos de esgotos a céu aberto e despejos industriais.

Os COVs e ácidos orgânicos foram mais influenciados pelos parâmetros temperatura e radiação, e os óxidos de nitrogênio pela direção do vento; isso indica contribuição de reações fotoquímicas para os níveis de COVs e ácidos orgânicos e relação entre a emissão local e o envelhecimento fotoquímico para os óxidos de nitrogênio.

O uso da amostragem passiva, usando o *kit*/sistema *AnáliseAr*, mostrou desempenho adequado para medidas dos 16 poluentes/contaminantes simultaneamente, confirmando a

possibilidade de sua utilização para monitoramento da qualidade do ar a baixo custo, facilitando assim o cumprimento dos planos de controle nacionais com relação à qualidade do ar.

PERSPECTIVAS DE ESTUDOS FUTUROS

Como parte integrante do “Projeto Instituto Nacional de Energia e Ambiente/CIEnAm” (Edital Nº-16/2014 – INCT – MCTI/CNPq/CAPES/FAPs) estes dados apresentados serão utilizados para correlações com outras diferentes espécies presentes na fase gasosa e particulada do aerossol atmosférico e água de chuva medidos simultaneamente nos períodos amostrais nestes centros urbanos estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.F. da Silva, C.A. Vieira, Aspectos da poluição atmosférica : uma reflexão sobre a qualidade do ar nas cidades brasileiras Aspects of air pollution : a reflection about air quality in Brazilian cities, *Ciência e Sustentabilidade*. 3 (2017) 166–189.
- [2] H. Behrendt, F. Alessandrini, J. Buters, U. Krämer, H. Koren, J. Ring, Environmental Pollution and Allergy: Historical Aspects, in: 2014: pp. 268–277. doi:10.1159/000359918.
- [3] R.L. Corton, London fog: the biography, Harvard University Press, 2015.
- [4] Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB), Relatório da qualidade do ar de São Paulo – 2012/2013., (2015). <http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/> (accessed May 9, 2019).
- [5] G.I.F.M. de Toledo, A.C. Nardocci, Poluição veicular e saúde da população: uma revisão sobre o município de São Paulo (SP), Brasil, *Rev. Bras. Epidemiol.* 14 (2011) 445–454. doi:10.1590/S1415-790X2011000300009.
- [6] World Health Organization (WHO), Burden of disease from ambient air pollution for 2016, 2017 (2016) 1–6. doi:10.1016/S0140-6736(12)61766-8.Smith.
- [7] World Health Organization (WHO), 7 million deaths linked to air pollution annually NIEHS : new WHO collaborating centre for environmental health Network to advance progress in children ’ s environmental health Launch of WHO International Scheme to Evaluate Household Water Treatment Techn, (2014).
- [8] World Health Organization (WHO), Ambient air pollution: Health impacts, (2018). <https://www.who.int/airpollution/ambient/health-impacts/en/> (accessed November 12, 2018).
- [9] Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), The economic consequences of outdoor air pollution : policy highlights, (2016) 1–20. doi:10.1787/9789264257474-en.
- [10] Organização das Nações Unidas (ONU), Adoção Do Acordo Paris, Conv. Quadro Sobre Mudança Do Clima. 4 (2015) 1–42. <http://bit.ly/ParisAgreementUNFCCC>.
- [11] S.E. Manahan, Química ambiental, 2016.
- [12] I. Lagzi, R. Mészáros, G. Gelybó, L. Ádám, Atmospheric Chemistry, 2013. <http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/AtmosphericChemistry/book.pdf>.
- [13] C.D. Ahrens, Meteorology today: an introduction to weather, climate, and the environmen, 2012.
- [14] U. Baltensperger, Spiers Memorial Lecture : Introductory lecture: chemistry in the urban atmosphere, *Faraday Discuss.* 189 (2016) 9–29. doi:10.1039/c6fd00065g.
- [15] L.L.N. Guarieiro, P.C. Vasconcellos, M.C. Solci, Air Pollutants from the Burning of

- Fossil Fuels and Biofuels: A Brief Review, *Rev. Virtual Química*. 3 (2011) 434–445. doi:10.5935/1984-6835.20110047.
- [16] Departamento das Nações Unidas para Assuntos Econômicos e Sociais (UN-DESA), Our urbanizing world, *Popul. Facts*. (2014) 4. http://www.un.org/en/development/desa/population/publications/pdf/popfacts/PopFacts_2014-3.pdf.
- [17] B.R. Gurjar, A. Jain, A. Sharma, A. Agarwal, P. Gupta, A.S. Nagpure, J. Lelieveld, Human health risks in megacities due to air pollution, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 4606–4613. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.011.
- [18] Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), Environmental outlook to 2050: the consequences of inaction, *Outlook*. (2012) 353. doi:10.1787/9789264122246-en.
- [19] Instituto Ambiental do Paraná (IAP), Relatório da qualidade do ar de 2013, (2013). www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Relatorios_qualidade_do_ar/RELATORIO_AR_2013_final.pdf.
- [20] D.Y.C. Leung, Outdoor-indoor air pollution in urban environment: challenges and opportunity *Indoor Air Pollutants*, 2 (2015) 1–7. doi:10.3389/fenvs.2014.00069.
- [21] F. Perera, Pollution from fossil-fuel combustion is the leading environmental threat to global pediatric health and equity: Solutions exist, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 15 (2018). doi:10.3390/ijerph15010016.
- [22] S.N. Seinfeld, John. H.; Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2016.
- [23] X. Yue, Y. Wu, J. Hao, Y. Pang, Y. Ma, Y. Li, B. Li, X. Bao, Fuel quality management versus vehicle emission control in China, status quo and future perspectives, *Energy Policy*. 79 (2015) 87–98. doi:10.1016/j.enpol.2015.01.009.
- [24] W. Choi, S. Hu, M. He, K. Kozawa, S. Mara, A.M. Winer, S.E. Paulson, Neighborhood-scale air quality impacts of emissions from motor vehicles and aircraft, *Atmos. Environ.* 80 (2013) 310–321. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.07.043.
- [25] F. Karagulian, C.A. Belis, C.F.C. Dora, A.M. Prüss-Ustün, S. Bonjour, H. Adair-Rohani, M. Amann, Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level, *Atmos. Environ.* 120 (2015) 475–483. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.087.
- [26] L. Wei, P. Geng, A review on natural gas/diesel dual fuel combustion, emissions and performance, *Fuel Process. Technol.* 142 (2016) 264–278. doi:10.1016/j.fuproc.2015.09.018.
- [27] E.C. Teixeira, S. Feltes, E.R.R. de Santana, Estudo das emissões de fontes móveis na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul, *Quim. Nova*. 31 (2008) 244–248. doi:10.1590/S0100-40422008000200010.

- [28] (DENETRAN). Departamento Nacional de Trânsito, Frota Nacional (Fevereiro 2019), (n.d.). <http://www.denatran.gov.br/estatistica/639-frota-2019>.
- [29] Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores, (2011) 584. <https://www.ibama.gov.br/emissoes/veiculos-automotores/programa-de-controle-de-emissoes-veiculares-proconve>.
- [30] E.C. Teixeira, S. Feltes, E.R.R. de Santana, Estudo das emissões de fontes móveis na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Quim. Nova. 31 (2008) 244–248. doi:10.1590/S0100-40422008000200010.
- [31] I. Lagzi, R. Mészáros, G. Gelybó, L. Ádám, Atmospheric Chemistry, 2013.
- [32] BRAZIL, Resolução CONAMA 491 , de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, Diário Of. Da União. (2018).
- [33] R.N. PHALEN, R. F.; PHALEN, Introduction to air pollution science, 2012.
- [34] D. Zhang, J. Liu, B. Li, Tackling Air Pollution in China—What do We Learn from the Great Smog of 1950s in LONDON, Sustainability. 6 (2014) 5322–5338. doi:10.3390/su6085322.
- [35] D. Zhang, J. Liu, B. Li, Tackling Air Pollution in China—What do We Learn from the Great Smog of 1950s in LONDON, Sustainability. 6 (2014) 5322–5338. doi:10.3390/su6085322.
- [36] World Health Organization (WHO), Chapter 7.3 Particulate matter - Air Quality Guidelines, (2000). http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0019/123085/AQG2ndEd_7_3Particulate-matter.pdf?ua=1.
- [37] Y. Zhu, L. Huang, J. Li, Q. Ying, H. Zhang, X. Liu, H. Liao, N. Li, Z. Liu, Y. Mao, H. Fang, J. Hu, Sources of particulate matter in China: Insights from source apportionment studies published in 1987–2017, Environ. Int. 115 (2018) 343–357. doi:10.1016/j.envint.2018.03.037.
- [38] K. Cheung, N. Daher, W. Kam, M.M. Shafer, Z. Ning, J.J. Schauer, C. Sioutas, Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM_{10–2.5}) in the Los Angeles area, Atmos. Environ. 45 (2011) 2651–2662. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.02.066.
- [39] S. Guo, M. Hu, M.L. Zamora, J. Peng, D. Shang, J. Zheng, Z. Du, Z. Wu, M. Shao, L. Zeng, M.J. Molina, R. Zhang, Elucidating severe urban haze formation in China, Proc. Natl. Acad. Sci. 111 (2014) 17373–17378. doi:10.1073/pnas.1419604111.
- [40] R. Esworthy, Air Quality: EPA’s 2013 Changes to the Particulate Matter (PM) Standard, (2013). <https://www.everycrsreport.com/reports/R42934.html> (accessed February 9, 2019).
- [41] E. Samoli, Z.J. Andersen, K. Katsouyanni, F. Hennig, T.A.J. Kuhlbusch, T. Bellander,

- G. Cattani, J. Cyrus, F. Forastiere, B. Jacquemin, M. Kulmala, T. Lanki, S. Loft, A. Massling, A. Tobias, M. Stafoggia, Exposure to ultrafine particles and respiratory hospitalisations in five European cities, *Eur. Respir. J.* 48 (2016) 674–682. doi:10.1183/13993003.02108-2015.
- [42] M. de F. Andrade, R.M. de Miranda, A. Fornaro, A. Kerr, B. Oyama, P.A. de Andre, P. Saldiva, Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities, *Air Qual. Atmos. Heal.* 5 (2012) 79–88. doi:10.1007/s11869-010-0104-5.
- [43] J.S. Brown, T. Gordon, O. Price, B. Asgharian, Thoracic and respirable particle definitions for human health risk assessment, Part. *Fibre Toxicol.* 10 (2013) 12. doi:10.1186/1743-8977-10-12.
- [44] J.B. de Andrade, P.A. Pinho, R.P. Vieira, E.T.A. Guerreiro, A.H. Miguel, L.L.N. Guarieiro, Avaliação Da Exposição De Passageiros De Veículos Às Partículas Ultrafinas Em Condições De Tráfego De Um Grande Centro Urbano., 1 (2014) 380–386. doi:10.5151/engpro-simea2014-51.
- [45] M. Bressi, J. Sciare, V. Ghersi, N. Bonnaire, J.B. Nicolas, J.-E. Petit, S. Moukhtar, A. Rosso, N. Mihalopoulos, A. Féron, A one-year comprehensive chemical characterisation of fine aerosol (PM_{2.5}) at urban, suburban and rural background sites in the region of Paris (France), *Atmos. Chem. Phys.* 13 (2013) 7825–7844. doi:10.5194/acp-13-7825-2013.
- [46] J.F. Pearson, C. Bachireddy, S. Shyamprasad, A.B. Goldfine, J.S. Brownstein, Association Between Fine Particulate Matter and Diabetes Prevalence in the U.S., *Diabetes Care.* 33 (2010) 2196–2201. doi:10.2337/dc10-0698.
- [47] R. Guaita, M. Pichiule, T. Maté, C. Linares, J. Díaz, Short-term impact of particulate matter (PM_{2.5}) on respiratory mortality in Madrid, *Int. J. Environ. Health Res.* 21 (2011) 260–274. doi:10.1080/09603123.2010.544033.
- [48] A.W. Correia, C.A. Pope, D.W. Dockery, Y. Wang, M. Ezzati, F. Dominici, Effect of Air Pollution Control on Life Expectancy in the United States, *Epidemiology.* 24 (2013) 23–31. doi:10.1097/EDE.0b013e3182770237.
- [49] G. Cadelis, R. Tourres, J. Molinie, Short-Term Effects of the Particulate Pollutants Contained in Saharan Dust on the Visits of Children to the Emergency Department due to Asthmatic Conditions in Guadeloupe (French Archipelago of the Caribbean), *PLoS One.* 9 (2014) e91136. doi:10.1371/journal.pone.0091136.
- [50] D. Loomis, Y. Grosse, B. Lauby-Secretan, F. El Ghissassi, V. Bouvard, L. Benbrahim-Tallaa, N. Guha, R. Baan, H. Mattock, K. Straif, The carcinogenicity of outdoor air pollution, *Lancet Oncol.* 14 (2013) 1262–1263. doi:10.1016/s1470-2045(13)70487-x.
- [51] K. Juda-Rezler, M. Reizer, J.-P. Oudinet, Determination and analysis of PM₁₀ source apportionment during episodes of air pollution in Central Eastern European urban areas: The case of wintertime 2006, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 6557–6566. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.08.020.
- [52] B. Srimuruganandam, S.M. Shiva Nagendra, Source characterization of PM₁₀ and

- PM2.5 mass using a chemical mass balance model at urban roadside, *Sci. Total Environ.* 433 (2012) 8–19. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.05.082.
- [53] Y. Liu, Y. Gao, N. Yu, C. Zhang, S. Wang, L. Ma, J. Zhao, R. Lohmann, Particulate matter, gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic tunnel of China: Emission from on-road vehicles and gas-particle partitioning, *Chemosphere.* 134 (2015) 52–59. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.03.065.
- [54] M. Soleimani, N. Amini, B. Sadeghian, D. Wang, L. Fang, Heavy metals and their source identification in particulate matter (PM2.5) in Isfahan City, Iran, *J. Environ. Sci.* 72 (2018) 166–175. doi:10.1016/j.jes.2018.01.002.
- [55] World Health Organization (WHO), *Air Quality Guidelines-2005*, (2005).
- [56] M. Caselli, G. de Gennaro, A. Marzocca, L. Trizio, M. Tutino, Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy), *Chemosphere.* 81 (2010) 306–311. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.07.033.
- [57] S. Steinle, S. Reis, C.E. Sabel, Quantifying human exposure to air pollution—Moving from static monitoring to spatio-temporally resolved personal exposure assessment, *Sci. Total Environ.* 443 (2013) 184–193. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.10.098.
- [58] K. Skalska, J.S. Miller, S. Ledakowicz, Science of the Total Environment Trends in NO_x abatement: A review, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 3976–3989. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.06.001.
- [59] A.A. Longati, W.C. Ferreira, C.M.F. Quintão, M.L. Maloney, M.S. Batista, Chemical conversion of NO and CO on catalysts based on cobalt or iron oxides., *Quim. Nova.* 37 (2014). doi:10.5935/0100-4042.20140038.
- [60] R. Rai, M. Rajput, M. Agrawal, S.B. Agrawal, Gaseous Air Pollutants : a Review on Current and Future Trends of Emissions and Impact on Agriculture, *J. Sci. Res.* 55 (2011) 77–102.
- [61] United States Environmental Protection Agency (USEPA), *Air Topics*, (2017). <https://www.epa.gov/environmental-topics/air-topics> (accessed May 9, 2019).
- [62] United States Environmental Protection Agency (USEPA), *Air Topics*, (2017).
- [63] United States Environmental Protection Agency (USEPA), *Nitrogen Dioxide (NO₂) Pollution, Nitrogen Dioxide Pollut.* (2017). <https://www.epa.gov/no2-pollution/basic-information-about-no2#Effects> (accessed April 12, 2019).
- [64] A. Conforti, M. Mascia, G. Cioffi, C. De Angelis, G. Coppola, P. De Rosa, R. Pivonello, C. Alviggi, G. De Placido, Air pollution and female fertility: a systematic review of literature, *Reprod. Biol. Endocrinol.* 16 (2018) 117. doi:10.1186/s12958-018-0433-z.
- [65] S.K. Gupta, A.B. Gupta, R. Gupta, Pathophysiology of Nitrate Toxicity in Humans in View of the Changing Trends of the Global Nitrogen Cycle With Special Reference to India, in: *Indian Nitrogen Assess.*, Elsevier, 2017: pp. 459–468. doi:10.1016/B978-0-12-811836-8.00028-8.

- [66] Y.T. Wang, D.D. Thomas, Nitrogen Oxides and Their Roles in Cancer Etiology, *Curr. Pharmacol. Reports*. 3 (2017) 151–161. doi:10.1007/s40495-017-0092-3.
- [67] K. Al-ahmadi, A. Al-zahrani, NO₂ and Cancer Incidence in Saudi Arabia, (2013) 5844–5862. doi:10.3390/ijerph10115844.
- [68] D.J. Mckee, R.M. Rodriguez, Health effects associated with ozone and nitrogen dioxide exposure, *Water, Air, Soil Pollut.* 67 (1993) 11–35. doi:10.1007/BF00480811.
- [69] National Pollutant Inventory (NPI), Ammonia (total), (2014). <http://www.npi.gov.au/resource/ammonia-total> (accessed April 12, 2019).
- [70] A.C. Stern, *Sources of Air Pollution and Their Control: Air Pollution*, 2015.
- [71] S. Kro, J. Namies, Monitoring COVs in atmospheric air I . On-line gas analyzers, 29 (2010) 1092–1100. doi:10.1016/j.trac.2010.05.007.
- [72] International Agency for Research on Cancer (IARC), Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs, *World Heal. Organ.* (1987). <https://monographs.iarc.fr/iarc-monographs-on-the-evaluation-of-carcinogenic-risks-to-humans-80/> (accessed April 12, 2019).
- [73] C. Shi, A. Saiz-Lopez, S. Gao, Q. Fu, H. Cui, J. Nan, S. Wang, B. Zhou, D. Wang, Atmospheric ammonia and its impacts on regional air quality over the megacity of Shanghai, China, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–13. doi:10.1038/srep15842.
- [74] C.G. Nolte, P.A. Solomon, T. Fall, L.G. Salmon, G.R. Cass, Seasonal and Spatial Characteristics of Formic and Acetic Acids Concentrations in the Southern California Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2547–2553. doi:10.1021/es960954i.
- [75] United States Environmental Protection Agency (USEPA), Acetaldehyde, (n.d.). <http://www3.epa.gov/airtoxics/hlthef/acetalde.html> (accessed May 9, 2019).
- [76] United States Environmental Protection Agency (USEPA), Formaldehyde, (n.d.).
- [77] International Agency for Research on Cancer (IARC), Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Formaldehyde , 2-Butoxyethanol, IARC Libr. (2004). <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol62/>.
- [78] A. Muttray, J. Gosepath, J. Brieger, A. Faldum, A. Pribisz, O. Mayer-Popken, D. Jung, B. Roßbach, W. Mann, S. Letzel, No acute effects of an exposure to 50 ppm acetaldehyde on the upper airways, *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* 82 (2009) 481–488. doi:10.1007/s00420-008-0354-9.
- [79] National Toxicology Program (NTP), Report on Carcinogens, Twelfth Edition (2011), (2011). <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/reviewprocess.pdf> (accessed May 9, 2019).
- [80] T. Su, Z. Li, R. Kahn, Relationships between the planetary boundary layer height and surface pollutants derived from lidar observations over China: Regional pattern and influencing factors, *Atmos. Chem. Phys.* 18 (2018) 15921–15935. doi:10.5194/acp-18-15921-2018.

- [81] T. Wang, L. Xue, P. Brimblecombe, Y.F. Lam, L. Li, L. Zhang, Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects, *Sci. Total Environ.* 575 (2017) 1582–1596. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.081.
- [82] W.N. Schirmer, H.D.M. Lisboa, Química da atmosfera: constituintes naturais, poluentes e suas reações, *Tecno-Lógica.* 12 (2008) 37–46. doi:http://dx.doi.org/10.17058/tecnolog.v12i2.563.
- [83] B. Rani, U. Singh, A. Chuhan, D. Sharma, R. Maheshwari, Photochemical Smog Pollution and its mitigation Measures, *J. Adv. Sci. Res.* 2 (2011) 28–33.
- [84] M. Hallquist, M. Le Breton, S. Guo, J.Z. Yu, Å.M. Hallquist, K. Ravi, Gas and particle phase chemical characterization of photochemical smog in Beijing and Hong Kong, 19 (2017) 14245.
- [85] A. Ding, T. Wang, M. Zhao, T. Wang, Z. Li, Simulation of sea-land breezes and a discussion of their implications on the transport of air pollution during a multi-day ozone episode in the Pearl River Delta of China, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 6737–6750. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.09.017.
- [86] L. Xue, T. Wang, P.K.K. Louie, C.W.Y. Luk, D.R. Blake, Z. Xu, Increasing external effects negate local efforts to control ozone air pollution: A case study of Hong Kong and implications for other Chinese cities, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 10769–10775. doi:10.1021/es503278g.
- [87] Z. Wang, Y. Li, T. Chen, D. Zhang, F. Sun, Q. Wei, X. Dong, R. Sun, N. Huan, L. Pan, Ground-level ozone in urban Beijing over a 1-year period: Temporal variations and relationship to atmospheric oxidation, *Atmos. Res.* 164–165 (2015) 110–117. doi:10.1016/j.atmosres.2015.05.005.
- [88] J. Li, K. Lu, W. Lv, J. Li, L. Zhong, Y. Ou, D. Chen, X. Huang, Y. Zhang, Fast increasing of surface ozone concentrations in Pearl River Delta characterized by a regional air quality monitoring network during 2006–2011, *J. Environ. Sci. (China).* 26 (2014) 23–36. doi:10.1016/S1001-0742(13)60377-0.
- [89] W. Wang, W. Lu, X. Wang, A.Y.T. Leung, Prediction of maximum daily ozone level using combined neural network and statistical characteristics, *Environ. Int.* 29 (2003) 555–562. doi:10.1016/S0160-4120(03)00013-8.
- [90] R. Wu, S. Xie, Spatial Distribution of Ozone Formation in China Derived from Emissions of Speciated Volatile Organic Compounds, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 2574–2583. doi:10.1021/acs.est.6b03634.
- [91] S.H.M. Lam, S.M. Saunders, H.R. Cheng, H. Guo, Examination of regional ozone formation: POCPs for Western Australia and comparisons to other continents, *Environ. Model. Softw.* 74 (2015) 194–200. doi:10.1016/j.envsoft.2014.12.025.
- [92] X.P. Lyu, M. Liu, H. Guo, Z.H. Ling, Y. Wang, P.K.K. Louie, C.W.Y. Luk, Spatiotemporal variation of ozone precursors and ozone formation in Hong Kong: Grid field measurement and modelling study, *Sci. Total Environ.* 569–570 (2016) 1341–1349. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.214.

- [93] C. Muilwijk, P.J.C. Schrijvers, S. Wuerz, S. Kenjereš, Simulations of photochemical smog formation in complex urban areas, *Atmos. Environ.* 147 (2016) 470–484. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.10.022.
- [94] N. Tang, L. Chen, K. Hayakawa, Y. Liu, Y. Xu, S. Liu, X. Yang, Emission factors of polycyclic and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons from residential combustion of coal and crop residue pellets, *Environ. Pollut.* 231 (2017) 1265–1273. doi:10.1016/j.envpol.2017.08.087.
- [95] Z.H. Ling, H. Guo, Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong, *Environ. Sci. Policy.* 38 (2014) 180–191. doi:10.1016/j.envsci.2013.12.004.
- [96] F. Geng, C. Zhao, X. Tang, G. Lu, X. Tie, Analysis of ozone and COVs measured in Shanghai: A case study, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 989–1001. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.09.023.
- [97] A.I. Skorokhod, E. V. Berezina, K.B. Moiseenko, N.F. Elansky, I.B. Belikov, Benzene and toluene in the surface air of northern Eurasia from TROICA-12 campaign along the Trans-Siberian Railway, *Atmos. Chem. Phys.* 17 (2017) 5501–5514. doi:10.5194/acp-17-5501-2017.
- [98] J.G.C. Bretón, R.M.C. Bretón, C. Guarnaccia, R. del C.L. Severino, M.R. Marrón, A.R. Guzmán, M.P.U. Chi, G.H. Angel, Y.A.S. Rejon, Characterization and sources of aromatic hydrocarbons (BTEX) in an urban site of Tijuana, Baja California, Mexico, in: 2018: p. 020020. doi:10.1063/1.5045426.
- [99] Y. Hajizadeh, M. Mokhtari, M. Faraji, A. Mohammadi, S. Nemati, R. Ghanbari, A. Abdolahnejad, R.F. Fard, A. Nikoonahad, N. Jafari, M. Miri, Trends of BTEX in the central urban area of Iran: A preliminary study of photochemical ozone pollution and health risk assessment, *Atmos. Pollut. Res.* 9 (2018) 220–229. doi:10.1016/j.apr.2017.09.005.
- [100] H.H.A. Hamid, M.H.M. Hazman, M.S.M. Nadzir, R. Uning, M.T. Latif, N. Kannan, Anthropogenic and biogenic volatile organic compounds and ozone formation potential in ambient air of Kuala Lumpur, Malaysia, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 228 (2019) 012001. doi:10.1088/1755-1315/228/1/012001.
- [101] E.S. Galvão, J.M. Santos, N.C. Reis Junior, R.M. Stuetz, Volatile organic compounds speciation and their influence on ozone formation potential in an industrialized urban area in Brazil, *Environ. Technol.* 37 (2016) 2133–2148. doi:10.1080/09593330.2016.1142001.
- [102] D.B.N. da Silva, E.M. Martins, S.M. Corrêa, Role of carbonyls and aromatics in the formation of tropospheric ozone in Rio de Janeiro, Brazil, *Environ. Monit. Assess.* 188 (2016) 289. doi:10.1007/s10661-016-5278-3.
- [103] D.S. Alvim, L.V. Gatti, S.M. Corrêa, J.B. Chiquetto, C. de Souza Rossatti, A. Pretto, M.H. dos Santos, A. Yamazaki, J.P. Orlando, G.M. Santos, Main ozone-forming COVs in the city of Sao Paulo: observations, modelling and impacts, *Air Qual. Atmos. Heal.* 10 (2017) 421–435. doi:10.1007/s11869-016-0429-9.

- [104] C.M. da Silva, L.L. da Silva, S.M. Corrêa, G. Arbilla, A minimum set of ozone precursor volatile organic compounds in an urban environment, *Atmos. Pollut. Res.* 9 (2018) 369–378. doi:10.1016/j.apr.2017.11.002.
- [105] R. Vautard, C. Honoré, M. Beekmann, L. Rouil, Simulation of ozone during the August 2003 heat wave and emission control scenarios, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 2957–2967. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.039.
- [106] M.S. Sucolotti, G.D. Fernandes, A.E. Gerhardt, P. Chagas, P.D.D.C. Kemerich, F.C. Drumm, Poluição Atmosférica Proveniente Da Queima De Combustíveis Derivados Do Petróleo Em Veículos Automotores., *Rev. Eletrônica Em Gestão, Educ. e Tecnol. Ambient.* 18 (2014). doi:10.5902/2236117010537.
- [107] D. Vallero, *Fundamentals of air pollution*, 2014.
- [108] S. Gligorovski, R. Strekowski, S. Barbati, D. Vione, Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (\bullet OH), *Chem. Rev.* 115 (2015) 13051–13092. doi:10.1021/cr500310b.
- [109] P.K. Hopke, Reactive Ambient Particles, in: 2015: pp. 1–24. doi:10.1007/978-1-4471-6669-6_1.
- [110] B.J. Finlayson-Pitts, Introductory lecture: atmospheric chemistry in the Anthropocene, *Faraday Discuss.* 200 (2017) 11–58. doi:10.1039/c7fd00161d.
- [111] M.V.A.S. de Andrade, H.L.C. Pinheiro, P.A. de P. Pereira, J.B. de Andrade, Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos, *Quim. Nova.* 25 (2002) 1117–1131. doi:10.1590/S0100-40422002000700013.
- [112] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, Atmospheric chemistry of tropospheric ozone formation: Scientific and regulatory implications, *Air Waste.* 43 (1993) 1091–1100. doi:10.1080/1073161X.1993.10467187.
- [113] R. Atkinson, Atmospheric chemistry of COVs and NO(x), *Atmos. Environ.* 34 (2000) 2063–2101. doi:10.1016/S1352-2310(99)00460-4.
- [114] D.J. Jacob, *Introduction to Atmospheric Chemistry*, 1999.
- [115] M.E. Jenkin, K.C. Clemitshaw, Ozone and other secondary photochemical pollutants : chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer, 34 (2000).
- [116] D. Fowler, M. Amann, R. Anderson, M.R. Ashmore, M. Depledge, D. Derwent, P. Grennfelt, C.N. Hewitt, O. Hov, M. Jenkin, F.J. Kelly, P. Liss, M.J. Pilling, J. Pyle, J. Slingo, D. Stevenson, Ground-level ozone in the 21st century: future trends , impacts and policy implications *Science Policy*, 2008.
- [117] L. Cruz, E. Mota, V. Campos, F. Santana, S. Luz, D. Santos, Inorganic and Organic Acids in the Atmosphere of the Urban Area of the City of Salvador, Brazil, *J. Braz. Chem. Soc.* 00 (2018) 1–11. doi:10.21577/0103-5053.20180227.
- [118] S.R. Souza, L.R.F. Carvalho, Seasonality Influence in the Distribution of Formic and

- Acetic Acids in the Urban Atmosphere of São Paulo City, Brazil, *J. Braz. Chem. Soc.* 12 (2001) 755–762. doi:10.1590/S0103-50532001000600011.
- [119] G. Fanourgakis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, A.R. Baker, S. Myriokefalitakis, N. Daskalakis, K. Tsigaridis, A. Nenes, Past, Present, and Future Atmospheric Nitrogen Deposition, *J. Atmos. Sci.* 73 (2016) 2039–2047. doi:10.1175/jas-d-15-0278.1.
- [120] J.N. Galloway, E.B. Cowling, Reactive Nitrogen and The World: 200 Years of Change, *AMBIO A J. Hum. Environ.* 31 (2009) 64–71. doi:10.1579/0044-7447-31.2.64.
- [121] J. Ma, Y. Liu, C. Han, Q. Ma, C. Liu, H. He, Review of heterogeneous photochemical reactions of NO_y on aerosol - A possible daytime source of nitrous acid (HONO) in the atmosphere, *J. Environ. Sci. (China)*. 25 (2013) 326–334. doi:10.1016/S1001-0742(12)60093-X.
- [122] P. Glarborg, J.A. Miller, B. Ruscic, S.J. Klippenstein, Modeling nitrogen chemistry in combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.* 67 (2018) 31–68. doi:10.1016/j.pecs.2018.01.002.
- [123] S.M. CORREA, A Review of NO_x Formation Under Gas-Turbine Combustion Conditions, *Combust. Sci. Technol.* 87 (1993) 329–362. doi:10.1080/00102209208947221.
- [124] C.B. Rosa, Formação e Emissão de NO em Atmosferas Características da Combustão Oxy-Fuel, (2011).
- [125] J.A. Miller, C.T. Bowman, Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.* 15 (1989) 287–338. doi:10.1016/0360-1285(89)90017-8.
- [126] K. Varatharajan, M. Cheralathan, Influence of fuel properties and composition on NO_x emissions from biodiesel powered diesel engines : A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3702–3710. doi:10.1016/j.rser.2012.03.056.
- [127] J. Li, H. Huang, N. Kobayashi, Z. He, Y. Nagai, Study on using hydrogen and ammonia as fuels : Combustion characteristics and NO_x formation, (2014) 1214–1223. doi:10.1002/er.
- [128] Y. Pan, S. Tian, D. Liu, Y. Fang, X. Zhu, Q. Zhang, B. Zheng, G. Michalski, Y. Wang, Fossil Fuel Combustion-Related Emissions Dominate Atmospheric Ammonia Sources during Severe Haze Episodes : Evidence from N - Stable Isotope in Size-Resolved Aerosol Ammonium, (2016). doi:10.1021/acs.est.6b00634.
- [129] G.P. Guimarães, W.Z. de Mello, Nitrous oxide fluxes at the air-sea interfaces in Guanabara bay, *Quim. Nov.* 31 (2008) 1613–1620.
- [130] N. Carslaw, D. Carslaw, The gas-phase chemistry of urban atmospheres, *Surv. Geophys.* 22 (2001) 31–53. doi:10.1023/A:1010601507383.
- [131] M. de F. Andrade, R.M. de Miranda, A. Fornaro, A. Kerr, B. Oyama, P.A. de Andre, P. Saldiva, S.G. Moussa, A. Leithead, S.M. Li, T.W. Chan, J.J.B. Wentzell, C. Stroud, J.

- Zhang, P. Lee, G. Lu, J.R. Brook, K. Hayden, J. Narayan, J. Liggió, G.J. Zunz, M.J. Glover, A.J. Fitzpatrick, H. Cheng, A. Saffari, C. Sioutas, H.J. Forman, T.E. Morgan, C.E. Finch, B.C. McDonald, D.R. Gentner, A.H. Goldstein, R.A. Harley, T. Grigoratos, G. Martini, R. Baxter, N. Hastings, A. Law, E.J. Glass, J. Lelieveld, J.S. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki, A. Pozzer, R. Beelen, M. Stafoggia, O. Raaschou-Nielsen, Z.J. Andersen, W.W. Xun, K. Katsouyanni, K. Dimakopoulou, B. Brunekreef, G. Weinmayr, B. Hoffmann, K. Wolf, E. Samoli, D. Houthuijs, M. Nieuwenhuijsen, A. Oudin, B. Forsberg, D. Olsson, V. Salomaa, T. Lanki, T. Yli-Tuomi, B. Oftedal, G. Aamodt, P. Nafstad, U. De Faire, N.L. Pedersen, C.G. Östenson, L. Fratiglioni, J. Penell, M. Korek, A. Pyko, K.T. Eriksen, A. Tjønneland, T. Becker, M. Eeftens, M. Bots, K. Meliefste, M. Wang, B. Bueno-De-Mesquita, D. Sugiri, U. Krämer, J. Heinrich, K. De Hoogh, T. Key, A. Peters, J. Cyrus, H. Concin, G. Nagel, A. Ineichen, E. Schaffner, N. Probst-Hensch, J. Dratva, R. Ducret-Stich, A. Vilier, F. Clavel-Chapelon, M. Stempfelet, S. Grioni, V. Krogh, M.Y. Tsai, A. Marcon, F. Ricceri, C. Sacerdote, C. Galassi, E. Migliore, A. Ranzi, G. Cesaroni, C. Badaloni, F. Forastiere, I. Tamayo, P. Amiano, M. Dorronsoro, M. Katsoulis, A. Trichopoulou, P. Vineis, G. Hoek, OECD, G. Hitchcock, B. Conlan, D. Kay, OMS, The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale, *Anim. Genet.* 22 (2016) 185–195. doi:10.1289/EHP134.
- [132] Y. Wang, Y. Lin, M.L. Zamora, S. Guo, W. Wang, Q. Ying, R. Zhang, G. Wang, M. Hu, Formation of Urban Fine Particulate Matter, *Chem. Rev.* 115 (2015) 3803–3855. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00067.
- [133] Y.F. Elshorbany, J. Kleffmann, R. Kurtenbach, M. Rubio, E. Lissi, G. Villena, E. Gramsch, A.R. Rickard, M.J. Pilling, P. Wiesen, Summertime photochemical ozone formation in Santiago, Chile, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 6398–6407. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.08.047.
- [134] V. Michoud, A. Kukui, M. Camredon, A. Colomb, A. Borbon, K. Miet, B. Aumont, M. Beekmann, R. Durand-Jolibois, S. Perrier, P. Zapf, G. Siour, W. Ait-Helal, N. Locoge, S. Sauvage, C. Afif, V. Gros, M. Furger, G. Ancellet, J.F. Doussin, Radical budget analysis in a suburban European site during the MEGAPOLI summer field campaign, *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012) 11951–11974. doi:10.5194/acp-12-11951-2012.
- [135] F. Hendrick, J.-F. Müller, K. Clémer, P. Wang, M. De Mazière, C. Fayt, C. Gielen, C. Hermans, J.Z. Ma, G. Pinardi, T. Stavrakou, T. Vlemmix, M. Van Roozendael, Four years of ground-based MAX-DOAS observations of HONO and NO₂ in the Beijing area, *Atmos. Chem. Phys.* 14 (2014) 765–781. doi:10.5194/acp-14-765-2014.
- [136] X. Li, T. Brauers, R. Häseler, B. Bohn, H. Fuchs, A. Hofzumahaus, F. Holland, S. Lou, K.D. Lu, F. Rohrer, M. Hu, L.M. Zeng, Y.H. Zhang, R.M. Garland, H. Su, A. Nowak, A. Wiedensohler, N. Takegawa, M. Shao, A. Wahner, Exploring the atmospheric chemistry of nitrous acid (HONO) at a rural site in Southern China, *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012) 1497–1513. doi:10.5194/acp-12-1497-2012.
- [137] K.W. Wong, B.L. Lefer, B. Rappenglück, J. Stutz, Vertical profiles of nitrous acid in the nocturnal urban atmosphere of Houston, TX, *Atmos. Chem. Phys.* 11 (2011) 3595–3609. doi:10.5194/acp-11-3595-2011.
- [138] Q. Ma, T. Wang, C. Liu, H. He, Z. Wang, W. Wang, Y. Liang, SO₂ Initiates the Efficient

- Conversion of NO₂ to HONO on MgO Surface, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 3767–3775. doi:10.1021/acs.est.6b05724.
- [139] J. Kleffmann, K.H. Becker, M. Lackhoff, P. Wiesen, Heterogeneous conversion of NO₂ on carbonaceous surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 5443–5450. doi:10.1039/a905545b.
- [140] K.A. Ramazan, D. Syomin, B.J. Finlayson-Pitts, The photochemical production of HONO during the heterogeneous hydrolysis of NO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 3836–3843. doi:10.1039/b402195a.
- [141] E.P. Felix, A.A. Cardoso, Amônia (NH₃) atmosférica: Fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise, *Quim. Nova.* 27 (2004) 123–130. doi:10.1590/S0100-40422004000100022.
- [142] C.R. Martins, J.B. De Andrade, Química atmosférica do enxofre (IV): Emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental, *Quim. Nova.* 25 (2002) 259–272.
- [143] L.P.S. Cruz, V.P. Campos, Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico, *Quim. Nova.* 31 (2008) 1180–1189. doi:10.1590/S0100-40422008000500047.
- [144] World Health Organization (WHO), Environmental Health Criteria for Hydrogen Sulfide, (1981). <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc019.htm> (accessed May 9, 2019).
- [145] L.A. Silva, L.S. Carvalho, W.A. Lopes, P.A. De Paula Pereira, J.B. De Andrade, Solubilidade e reatividade de gases, *Quim. Nova.* 40 (2017) 824–832. doi:10.21577/0100-4042.20170034.
- [146] S. Ocak, F.S. Turalioglu, Effect of Meteorology on the Atmospheric Concentrations of Traffic-Related Pollutants in Erzurum, Turkey, *Environmental Appl. Sci.* 3 (2008) 325–335. doi:10.1080/00022470.1981.10465335.
- [147] D.A. Hegg, P. V. Hobbs, Oxidation of sulfur dioxide in aqueous systems with particular reference to the atmosphere, *Atmos. Environ.* 12 (1978) 241–253. doi:10.1016/0004-6981(78)90204-4.
- [148] J. Ye, A. Chemistry, Biogenic-Anthropogenic Interactions in Secondary Organic Aerosol Formation and Health Effects of Atmospheric Organic Aerosol, (2017).
- [149] G.M. Hidy, Atmospheric sulfur and nitrogen oxides: Eastern North American source-receptor relationships, Elsevier, 2017.
- [150] N.N. Brito, V.B. Marinho Silva, Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental, REEC - Rev. Eletrônica Eng. Civ. 3 (2012). doi:10.5216/reec.v3i1.17000.
- [151] S.D. Boyce, M.R. Hoffmann, Kinetics and mechanism of the formation of hydroxymethanesulfonic acid at low pH, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4740–4746. doi:10.1021/j150664a059.
- [152] S. Scheinhardt, D. van Pinxteren, K. Müller, G. Spindler, H. Herrmann,

- Hydroxymethanesulfonic acid in size-segregated aerosol particles at nine sites in Germany, *Atmos. Chem. Phys.* 14 (2014) 4531–4538. doi:10.5194/acp-14-4531-2014.
- [153] R. Atkinson, Atmospheric chemistry of COVs and NOx, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 2063–2101. doi:10.1016/S1352-2310(99)00460-4.
- [154] Y. Osaka, T. Kito, N. Kobayashi, S. Kurahara, H. Huang, H. Yuan, Z. He, Removal of sulfur dioxide from diesel exhaust gases by using dry desulfurization MnO₂ filter, *Sep. Purif. Technol.* 150 (2015) 80–85. doi:10.1016/j.seppur.2015.02.001.
- [155] L. Yao, Y. Sun, G. Tang, Y. Wang, B. Hu, D. Ji, J. Xin, L. Wang, J. Zhang, Z. Liu, Mechanism for the formation of the January 2013 heavy haze pollution episode over central and eastern China, *Sci. China Earth Sci.* 57 (2013) 14–25. doi:10.1007/s11430-013-4773-4.
- [156] J.N. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts JR., *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications.*, 2000.
- [157] R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4605–4638. doi:10.1021/cr0206420.
- [158] H.B. Singh, P.L. Hanst, Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted atmosphere: An important reservoir for nitrogen oxides, *Geophys. Res. Lett.* 8 (1981) 941–944. doi:10.1029/GL008i008p00941.
- [159] R.L. Tanner, A.H. Miguel, J.B. De Andrade, J.S. Gaffney, G.E. Strelt, Atmospheric Chemistry of Aldehydes: Enhanced Peroxyacetyl Nitrate Formation from Ethanol-Fueled Vehicular Emissions, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 1026–1034. doi:10.1021/es00174a005.
- [160] B.G. Wang, D. Zhu, Y. Zou, H. Wang, L. Zhou, X. Ouyang, H.F. Shao, X.J. Deng, Source analysis of peroxyacetyl nitrate (PAN) in Guangzhou, China: A yearlong observation study, 2015. doi:10.5194/acpd-15-17093-2015.
- [161] D.S. Alvim, Estudo dos Principais Precursores de Ozônio na Região Metropolitana de São Paulo, (2013) 161. <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-08112013-102012/publico/2013AlvimEstudo.pdf>.
- [162] S. Dong, P.K. Dasgupta, Solubility of gaseous formaldehyde in liquid water and generation of trace standard gaseous formaldehyde, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 637–640. doi:10.1021/es00148a016.
- [163] M. Sassine, B. Picquet-Varrault, E. Perraudin, L. Chiappini, J.F. Doussin, C. George, A new device for formaldehyde and total aldehydes real-time monitoring, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 1258–1269. doi:10.1007/s11356-013-2010-5.
- [164] J.B. de Andrade, H.L.C. Pinheiro, M. V. Andrade, The Formaldehyde and Acetaldehyde Content of Atmospheric Aerosol, *J. Braz. Chem. Soc.* 6 (1995) 287–290. doi:10.5935/0103-5053.19950048.
- [165] S. Scheinhardt, D. van Pinxteren, K. Müller, G. Spindler, H. Herrmann,

- Hydroxymethanesulfonic acid in size-segregated aerosol particles at nine sites in Germany, *Atmos. Chem. Phys.* 14 (2014) 4531–4538. doi:10.5194/acp-14-4531-2014.
- [166] A. Vairavamurthy, J.M. Roberts, L. Newman, Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: A review, *Atmos. Environ. Part A. Gen. Top.* 26 (1992) 1965–1993. doi:10.1016/0960-1686(92)90083-W.
- [167] J.G. Calvert et al., The mechanisms of atmospheric oxidation of the aromatic hydrocarbons, (2002).
- [168] A.J. Buczynska, A. Krata, M. Stranger, A.F. Locateli Godoi, V. Kontozova-Deutsch, L. Bencs, I. Naveau, E. Roekens, R. Van Grieken, Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 311–318. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.071.
- [169] W.P.L. Carter, G. Heo, Development of revised SAPRC aromatics mechanisms, *Atmos. Environ.* 77 (2013) 404–414. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.05.021.
- [170] R. Atkinson, *Gas-phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds*, 2nd ed., 1994.
- [171] J.M. Andino, A. Vivier-Bunge, Tropospheric Chemistry of Aromatic Compounds Emitted from Anthropogenic Sources, *Adv. Quantum Chem.* 55 (2008) 297–310. doi:10.1016/S0065-3276(07)00214-6.
- [172] G.Z. Whitten, G. Heo, Y. Kimura, E. McDonald-Buller, D.T. Allen, W.P.L. Carter, G. Yarwood, A new condensed toluene mechanism for Carbon Bond: CB05-TU, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 5346–5355. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.029.
- [173] W.P.L. Carter, D.T. Allen, G. Heo, G. Yarwood, G.Z. Whitten, E. McDonald-Buller, Y. Kimura, A new condensed toluene mechanism for Carbon Bond: CB05-TU☆, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 5346–5355. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.029.
- [174] G. Obermeyer, S.M. Aschmann, R. Atkinson, J. Arey, Carbonyl atmospheric reaction products of aromatic hydrocarbons in ambient air, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 3736–3744. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.015.
- [175] A.W. Birdsall, M.J. Elrod, Comprehensive NO-dependent study of the products of the oxidation of atmospherically relevant aromatic compounds, *J. Phys. Chem. A.* 115 (2011) 5397–5407. doi:10.1021/jp2010327.
- [176] S.R. De Souza, L.R.F. De Carvalho, Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera, *Quim. Nova.* 24 (2001) 60–67.
- [177] F. Paulot, D. Wunch, J.D. Crouse, G.C. Toon, D.B. Millet, P.F. Decarlo, C. Vigouroux, N.M. Deutscher, G.G. Abad, J. Notholt, T. Warneke, J.W. Hannigan, C. Warneke, J.A. De Gouw, E.J. Dunlea, M. De Mazière, D.W.T. Griffith, P. Bernath, J.L. Jimenez, P.O. Wennberg, Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids, *Atmos. Chem. Phys.* 11 (2011) 1989–2013. doi:10.5194/acp-11-1989-2011.
- [178] D. Grosjean, A.H. Miguel, T.M. Tavares, Urban air pollution in Brazil: Acetaldehyde and other carbonyls, *Atmos. Environ. Part B. Urban Atmos.* 24 (1990) 101–106.

doi:10.1016/0957-1272(90)90015-M.

- [179] H. Puxbaum, C. Rosenberg, M. Gregori, C. Lanzerstorfer, E. Ober, W. Winiwarer, Atmospheric concentrations of formic and acetic acid and related compounds in eastern and northern Austria, *Atmos. Environ.* 22 (1988) 2841–2850. doi:10.1016/0004-6981(88)90450-7.
- [180] M. Baasandorj, J.A. de Gouw, B.H. Lee, F.D. Lopez-Hilfiker, J. Peischl, A. Koss, L. Hu, J.A. Thornton, D.B. Millet, P. Brophy, J. Xu, J.A. Neuman, F. Paulot, K. Baumann, T.B. Ryerson, I.B. Pollack, M. Graus, B.J. Williams, C. Warneke, S. Chaliyakunnel, D.K. Farmer, A large and ubiquitous source of atmospheric formic acid, *Atmos. Chem. Phys.* 15 (2015) 6283–6304. doi:10.5194/acp-15-6283-2015.
- [181] T. Stavrakou, J.-F. Müller, J. Peeters, A. Razavi, L. Clarisse, C. Clerbaux, P.-F. Coheur, D. Hurtmans, M. De Mazière, C. Vigouroux, N.M. Deutscher, D.W.T. Griffith, N. Jones, C. Paton-Walsh, Satellite evidence for a large source of formic acid from boreal and tropical forests, *Nat. Geosci.* 5 (2012) 26–30. doi:10.1038/ngeo1354.
- [182] M. Le Breton, M.R. McGillen, J.B.A. Muller, A. Bacak, D.E. Shallcross, P. Xiao, L.G. Huey, D. Tanner, H. Coe, C.J. Percival, Airborne observations of formic acid using a chemical ionization mass spectrometer, *Atmos. Meas. Tech.* 5 (2012) 3029–3039. doi:10.5194/amt-5-3029-2012.
- [183] K.E. Cady-Pereira, S. Chaliyakunnel, M.W. Shephard, D.B. Millet, M. Luo, K.C. Wells, HCOOH measurements from space: TES retrieval algorithm and observed global distribution, *Atmos. Meas. Tech.* 7 (2014) 2297–2311. doi:10.5194/amt-7-2297-2014.
- [184] A.I. Calvo, C. Alves, A. Castro, V. Pont, A.M. Vicente, R. Fraile, Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues, *Atmos. Res.* 120–121 (2013) 1–28. doi:10.1016/j.atmosres.2012.09.021.
- [185] P. Warneck, *Chemistry of the natural atmosphere*, 1999.
- [186] M. Sipila, T. Berndt, T. Petaja, D. Brus, J. Vanhanen, F. Stratmann, J. Patokoski, R.L. Mauldin, A.P. Hyvärinen, H. Lihavainen, M. Kulmala, The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation, *Science* (80-.). 327 (2010) 1243–1246. doi:10.1126/science.1180315.
- [187] A. Hirsikko, T. Nieminen, S. Gagné, K. Lehtipalo, H.E. Manninen, M. Ehn, U. Hörrak, V.M. Kerminen, L. Laakso, P.H. McMurry, A. Mirme, S. Mirme, T. Petäjä, H. Tammet, V. Vakkari, M. Vana, M. Kulmala, Atmospheric ions and nucleation: A review of observations, *Atmos. Chem. Phys.* 11 (2011) 767–798. doi:10.5194/acp-11-767-2011.
- [188] Y. Zhang, P.H. McMurry, F. Yu, M.Z. Jacobson, A comparative study of nucleation parameterizations: 1. Examination and evaluation of the formulations, *J. Geophys. Res.* 115 (2010). doi:10.1029/2010jd014150.
- [189] K. Zhang, D. O'Donnell, J. Kazil, P. Stier, S. Kinne, U. Lohmann, S. Ferrachat, B. Croft, J. Quaas, H. Wan, S. Rast, J. Feichter, The global aerosol-climate model ECHAM-HAM, version 2: Sensitivity to improvements in process representations, *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012) 8911–8949. doi:10.5194/acp-12-8911-2012.

- [190] H.-M. Hung, M.R. Hoffmann, Oxidation of Gas-Phase SO₂ on the Surfaces of Acidic Microdroplets: Implications for Sulfate and Sulfate Radical Anion Formation in the Atmospheric Liquid Phase, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 13768–13776. doi:10.1021/acs.est.5b01658.
- [191] X. Ye, Z. Ma, J. Zhang, H. Du, J. Chen, H. Chen, X. Yang, W. Gao, F. Geng, Important role of ammonia on haze formation in Shanghai, *Environ. Res. Lett.* 6 (2011) 2–7. doi:10.1088/1748-9326/6/2/024019.
- [192] D.R. Hitchcock, L.L. Spiller, W.E. Wilson, Sulfuric acid aerosols and HCl release in coastal atmospheres: Evidence of rapid formation of sulfuric acid particulates, *Atmos. Environ.* 14 (1980) 165–182. doi:10.1016/0004-6981(80)90275-9.
- [193] V.P. Campos, E.R. Couto, J.P. Miranda, A.S. Almeida, L.P.S. Cruz, J.L. Barbosa, T.M. Tavares, Chemical speciation and phase fractionation of N, S and Cl compounds in the atmosphere of Reconcavo, Bahia, Brazil, *Microchem. J.* 109 (2013) 58–67. doi:10.1016/j.microc.2012.04.004.
- [194] F. Yang, J. Tan, Q. Zhao, Z. Du, K. He, Y. Ma, F. Duan, G. Chen, Q. Zhao, Characteristics of PM_{2.5} speciation in representative megacities and across China, *Atmos. Chem. Phys.* 11 (2011) 5207–5219. doi:10.5194/acp-11-5207-2011.
- [195] C. Deng, G. Zhuang, K. Huang, J. Li, R. Zhang, Q. Wang, T. Liu, Y. Sun, Z. Guo, J.S. Fu, Z. Wang, Chemical characterization of aerosols at the summit of Mountain Tai in Central East China, *Atmos. Chem. Phys.* 11 (2011) 7319–7332. doi:10.5194/acp-11-7319-2011.
- [196] J. Tao, L. Zhang, G. Engling, R. Zhang, Y. Yang, J. Cao, C. Zhu, Q. Wang, L. Luo, Chemical composition of PM_{2.5} in an urban environment in Chengdu, China: Importance of springtime dust storms and biomass burning, *Atmos. Res.* 122 (2013) 270–283. doi:10.1016/j.atmosres.2012.11.004.
- [197] E.A. Marais, D.J. Jacob, J.L. Jimenez, P. Campuzano-Jost, D.A. Day, W. Hu, J. Krechmer, L. Zhu, P.S. Kim, C.C. Miller, J.A. Fisher, K. Travis, K. Yu, T.F. Hanisco, G.M. Wolfe, H.L. Arkinson, H.O.T. Pye, K.D. Froyd, J. Liao, V.F. McNeill, Aqueous-phase mechanism for secondary organic aerosol formation from isoprene: Application to the Southeast United States and co-benefit of SO₂ emission controls, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 15 (2015) 32005–32047. doi:10.5194/acpd-15-32005-2015.
- [198] D.R. Gentner, S.H. Jathar, T.D. Gordon, R. Bahreini, D.A. Day, I. El Haddad, P.L. Hayes, S.M. Pieber, S.M. Platt, J. De Gouw, A.H. Goldstein, R.A. Harley, J.L. Jimenez, A.S.H. Prévôt, A.L. Robinson, Review of Urban Secondary Organic Aerosol Formation from Gasoline and Diesel Motor Vehicle Emissions, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 1074–1093. doi:10.1021/acs.est.6b04509.
- [199] M. Shiraiwa, L.D. Yee, K.A. Schilling, C.L. Loza, J.S. Craven, A. Zuend, P.J. Ziemann, J.H. Seinfeld, Size distribution dynamics reveal particle-phase chemistry in organic aerosol formation, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110 (2013) 11746–11750. doi:10.1073/pnas.1307501110.
- [200] J.H. Kroll, J.H. Seinfeld, Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and

- evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 3593–3624. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.003.
- [201] X. Fan, J.R. Brook, S.A. Mabury, Measurement of organic and elemental carbon associated with PM 2.5 during Pacific 2001 study using an integrated organic gas and particle sampler, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 5801–5810. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.052.
- [202] M.Z. Helmi Rozaini, The Chemistry of Dicarboxylic Acids in the Atmospheric Aerosols, *Atmos. Aerosols - Reg. Charact. - Chem. Phys.* (2012). doi:10.5772/50127.
- [203] M. Kanakidou, <SOA Modelling+Review.pdf>, *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005) 1053–1123. doi:10.5194/acp-5-1053-2005.
- [204] A. Lee, A.H. Goldstein, J.H. Kroll, N.L. Ng, V. Varutbangkul, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes, *J. Geophys. Res. Atmos.* 111 (2006) 1–18. doi:10.1029/2006JD007050.
- [205] N.L. Ng, J.H. Kroll, A.W.H. Chan, P.S. Chhabra, R. Flagan, J.H. Seinfeld, Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene, *Atmos. Chem. Phys.* 7 (2007) 3909–3922. doi:10.5194/acp-7-3909-2007.
- [206] J. Masih, R. Singhvi, A. Taneja, K. Kumar, H. Masih, Gaseous/particulate bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), seasonal variation in North central part of rural India, *Sustain. Cities Soc.* 3 (2012) 30–36. doi:10.1016/j.scs.2012.01.001.
- [207] A. Birgul, Y. Tasdemir, Concentrations, Gas-Particle Partitioning, and Seasonal Variations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Four Sites in Turkey, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 68 (2015) 46–63. doi:10.1007/s00244-014-0105-8.
- [208] N.D. Dat, M.B. Chang, Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies, *Sci. Total Environ.* 609 (2017) 682–693. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.07.204.
- [209] Y. Zhang, B. Yang, J. Gan, C. Liu, X. Shu, J. Shu, Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (nitro-, oxy-, and hydroxy-PAHs) with NO₃ radicals, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 2515–2521. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.02.034.
- [210] I.J. Keyte, R.M. Harrison, G. Lammel, Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons—a review, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 9333–9391. doi:10.1039/c3cs60147a.
- [211] B.A.M. Bandowe, H. Meusel, Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review, *Sci. Total Environ.* 581–582 (2017) 237–257. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.12.115.
- [212] K. Miet, K. Le Menach, P.M. Flaud, H. Budzinski, E. Villenave, Heterogeneous reactions of ozone with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on particles, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 3699–3707. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.032.

- [213] R.-J. Huang, Y. Zhang, C. Bozzetti, K.-F. Ho, J.-J. Cao, Y. Han, K.R. Daellenbach, J.G. Slowik, S.M. Platt, F. Canonaco, P. Zotter, R. Wolf, S.M. Pieber, E.A. Brunns, M. Crippa, G. Ciarelli, A. Piazzalunga, M. Schwikowski, G. Abbaszade, J. Schnelle-Kreis, R. Zimmermann, Z. An, S. Szidat, U. Baltensperger, I. El Haddad, A.S.H. Prévôt, High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China, *Nature*. 514 (2014) 218–222. doi:10.1038/nature13774.
- [214] M. Carrara, J.-C. Wolf, R. Niessner, Nitro-PAH formation studied by interacting artificially PAH-coated soot aerosol with NO₂ in the temperature range of 295–523K, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 3878–3885. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.032.
- [215] R.J. Huang, Y. Zhang, C. Bozzetti, K.F. Ho, J.J. Cao, Y. Han, K.R. Daellenbach, J.G. Slowik, S.M. Platt, F. Canonaco, P. Zotter, R. Wolf, S.M. Pieber, E.A. Brunns, M. Crippa, G. Ciarelli, A. Piazzalunga, M. Schwikowski, G. Abbaszade, J. Schnelle-Kreis, R. Zimmermann, Z. An, S. Szidat, U. Baltensperger, I. El Haddad, A.S.H. Prévôt, High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China, *Nature*. 514 (2015) 218–222. doi:10.1038/nature13774.
- [216] K. Zimmermann, N. Jariyasopit, S.L. Massey Simonich, S. Tao, R. Atkinson, J. Arey, Formation of Nitro-PAHs from the Heterogeneous Reaction of Ambient Particle-Bound PAHs with N₂O₅/NO₃/NO₂, *Environ. Sci. Technol.* (2013) 130718154506004. doi:10.1021/es401789x.
- [217] H. Wang, K. Hasegawa, S. Kagaya, The nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide, *Chemosphere*. 41 (2000) 1479–1484. doi:10.1016/S0045-6535(99)00523-8.
- [218] M. Qiao, W. Qi, H. Liu, J. Qu, Oxygenated, nitrated, methyl and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers of Haihe River System, China: Occurrence, possible formation, and source and fate in a water-shortage area, *Sci. Total Environ.* 481 (2014) 178–185. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.050.
- [219] R.E. Cochran, H. Jeong, S. Haddadi, R. Fisseha Derseh, A. Gowan, J. Beránek, A. Kubátová, Identification of products formed during the heterogeneous nitration and ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmos. Environ.* 128 (2016) 92–103. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.12.036.
- [220] J. Mak, S. Gross, A.K. Bertram, Uptake of NO₃ on soot and pyrene surfaces, *Geophys. Res. Lett.* 34 (2007) 1–5. doi:10.1029/2007GL029756.
- [221] Brasil, RESOLUÇÃO CONAMA n° 5/89, (1989) 3–6. <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=81>.
- [222] A. Santana, E., Cunha, K. D., Ferreira, A. L., Zamboni, Padrões de qualidade do ar: experiência comparada do Brasil, EUA e União Europeia, São Paulo Inst. Energ. e Meio Ambient. (2012). <http://www.energiaeambiente.org.br/padroes-de-qualidade-do-ar-experiencia-comparada-do-brasil-eua-e-uniao-europeia> (accessed May 9, 2019).
- [223] EU - Directive, Directive 2008/50/EC OF on ambient air quality and cleaner air for Europe, (2008). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=en>.

- [224] Ontario Ministry of the Environment (OME), Standards Development Branch Ontario Ministry of the Environment, (2012) 1–50.
- [225] Texas Commission on Environmental Quality (TCEQ), Effects Screening Levels (ESLs), (2016). www.tceq.state.tx/toxicology/esl/list_main.html (accessed April 12, 2019).
- [226] United States Environmental Protection Agency (EPA)., Benzene, (2009). <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/benzene.pdf> (accessed April 12, 2019).
- [227] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), IBGE cidades (Censo 2010), (2010). <https://cidades.ibge.gov.br/> (accessed May 9, 2019).
- [228] W.L. Andreão, T.T.A. Albuquerque, P. Kumar, Excess deaths associated with fine particulate matter in Brazilian cities, *Atmos. Environ.* 194 (2018) 71–81. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.09.034.
- [229] S.. Krupa, A.. Legge, Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective, *Environ. Pollut.* 107 (2000) 31–45. doi:10.1016/S0269-7491(99)00154-2.
- [230] L. Melymuk, P. Bohlin-Nizzetto, R. Prokeš, P. Kukučka, J. Klánová, Sampling artifacts in active air sampling of semivolatile organic contaminants: Comparing theoretical and measured artifacts and evaluating implications for monitoring networks, *Environ. Pollut.* 217 (2016) 97–106. doi:10.1016/j.envpol.2015.12.015.
- [231] P. Souza, K. Francisco, A. Cardoso, Desenvolvimento de amostrador passivo sensível para monitoramento de poluição atmosférica por dióxido de nitrogênio, *Quim. Nova.* (2017). doi:10.21577/0100-4042.20170117.
- [232] V. Camel, M. Caude, Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air, *J. Chromatogr. A.* 710 (1995) 3–19. doi:10.1016/0021-9673(95)00080-7.
- [233] S. Seethapathy, T. Górecki, X. Li, Passive sampling in environmental analysis, *J. Chromatogr. A.* 1184 (2008) 234–253. doi:10.1016/j.chroma.2007.07.070.
- [234] E.D. Palmes, A.F. Gunnison, Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 34 (1973) 78–81. doi:10.1080/0002889738506810.
- [235] M.E. Cassinelli, R.D. Hull, P.A. Cuendet, Performance of Sulfur Dioxide Passive Monitors, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 46 (1985) 599–608. doi:10.1080/15298668591395391.
- [236] L.P. dos S. Cruz, V.P. Campos, Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO₂, *Quim. Nova.* 25 (2002) 406–411.
- [237] V.P. Campos, L.P.S. Cruz, R.H.M. Godoi, A.F.L. Godoi, T.M. Tavares, Development and validation of passive samplers for atmospheric monitoring of SO₂, NO₂, O₃ and H₂S in tropical areas, *Microchem. J.* 96 (2010) 132–138.

doi:10.1016/j.microc.2010.02.015.

- [238] B. Alföldy, M.M.K. Mahfouz, O. Yigiterhan, M.A. Safi, A.E. Elnaiem, S. Giamberini, BTEX, nitrogen oxides, ammonia and ozone concentrations at traffic influenced and background urban sites in an arid environment, *Atmos. Pollut. Res.* 10 (2019) 445–454. doi:10.1016/j.apr.2018.08.009.
- [239] Y. Lin, X. Qiu, Y. Ma, J. Ma, M. Zheng, M. Shao, Concentrations and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in the atmosphere of North China, and the transformation from PAHs to NPAHs, *Environ. Pollut.* 196 (2015) 164–170. doi:10.1016/j.envpol.2014.10.005.
- [240] F. Kiros, K.M. Shakya, M. Rupakheti, R.P. Regmi, R. Maharjan, R.M. Byanju, M. Naja, K. Mahata, B. Kathayat, R.E. Peltier, Variability of anthropogenic gases: Nitrogen oxides, sulfur dioxide, ozone and ammonia in Kathmandu Valley, Nepal, *Aerosol Air Qual. Res.* 16 (2016) 3088–3101. doi:10.4209/aaqr.2015.07.0445.
- [241] M. Marć, J. Namieśnik, B. Zabiegała, BTEX concentration levels in urban air in the area of the Tri-City agglomeration (Gdansk, Gdynia, Sopot), Poland, *Air Qual. Atmos. Heal.* 7 (2014) 489–504. doi:10.1007/s11869-014-0247-x.
- [242] F.O. Santana, V.P. Campos, L.P.S. Cruz, S.R. Luz, Formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Salvador-Ba, Brazil, using passive sampling, *Microchem. J.* (2017). doi:10.1016/j.microc.2017.04.032.
- [243] T. Górecki, J. Namieśnik, Passive sampling, *TrAC Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 276–291. doi:10.1016/S0165-9936(02)00407-7.
- [244] E.D. Palmes, R.H. Lindenboom, Ohm's law, Fick's law, and diffusion samplers for gases, *Anal. Chem.* 51 (1979) 2400–2401. doi:10.1021/ac50050a026.
- [245] G. Nelson, *Gas Mixtures: preparation and control*, Routledge, 1992. doi:10.1201/9780203755105.
- [246] J.L. Barbosa, Desenvolvimento de amostrador passivo para óxidos de nitrogênio (NO_x) na atmosfera, *Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Federal da Bahia*, 2017.
- [247] M.A.O. Lima, Desenvolvimento de amostrador passivo para amônia na atmosfera, *Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Federal da Bahia*, 2011.
- [248] F.O. Santana, V.P. Campos, J.L. Barbosa, A.V.S. Brito, Contaminants in the gas phase, in the atmosphere of the Todos os Santos Bay – Ba, 41^a Reun. Anu. Da Soc. Bras. Química (RASBQ), Foz Do Iguaçu. (2018).
- [249] M.A. Alghamdi, M. Khoder, A.S. Abdelmaksoud, R.M. Harrison, T. Hussein, H. Lihavainen, H. Al-Jeelani, M.H. Goknil, I.I. Shabbaj, F.M. Almeahadi, A.P. Hyvärinen, K. Hämeri, Seasonal and diurnal variations of BTEX and their potential for ozone formation in the urban background atmosphere of the coastal city Jeddah, Saudi Arabia, *Air Qual. Atmos. Heal.* 7 (2014) 467–480. doi:10.1007/s11869-014-0263-x.

- [250] S.S.H. Ho, Y. Cheng, Y. Bai, K.F. Ho, W.T. Dai, J.J. Cao, S.C. Lee, Y. Huang, H.S.S. Ip, W.J. Deng, W. Guo, Risk Assessment of Indoor Formaldehyde and Other Carbonyls in Campus Environments in Northwestern China, *Aerosol Air Qual. Res.* 16 (2016) 1967–1980. doi:10.4209/aaqr.2015.05.0312.
- [251] R. Atkinson, Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 200–240. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.068.
- [252] S.C. Lee, M.Y. Chiu, K.F. Ho, S.C. Zou, X. Wang, Volatile organic compounds (COVs) in urban atmosphere of Hong Kong, *Chemosphere.* 48 (2002) 375–382. doi:10.1016/S0045-6535(02)00040-1.
- [253] B. Barletta, S. Meinardi, I.J. Simpson, S. Zou, F. Sherwood Rowland, D.R. Blake, Ambient mixing ratios of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl River Delta (PRD) region: Guangzhou and Dongguan, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 4393–4408. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.028.
- [254] J.G. Murphy, D.E. Oram, C.E. Reeves, Measurements of volatile organic compounds over West Africa, *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010) 5281–5294. doi:10.5194/acp-10-5281-2010.
- [255] G. Huang, R. Brook, M. Crippa, G. Janssens-Maenhout, C. Schieberle, C. Dore, D. Guizzardi, M. Muntean, E. Schaaf, R. Friedrich, Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds: a global gridded data set for 1970–2012, *Atmos. Chem. Phys.* 17 (2017) 7683–7701. doi:10.5194/acp-17-7683-2017.
- [256] International Agency for Research on Cancer (IARC), Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 88th ed., 2006.
- [257] United States Environmental Protection Agency (USEPA), Formaldehyde CASRN 50-00-0, (2012). https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=419 (accessed May 13, 2019).
- [258] United States Environmental Protection Agency (USEPA), Acetaldehyde (CASRN 75-07-0), (2012). https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=290 (accessed May 13, 2019).
- [259] C. Iñiguez, A. Esplugues, J. Sunyer, M. Basterrechea, A. Fernández-Somoano, O. Costa, M. Estarlich, I. Aguilera, A. Lertxundi, A. Tardón, M. Guxens, M. Murcia, M.-J. Lopez-Espinosa, F. Ballester, Prenatal Exposure to NO₂ and Ultrasound Measures of Fetal Growth in the Spanish INMA Cohort, *Environ. Health Perspect.* 124 (2015) 235–242. doi:10.1289/ehp.1409423.
- [260] A. Sentís, J. Sunyer, A. Dalmau-Bueno, A. Andiarena, F. Ballester, M. Cirach, M. Estarlich, A. Fernández-Somoano, J. Ibarluzea, C. Iñiguez, A. Lertxundi, A. Tardón, M. Nieuwenhuijsen, M. Vrijheid, M. Guxens, Prenatal and postnatal exposure to NO₂ and child attentional function at 4–5 years of age, *Environ. Int.* 106 (2017) 170–177.

- doi:10.1016/j.envint.2017.05.021.
- [261] S. Llop, F. Ballester, M. Estarlich, A. Esplugues, M. Rebagliato, C. Iñiguez, Preterm birth and exposure to air pollutants during pregnancy, *Environ. Res.* 110 (2010) 778–785. doi:10.1016/j.envres.2010.09.009.
- [262] R.S. Legro, M. V. Sauer, G.L. Mottla, K.S. Richter, X. Li, W.C. Dodson, D. Liao, Effect of air quality on assisted human reproduction, *Hum. Reprod.* 25 (2010) 1317–1324. doi:10.1093/humrep/deq021.
- [263] S. Mahalingaiah, J. Hart, F. Laden, L.V. Farland, M.M. Hewlett, J. Chavarro, A. Aschengrau, S. Missmer, Adult air pollution exposure and risk of infertility in the Nurses' Health Study II, *Hum. Reprod.* 31 (2016) 638–647. doi:10.1093/humrep/dev330.
- [264] I. Aguilera, M. Guxens, R. Garcia-Esteban, T. Corbella, M.J. Nieuwenhuijsen, C.M. Foradada, J. Sunyer, Association between GIS-Based Exposure to Urban Air Pollution during Pregnancy and Birth Weight in the INMA Sabadell Cohort, *Environ. Health Perspect.* 117 (2009) 1322–1327. doi:10.1289/ehp.0800256.
- [265] A.L. Bolden, C.F. Kwiatkowski, T. Colborn, New look at BTEX: Are ambient levels a problem, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 5261–5276. doi:10.1021/es505316f.
- [266] A.L. Bolden, C.F. Kwiatkowski, T. Colborn, New Look at BTEX: Are Ambient Levels a Problem?, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 5261–5276. doi:10.1021/es505316f.
- [267] W. Choi, S. Hu, M. He, K. Kozawa, S. Mara, A.M. Winer, S.E. Paulson, Neighborhood-scale air quality impacts of emissions from motor vehicles and aircraft, *Atmos. Environ.* 80 (2013) 310–321. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.07.043.
- [268] F. Karagulian, C.A. Belis, C. Francisco, C. Dora, A.M. Prüss-ustün, S. Bonjour, H. Adair-rohani, M. Amann, Contributions to cities' ambient particulate matter (PM_{2.5}): A systematic review of local source contributions at global level, *Atmos. Environ.* 120 (2015) 475–483. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.087.
- [269] L.P.S. Cruz, L.P. Alve, A.V.S. Santos, M.B. Esteves, Í.V.S. Gomes, L.S.S. Nunes, Assessment of BTEX Concentrations in Air Ambient of Gas Stations Using Passive Sampling and the Health Risks for Workers, *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)* 08 (2017) 12–25. doi:10.4236/jep.2017.81002.
- [270] I. Schifter, M. Magdaleno, L. Díaz, B. Krüger, J. León, M.E. Palmerín, R. Casas, A. Melgarejo, E. López-Salinas, Contribution of the Gasoline Distribution Cycle to Volatile Organic Compound Emissions in the Metropolitan Area of Mexico City, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 52 (2002) 535–541. doi:10.1080/10473289.2002.10470803.
- [271] S.M. Corrêa, G. Arbilla, E.M. Martins, S.L. Quitério, C. de Souza Guimarães, L.V. Gatti, Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area - Brazil, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 2302–2308. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.03.043.
- [272] L.L.N. Guarieiro, P.C. Vasconcellos, M.C. Solci, Air Pollutants from the Burning of

- Fossil Fuels and Biofuels: A Brief Review, *Rev. Virtual Química*. 3 (2011). doi:10.5935/1984-6835.20110047.
- [273] N. Gouveia, W.L. Junger, I. Romieu, L.A. Cifuentes, A.P. de Leon, J. Vera, V. Strappa, M. Hurtado-Díaz, V. Miranda-Soberanis, L. Rojas-Bracho, L. Carbajal-Arroyo, G. Tzintzun-Cervantes, Effects of air pollution on infant and children respiratory mortality in four large Latin-American cities, *Environ. Pollut.* 232 (2018) 385–391. doi:10.1016/j.envpol.2017.08.125.
- [274] M.A. Bravo, J. Son, C.U. de Freitas, N. Gouveia, M.L. Bell, Air pollution and mortality in São Paulo, Brazil: Effects of multiple pollutants and analysis of susceptible populations, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 26 (2016) 150–161. doi:10.1038/jes.2014.90.
- [275] P.C. Vasconcellos, L.R.F. Carvalho, C.S. Pool, Volatile organic compounds inside urban tunnels of São Paulo City, Brazil, *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (2005) 1210–1216. doi:10.1590/S0103-50532005000700019.
- [276] T. Nogueira, P.A. Dominutti, A. Fornaro, M. de Fatima Andrade, Seasonal trends of formaldehyde and acetaldehyde in the megacity of São Paulo, *Atmosphere (Basel)*. 8 (2017). doi:10.3390/atmos8080144.
- [277] S.M. Correa, G. Arbilla, M.R.C. Marques, K.M.P.G. Oliveira, The impact of BTEX emissions from gas stations into the atmosphere, *Atmos. Pollut. Res.* 3 (2011) 163–169. doi:10.5094/apr.2012.016.
- [278] E.M. Martins, G. Arbilla, G.F. Bauerfeldt, M. de Paula, Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area, *Chemosphere*. 67 (2007) 2096–2103. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.09.088.
- [279] Z. Zhang, X. Wang, Y. Zhang, S. Lü, Z. Huang, X. Huang, Y. Wang, Ambient air benzene at background sites in China's most developed coastal regions: Exposure levels, source implications and health risks, *Sci. Total Environ.* 511 (2015) 792–800. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.01.003.
- [280] United States Environmental Protection Agency (USEPA), Guidelines for Exposure Assessment, (EPA/600/Z-92/001. 57 Fed. Reg. 22888-22938, May 29), Risk Assessment Forum, Washington, 1992.
- [281] United States Environmental Protection Agency (USEPA), Integrated Risk Information System, (IRIS), US Environmental Protection Agency, Washington, 1998.
- [282] S.-J. Guo, M. Chen, X.-L. He, W.-W. Yang, J.-H. Tan, Seasonal and Diurnal Characteristics of Carbonyls in Urban Air in Qinzhou, China, *Aerosol Air Qual. Res.* 14 (2014) 1653–1664. doi:10.4209/aaqr.2013.12.0351.
- [283] J.E. Colman Lerner, E.Y. Sanchez, J.E. Sambeth, A.A. Porta, Characterization and health risk assessment of COVs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina, *Atmos. Environ.* 55 (2012) 440–447. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.03.041.
- [284] Y. Gong, Y. Wei, J. Cheng, T. Jiang, L. Chen, B. Xu, Health risk assessment and personal

- exposure to Volatile Organic Compounds (COVs) in metro carriages — A case study in Shanghai, China, *Sci. Total Environ.* 574 (2017) 1432–1438. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.08.072.
- [285] Z. Du, J. Mo, Y. Zhang, Risk assessment of population inhalation exposure to volatile organic compounds and carbonyls in urban China, *Environ. Int.* 73 (2014) 33–45. doi:10.1016/j.envint.2014.06.014.
- [286] United States Environmental Protection Agency (USEPA), Integrated Risk Information System (IRIS) Substance File—Benzene, 2012.
- [287] United States Environmental Protection Agency (USEPA), Integrated Risk Information System (IRIS) Integrated Risk Information for Toluene, 2013.
- [288] United States Environmental Protection Agency (USEPA), Integrated Risk Information System (IRIS) Integrated risk Information for Ethylbenzene., 2012.
- [289] United States Environmental Protection Agency (USEPA), Integrated Risk Information System (IRIS) Integrated Risk Information System for Xylene., 2012.
- [290] United States Environmental Protection Agency (USEPA), Slope Factors (SF) for Carcinogens from USEPA, (n.d.). http://www.popstoolkit.com/tools/HHRA/SF_USEPA.aspx (accessed June 5, 2019).
- [291] M.A. Alghamdi, M. Khoder, A.S. Abdelmaksoud, R.M. Harrison, T. Hussein, H. Lihavainen, H. Al-Jeelani, M.H. Goknil, I.I. Shabbaj, F.M. Almeahadi, A.-P. Hyvärinen, K. Hämeri, Seasonal and diurnal variations of BTEX and their potential for ozone formation in the urban background atmosphere of the coastal city Jeddah, Saudi Arabia, *Air Qual. Atmos. Heal.* 7 (2014) 467–480. doi:10.1007/s11869-014-0263-x.
- [292] G. Wang, S. Cheng, W. Wei, Y. Zhou, S. Yao, H. Zhang, Characteristics and source apportionment of COVs in the suburban area of Beijing, China, *Atmos. Pollut. Res.* 7 (2016) 711–724. doi:10.1016/j.apr.2016.03.006.
- [293] W.P.L. Carter, Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds, *Air Waste.* 44 (1994) 881–899. doi:10.1080/1073161X.1994.10467290.
- [294] W.P.L. Carter, Updated Maximum Incremental Reactivity Scale and Hydrocarbon Bin Reactivities for Regulatory Applications, Riverside, 2010. <https://www.arb.ca.gov/regact/2009/mir2009/mir10.pdf>.
- [295] H.-K. Wang, C.-H. Huang, K.-S. Chen, Y.-P. Peng, Seasonal Variation and Source Apportionment of Atmospheric Carbonyl Compounds in Urban Kaohsiung, Taiwan, *Aerosol Air Qual. Res.* 10 (2010) 559–570. doi:10.4209/aaqr.2010.07.0059.
- [296] F. Villanueva, I. Colmenar, R. Mabilia, C. Scipioni, B. Cabañas, Field evaluation of the Analyst® passive sampler for the determination of formaldehyde and acetaldehyde in indoor and outdoor ambient air, *Anal. Methods.* 5 (2013) 516–524. doi:10.1039/C2AY25978H.
- [297] B. Altemose, J. Gong, T. Zhu, M. Hu, L. Zhang, H. Cheng, L. Zhang, J. Tong, H.M.

- Kipen, P. Ohman-Strickland, Q. Meng, M.G. Robson, J. Zhang, Aldehydes in relation to air pollution sources: A case study around the Beijing Olympics, *Atmos. Environ.* 109 (2015) 61–69. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.02.056.
- [298] A.M. Evans, A.L. Stuart, A Passive Sampling Study of Small-Scale Variations in Ambient Acetaldehyde and Formaldehyde Concentrations, *Air, Soil Water Res.* 4 (2011) ASWR.S7582. doi:10.4137/ASWR.S7582.
- [299] Companhia De Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB), Padrões de qualidade do ar, 2016. <http://ar.cetesb.sp.gov.br/padroes-de-qualidade-do-ar/ar.pdf>.
- [300] United States Environmental Protection Agency (USEPA), *Airdata* (2013), (2013). www.epa.gov/airquality/airdata/ad_rep_mon.html (accessed May 9, 2019).
- [301] United States Environmental Protection Agency (USEPA), *Airdata* (2013), (2013).
- [302] Z. Ling, H. Guo, G. Chen, S.H.M. Lam, S. Fan, Formaldehyde and acetaldehyde at different elevations in mountainous areas in Hong Kong, *Aerosol Air Qual. Res.* 16 (2016) 1868–1878. doi:10.4209/aaqr.2015.09.0571.
- [303] Z. Yang, H.R. Cheng, Z.W. Wang, J. Peng, J.X. Zhu, X.P. Lyu, H. Guo, Chemical characteristics of atmospheric carbonyl compounds and source identification of formaldehyde in Wuhan, Central China, *Atmos. Res.* (2019). doi:10.1016/j.atmosres.2019.05.020.
- [304] S.M. Correa, G. Arbilla, M.R.C. Marques, K.M.P.G. Oliveira, The impact of BTEX emissions from gas stations into the atmosphere, *Atmos. Pollut. Res.* 3 (2012) 163–169. doi:10.5094/APR.2012.016.
- [305] Y. Zhang, Y. Mu, P. Liang, Z. Xu, J. Liu, H. Zhang, X. Wang, J. Gao, S. Wang, F. Chai, A. Mellouki, Atmospheric BTEX and carbonyls during summer seasons of 2008–2010 in Beijing, *Atmos. Environ.* 59 (2012) 186–191. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.06.030.
- [306] L. Tong, X. Liao, J. Chen, H. Xiao, L. Xu, F. Zhang, Z. Niu, J. Yu, Pollution characteristics of ambient volatile organic compounds (COVs) in the southeast coastal cities of China, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 2603–2615. doi:10.1007/s11356-012-1187-3.
- [307] S. Kalenge, R.F. Lebouf, P.K. Hopke, A. Rossner, A. Benedict-Dunn, Assessment of exposure to outdoor BTEX concentrations on the Saint Regis Mohawk Tribe reservation at Akwesasne New York State, *Air Qual. Atmos. Heal.* 6 (2013) 181–193. doi:10.1007/s11869-011-0159-y.
- [308] G. Demirel, Ö. Özden, T. Döğeroğlu, E.O. Gaga, Personal exposure of primary school children to BTEX, NO₂ and ozone in Eskişehir, Turkey: Relationship with indoor/outdoor concentrations and risk assessment, *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 537–548. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.034.
- [309] T. Salameh, S. Sauvage, N. Locoge, J. Gauduin, O. Perrussel, A. Borbon, Spatial and temporal variability of BTEX in Paris megacity: Two-wheelers as a major driver, *Atmos. Environ.* X. 1 (2019) 100003. doi:10.1016/j.aeaoa.2018.100003.

- [310] M. Miri, M. Rostami Aghdam Shendi, H.R. Ghaffari, H. Ebrahimi Aval, E. Ahmadi, E. Taban, A. Gholizadeh, M. Yazdani Aval, A. Mohammadi, A. Azari, Investigation of outdoor BTEX: Concentration, variations, sources, spatial distribution, and risk assessment, *Chemosphere*. 163 (2016) 601–609. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.07.088.
- [311] M. Marć, M. Bielawska, V. Simeonov, J. Namieśnik, B. Zabiegała, The effect of anthropogenic activity on BTEX, NO₂, SO₂, and CO concentrations in urban air of the spa city of Sopot and medium-industrialized city of Tczew located in North Poland, *Environ. Res.* 147 (2016) 513–524. doi:10.1016/j.envres.2016.03.014.
- [312] S.L. Paralovo, G.C. Borillo, C.G.G. Barbosa, A.F.L. Godoi, C.I. Yamamoto, R.A.F. de Souza, R. V. Andreoli, P.S. Costa, G.P. Almeida, A.O. Manzi, C. Pöhlker, A.M. Yáñez-Serrano, J. Kesselmeier, R.H.M. Godoi, Observations of atmospheric monoaromatic hydrocarbons at urban, semi-urban and forest environments in the Amazon region, *Atmos. Environ.* 128 (2016) 175–184. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.12.053.
- [313] S. Yurdakul, M. Civan, Ö. Kuntasal, G. Doğan, H. Pekey, G. Tuncel, Temporal variations of VOC concentrations in Bursa atmosphere, *Atmos. Pollut. Res.* 9 (2018) 189–206. doi:10.1016/j.apr.2017.09.004.
- [314] ANP, Anuário Estatístico 2018, (2019). <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018> (accessed June 29, 2019).
- [315] M.C. Rodrigues, L.L.N. Guarieiro, M.P. Cardoso, L.S. Carvalho, G.O. da Rocha, J.B. de Andrade, Acetaldehyde and formaldehyde concentrations from sites impacted by heavy-duty diesel vehicles and their correlation with the fuel composition: Diesel and diesel/biodiesel blends, *Fuel*. 92 (2012) 258–263. doi:10.1016/j.fuel.2011.07.023.
- [316] F. Lena, N. Silva, J. Ribeiro, J. Machado, M. Neto, G. Lina, N.P. Silva, D. De Química, U. Federal, T. Pi, Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí, 32 (2009) 56–60. doi:http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000100011.
- [317] T. Nogueira, P.A. Dominutti, L.R.F. de Carvalho, A. Fornaro, M. de F. Andrade, Formaldehyde and acetaldehyde measurements in urban atmosphere impacted by the use of ethanol biofuel: Metropolitan Area of Sao Paulo (MASP), 2012–2013, *Fuel*. 134 (2014) 505–513. doi:10.1016/j.fuel.2014.05.091.
- [318] National Oceanic and Atmospheric Administration, HYSPLIT Trajectory Model, NOAA. (n.d.). <https://ready.arl.noaa.gov/hypub-bin/trajtype.pl?runtype=archive> (accessed November 12, 2019).
- [319] C.A. Alvares, J.L. Stape, P.C. Sentelhas, J.L. de Moraes Gonçalves, G. Sparovek, Köppen's climate classification map for Brazil, *Meteorol. Zeitschrift*. 22 (2013) 711–728. doi:10.1127/0941-2948/2013/0507.
- [320] Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), Estação e dados, (2018). <http://www.inmet.gov.br/portal/> (accessed June 5, 2019).
- [321] A. Monod, B.C. Sive, P. Avino, T. Chen, D.R. Blake, F. Sherwood Rowland,

- Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 135–149. doi:10.1016/S1352-2310(00)00274-0.
- [322] Y. Dumanoglu, M. Kara, H. Altiok, M. Odabasi, T. Elbir, A. Bayram, Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (COVs) in a heavily industrialized region, *Atmos. Environ.* 98 (2014) 168–178. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.08.048.
- [323] A.P. Francisco, D. Alvim, L. Gatti, C. Pesquero, J.V. Assunção, Ozônio troposférico e compostos orgânicos voláteis em região impactada pela agroindústria canavieira, *Quim. Nova.* (2016). doi:10.21577/0100-4042.20160132.
- [324] D. Hall, C.-Y. Wu, Y.-M. Hsu, J. Stormer, G. Engling, K. Capeto, J. Wang, S. Brown, H.-W. Li, K.-M. Yu, PAHs, carbonyls, COVs and PM_{2.5} emission factors for pre-harvest burning of Florida sugarcane, *Atmos. Environ.* 55 (2012) 164–172. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.03.034.
- [325] V. Tiwari, Y. Hanai, S. Masunaga, Ambient levels of volatile organic compounds in the vicinity of petrochemical industrial area of Yokohama, Japan, *Air Qual. Atmos. Heal.* 3 (2010) 65–75. doi:10.1007/s11869-009-0052-0.
- [326] D. Singh, A. Kumar, B.P. Singh, K. Anandam, M. Singh, U. Mina, K. Kumar, V.K. Jain, Spatial and temporal variability of COVs and its source estimation during rush/non-rush hours in ambient air of Delhi, India, *Air Qual. Atmos. Heal.* 9 (2016) 483–493. doi:10.1007/s11869-015-0354-3.
- [327] Y.-J. Hong, H.A. Jeng, Y.-Y. Gau, C. Lin, I.-L. Lee, Distribution Of Volatile Organic Compounds In Ambient Air Of Kaohsiung, Taiwan, *Environ. Monit. Assess.* 119 (2006) 43–56. doi:10.1007/s10661-005-9003-x.
- [328] B. Yuan, M. Shao, S. Lu, B. Wang, Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 1919–1926. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.02.014.
- [329] R.R. Hoque, P.S. Khillare, T. Agarwal, V. Shridhar, S. Balachandran, Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India, *Sci. Total Environ.* 392 (2008) 30–40. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.08.036.
- [330] A. Kumar, D. Singh, K. Kumar, B.B. Singh, V.K. Jain, Distribution of COVs in urban and rural atmospheres of subtropical India: Temporal variation, source attribution, ratios, OFP and risk assessment, *Sci. Total Environ.* 613–614 (2018) 492–501. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.096.
- [331] J. Liu, Y. Mu, Y. Zhang, Z. Zhang, X. Wang, Y. Liu, Z. Sun, Atmospheric levels of BTEX compounds during the 2008 Olympic Games in the urban area of Beijing, *Sci. Total Environ.* 408 (2009) 109–116. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.09.026.
- [332] L.-T. Hsieh, Y.-F. Wang, H.-H. Yang, H.-H. Mi, Measurements and Correlations of MTBE and BETX in Traffic Tunnels, *Aerosol Air Qual. Res.* 11 (2011) 763–775. doi:10.4209/aaqr.2011.03.0035.

- [333] M. de Blas, I. Uria-Tellaetxe, M.C. Gomez, M. Navazo, L. Alonso, J.A. García, N. Durana, J. Iza, J.D. Ramón, Atmospheric carbon tetrachloride in rural background and industry surrounded urban areas in Northern Iberian Peninsula: Mixing ratios, trends, and potential sources, *Sci. Total Environ.* 562 (2016) 26–34. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.03.177.
- [334] M. Navazo, N. Durana, L. Alonso, M.C. Gómez, J.A. García, J.L. Ilardia, G. Gangoiti, J. Iza, High temporal resolution measurements of ozone precursors in a rural background station. A two-year study, *Environ. Monit. Assess.* 136 (2007) 53–68. doi:10.1007/s10661-007-9720-4.
- [335] E. Durmusoglu, F. Taspinar, A. Karademir, Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 870–877. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.117.
- [336] A.I. Moreno, N. Arnáiz, R. Font, A. Carratalá, Chemical characterization of emissions from a municipal solid waste treatment plant, *Waste Manag.* 34 (2014) 2393–2399. doi:10.1016/j.wasman.2014.07.008.
- [337] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, G. Sánchez, P. Esplugas, Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (COVs) using TD–GC/MS, *Waste Manag.* 32 (2012) 2469–2481. doi:10.1016/j.wasman.2012.07.010.
- [338] K.-H. Kim, M.-Y. Kim, The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the Nan-Ji-Do abandoned landfill site in Seoul, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 2433–2446. doi:10.1016/S1352-2310(02)00191-7.
- [339] Y. Liu, W. Lu, H. Guo, Z. Ming, C. Wang, S. Xu, Y. Liu, H. Wang, Aromatic compound emissions from municipal solid waste landfill: Emission factors and their impact on air pollution, *Atmos. Environ.* 139 (2016) 205–213. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.043.
- [340] J.-J. Fang, N. Yang, D.-Y. Cen, L.-M. Shao, P.-J. He, Odor compounds from different sources of landfill: Characterization and source identification, *Waste Manag.* 32 (2012) 1401–1410. doi:10.1016/j.wasman.2012.02.013.
- [341] P.F. de Sá Borba, E.M. Martins, E. Ritter, S.M. Corrêa, BTEX Emissions from the Largest Landfill in Operation in Rio de Janeiro, Brazil, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 98 (2017) 624–631. doi:10.1007/s00128-017-2050-5.
- [342] S. Machado Corrêa, G. Arbilla, Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 769–775. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.073.
- [343] F.W. Sousa, R.M. Cavalcante, C.A. Rocha, R.F. Nascimento, A.G. Ferreira, Urban Climate Carbonyl compounds from urban activities and their associated cancer risks: The influence of seasonality on air quality (Fortaleza-Ce, Brazil), *URBAN Clim.* 13 (2015) 110–121. doi:10.1016/j.uclim.2015.03.004.
- [344] K.H. Lui, S. Sai, H. Ho, P.K.K. Louie, C.S. Chan, S.C. Lee, D. Hu, P.W. Chan, J. Chi, W. Lee, K.F. Ho, Seasonal behavior of carbonyls and source characterization of formaldehyde (HCHO) in ambient air, 152 (2017). doi:10.1016/j.atmosenv.2016.12.004.

- [345] M.A. Costagliola, F. Murena, M.V. Prati, Exhaust emissions of volatile organic compounds of powered two-wheelers: Effect of cold start and vehicle speed. Contribution to greenhouse effect and tropospheric ozone formation, *Sci. Total Environ.* 468–469 (2014) 1043–1049. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.025.
- [346] J.-H. Tan, S.-J. Guo, Y.-L. Ma, F.-M. Yang, K.-B. He, Y.-C. Yu, J.-W. Wang, Z.-B. Shi, G.-C. Chen, Non-methane Hydrocarbons and Their Ozone Formation Potentials in Foshan, China, *Aerosol Air Qual. Res.* 12 (2012) 387–398. doi:10.4209/aaqr.2011.08.0127.
- [347] World Health Organization (WHO), Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP, (2013). http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0020/182432/e96762-final.pdf (accessed June 29, 2019).
- [348] R. Kurtenbach, J. Kleffmann, A. Niedojadlo, P. Wiesen, Primary NO₂ emissions and their impact on air quality in traffic environments in Germany, *Environ. Sci. Eur.* 24 (2012) 21. doi:10.1186/2190-4715-24-21.
- [349] M.L. Williams, D.C. Carslaw, New Directions: Science and policy – Out of step on NO_x and NO₂?, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 3911–3912. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.04.067.
- [350] R. O’Driscoll, H.M. ApSimon, T. Oxley, N. Molden, M.E.J. Stettler, A. Thiyagarajah, A Portable Emissions Measurement System (PEMS) study of NO_x and primary NO₂ emissions from Euro 6 diesel passenger cars and comparison with COPERT emission factors, *Atmos. Environ.* 145 (2016) 81–91. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.09.021.
- [351] B. Degraeuwe, P. Thunis, A. Clappier, M. Weiss, W. Lefebvre, S. Janssen, S. Vranckx, Impact of passenger car NO_x emissions and NO₂ fractions on urban NO₂ pollution – Scenario analysis for the city of Antwerp, Belgium, *Atmos. Environ.* 126 (2016) 218–224. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.11.042.
- [352] H. Kosaka, M. Uozumi, I. Tyuma, The interaction between nitrogen oxides and hemoglobin and endothelium-derived relaxing factor, *Free Radic. Biol. Med.* 7 (1989) 653–658. doi:10.1016/0891-5849(89)90146-9.
- [353] P. Hystad, P.A. Demers, K.C. Johnson, R.M. Carpiano, M. Brauer, Long-term Residential Exposure to Air Pollution and Lung Cancer Risk, 24 (2013). doi:10.1097/EDE.0b013e3182949ae7.
- [354] J. Heinrich, E. Thiering, P. Rzehak, U. Krämer, M. Hochadel, K.M. Rauchfuss, U. Gehring, H. Wichmann, Long-term exposure to NO₂ and PM₁₀ and all-cause and cause-specific mortality in a prospective cohort of women, 5 (2013) 179–186. doi:10.1136/oemed-2012-100876.
- [355] E.-A. quality in Europe, European Environment Agency. Premature Deaths Attributable to Air Pollution-2016, (2016). <https://www.eea.europa.eu/media/newsreleases/many europeans-still-exposed-to-air-pollution-2015/premature-deaths-attributable-to-air-pollution> (accessed June 29, 2019).

- [356] California Air Resources Board (ARB), Review of the California ambient air quality standard for nitrogen dioxide: technical support document, (2007) 55. <http://www.arb.ca.gov/research/aaqs>.
- [357] G. Kieseewetter, J. Borken-Kleefeld, W. Schöpp, C. Heyes, P. Thunis, B. Bessagnet, E. Terrenoire, A. Gsella, M. Amann, Modelling NO₂ concentrations at the street level in the GAINS integrated assessment model: Projections under current legislation, *Atmos. Chem. Phys.* 14 (2014) 813–829. doi:10.5194/acp-14-813-2014.
- [358] X. Querol, A. Alastuey, M. Pandolfi, C. Reche, N. Pérez, M.C. Minguillón, T. Moreno, M. Viana, M. Escudero, A. Orío, M. Pallarés, F. Reina, 2001–2012 trends on air quality in Spain, *Sci. Total Environ.* 490 (2014) 957–969. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.05.074.
- [359] R.J. Wild, W.P. Dubé, K.C. Aikin, S.J. Eilerman, J.A. Neuman, J. Peischl, T.B. Ryerson, S.S. Brown, On-road measurements of vehicle NO₂/NO_x emission ratios in Denver, Colorado, USA, *Atmos. Environ.* 148 (2017) 182–189. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.10.039.
- [360] I. Mavroidis, A. Chaloulakou, Long-term trends of primary and secondary NO₂ production in the Athens area. Variation of the NO₂/NO_x ratio, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 6872–6879. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.11.006.
- [361] J.A. Casquero-Vera, H. Lyamani, G. Titos, E. Borrás, F.J. Olmo, L. Alados-Arboledas, Impact of primary NO₂ emissions at different urban sites exceeding the European NO₂ standard limit, *Sci. Total Environ.* 646 (2019) 1117–1125. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.360.
- [362] P.J. Pérez-Martínez, M. de Fátima Andrade, R.M. de Miranda, Traffic-related air quality trends in São Paulo, Brazil, *J. Geophys. Res. Atmos.* 120 (2015) 6290–6304. doi:10.1002/2014JD022812.
- [363] R.H.M. Godoi, D. Avigo, V.P. Campos, T.M. Tavares, M.R.R. de Marchi, R. Van Grieken, A.F.L. Godoi, Indoor Air Quality Assessment of Elementary Schools in Curitiba, Brazil, *Water, Air, Soil Pollut. Focus.* 9 (2009) 171–177. doi:10.1007/s11267-009-9220-3.
- [364] J. Cyrys, M. Eeftens, J. Heinrich, C. Ampe, A. Armengaud, R. Beelen, T. Bellander, T. Beregszaszi, M. Birk, G. Cesaroni, M. Cirach, K. de Hoogh, A. De Nazelle, F. de Vocht, C. Declercq, A. Dedele, K. Dimakopoulou, K. Eriksen, C. Galassi, R. Graulevičiene, G. Grivas, O. Gruzieva, A.H. Gustafsson, B. Hoffmann, M. Iakovides, A. Ineichen, U. Krämer, T. Lanki, P. Lozano, C. Madsen, K. Meliefste, L. Modig, A. Mölter, G. Mosler, M. Nieuwenhuijsen, M. Nonnemacher, M. Oldenwening, A. Peters, S. Pontet, N. Probst-Hensch, U. Quass, O. Raaschou-Nielsen, A. Ranzi, D. Sugiri, E.G. Stephanou, P. Taimisto, M.Y. Tsai, É. Vaskövi, S. Villani, M. Wang, B. Brunekreef, G. Hoek, Variation of NO₂ and NO_x concentrations between and within 36 European study areas: Results from the ESCAPE study, *Atmos. Environ.* 62 (2012) 374–390. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.07.080.
- [365] D.C. Carslaw, S.D. Beevers, J.E. Tate, E.J. Westmoreland, M.L. Williams, Recent evidence concerning higher NO_x emissions from passenger cars and light duty vehicles, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 7053–7063. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.09.063.

- [366] H. Omidvarborna, M. Baawain, A. Al-Mamun, Ambient air quality and exposure assessment study of the Gulf Cooperation Council countries: A critical review, *Sci. Total Environ.* 636 (2018) 437–448. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.04.296.
- [367] Companhia De Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB), Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo, (n.d.). <https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/> (accessed June 29, 2019).
- [368] SEMAC-Rio, MonitorAr - Rio, (n.d.). <http://www.rio.rj.gov.br/web/smac/monitorar-rio1#> (accessed June 29, 2019).
- [369] Instituto Ambiental do Paraná (IAP), Rede de Monitoramento da Qualidade do Ar, (n.d.). <http://www.iap.pr.gov.br/pagina-1416.html> (accessed June 29, 2019).
- [370] Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM), Qualidade do ar, (n.d.). <http://www.feam.br/qualidade-do-ar/qualidade-do-ar> (accessed June 29, 2019).
- [371] L.F. da Silva, Avaliação da evolução das concentrações dos principais poluentes atmosféricos monitorados no município de Curitiba - PR, (2015). <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/5184>.
- [372] P. Di Carlo, Y. Kajii, G. Pitari, P. Tuccella, C. Dari-Salisburgo, M. Busilacchio, E. Aruffo, F. Biancofiore, Wildfires impact on surface nitrogen oxides and ozone in Central Italy, *Atmos. Pollut. Res.* 6 (2014) 29–35. doi:10.5094/apr.2015.004.
- [373] Companhia De Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB), Qualidade do ar no estado de São Paulo 2017, (2018). <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2019/05/Relatório-de-Qualidade-do-Ar-2017.pdf> (accessed June 29, 2019).
- [374] Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, (2011). https://www.ibama.gov.br/phocadownload/veiculosautomotores/manual_proconve_promot_portugues.pdf (accessed June 29, 2019).
- [375] EU - Directive, Regulation (EC) no 715/2007 of the European Parliament and of the council, (2007). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32007R0715&from=PT> (accessed July 17, 2019).
- [376] EU - Directive, Directive 98/69/EC of the European Parliament and of the council, (1998). https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:9ee5d16b-1a4a-4a72-ac90-5e3a0bb1d745.0008.02/DOC_1&format=PDF (accessed July 17, 2019).
- [377] B. Alföldy, R. Steib, Investigating the Real Air Pollution Exchange at Urban Sites Based on Time Variation of Columnar Content of the Components, *Water, Air, Soil Pollut.* 220 (2011) 9–21. doi:10.1007/s11270-010-0730-4.
- [378] R. Alvarez, M. Weilenmann, J.-Y. Favez, Evidence of increased mass fraction of NO₂ within real-world NO_x emissions of modern light vehicles — derived from a reliable online measuring method, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 4699–4707. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.046.

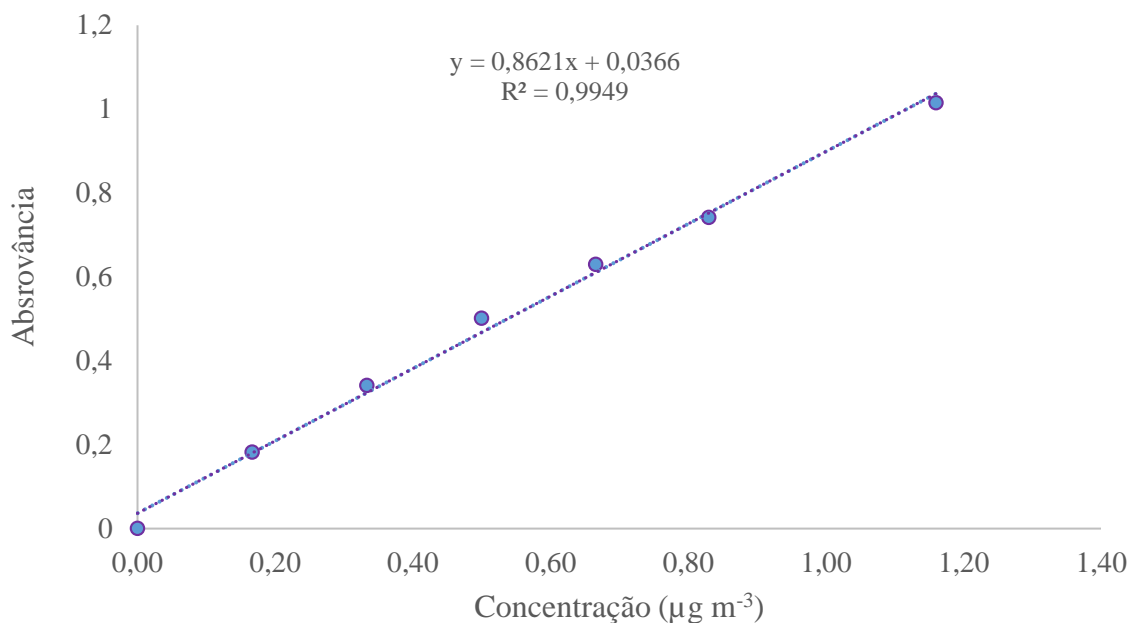
- [379] S. Grice, J. Stedman, A. Kent, M. Hobson, J. Norris, J. Abbott, S. Cooke, Recent trends and projections of primary NO₂ emissions in Europe, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 2154–2167. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.01.019.
- [380] P. Anttila, J.-P. Tuovinen, J. V. Niemi, Primary NO₂ emissions and their role in the development of NO₂ concentrations in a traffic environment, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 986–992. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.10.050.
- [381] D.C. Carslaw, S.D. Beevers, M.C. Bell, Risks of exceeding the hourly EU limit value for nitrogen dioxide resulting from increased road transport emissions of primary nitrogen dioxide, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 2073–2082. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.074.
- [382] United Nation, World Urbanization Prospects 2018, Webpage. (2018) 1.
- [383] Instituto de Energia e Meio Ambiente (IEMA), Primeiro diagnóstico da rede de monitoramento da qualidade do ar no Brasil, *Inst. Energ. e Meio Ambient.* (2014) 267. <https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar> (accessed November 12, 2019).
- [384] V.P. Campos, L.P.S. Cruz, E.M. Alves, T. de S. Santos, A.D. Silva, A.C.C. dos Santos, A.M. V. Lima, C.S. Paixão, D.C.M.B. Santos, D.S. Brandão, E.J.S. Andrade, J.I. Moreira Jr., K.C.S. Conceição, M. de S. Ramos, M.C.G. Pontes, M.F. do Amaral, R.R. Mattos, Monitoramento atmosférico passivo de SO₂, NO₂ e O₃ em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação, *Quim. Nova.* 29 (2006) 872–875. doi:10.1590/S0100-40422006000400042.
- [385] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Estimativas da população dos municípios para 2019, (2019). <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/25278-ibge-divulga-as-estimativas-da-populacao-dos-municipios-para-2019> (accessed November 1, 2019).
- [386] F.J. Anscombe, Graphs in Statistical Analysis, *Am. Stat.* 27 (1973) 17–21.
- [387] Instituto Nacional de Meteorologia, Prognóstico Trimestral (JAN-FEV-MAR/2018), (n.d.). <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=noticia/visualizarNoticia&id=120> (accessed November 12, 2019).
- [388] R. Mraïhi, R. Harizi, T. Mraïhi, M. Taoufik Bouzidi, Urban air pollution and urban daily mobility in large Tunisia's cities, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 315–320. doi:10.1016/j.rser.2014.11.022.
- [389] K.F. Biswas, B.M. Ghauri, L. Husain, Gaseous and aerosol pollutants during fog and clear episodes in South Asian urban atmosphere, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 7775–7785. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.04.056.
- [390] K. Abe, S. Miraglia, Health Impact Assessment of Air Pollution in São Paulo, Brazil, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 13 (2016) 694. doi:10.3390/ijerph13070694.
- [391] K. Sun, L. Tao, D.J. Miller, D. Pan, L.M. Golston, M.A. Zondlo, R.J. Griffin, H.W. Wallace, Y.J. Leong, M.M. Yang, Y. Zhang, D.L. Mauzerall, T. Zhu, Vehicle Emissions

- as an Important Urban Ammonia Source in the United States and China, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 2472–2481. doi:10.1021/acs.est.6b02805.
- [392] X. Teng, Q. Hu, L. Zhang, J. Qi, J. Shi, H. Xie, H. Gao, X. Yao, Identification of Major Sources of Atmospheric NH₃ in an Urban Environment in Northern China During Wintertime, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 6839–6848. doi:10.1021/acs.est.7b00328.
- [393] Brasil, Agropecuária Brasileira em Números, Ministério Da Agric. Pecuária e Abast. (2019). <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/agropecuaria-brasileira-em-numeros> (accessed November 12, 2019).
- [394] S.K. Hassan, A.A. El–Abssawy, M.I. Khoder, Characteristics of gas–phase nitric acid and ammonium–nitrate– sulfate aerosol, and their gas–phase precursors in a suburban area in Cairo, Egypt, *Atmos. Pollut. Res.* 4 (2012) 117–129. doi:10.5094/apr.2013.012.
- [395] D.M. Agudelo-Castañeda, E.C. Teixeira, S.B.A. Rolim, F.N. Pereira, F. Wiegand, Measurement of particle number and related pollutant concentrations in an urban area in South Brazil, *Atmos. Environ.* 70 (2013) 254–262. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.01.029.
- [396] K.-H. Kim, K. Jung, E.-C. Jeon, Z.-H. Shon, N.-J. Kim, N.-T. Phan, Analysis of ammonia variation in the urban atmosphere, *Atmos. Environ.* 65 (2012) 177–185. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.10.049.
- [397] M.S. Vieira-Filho, D.T. Ito, J.J. Pedrotti, L.H.G. Coelho, A. Fornaro, Gas-phase ammonia and water-soluble ions in particulate matter analysis in an urban vehicular tunnel, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 19876–19886. doi:10.1007/s11356-016-7177-0.
- [398] Instituto Mineiro de Gestão das Águas, Monitoramento de Qualidade das Águas, (2018). <http://portalinfohidro.igam.mg.gov.br/monitoramento-de-qualidade-das-aguas> (accessed November 15, 2019).
- [399] Companhia De Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB)., Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo - 2018, (2019). <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2019/10/Relatório-de-Qualidade-das-Águas-Interiores-no-Estado-de-SP-2018.pdf> (accessed November 12, 2019).
- [400] L. Interuniversitaire, D. Angelis, Carboxylic Acids in the Troposphere , Occurrence , Sources , and Sinks : a Review, *Atmos. Environ.* 30 (1996) 4233–4249. doi:10.1016/1352-2310(96)00102-1.
- [401] T.T.N. Lan, R. Nishimura, Y. Tsujino, K. Imamura, M. Warashina, N.T. Hoang, Y. Maed, Atmospheric Concentrations of Sulfur Dioxide, Nitrogen Oxides, Ammonia, Hydrogen Chloride, Nitric Acid, Formic and Acetic Acids in the South of Vietnam Measured by the Passive Sampling Method, *Anal. Sci.* 20 (2004) 213–217. doi:10.2116/analsci.20.213.
- [402] G.O. Rocha, Avaliação de ácidos orgânicos e inorgânicos de baixa massa molar presentes na fase gasosa e de compostos iônicos da fase particulada da atmosfera da região de Araraquara-SP., Tese Doutorado Em Química Univ. Estadual Paul. Júlio

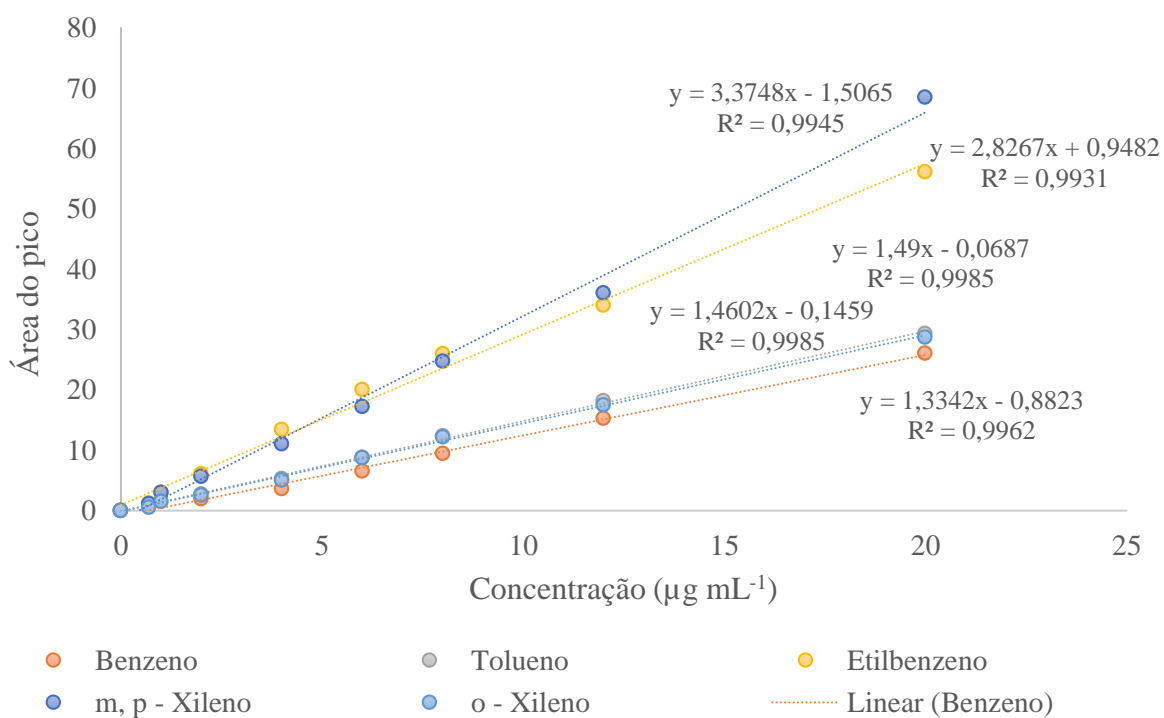
- Mesquita Filho. (2003). <https://bv.fapesp.br/pt/dissertacoes-teses/86857/avaliacao-de-acidos-organicos-e-inorganicos-de-baixa-massa-m>.
- [403] L. Montero, P.C. Vasconcellos, S.R. Souza, M.A.F. Pires, O.R. Sánchez-Ccoyllo, M.F. Andrade, L.R.F. Carvalho, Measurements of Atmospheric Carboxylic Acids and Carbonyl Compounds in São Paulo City, Brazil, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3071–3081. doi:10.1021/es001875g.
- [404] J.M. Mattila, P. Brophy, J. Kirkland, S. Hall, K. Ullmann, E. V. Fischer, S. Brown, E. McDuffie, A. Tevlin, D.K. Farmer, Tropospheric sources and sinks of gas-phase acids in the Colorado Front Range, *Atmos. Chem. Phys.* 18 (2018) 12315–12327. doi:10.5194/acp-18-12315-2018.
- [405] C. Dancey, J. Reidy, *Estatística sem Matemática para Psicologia: Usando SPSS para Windows*, Porto Alegre, 2006.
- [406] M.M.C. Ferreira, *Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações*, Editora da Unicamp, 2015. doi:10.7476/9788526814714.
- [407] M. Otto, *Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry*, 2016.

APÊNDICE A

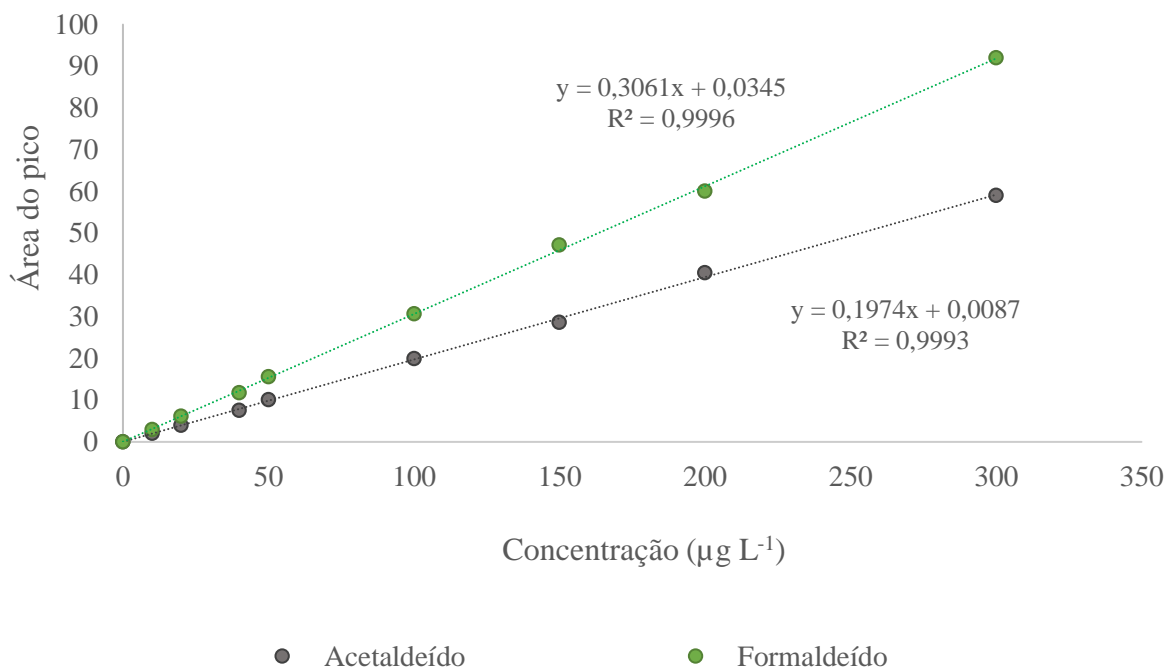
Curvas analíticas de calibração para quantificação dos analitos em estudo

a) NO₂

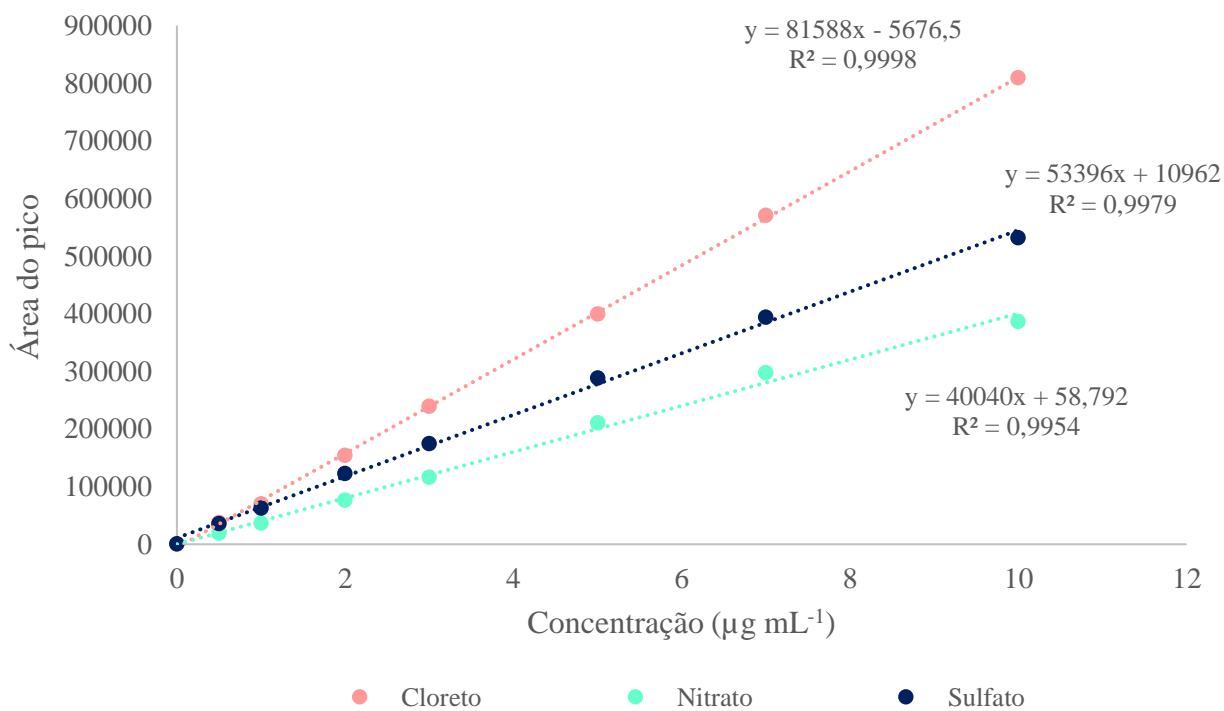
b) BTEX



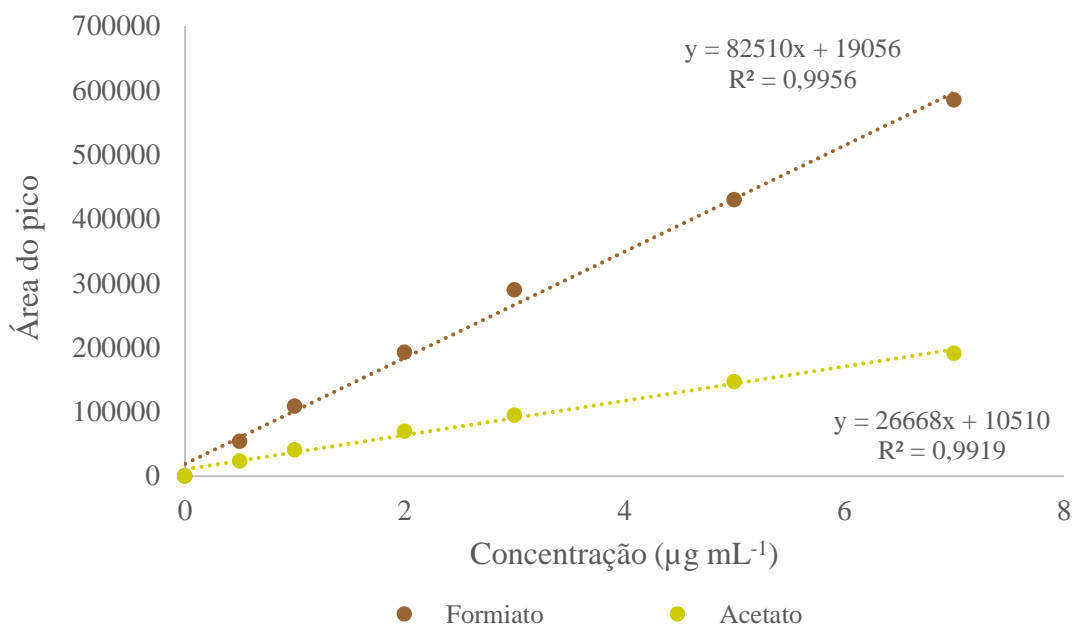
c) HCOH e CH₃OH



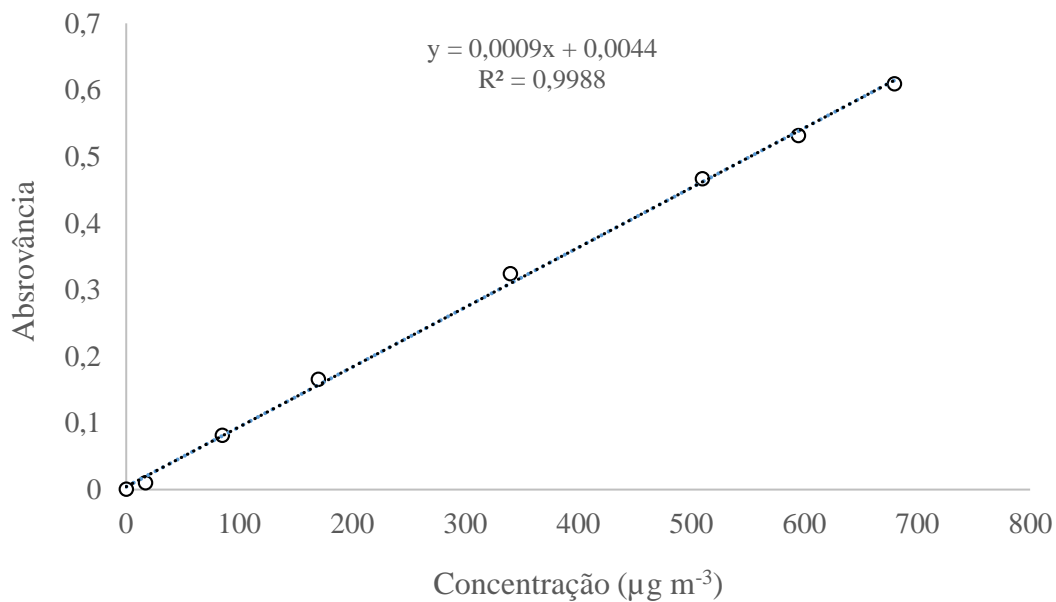
d) Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻



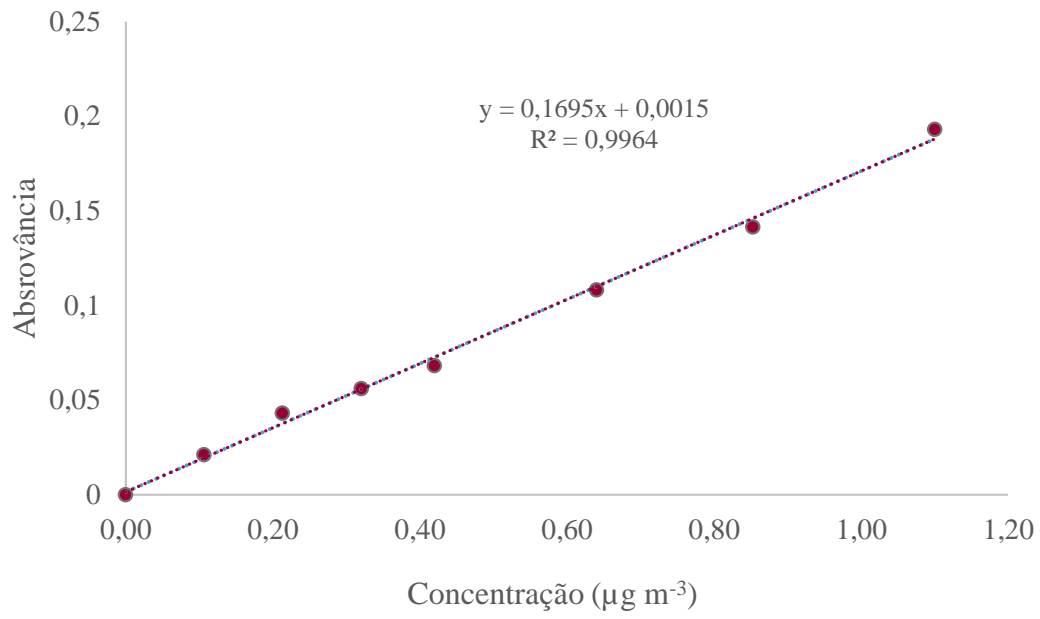
e) HCOOH e CH₃COOH



f) NH₃



e) H₂S



APÊNCIDE B

Concentrações médias de HCOH, CH₃COH e BTEX na atmosfera de centros urbanos brasileiros. Exposição de 14 dias

Local	Data de amostragem	Concentração em µg m ⁻³													
		Bezeno		Tolueno		Etilbenzeno		o-Xileno		m,p - Xileno		HCOH		CH ₃ COH	
		\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
Salvador - BA	ago/17	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		8,7	0,22	3,8	1,5
	set/17	3,2	0,11	6,3	0,26	<LQ		5,3	0,44	3,0		0,27	0,44	3,0	0,27
	nov/17	3,1	0,34	2,4	0,51	<LQ		9,9	0,23	2,5	0,44	9,94	0,23	2,4	0,44
	jan/2018	<LQ		2,0	2,0	0,09		1,0	8,3	1,4	1,3	0,19	1,4	1,3	0,19
	mar/2018	2,8	0,15	1,8	0,07	<LQ		7,1		0,37		2,5	0,13	2,5	0,13
	jun/18	<LQ		4,6	4,6	0,57		<LQ		7,3		0,17	4,2	0,51	0,51
	\bar{X}	3,0		3,4		<LQ		1,3		1,5		7,7		2,9	
São Paulo - SP	ago/17	14	1,5	3,3	0,14	<LQ		1,7	0,12	1,6	0,100	10	1,1	4,7	0,02
	set/17	24	1,2	32	1,9	2,3	0,46	1,2	0,14	1,6	9,7	1,3	1,3	8,6	0,42
	nov/17	22	3,4	58	2,5	<LQ		2,5	0,21	1,2	0,01	9,8	0,29	17	1,3
	jan/2018	13	1,8	7,4	0,57	1,4	0,02	1,6	0,07	<LQ		6,9	0,55	<LQ	
	mar/2018	9,7	1,4	6,1	0,51	<LQ		1,0	0,010	<LQ		13	14	0,50	0,33
	jun/18	29	2,2	1,7	0,04	1,8	0,01	<LQ		1,3	0,01	12	0,51	11	0,80
	\bar{X}	18		18		1,8		1,6		1,4		10		10	
Belo Horizonte - MG	ago/17	<LQ		43	2,8	1,2	0,31	2,0	0,082	0,99	0,02	9,6	0,61	5,7	0,75
	set/17	3,0	17	2,5	2,5	<LQ		<LQ		<LQ		12	0,46	7,2	0,31
	nov/17	3,8	60	11	11	<LQ		1,3	0,091	1,2	0,05	14	0,57	7,5	0,08
	jan/2018	2,7	3,5	0,28	0,28	<LQ		0,99	0,050	<LQ		12	1,9	3,7	0,72
	mar/2018	3,8	73	10	10	1,2	0,010	1,3	0,024	<LQ		15	0,16	7,2	0,16
	jun/18	3,1	126	7,0	7,0	1,3	0,024	1,2	0,060	1,2	0,01	17	1,2	4,2	0,50
	\bar{X}	3,3		54		1,2		1,3		1,1		13		5,9	
Londrina - PR	ago/17	14	1,5	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		11	0,24	4,1	0,51
	set/17	3,0	0,070	2,3	0,43	1,5	0,060	0,98	0,12	1,1	0,031	10	0,12	4,0	0,20
	nov/17	3,5	0,27	5,3	0,97	1,9	0,060	1,3	0,18	0,97	0,19	10	0,69	8,2	1,1
	jan/2018	3,1	0,061	3,4	0,13	1,3	0,040	<LQ		<LQ		10	1,2	7,5	0,97
	mar/2018	ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	jun/18	3,9	0,12	3,3	0,34	<LQ		0,92	0,030	<LQ		7,3	0,25	5,8	0,18
	\bar{X}	5,4		3,6		1,6		1,1		1,0		9,7		5,9	
Rio de Janeiro - RJ	ago/17	ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	set/17	3,1	0,10	1,8	0,15	1,0	0,17	0,91	0,012	<LQ		6,1	0,57	6,7	0,85
	nov/17	2,7	0,060	3,2	0,37	1,1	0,060	<LQ		<LQ		5,1	1,3	6,4	0,43
	jan/2018	ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	mar/2018	2,72	0,079	4,1	0,47	<LQ		0,97	0,0025	0,99	0,040	8,0	0,35	3,1	0,22
	jun/18	4,70	0,080	2,1	0,020	<LQ		0,91	0,020	<LQ		5,9	0,42	8,1	0,97
	\bar{X}	3,3		2,8		1,1		0,93		0,99		6,3		6,1	
Limite de Quantificação (µg m⁻³)		0,94		0,80		1,0		0,91		0,90		0,64		1,2	

APÊNDICE C

Estimativa de riscos à saúde por exposição à BTEX (a), formaldeído e acetaldeído (b) em centros urbanos brasileiros

(a)

Local/ Amostragem	Período	Bezeno					Tolueno			Etilbenzeno			Xilenos		
		C (mg m ⁻³)	Ed	HQ	CDI	RC	C (mg m ⁻³)	Ed	HQ	C (mg m ⁻³)	Ed	HQ	C (mg m ⁻³)	Ed	HQ
Salvador/ A1	chuvoso	4,7E-04	4,0E-05	3,7E-03	1,4E-05	4,1E-07	4,0E-04	3,4E-05	1,9E-05	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	9,1E-04	7,7E-05	2,1E-03
Salvador/ A2	seco	3,2E-03	2,8E-04	2,5E-02	9,6E-05	2,8E-06	6,3E-03	5,3E-04	3,0E-04	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	1,6E-03	1,4E-04	3,7E-03
Salvador/ A3	seco	3,1E-03	2,6E-04	2,4E-02	9,2E-05	2,7E-06	2,4E-03	2,0E-04	1,1E-04	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	3,4E-03	2,9E-04	7,8E-03
Salvador/ A4	seco	4,7E-04	4,0E-05	3,7E-03	1,4E-05	4,1E-07	2,0E-03	1,7E-04	9,8E-05	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	2,3E-03	2,0E-04	5,4E-03
Salvador/ A5	seco	2,8E-03	2,4E-04	2,2E-02	8,5E-05	2,5E-06	1,8E-03	1,5E-04	8,6E-05	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	9,1E-04	7,7E-05	2,1E-03
Salvador/ A6	chuvoso	4,7E-04	4,0E-05	3,7E-03	1,4E-05	4,1E-07	4,6E-03	3,9E-04	2,2E-04	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	9,1E-04	7,7E-05	2,1E-03
	média	1,8E-03	1,5E-04	1,4E-02	5,3E-05	1,5E-06	2,9E-03	2,5E-04	1,4E-04	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	1,7E-03	1,4E-04	3,9E-03
	máx	3,2E-03	2,8E-04	2,5E-02	9,6E-05	2,8E-06	6,3E-03	5,3E-04	3,0E-04	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	3,4E-03	2,9E-04	7,8E-03
	min	4,7E-04	4,0E-05	3,7E-03	1,4E-05	4,1E-07	4,0E-04	3,4E-05	1,9E-05	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	9,1E-04	7,7E-05	2,1E-03
São Paulo/ A1	seco	1,4E-02	1,2E-03	1,1E-01	4,2E-04	1,2E-05	3,3E-03	2,8E-04	1,6E-04	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	3,3E-03	2,8E-04	7,7E-03
São Paulo/ A2	seco	2,4E-02	2,0E-03	1,9E-01	7,0E-04	2,0E-05	3,2E-02	2,7E-03	1,5E-03	2,3E-03	2,0E-04	5,4E-04	2,8E-03	2,4E-04	6,5E-03
São Paulo/ A3	chuvoso	2,2E-02	1,9E-03	1,8E-01	6,7E-04	1,9E-05	5,8E-02	5,0E-03	2,8E-03	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	3,6E-03	3,1E-04	8,5E-03
São Paulo/ A4	chuvoso	1,3E-02	1,1E-03	1,0E-01	3,9E-04	1,1E-05	7,4E-03	6,3E-04	3,6E-04	1,4E-03	1,2E-04	3,2E-04	2,1E-03	1,8E-04	4,8E-03
São Paulo/ A5	chuvoso	9,6E-03	8,2E-04	7,6E-02	2,9E-04	8,4E-06	6,1E-03	5,2E-04	3,0E-04	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	1,4E-03	1,2E-04	3,4E-03
São Paulo/ A6	seco	2,9E-02	2,4E-03	2,3E-01	8,5E-04	2,5E-05	1,7E-03	1,4E-04	8,0E-05	1,9E-03	1,6E-04	4,4E-04	1,8E-03	1,5E-04	4,1E-03
	média	1,9E-02	1,6E-03	1,5E-01	5,5E-04	1,6E-05	1,8E-02	1,5E-03	8,7E-04	1,2E-03	1,0E-04	2,8E-04	2,5E-03	2,1E-04	5,8E-03
	máx	2,9E-02	2,4E-03	2,3E-01	8,5E-04	2,5E-05	5,8E-02	5,0E-03	2,8E-03	2,3E-03	2,0E-04	5,4E-04	3,6E-03	3,1E-04	8,5E-03
	min	9,6E-03	8,2E-04	7,6E-02	2,9E-04	8,4E-06	1,7E-03	1,4E-04	8,0E-05	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	1,4E-03	1,2E-04	3,4E-03
Belo Horizonte/ A1	seco	4,7E-04	4,0E-05	3,7E-03	1,4E-05	4,1E-07	4,3E-02	3,7E-03	2,1E-03	1,2E-03	1,1E-04	2,9E-04	3,0E-03	2,5E-04	6,9E-03
Belo Horizonte/ A2	seco	3,0E-03	2,5E-04	2,4E-02	8,9E-05	2,6E-06	1,7E-02	1,5E-03	8,3E-04	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	9,1E-04	7,7E-05	2,1E-03
Belo Horizonte/ A3	chuvoso	3,8E-03	3,2E-04	3,0E-02	1,1E-04	3,3E-06	6,0E-02	5,1E-03	2,9E-03	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	2,5E-03	2,1E-04	5,8E-03
Belo Horizonte/ A4	chuvoso	2,7E-03	2,3E-04	2,2E-02	8,2E-05	2,4E-06	3,5E-03	3,0E-04	1,7E-04	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	1,4E-03	1,2E-04	3,4E-03
Belo Horizonte/ A5	chuvoso	3,8E-03	3,2E-04	3,0E-02	1,1E-04	3,3E-06	7,3E-02	6,2E-03	3,5E-03	1,2E-03	1,1E-04	2,9E-04	1,7E-03	1,5E-04	4,0E-03
Belo Horizonte/ A6	seco	3,1E-03	2,6E-04	2,4E-02	9,2E-05	2,7E-06	1,3E-01	1,1E-02	6,1E-03	1,3E-03	1,1E-04	3,0E-04	2,4E-03	2,1E-04	5,7E-03
	média	2,8E-03	2,4E-04	2,2E-02	8,4E-05	2,4E-06	5,4E-02	4,6E-03	2,6E-03	8,8E-04	7,5E-05	2,1E-04	2,0E-03	1,7E-04	4,7E-03
	máx	3,8E-03	3,2E-04	3,0E-02	1,1E-04	3,3E-06	1,3E-01	1,1E-02	6,1E-03	1,3E-03	1,1E-04	3,0E-04	3,0E-03	2,5E-04	6,9E-03
	min	4,7E-04	4,0E-05	3,7E-03	1,4E-05	4,1E-07	3,5E-03	3,0E-04	1,7E-04	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	9,1E-04	7,7E-05	2,1E-03
Londrina/ A1	seco	1,4E-02	1,2E-03	1,1E-01	4,1E-04	1,2E-05	4,0E-04	3,4E-05	1,9E-05	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	9,1E-04	7,7E-05	2,1E-03
Londrina/ A2	chuvoso	3,0E-03	2,6E-04	2,4E-02	9,0E-05	2,6E-06	2,3E-03	2,0E-04	1,1E-04	1,5E-03	1,3E-04	3,6E-04	2,1E-03	1,8E-04	4,9E-03
Londrina/ A3	chuvoso	3,5E-03	3,0E-04	2,7E-02	1,0E-04	3,0E-06	5,3E-03	4,5E-04	2,6E-04	1,9E-03	1,6E-04	4,4E-04	2,3E-03	2,0E-04	5,4E-03
Londrina/ A4	chuvoso	3,1E-03	2,7E-04	2,5E-02	9,3E-05	2,7E-06	3,4E-03	2,9E-04	1,7E-04	1,3E-03	1,1E-04	3,0E-04	9,1E-04	7,7E-05	2,1E-03
Londrina/ A6	seco	3,9E-03	3,3E-04	3,1E-02	1,2E-04	3,4E-06	3,3E-03	2,8E-04	1,6E-04	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	1,4E-03	1,2E-04	3,2E-03

Continuação da PARTE 1 do apêndice C

	média	5,4E-03	4,6E-04	4,3E-02	1,6E-04	4,7E-06	3,0E-03	2,5E-04	1,4E-04	1,1E-03	9,7E-05	2,7E-04	1,5E-03	1,3E-04	3,5E-03
	máx	1,4E-02	1,2E-03	1,1E-01	4,1E-04	1,2E-05	5,3E-03	4,5E-04	2,6E-04	1,9E-03	1,6E-04	4,4E-04	2,3E-03	2,0E-04	5,4E-03
	min	3,0E-03	2,6E-04	2,4E-02	9,0E-05	2,6E-06	4,0E-04	3,4E-05	1,9E-05	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	9,1E-04	7,7E-05	2,1E-03
Rio de Janeiro/ A2	seco	3,1E-03	2,6E-04	2,4E-02	9,2E-05	2,7E-06	1,8E-03	1,5E-04	8,6E-05	1,0E-03	8,8E-05	2,4E-04	1,4E-03	1,2E-04	3,2E-03
Rio de Janeiro/ A3	seco	2,7E-03	2,3E-04	2,1E-02	8,1E-05	2,3E-06	3,2E-03	2,7E-04	1,5E-04	1,1E-03	9,7E-05	2,7E-04	9,1E-04	7,7E-05	2,1E-03
Rio de Janeiro/ A5	seco	2,7E-03	2,3E-04	2,2E-02	8,1E-05	2,4E-06	4,1E-03	3,5E-04	2,0E-04	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	2,0E-03	1,7E-04	4,6E-03
Rio de Janeiro/ A6	chuvoso	4,7E-03	4,0E-04	3,7E-02	1,4E-04	4,1E-06	2,1E-03	1,8E-04	1,0E-04	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	1,4E-03	1,2E-04	3,2E-03
	média	3,3E-03	2,8E-04	2,6E-02	9,9E-05	2,9E-06	2,8E-03	2,4E-04	1,4E-04	7,9E-04	6,8E-05	1,9E-04	1,4E-03	1,2E-04	3,3E-03
	máx	4,7E-03	4,0E-04	3,7E-02	1,4E-04	4,1E-06	4,1E-03	3,5E-04	2,0E-04	1,1E-03	9,7E-05	2,7E-04	2,0E-03	1,7E-04	4,6E-03
	min	2,7E-03	2,3E-04	2,1E-02	8,1E-05	2,3E-06	1,8E-03	1,5E-04	8,6E-05	5,0E-04	4,3E-05	1,2E-04	9,1E-04	7,7E-05	2,1E-03

(b)

Local/Amostragem	Período	HCOH					CH ₃ COH				
		C (mg m ⁻³)	Ed	HQ	CDI	RC	C (mg m ⁻³)	Ed	HQ	CDI	RC
Salvador/ A1	chuvoso	8,7E-03	1,1E-03	4,3E-02	3,2E-04	1,4E-05	3,8E-03	4,9E-04	4,3E-01	1,4E-04	1,1E-06
Salvador/ A2	seco	5,3E-03	6,7E-04	2,6E-02	1,9E-04	8,7E-06	3,0E-03	3,8E-04	3,3E-01	1,1E-04	8,4E-07
Salvador/ A3	seco	9,9E-03	1,3E-03	5,0E-02	3,6E-04	1,7E-05	2,5E-03	3,1E-04	2,7E-01	8,9E-05	6,9E-07
Salvador/ A4	seco	8,3E-03	1,1E-03	4,2E-02	3,0E-04	1,4E-05	1,3E-03	1,7E-04	1,5E-01	4,8E-05	3,7E-07
Salvador/ A5	seco	7,1E-03	9,0E-04	3,5E-02	2,6E-04	1,2E-05	2,5E-03	3,2E-04	2,8E-01	9,2E-05	7,1E-07
Salvador/ A6	chuvoso	7,3E-03	9,3E-04	3,6E-02	2,7E-04	1,2E-05	4,2E-03	5,3E-04	4,6E-01	1,5E-04	1,2E-06
	média	7,8E-03	9,9E-04	3,9E-02	2,8E-04	1,3E-05	2,9E-03	3,7E-04	3,2E-01	1,1E-04	8,1E-07
	máx	9,9E-03	1,3E-03	5,0E-02	3,6E-04	1,7E-05	4,2E-03	5,3E-04	4,6E-01	1,5E-04	1,2E-06
	min	5,3E-03	6,7E-04	2,6E-02	1,9E-04	8,7E-06	1,3E-03	1,7E-04	1,5E-01	4,8E-05	3,7E-07
São Paulo/ A1	seco	1,0E-02	1,3E-03	5,0E-02	3,6E-04	1,7E-05	4,7E-03	6,0E-04	5,2E-01	1,7E-04	1,3E-06
São Paulo/ A2	seco	9,7E-03	1,2E-03	4,8E-02	3,5E-04	1,6E-05	8,6E-03	1,1E-03	9,5E-01	3,1E-04	2,4E-06
São Paulo/ A3	chuvoso	9,8E-03	1,3E-03	4,9E-02	3,6E-04	1,6E-05	1,7E-02	2,2E-03	1,9E+00	6,3E-04	4,8E-06
São Paulo/ A4	chuvoso	6,9E-03	8,8E-04	3,5E-02	2,5E-04	1,2E-05	6,3E-04	8,1E-05	7,0E-02	2,3E-05	1,8E-07
São Paulo/ A5	chuvoso	1,4E-02	1,7E-03	6,8E-02	4,9E-04	2,2E-05	9,9E-03	1,3E-03	1,1E+00	3,6E-04	2,8E-06
São Paulo/ A6	seco	1,2E-02	1,5E-03	5,8E-02	4,2E-04	1,9E-05	1,1E-02	1,4E-03	1,2E+00	3,9E-04	3,0E-06
	média	1,0E-02	1,3E-03	5,1E-02	3,7E-04	1,7E-05	8,6E-03	1,1E-03	9,6E-01	3,1E-04	2,4E-06
	máx	1,4E-02	1,7E-03	6,8E-02	4,9E-04	2,2E-05	1,7E-02	2,2E-03	1,9E+00	6,3E-04	4,8E-06
	min	6,9E-03	8,8E-04	3,5E-02	2,5E-04	1,2E-05	6,3E-04	8,1E-05	7,0E-02	2,3E-05	1,8E-07
Belo Horizonte/ A1	seco	9,6E-03	1,2E-03	4,8E-02	3,5E-04	1,6E-05	5,7E-03	7,3E-04	6,3E-01	2,1E-04	1,6E-06
Belo Horizonte/ A2	seco	1,2E-02	1,5E-03	5,8E-02	4,2E-04	1,9E-05	7,2E-03	9,2E-04	8,0E-01	2,6E-04	2,0E-06
Belo Horizonte/ A3	chuvoso	1,4E-02	1,8E-03	7,0E-02	5,1E-04	2,3E-05	7,5E-03	9,6E-04	8,4E-01	2,7E-04	2,1E-06
Belo Horizonte/ A4	chuvoso	1,2E-02	1,5E-03	5,9E-02	4,3E-04	2,0E-05	3,7E-03	4,7E-04	4,1E-01	1,3E-04	1,0E-06
Belo Horizonte/ A5	chuvoso	1,5E-02	2,0E-03	7,7E-02	5,6E-04	2,6E-05	7,2E-03	9,3E-04	8,0E-01	2,6E-04	2,0E-06

Continuação da tabela 2 do apêndice C

Belo Horizonte/ A6	seco	1,8E-02	2,2E-03	8,8E-02	6,4E-04	2,9E-05	4,3E-03	5,4E-04	4,7E-01	1,6E-04	1,2E-06
	média	1,3E-02	1,7E-03	6,7E-02	4,9E-04	2,2E-05	5,9E-03	7,6E-04	6,6E-01	2,2E-04	1,7E-06
	máx	1,8E-02	2,2E-03	8,8E-02	6,4E-04	2,9E-05	7,5E-03	9,6E-04	8,4E-01	2,7E-04	2,1E-06
	min	9,6E-03	1,2E-03	4,8E-02	3,5E-04	1,6E-05	3,7E-03	4,7E-04	4,1E-01	1,3E-04	1,0E-06
Londrina/ A1	seco	1,1E-02	1,4E-03	5,5E-02	4,0E-04	1,8E-05	4,1E-03	5,2E-04	4,5E-01	1,5E-04	1,2E-06
Londrina/ A2	chuvoso	1,0E-02	1,3E-03	5,0E-02	3,6E-04	1,7E-05	4,1E-03	5,2E-04	4,5E-01	1,5E-04	1,1E-06
Londrina/ A3	chuvoso	1,0E-02	1,3E-03	5,2E-02	3,8E-04	1,7E-05	8,2E-03	1,1E-03	9,1E-01	3,0E-04	2,3E-06
Londrina/ A4	chuvoso	1,0E-02	1,3E-03	5,0E-02	3,6E-04	1,7E-05	7,5E-03	9,6E-04	8,3E-01	2,7E-04	2,1E-06
Londrina/ A6	seco	7,3E-03	9,4E-04	3,7E-02	2,7E-04	1,2E-05	5,9E-03	7,5E-04	6,5E-01	2,1E-04	1,6E-06
	média	9,7E-03	1,3E-03	4,9E-02	3,6E-04	1,6E-05	5,9E-03	7,6E-04	6,6E-01	2,2E-04	1,7E-06
	máx	1,1E-02	1,4E-03	5,5E-02	4,0E-04	1,8E-05	8,2E-03	1,1E-03	9,1E-01	3,0E-04	2,3E-06
	min	7,3E-03	9,4E-04	3,7E-02	2,7E-04	1,2E-05	4,1E-03	5,2E-04	4,5E-01	1,5E-04	1,1E-06
Rio de Janeiro/ A2	seco	6,2E-03	7,9E-04	3,1E-02	2,2E-04	1,0E-05	6,8E-03	8,6E-04	7,5E-01	2,5E-04	1,9E-06
Rio de Janeiro/ A3	seco	5,1E-03	6,5E-04	2,6E-02	1,9E-04	8,5E-06	6,5E-03	8,3E-04	7,2E-01	2,4E-04	1,8E-06
Rio de Janeiro/ A5	seco	8,0E-03	1,0E-03	4,0E-02	2,9E-04	1,3E-05	3,2E-03	4,0E-04	3,5E-01	1,2E-04	8,9E-07
Rio de Janeiro/ A6	chuvoso	5,9E-03	7,5E-04	2,9E-02	2,1E-04	9,8E-06	8,2E-03	1,0E-03	9,1E-01	3,0E-04	2,3E-06
	média	6,3E-03	8,1E-04	3,1E-02	2,3E-04	1,0E-05	6,1E-03	7,8E-04	6,8E-01	2,2E-04	1,7E-06
	máx	8,0E-03	1,0E-03	4,0E-02	2,9E-04	1,3E-05	8,2E-03	1,0E-03	9,1E-01	3,0E-04	2,3E-06
	min	5,1E-03	6,5E-04	2,6E-02	1,9E-04	8,5E-06	3,2E-03	4,0E-04	3,5E-01	1,2E-04	8,9E-07

APÊNCIDE D

Dados meteorológicos para os períodos e centros urbanos estudados

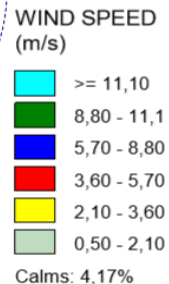
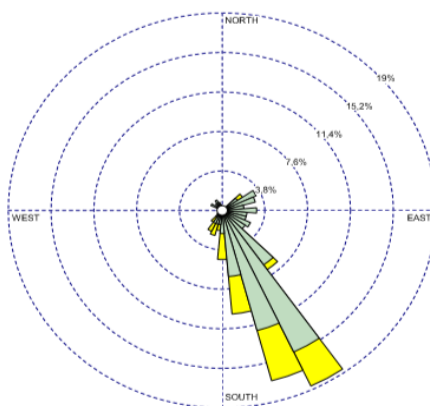
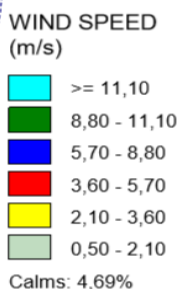
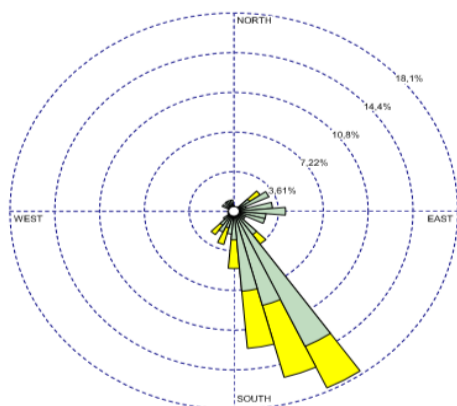
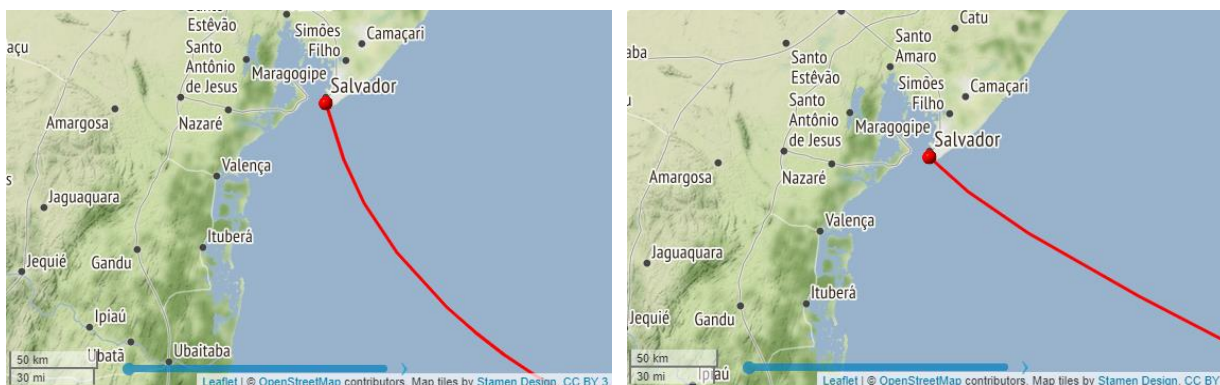
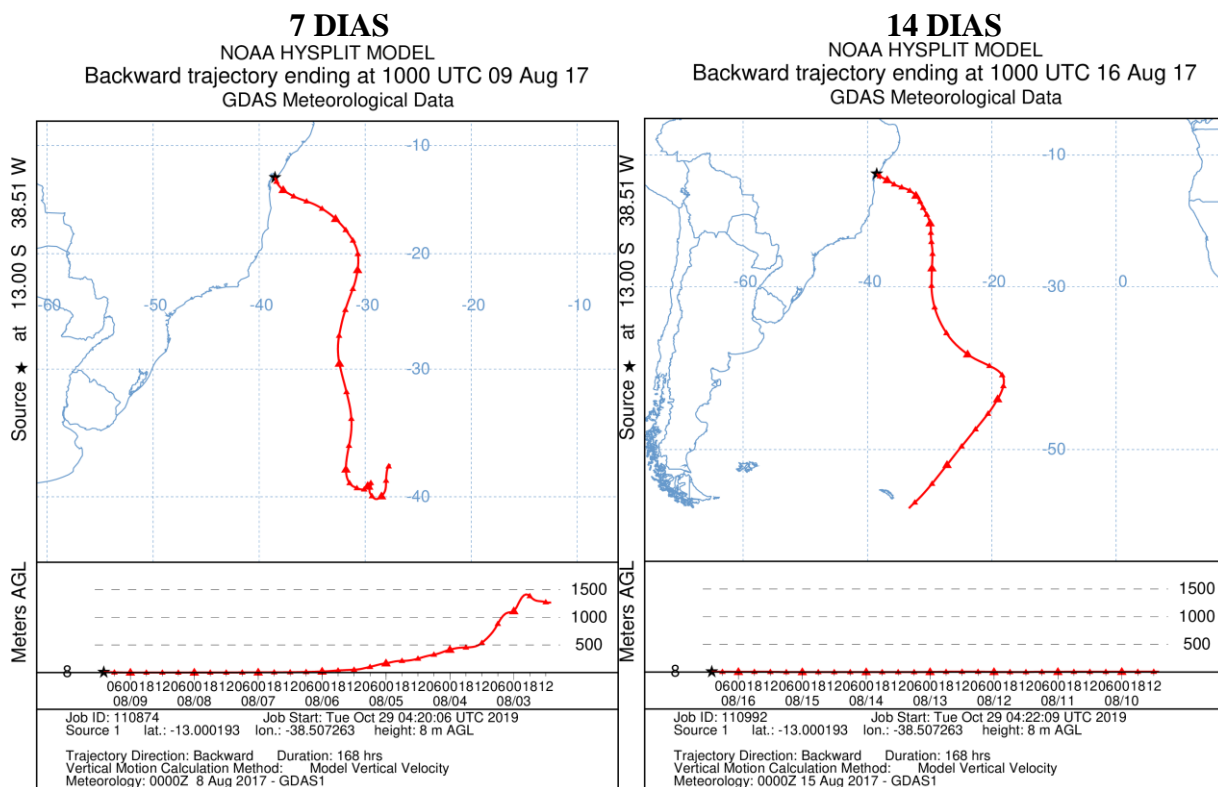
Local	Data de amostragem	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Vento			Radiação (kJ m ²)	Precipitação média (mm)
				Vel. (m s ⁻¹)	Dir. (°)	Raj. (m s ⁻¹)		
Salvador - BA	02 - 16/08/2017	23,27	78,18	1,48	155,69	5,12	657,02	1,7
	21/09 - 05/10/2017	24,56	76,26	1,56	104,64	5,99	864,96	2
	14 - 28/11/2017	26,39	74,18	1,49	79,69	5,51	925,37	0,67
	25/01 - 08/02/2018	27,34	73,82	1,73	70,46	6,1	849,37	2,3
	23/03 - 06/04/2018	26,99	73,93	1,22	119,61	4,58	881,7	1,5
	15 - 29/06/2018	23,27	78,18	1,48	155,69	5,12	657,02	1,7
São Paulo - SP	02 - 16/08/2017	17,5	63,59	2,36	154,88	6,17	596,56	0,97
	21/09 - 05/10/2017	20,42	60,49	2,33	161,29	6,02	866,48	4,1
	14 - 28/11/2017	21,5	68,13	2,35	166,14	6,33	782,64	3,8
	25/01 - 08/02/2018	21,63	70,69	2,2	143,88	5,82	804,05	4,1
	23/03 - 06/04/2018	22,14	72,91	1,79	157,54	4,96	705,25	4,7
	15 - 29/06/2018	17,5	63,59	2,36	154,88	6,17	596,56	0,97
Belo Horizonte - MG	02 - 16/08/2017	20,38	52,23	2,13	129,87	5,51	794,68	0
	21/09 - 05/10/2017	21,46	58,17	2,55	110,81	6,6	778,14	6,7
	14 - 28/11/2017	22,72	69,68	1,73	129,39	5,01	756,79	8,8
	25/01 - 08/02/2018	22,51	74,68	1,61	138,07	4,71	685,09	17,68
	23/03 - 06/04/2018	22,78	68,21	2,03	112,78	5,28	787,2	0,81
	15 - 29/06/2018	20,38	52,23	2,13	129,87	5,51	794,68	0
Londrina - PR	02 - 16/08/2017	20,86	66,83	0,87	9,66	Não medidos pelo INMET para esta data e local		8,6
	21/09 - 05/10/2017	23,81	67,44	1,07	11,89			4
	14 - 28/11/2017	24,99	73,67	0,69	10,62			11
	25/01 - 08/02/2018	26,6	71,5	0,8	12			6,3
	15 - 29/06/2018	20,86	66,83	0,87	9,66			0
Rio de Janeiro - RJ	21/09 - 05/10/2017	21,85	75,31	2,62	151,23	6,01	748,28	1,1
	14 - 28/11/2017	23,87	77,2	2,33	164,88	5,2	773,97	8,2
	25/01 - 08/02/2018	25,54	77,49	2,58	192,18	5,32	845,18	3,2
	23/03 - 06/04/2018	22,14	72,91	1,79	157,54	4,96	705,25	4,7

Fonte: INMET

APÊNDICE E

Trajatórias de massas de ar e rosa dos ventos para cada cidade durante os dias de amostragem nos sítios estudados

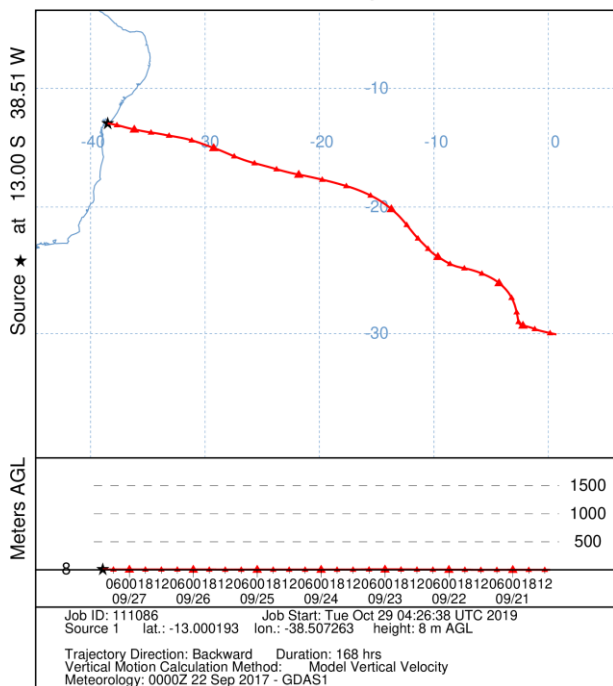
Salvador – BA - 1º AMOSTRAGEM: 02/08 a 16/08/2017



Salvador – BA - 2º AMOSTRAGEM: 21/09 a 05/10/2017

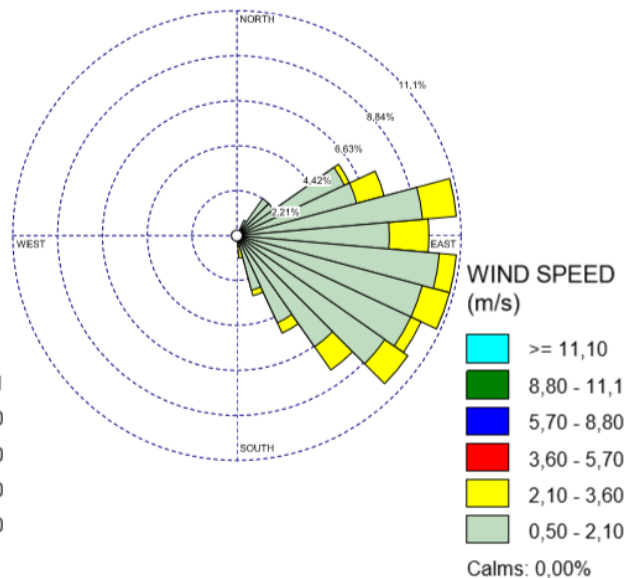
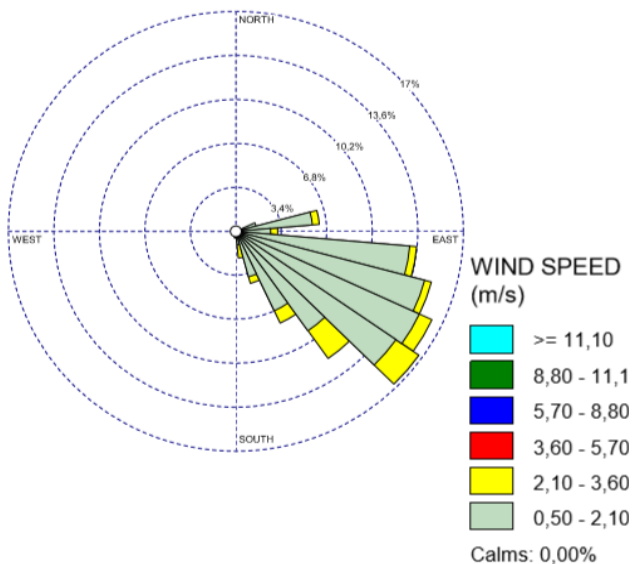
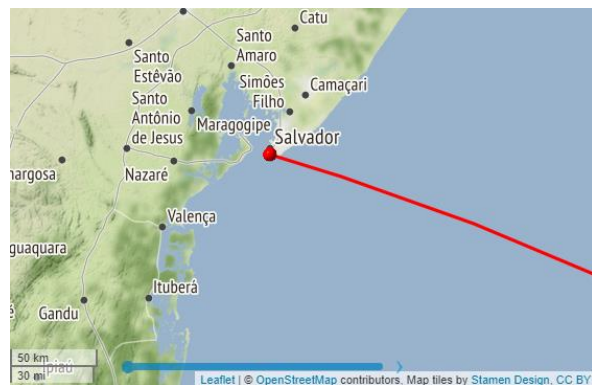
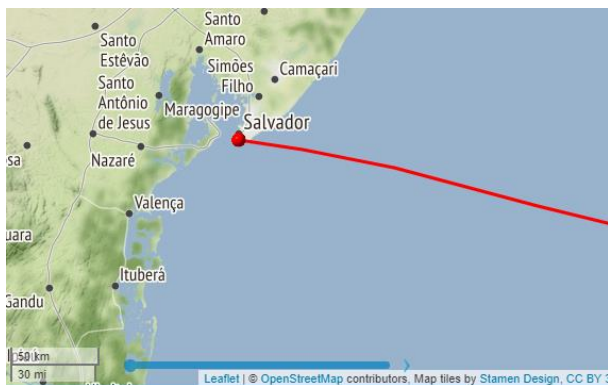
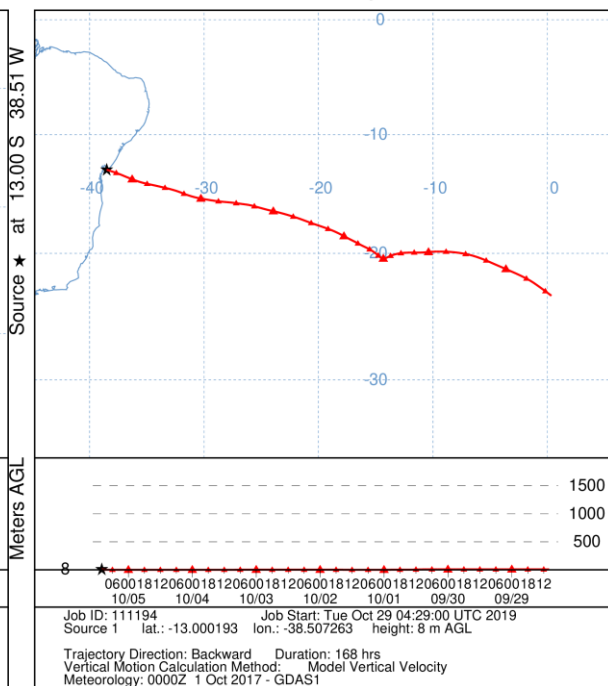
7 DIAS

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 27 Sep 17
GDAS Meteorological Data



14 DIAS

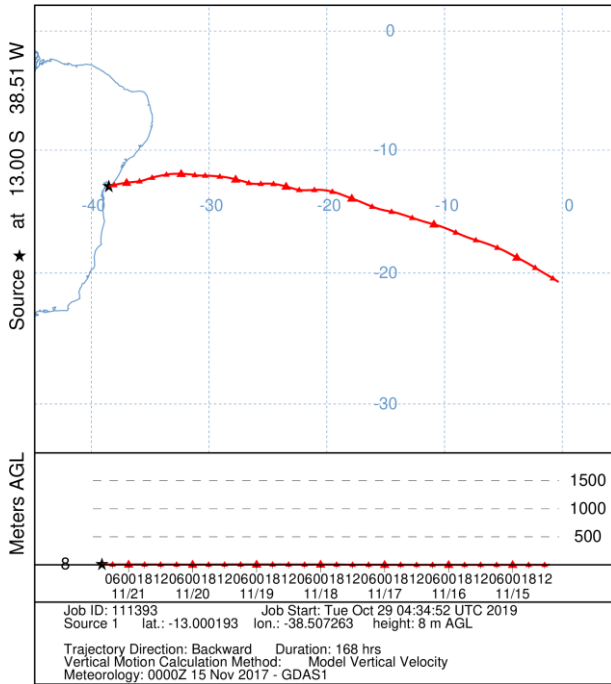
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 05 Oct 17
GDAS Meteorological Data



Salvador – BA - 3º AMOSTRAGEM: 14/11 a 28/11/2017

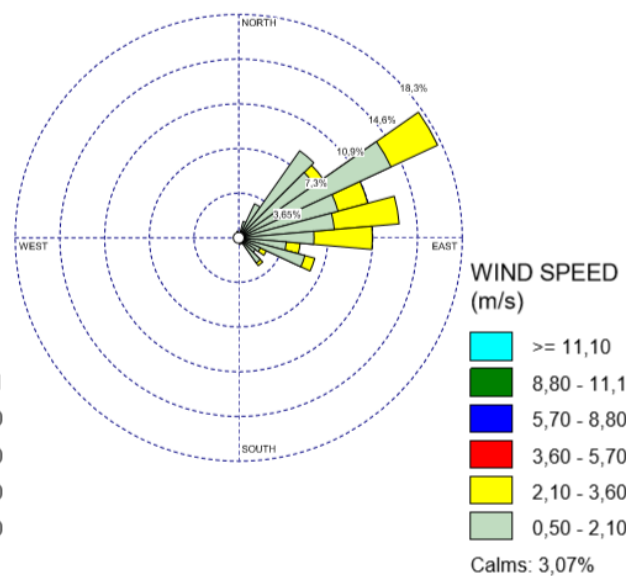
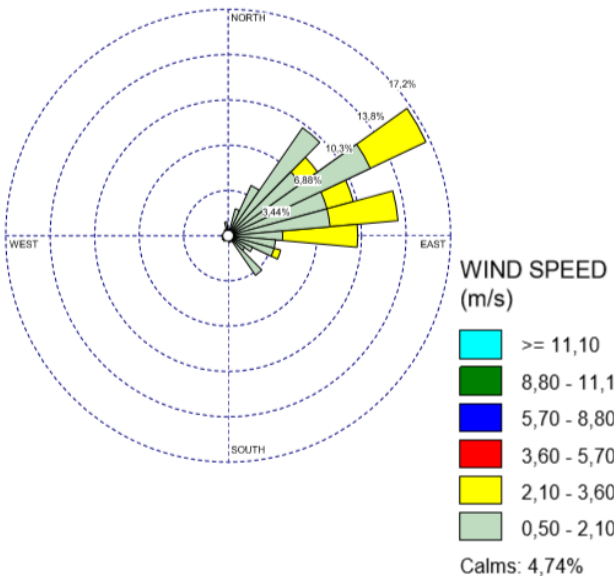
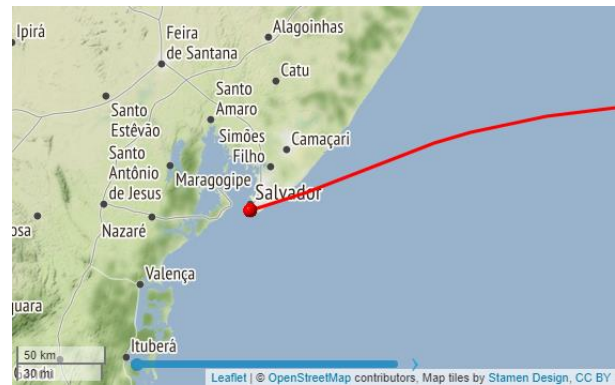
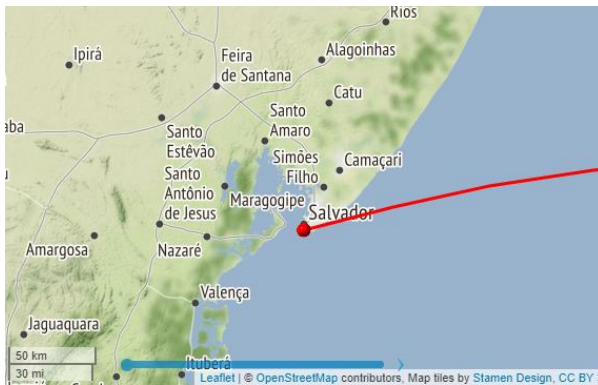
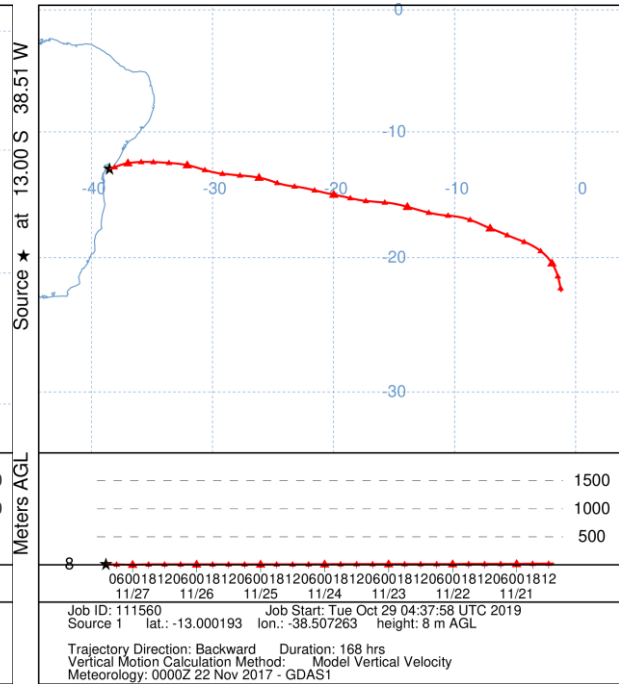
7 DIAS

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 21 Nov 17
GDAS Meteorological Data



14 DIAS

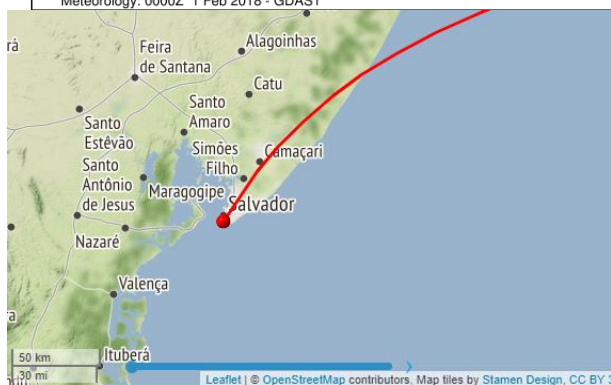
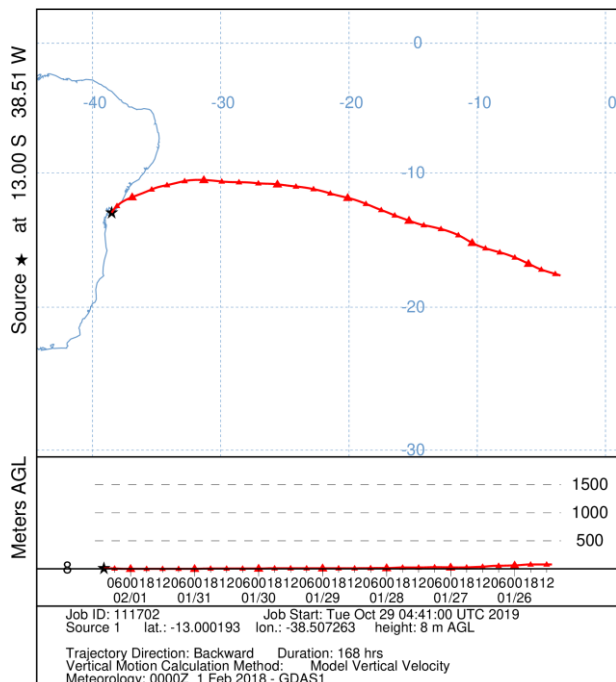
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 27 Nov 17
GDAS Meteorological Data



Salvador – BA - 4º AMOSTRAGEM: 25/01 a 08/02/2018

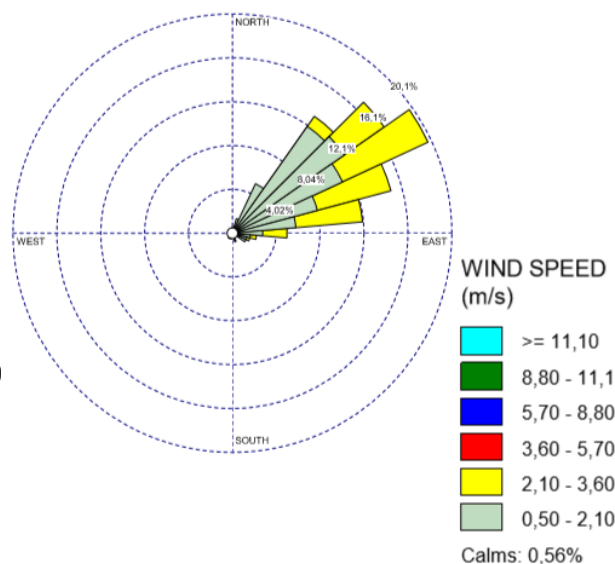
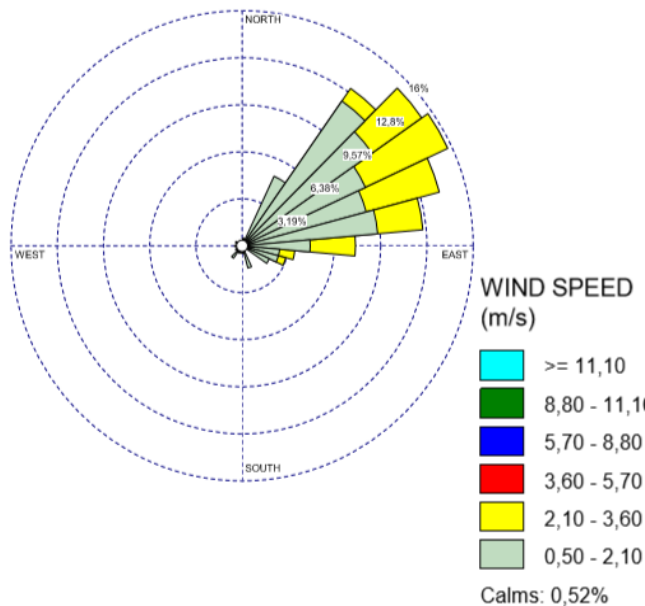
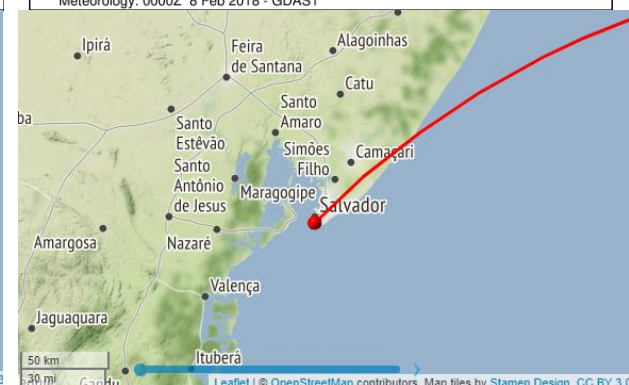
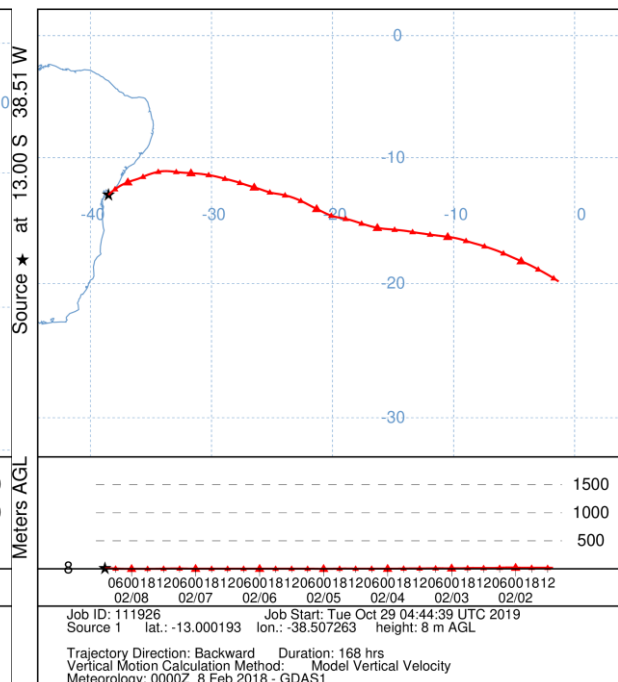
7 DIAS

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 01 Feb 18
GDAS Meteorological Data



14 DIAS

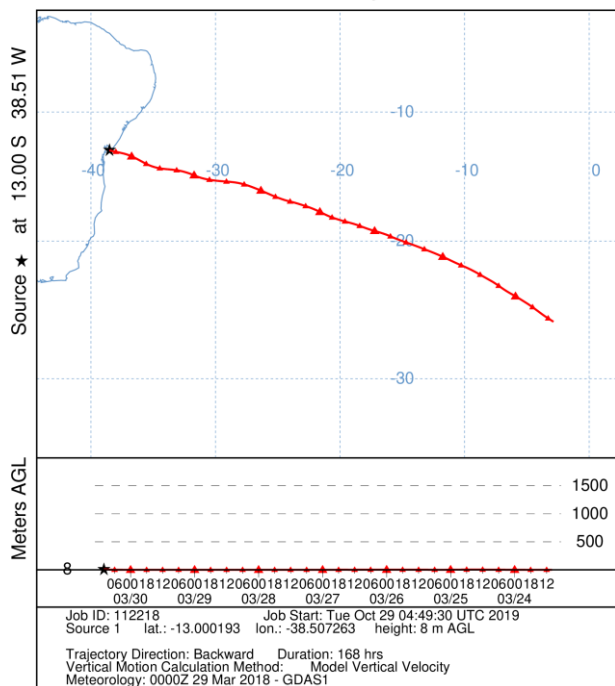
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 08 Feb 18
GDAS Meteorological Data



Salvador – BA - 5º AMOSTRAGEM: 23/03 a 06/04/2018

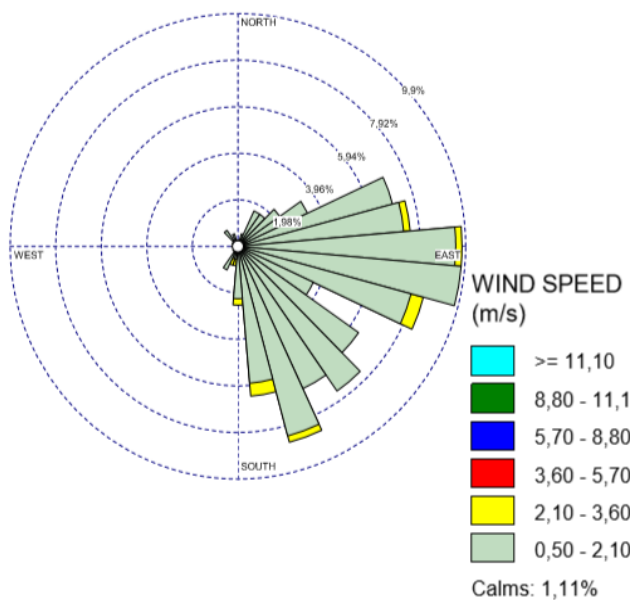
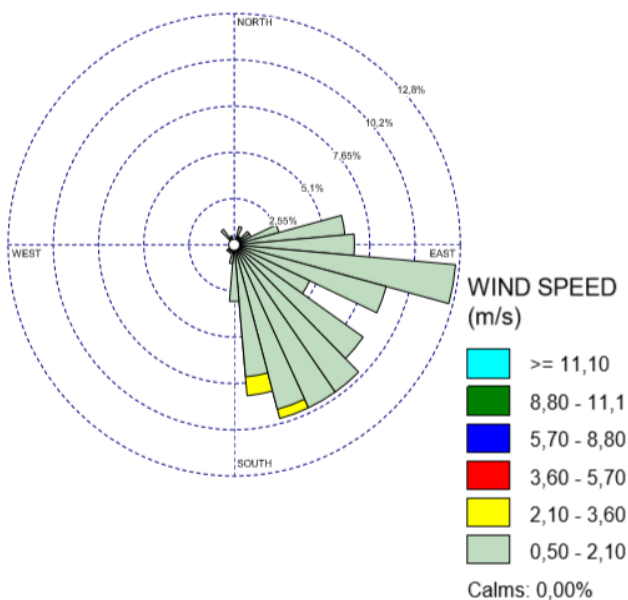
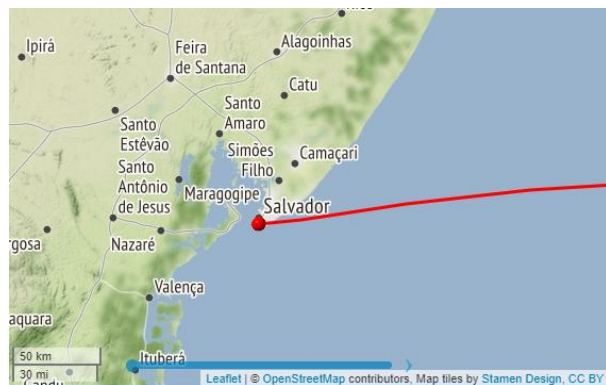
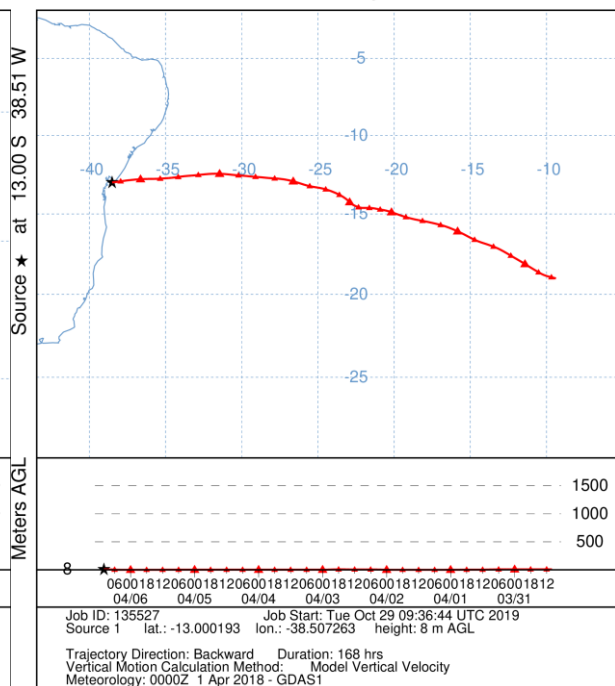
7 DIAS

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 30 Mar 18
GDAS Meteorological Data



14 DIAS

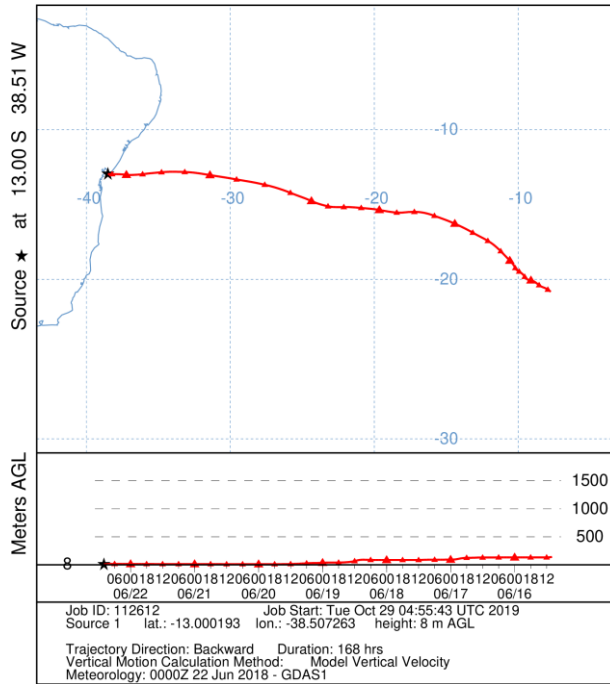
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 06 Apr 18
GDAS Meteorological Data



Salvador – BA - 6º AMOSTRAGEM: 15/06 a 29/06/2018

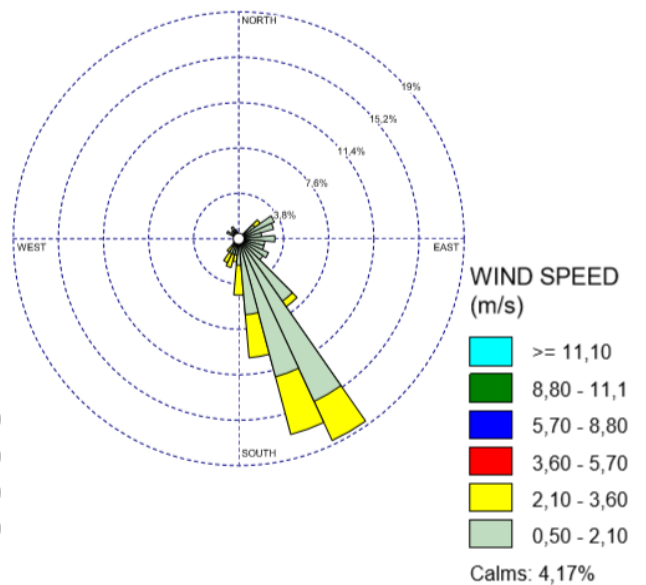
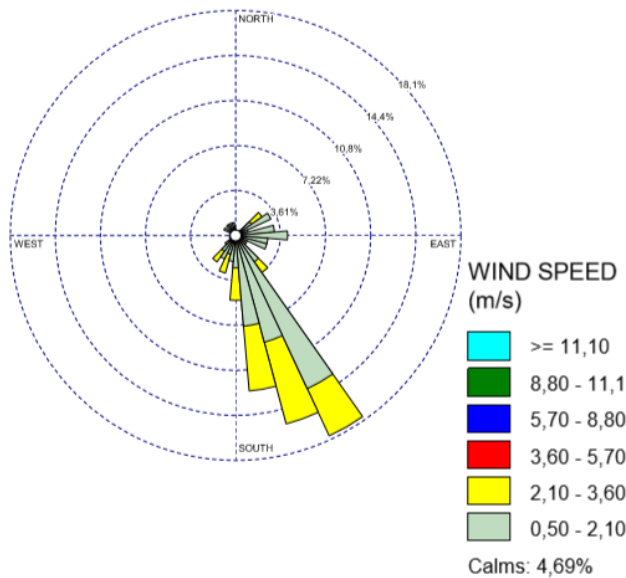
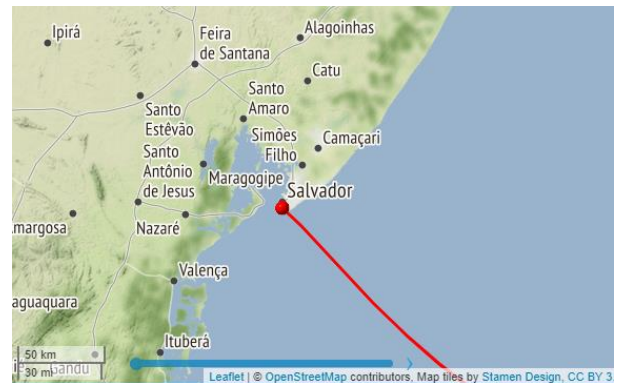
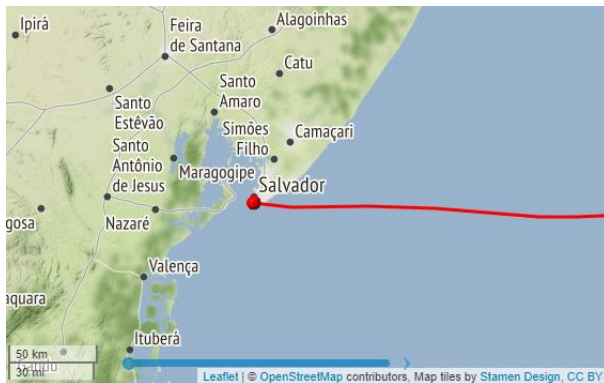
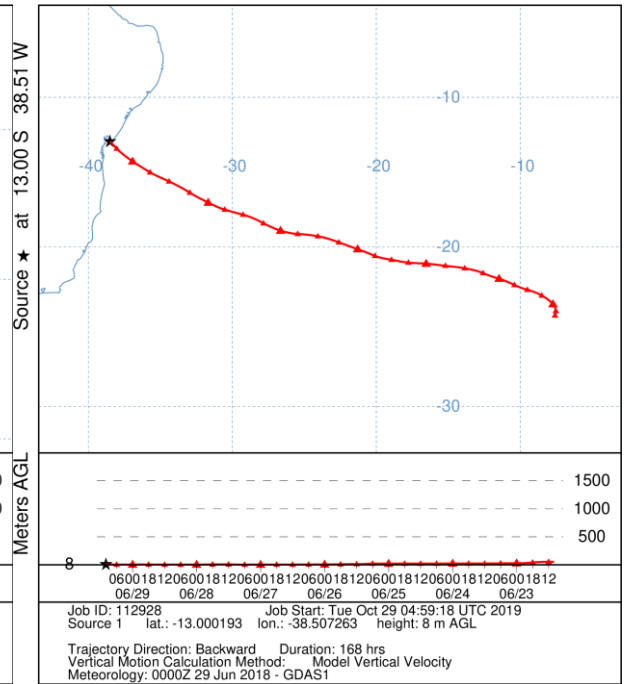
7 DIAS

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 22 Jun 18
GDAS Meteorological Data

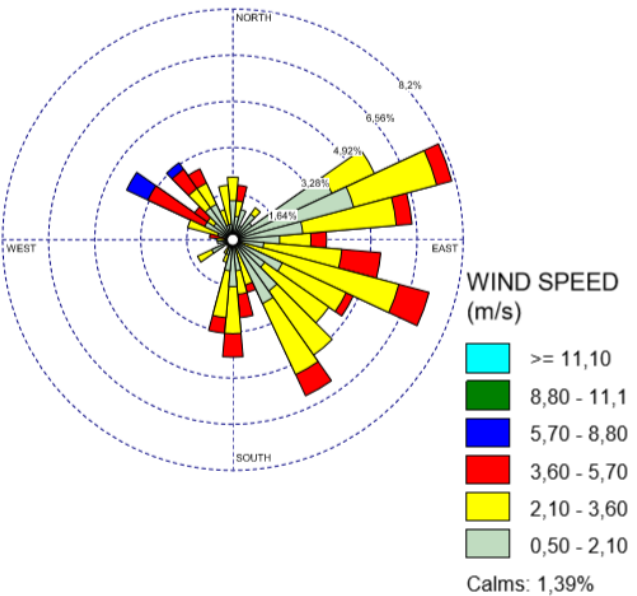
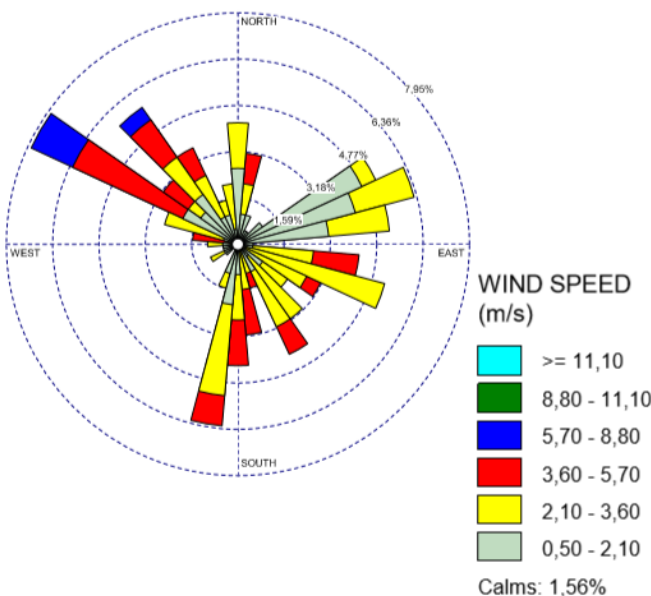
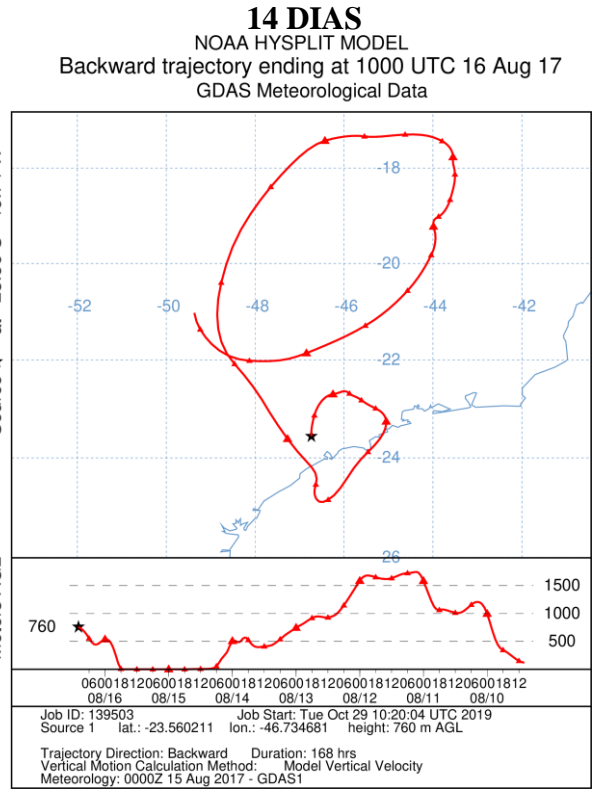
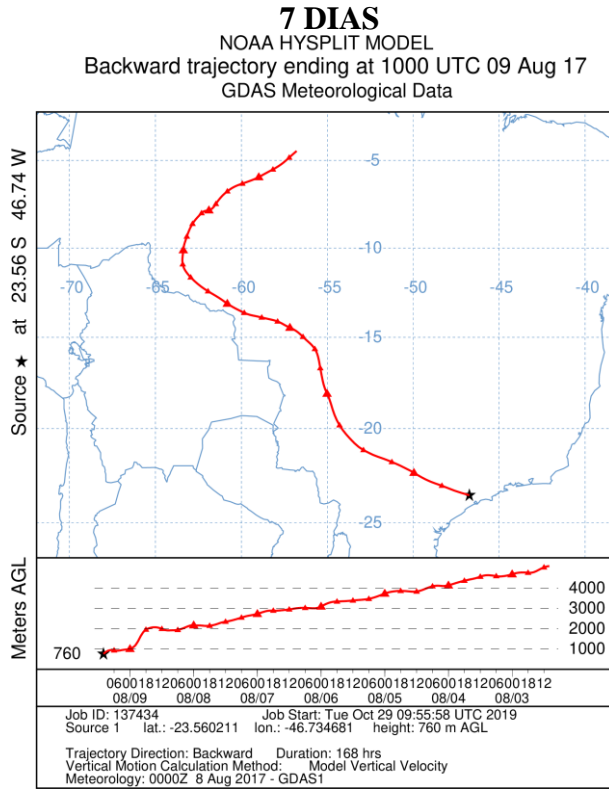


14 DIAS

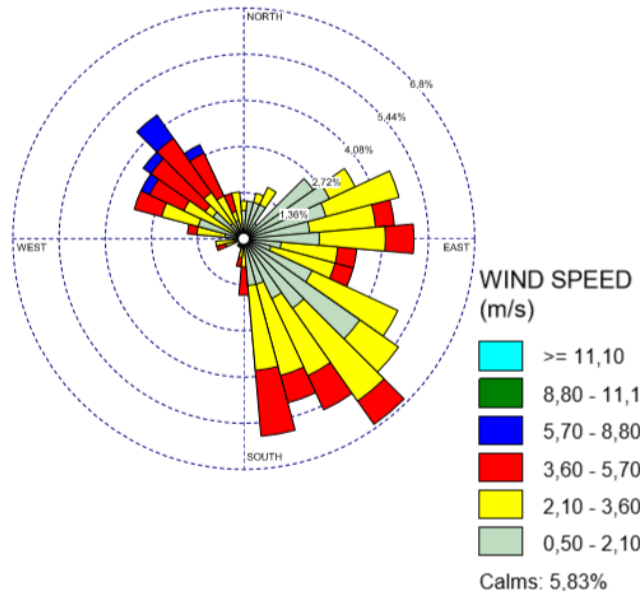
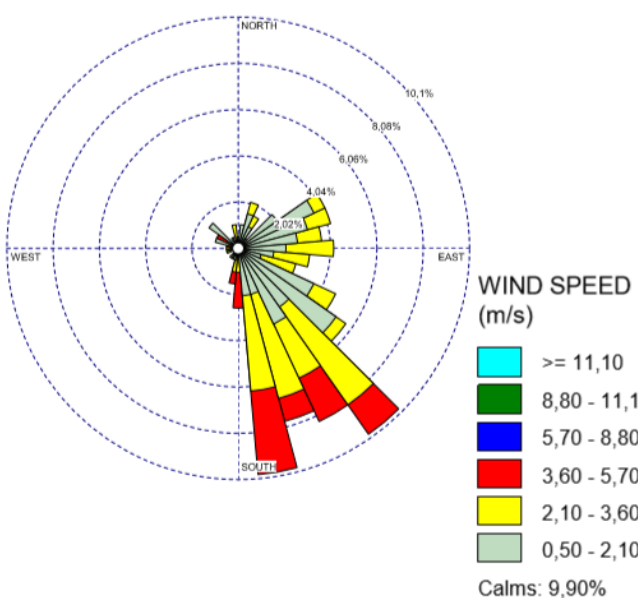
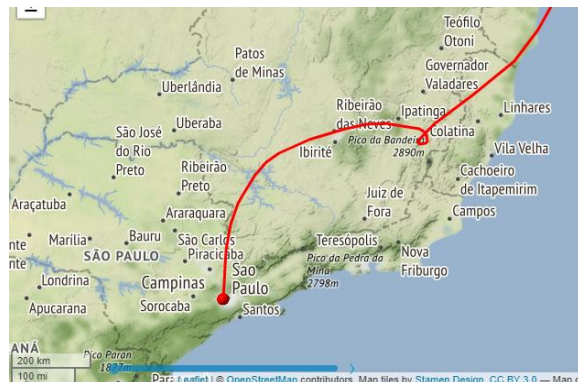
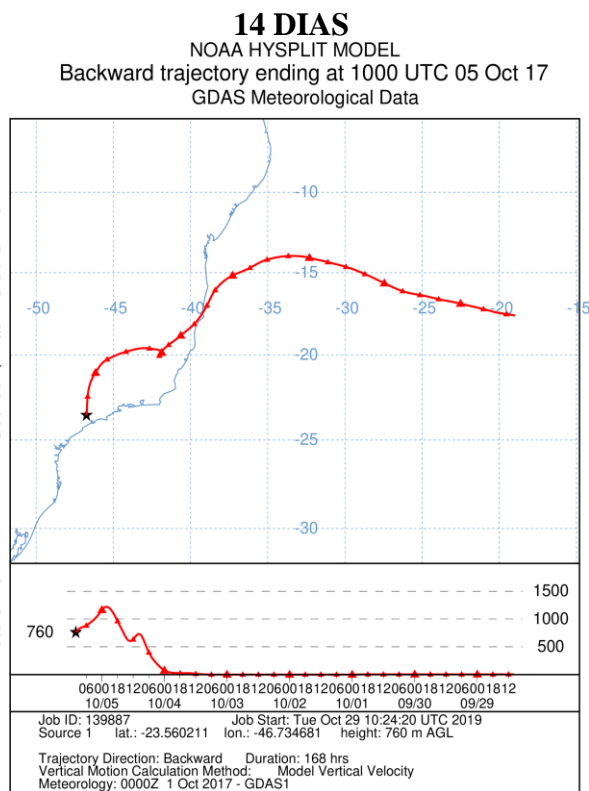
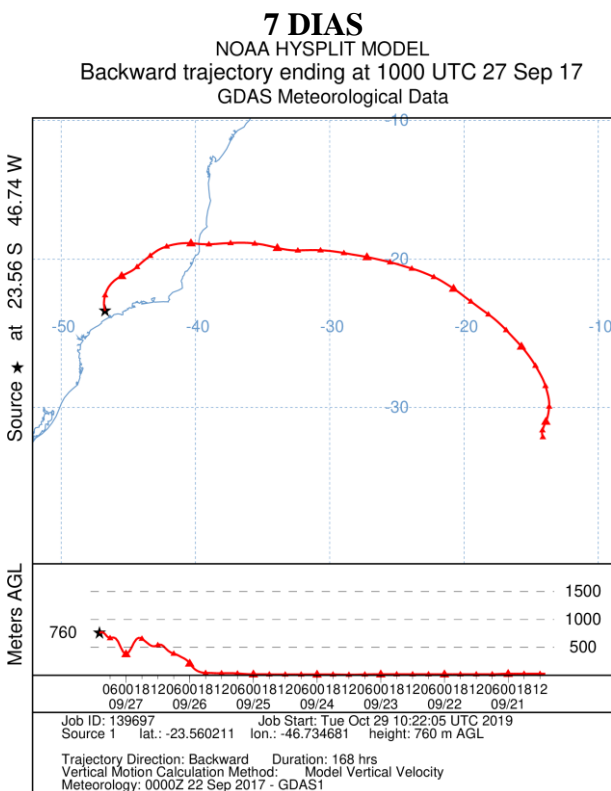
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 29 Jun 18
GDAS Meteorological Data



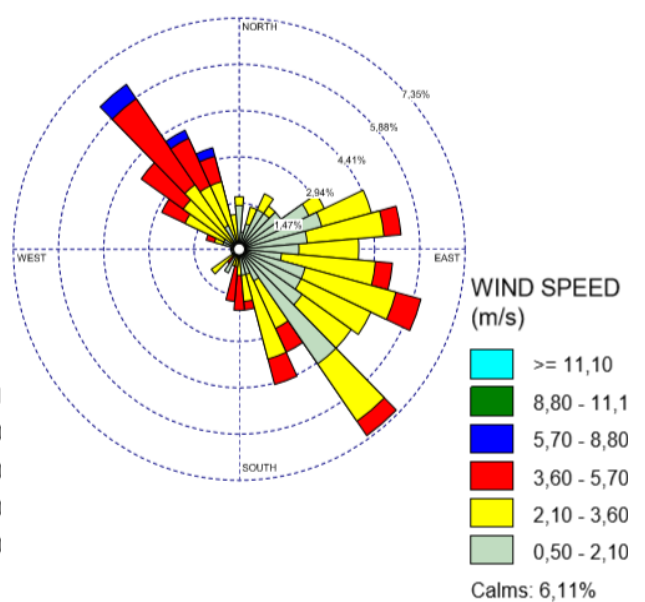
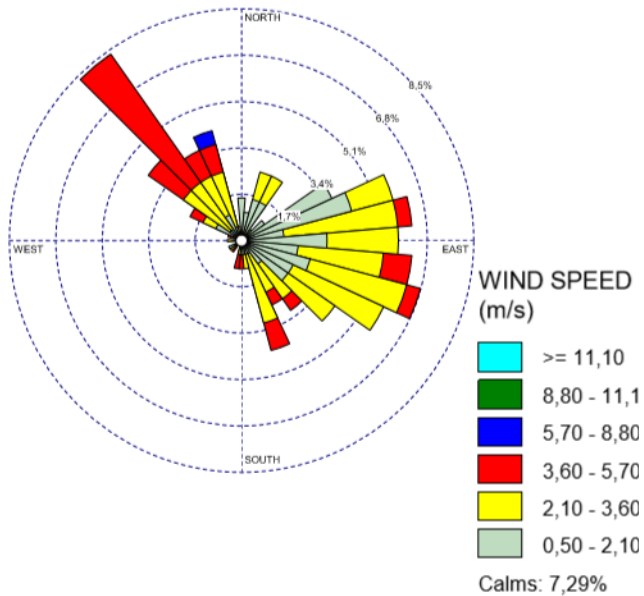
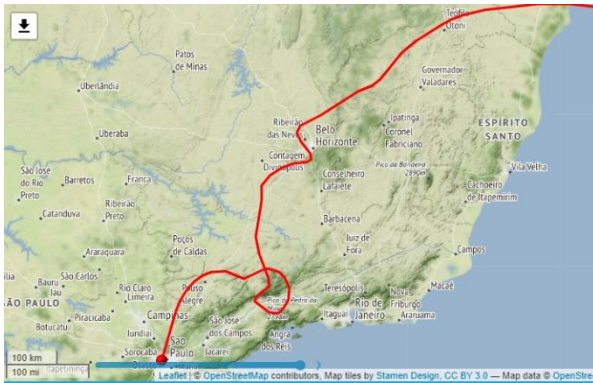
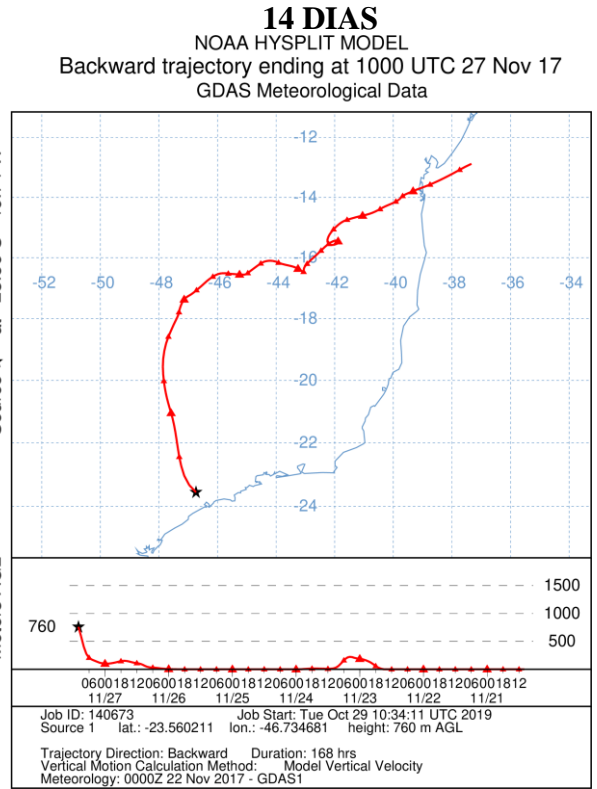
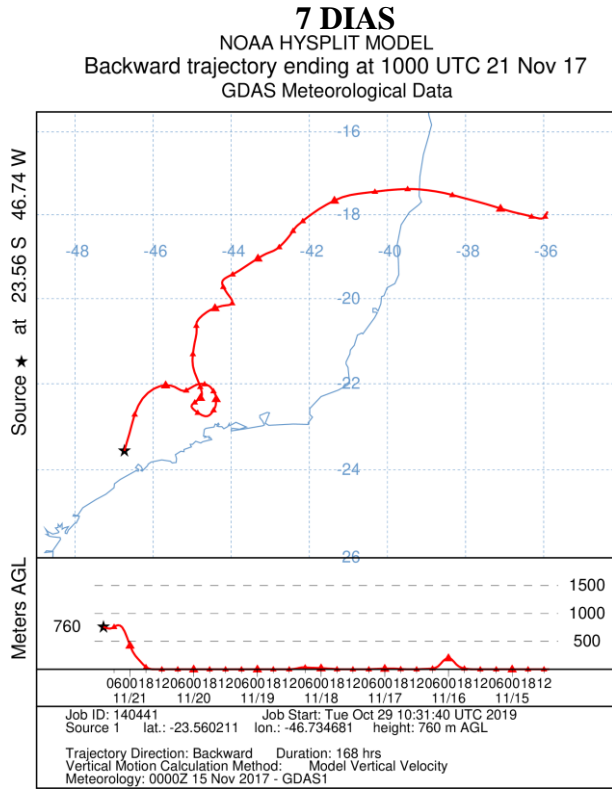
São Paulo – SP - 1º AMOSTRAGEM: 02/08 a 16/08/2017



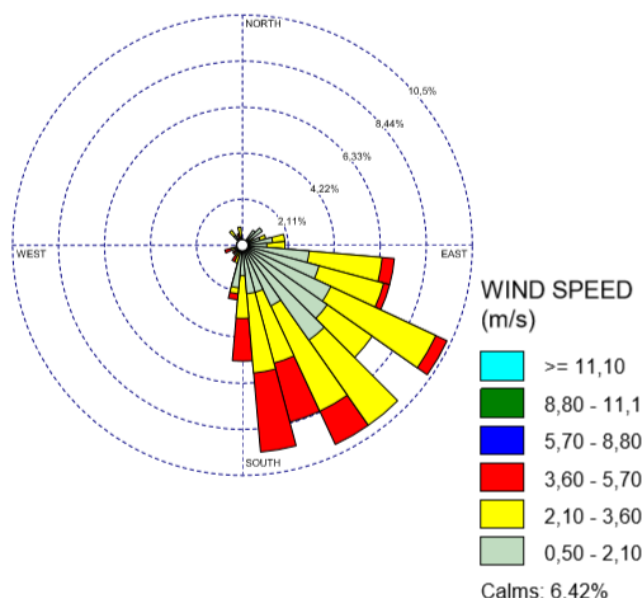
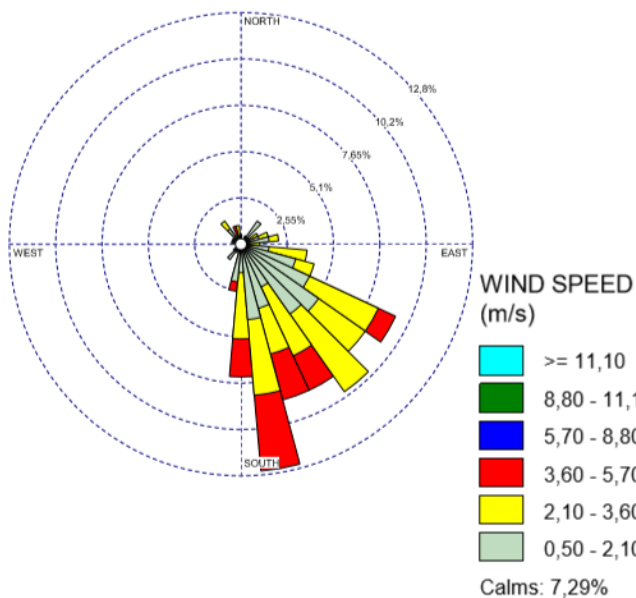
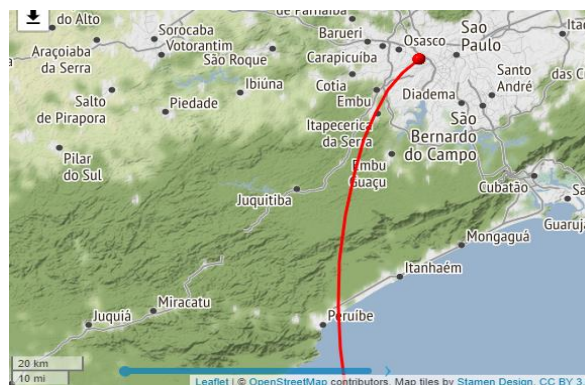
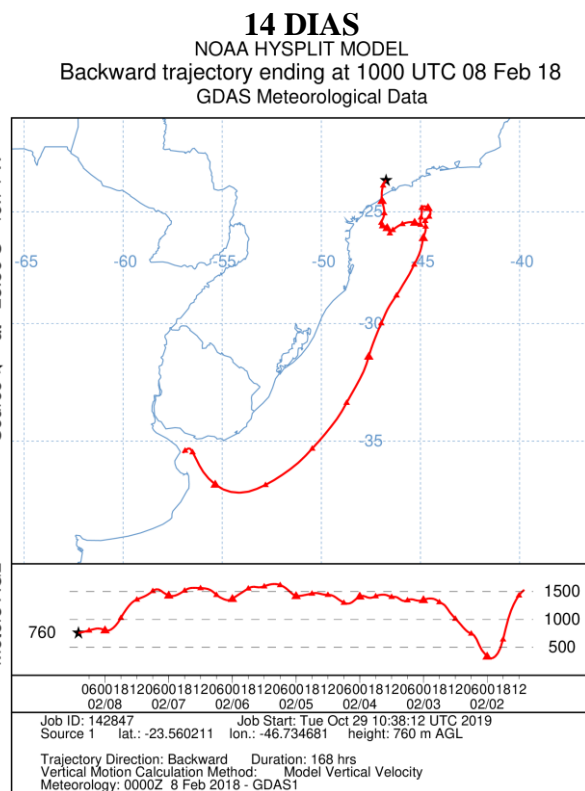
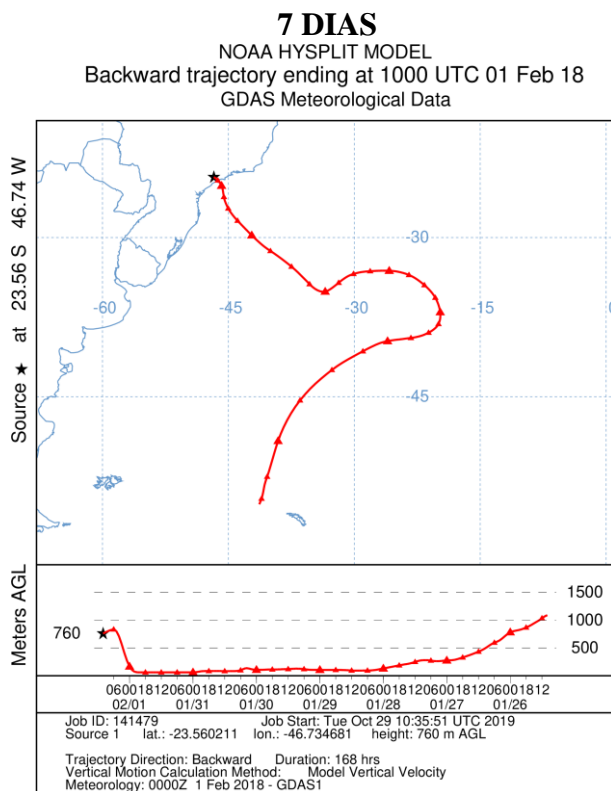
São Paulo – SP - 2º AMOSTRAGEM: 21/09 a 05/10/2017



São Paulo – SP - 3º AMOSTRAGEM: 14/11 a 28/11/2017



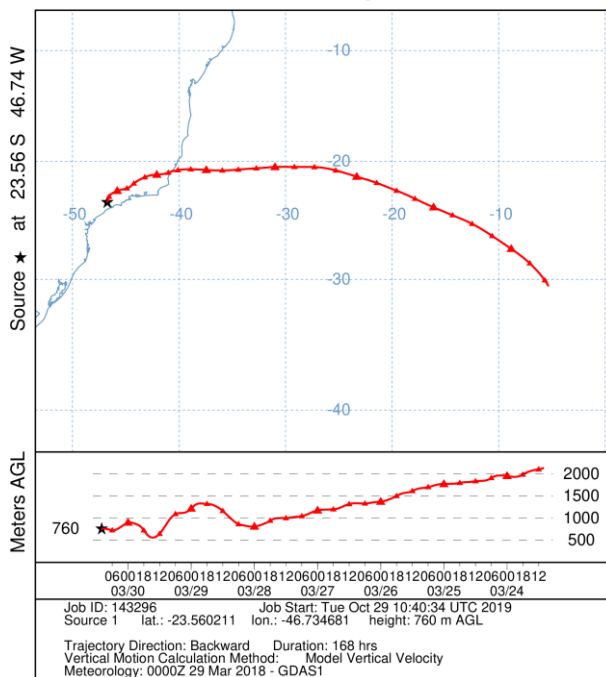
São Paulo – SP - 4º AMOSTRAGEM: 25/01 a 08/02/2018



São Paulo – SP - 5º AMOSTRAGEM: 23/03 a 06/04/2018

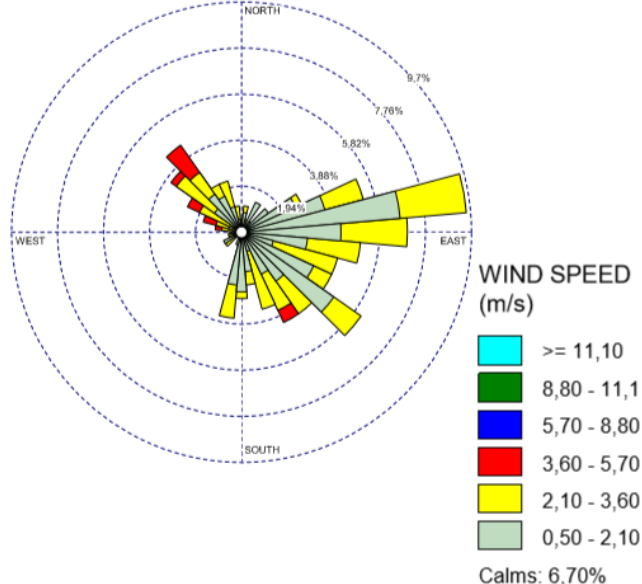
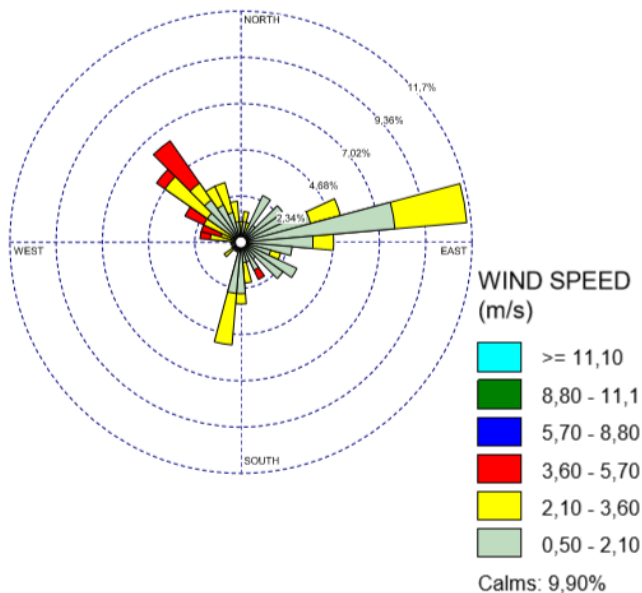
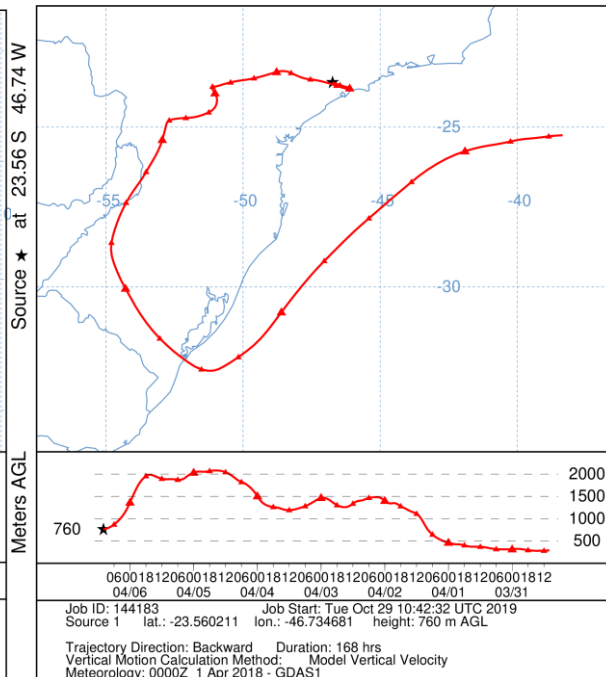
7 DIAS

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 30 Mar 18
GDAS Meteorological Data

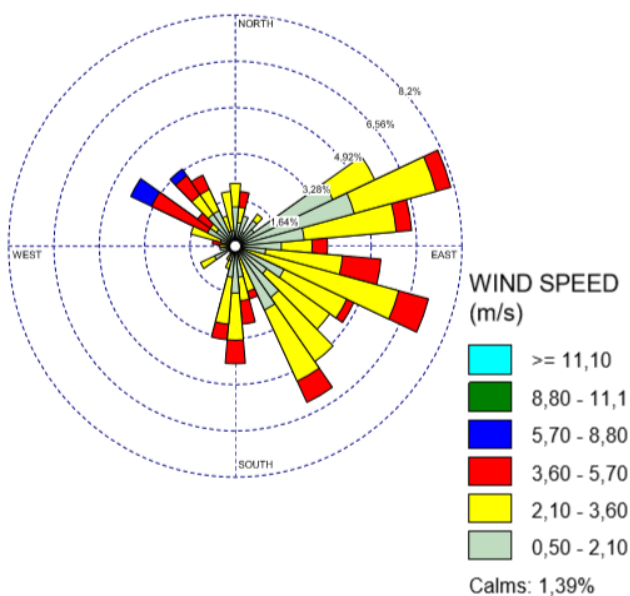
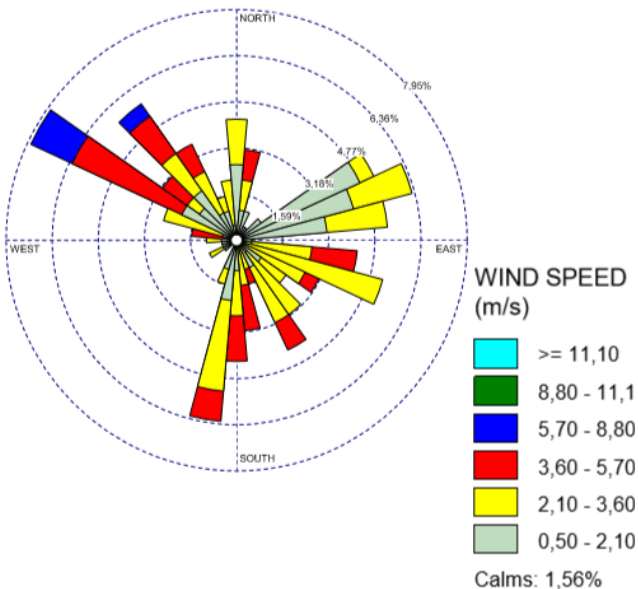
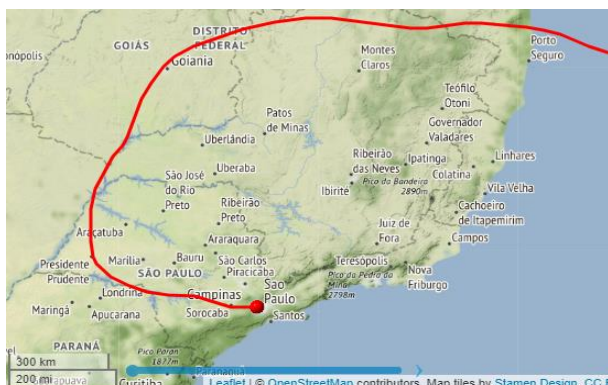
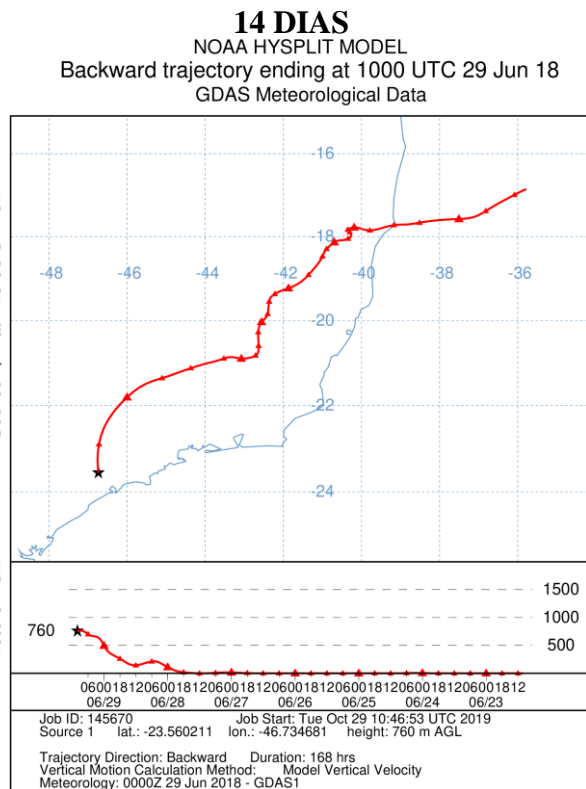
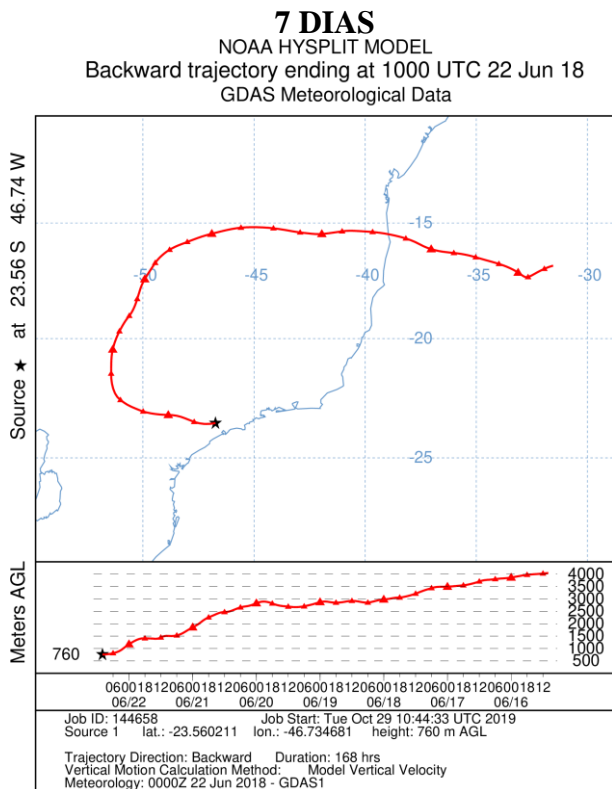


14 DIAS

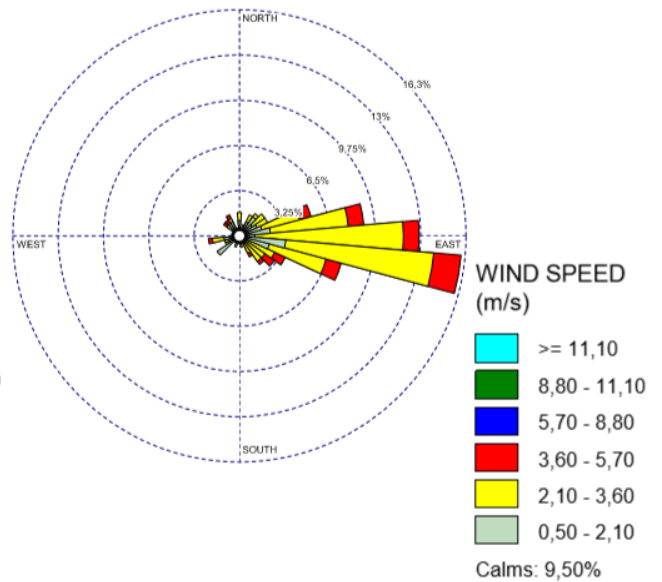
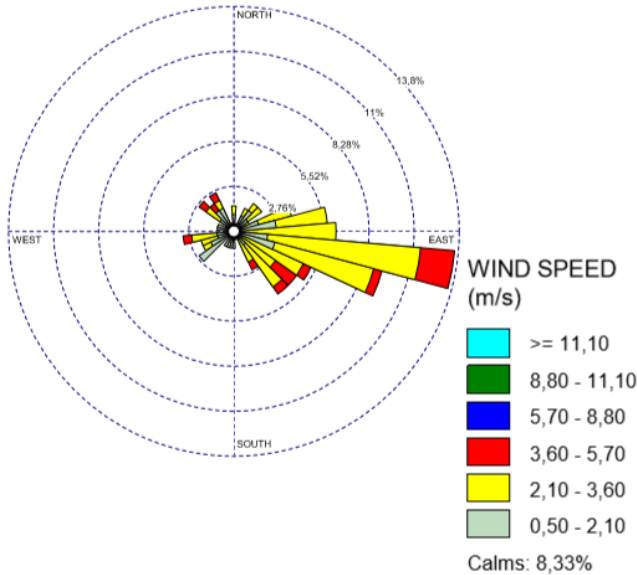
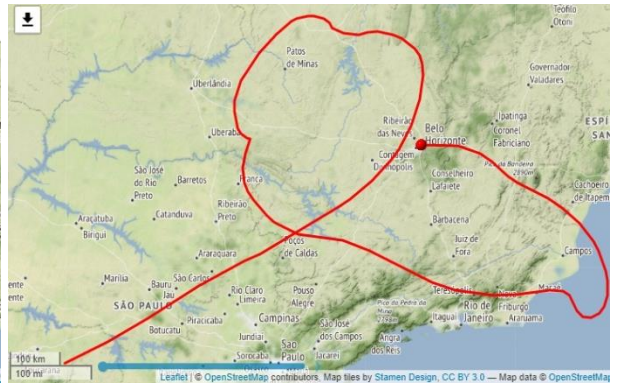
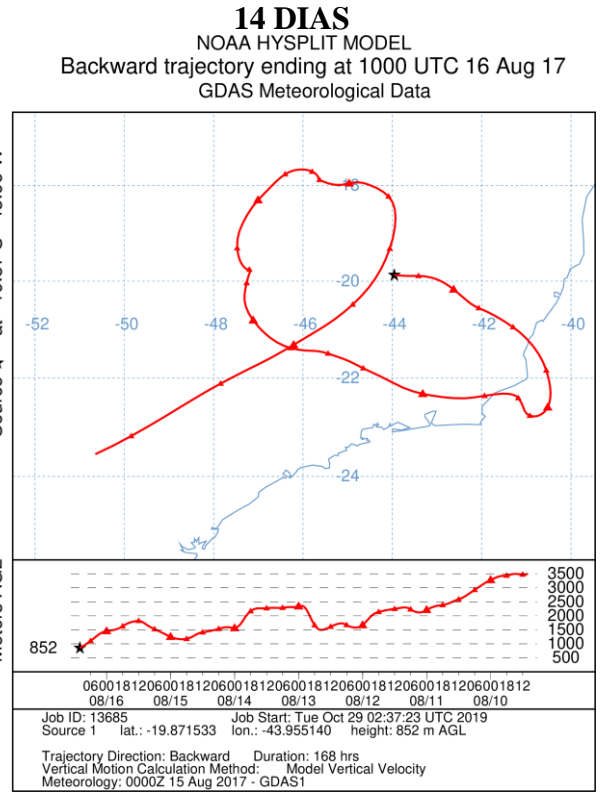
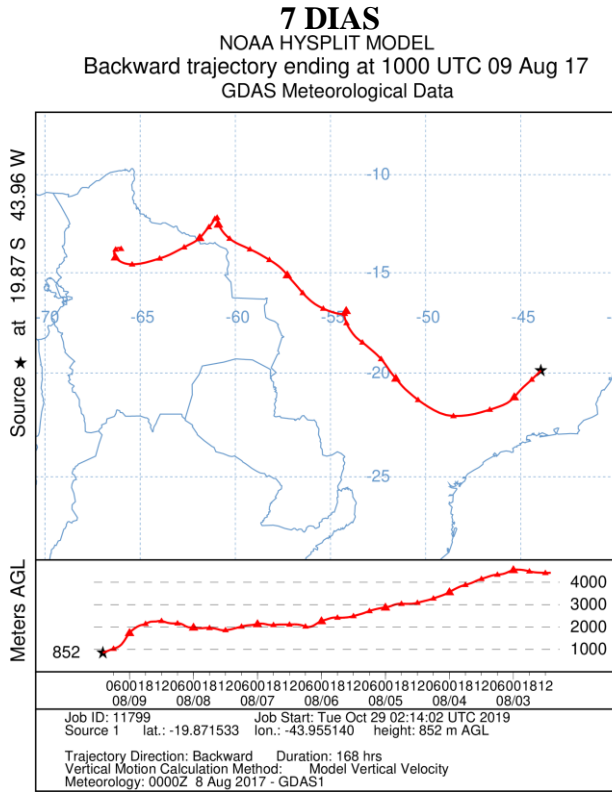
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 06 Apr 18
GDAS Meteorological Data



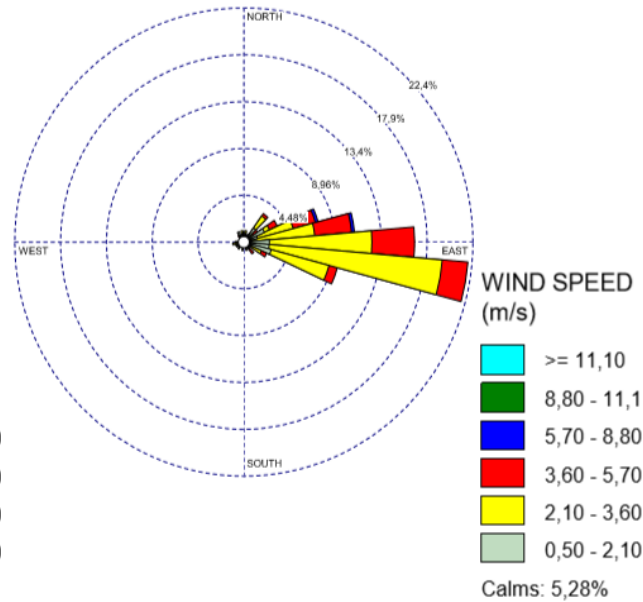
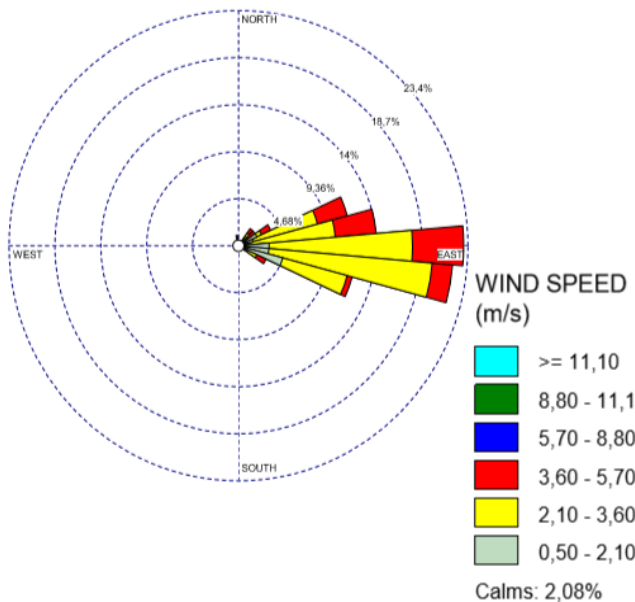
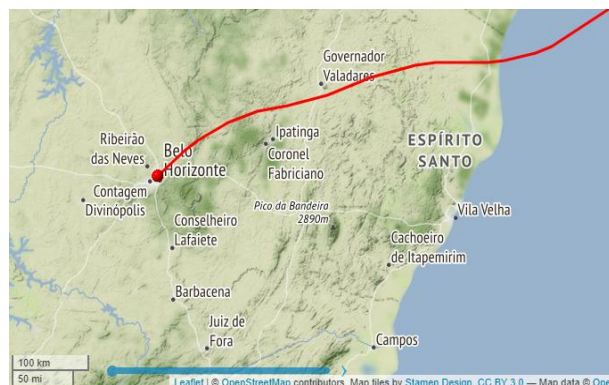
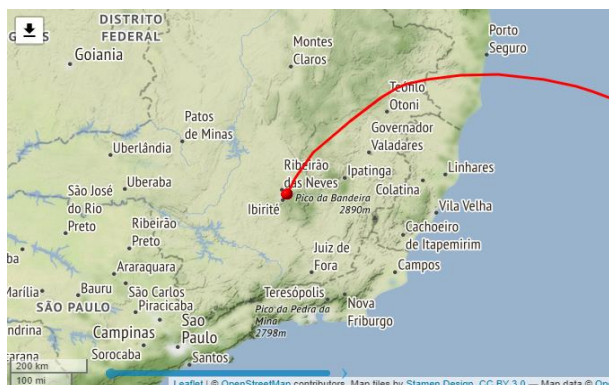
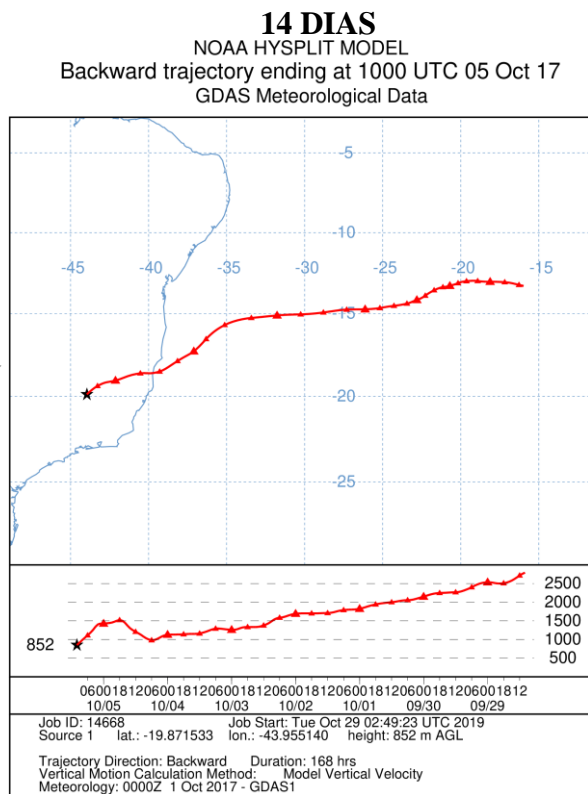
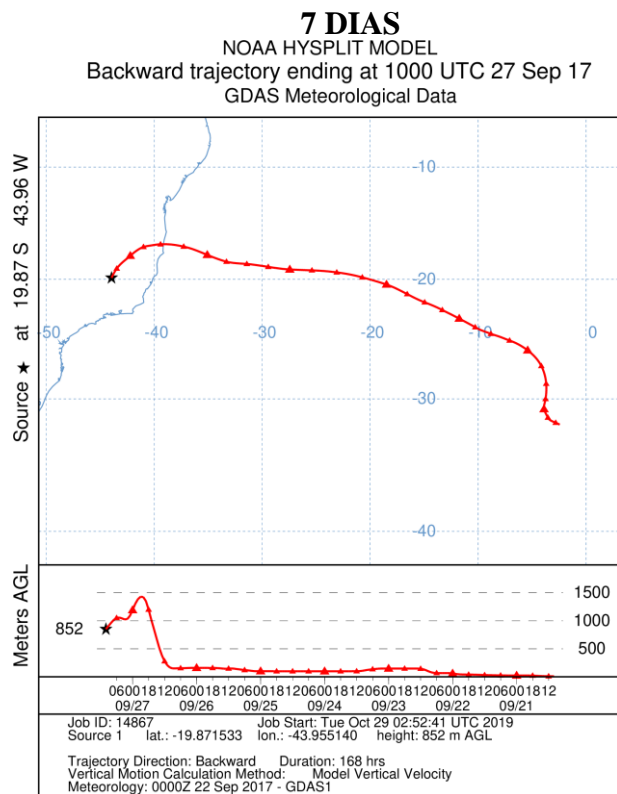
São Paulo – SP - 6º AMOSTRAGEM: 15/06 a 29/06/2018



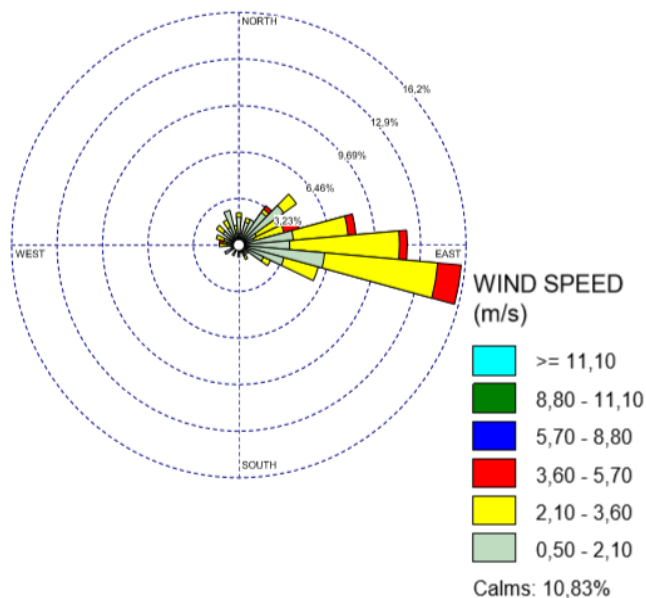
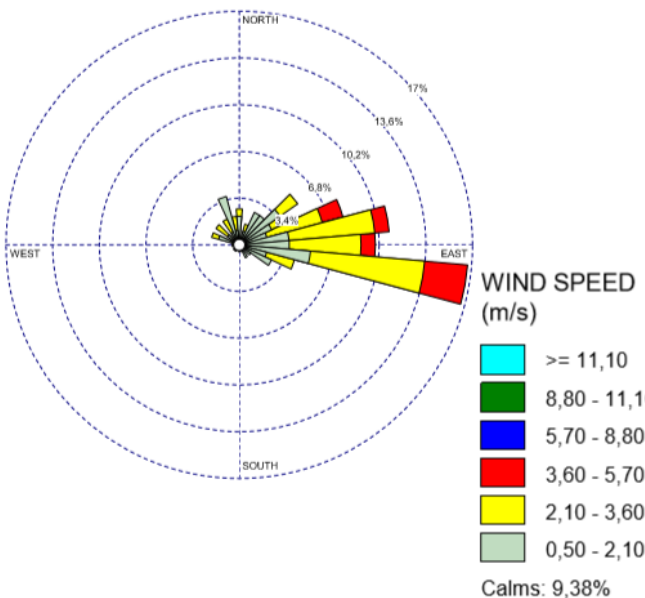
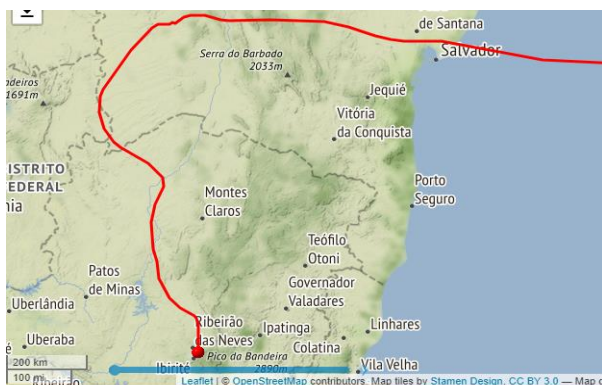
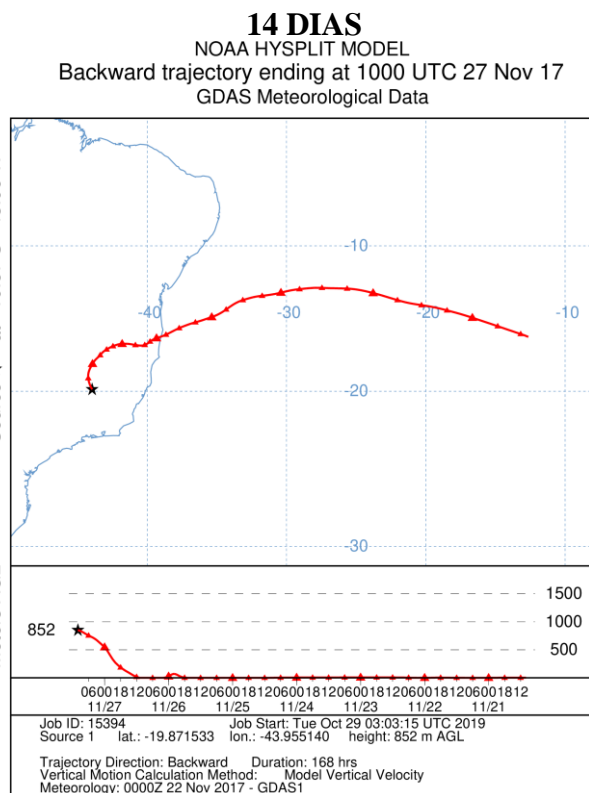
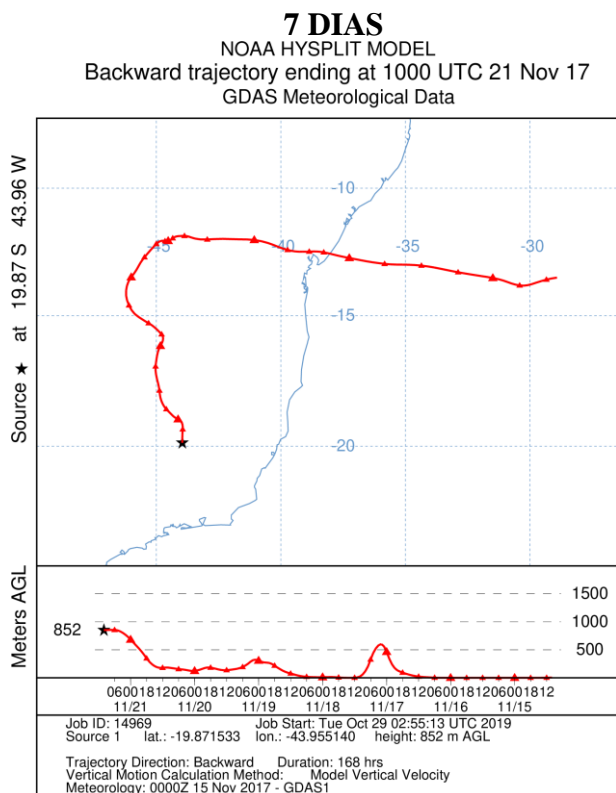
Belo Horizonte – BH - 1º AMOSTRAGEM: 02/08 a 16/08/2017



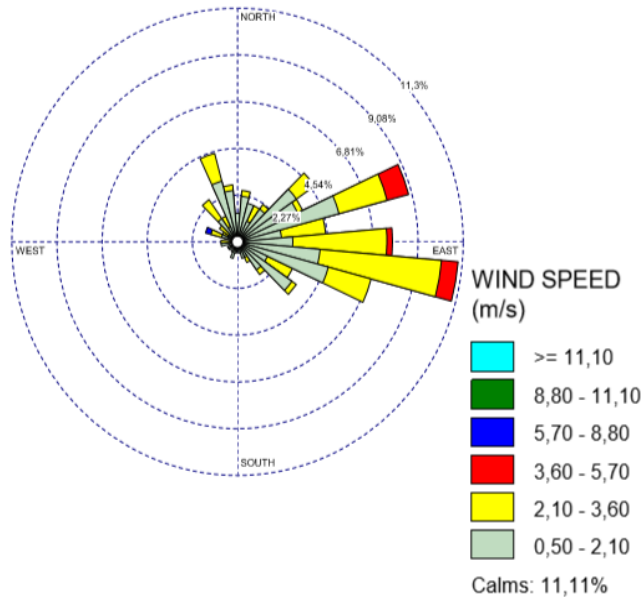
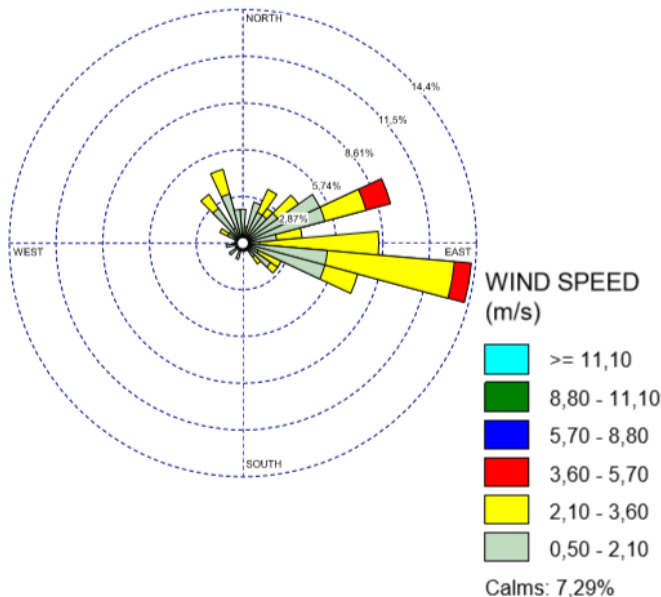
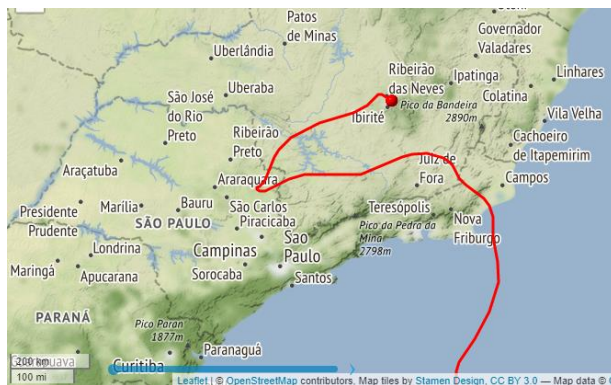
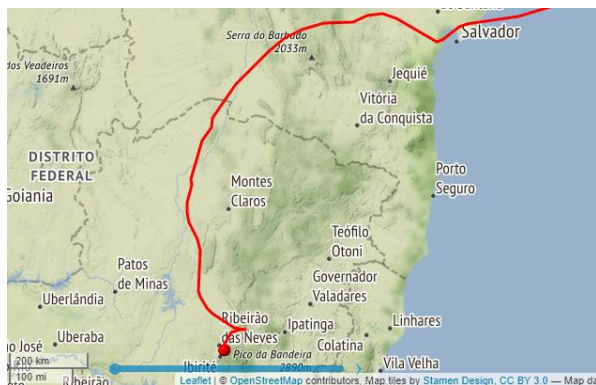
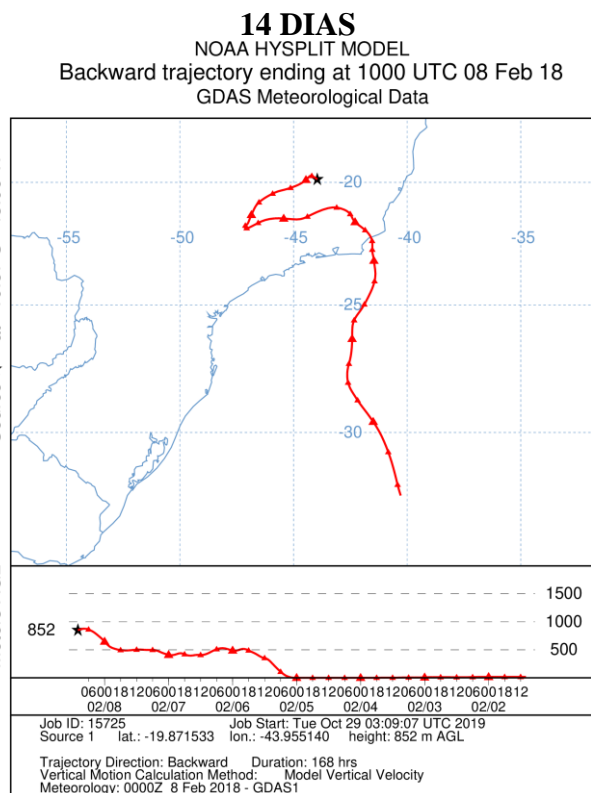
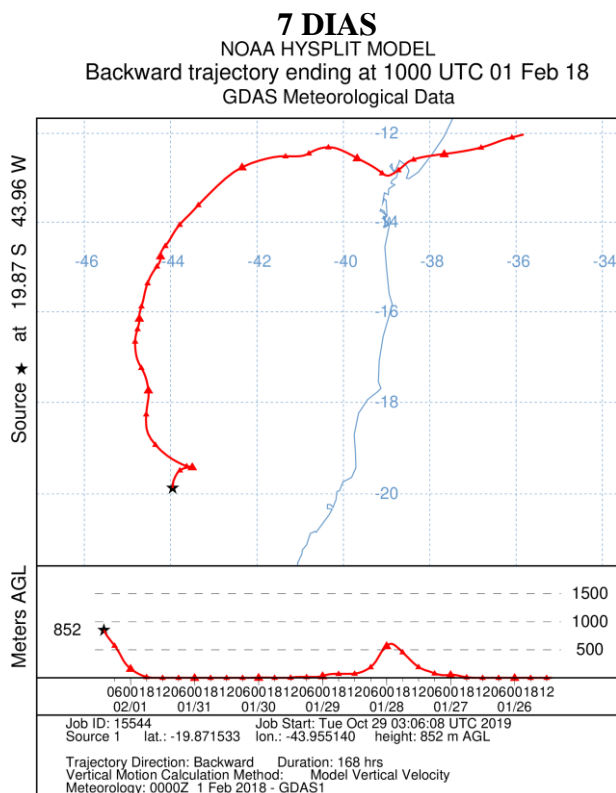
Belo Horizonte – BH - 2º AMOSTRAGEM: 21/09 a 05/10/2017



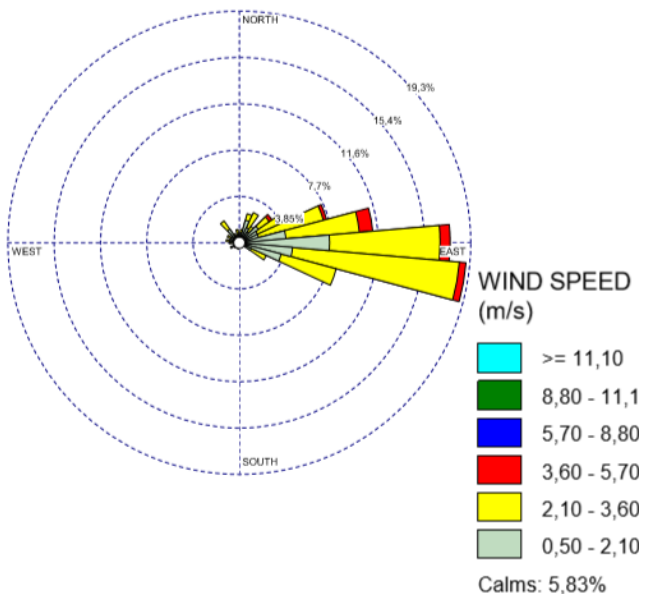
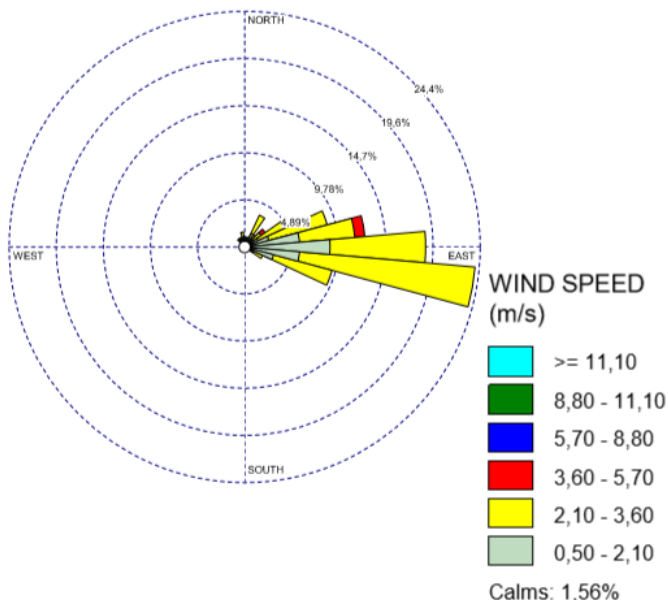
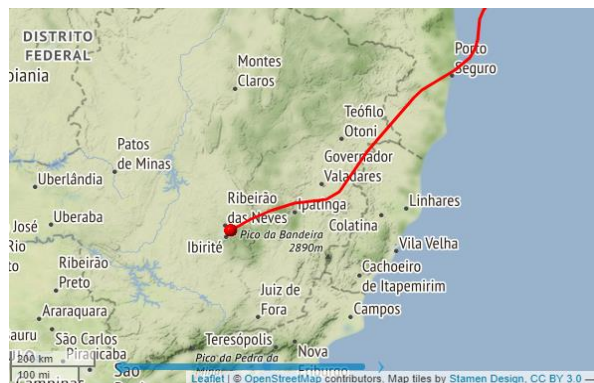
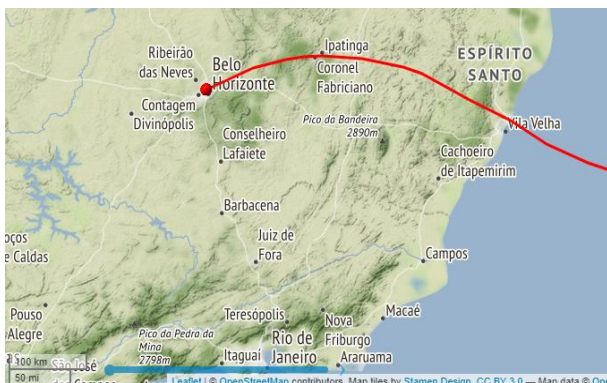
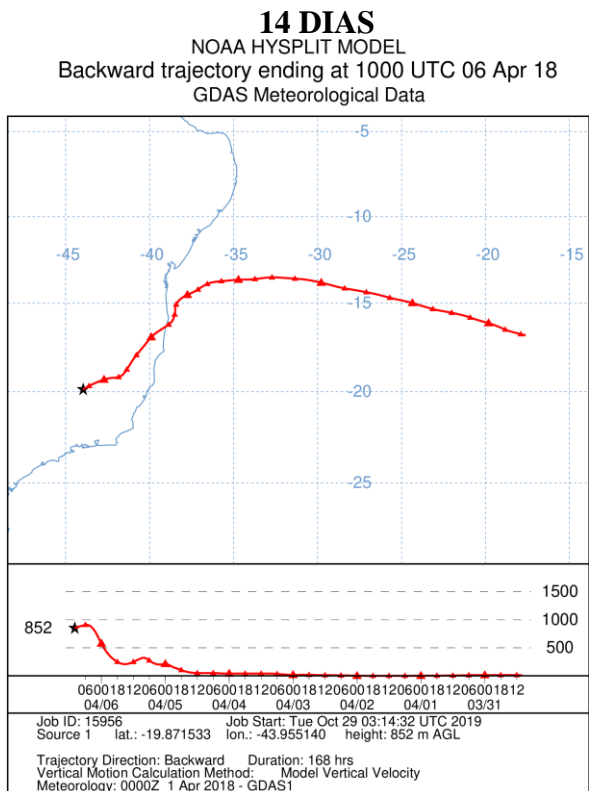
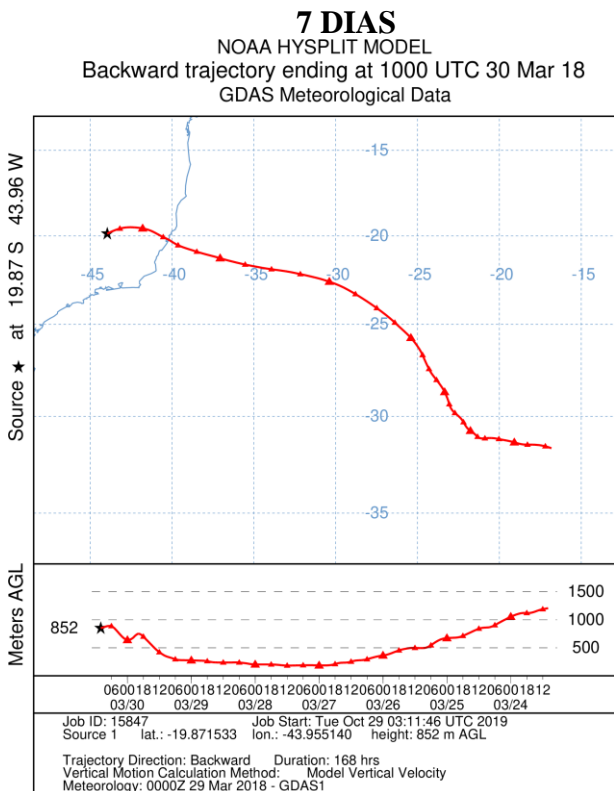
Belo Horizonte – BH - 3º AMOSTRAGEM: 14/11 a 28/11/2017



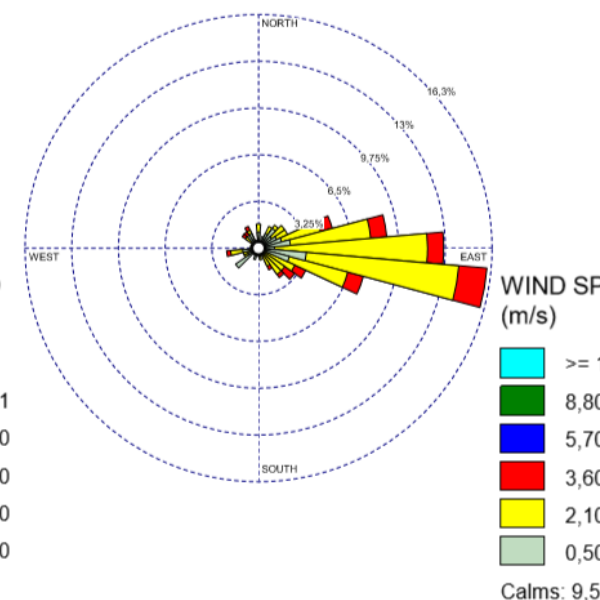
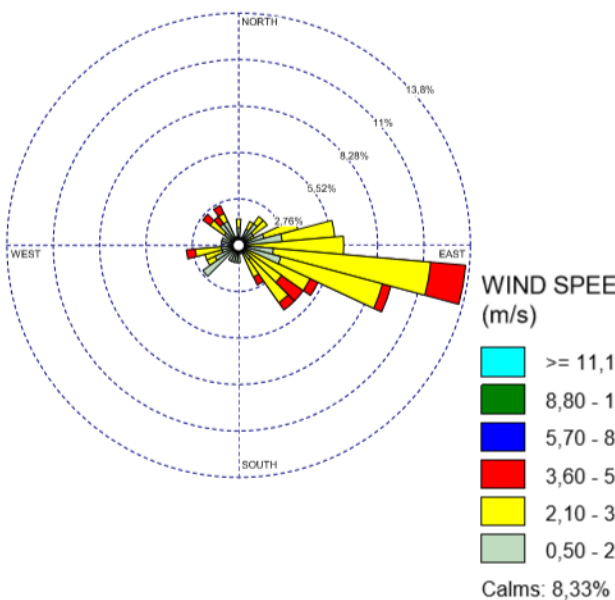
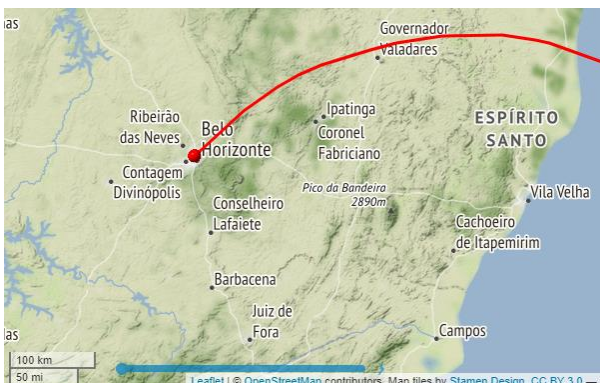
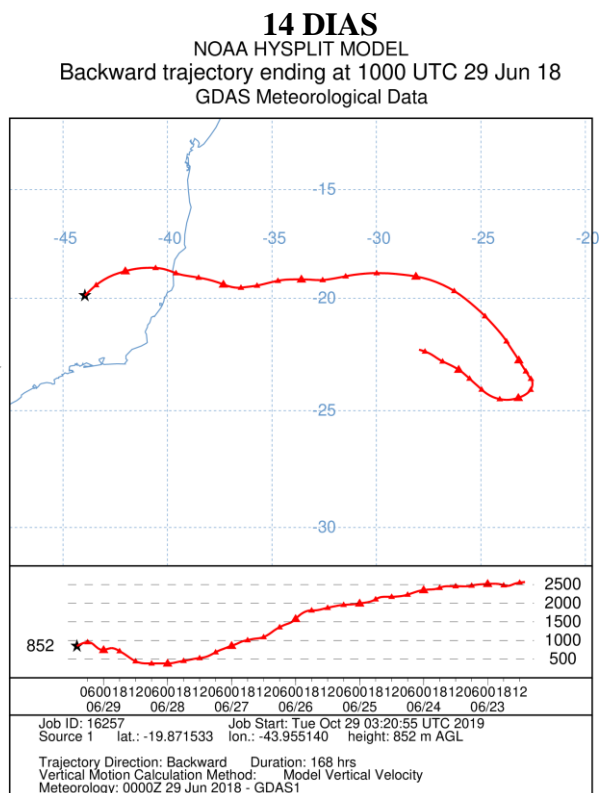
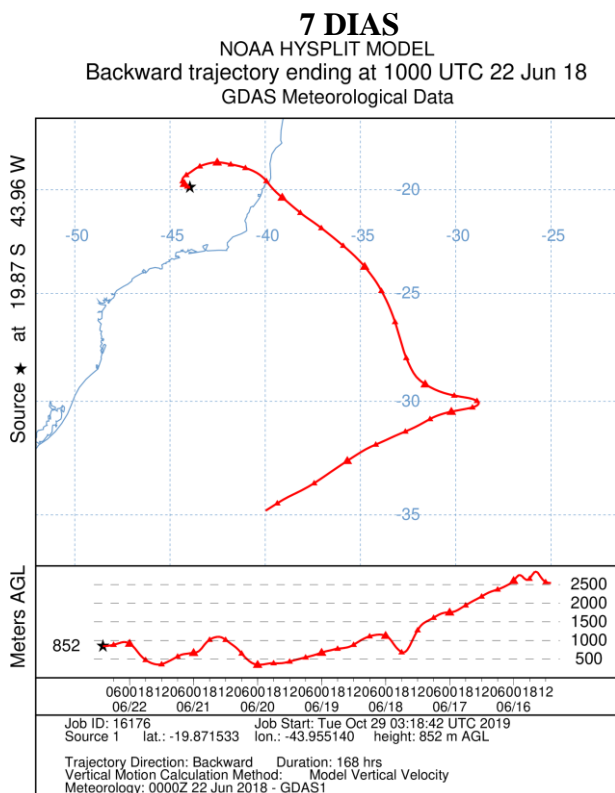
Belo Horizonte – BH - 4º AMOSTRAGEM: 25/01 a 08/02/2018



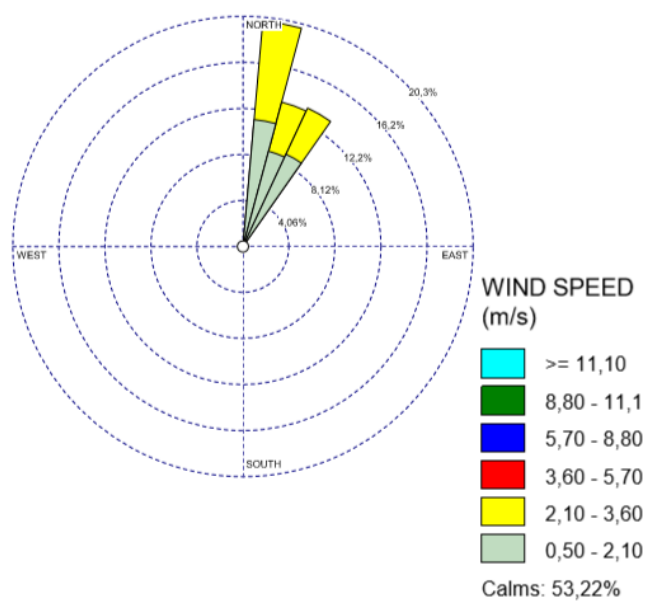
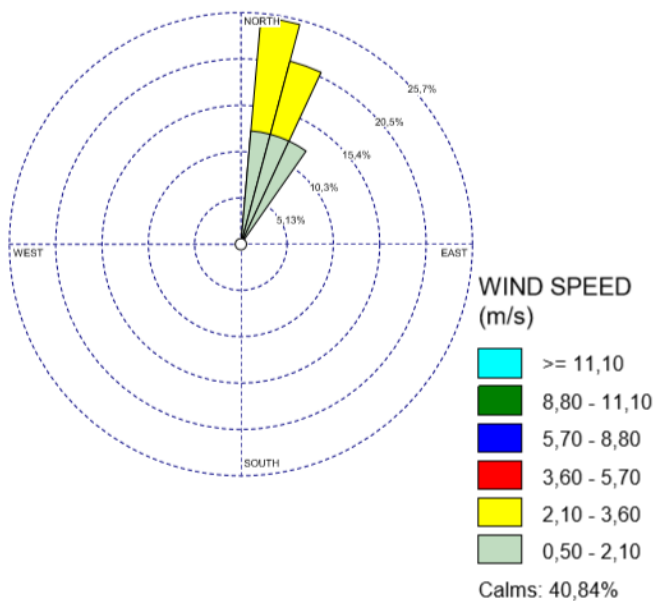
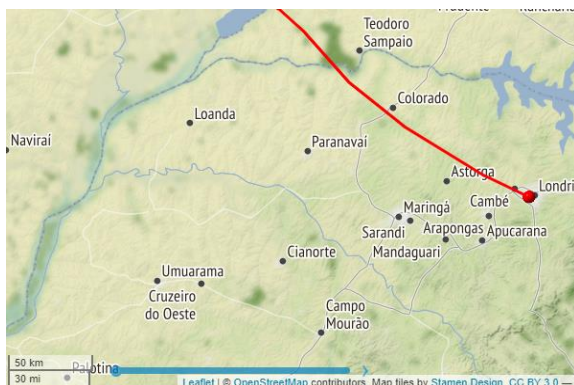
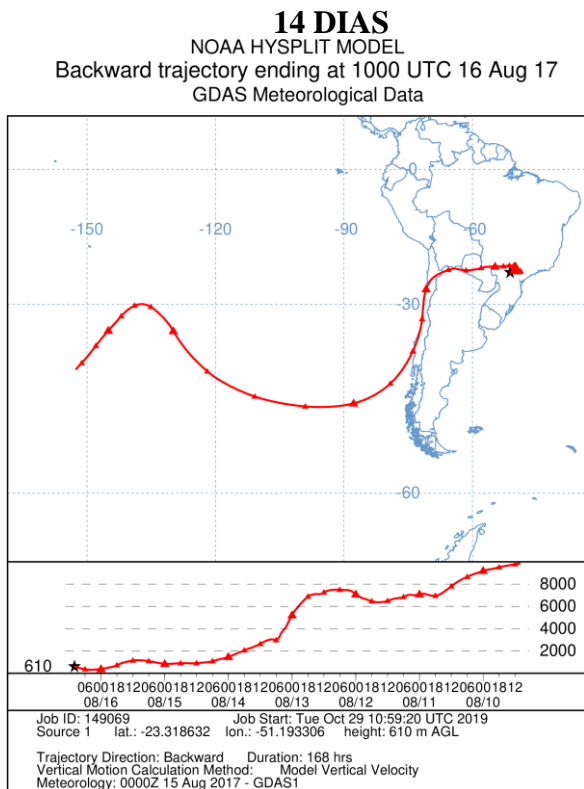
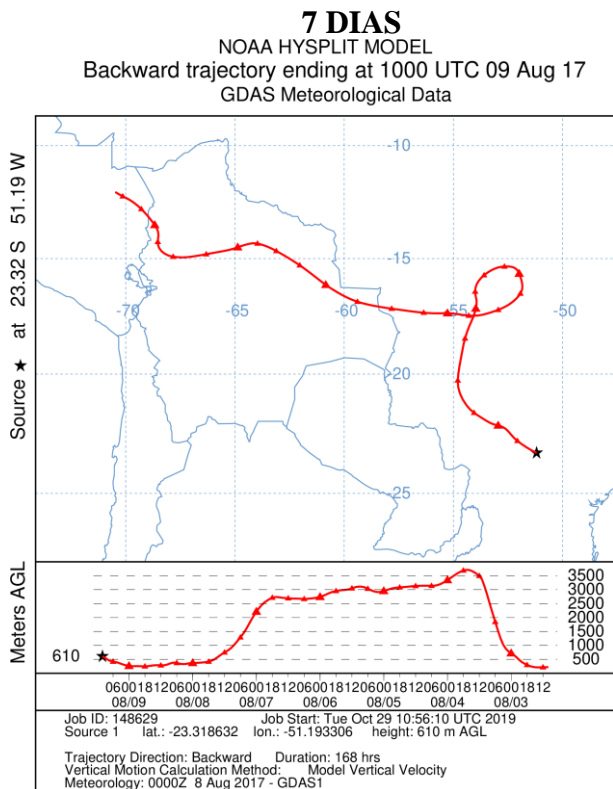
Belo Horizonte – BH - 5º AMOSTRAGEM: 23/03 a 06/04/2018



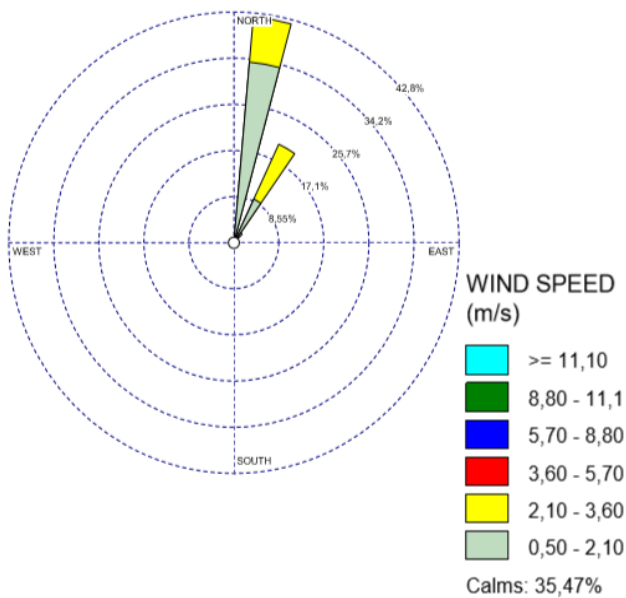
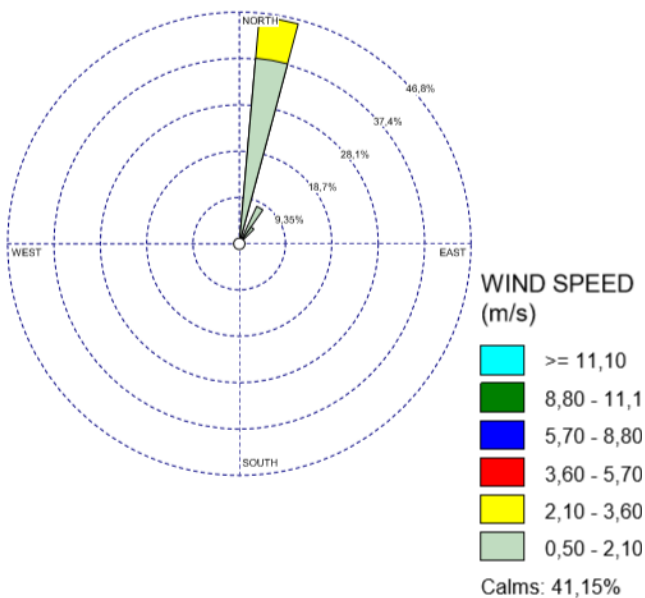
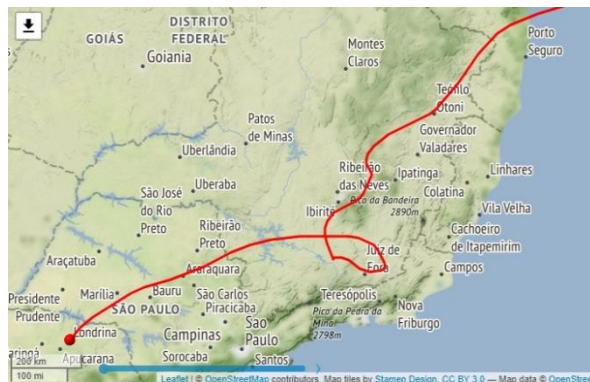
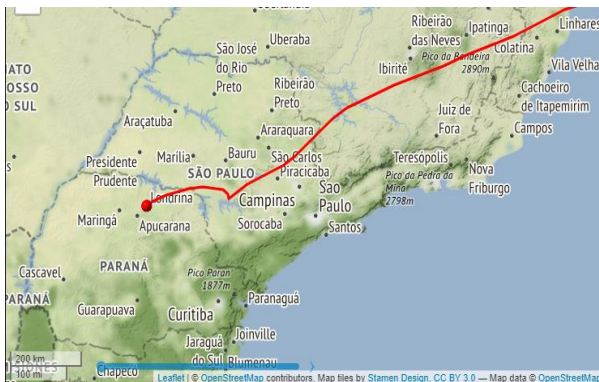
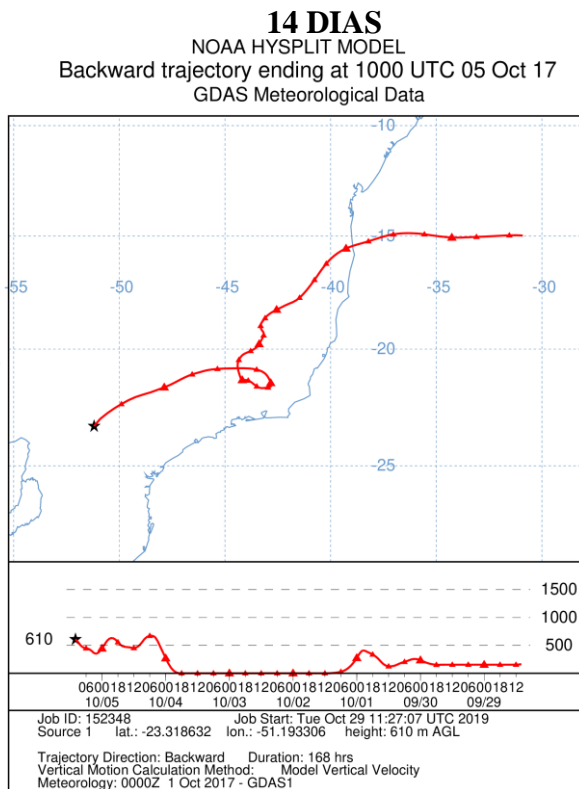
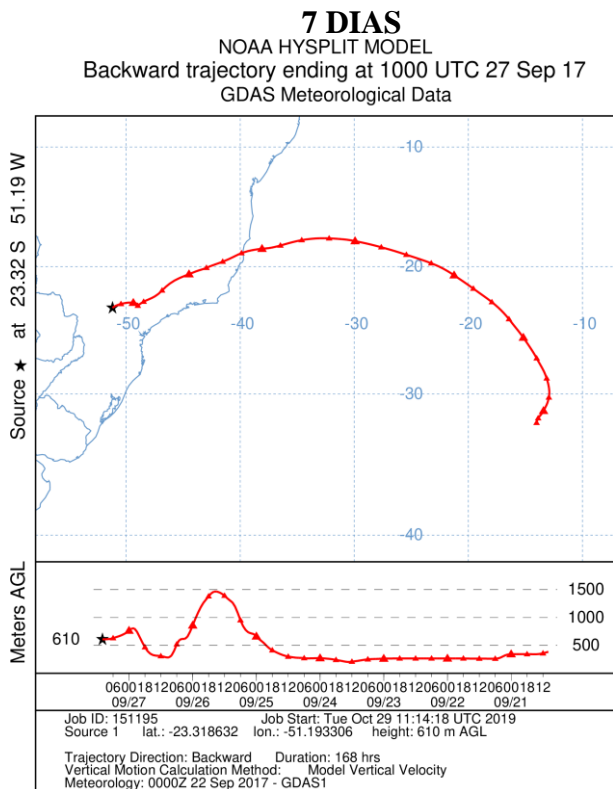
Belo Horizonte – BH - 6º AMOSTRAGEM: 15/06 a 29/06/2018



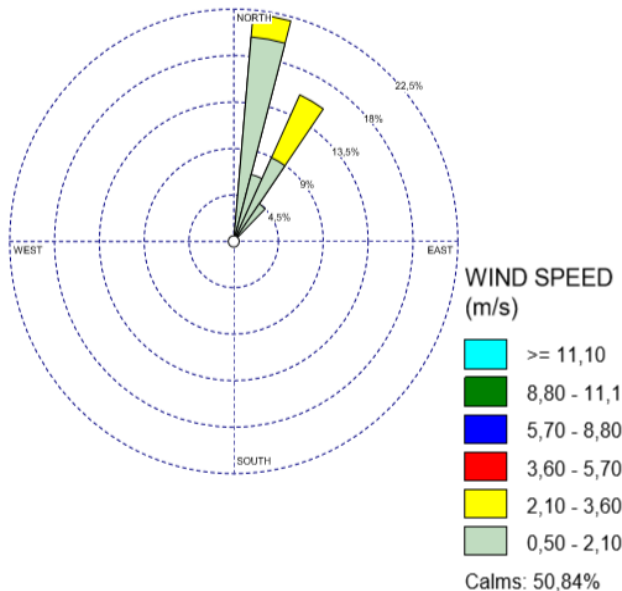
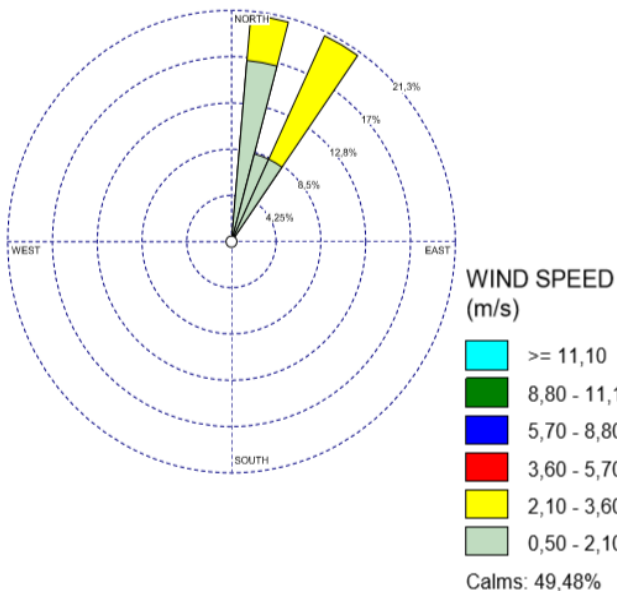
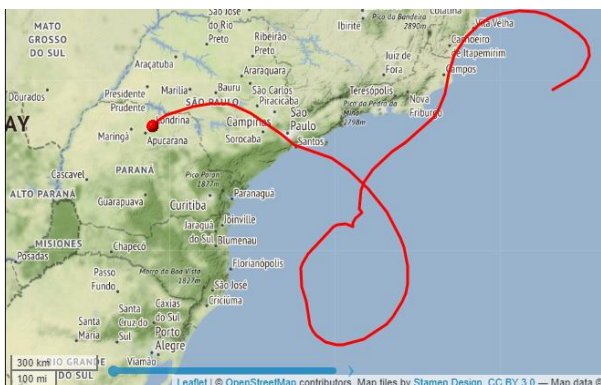
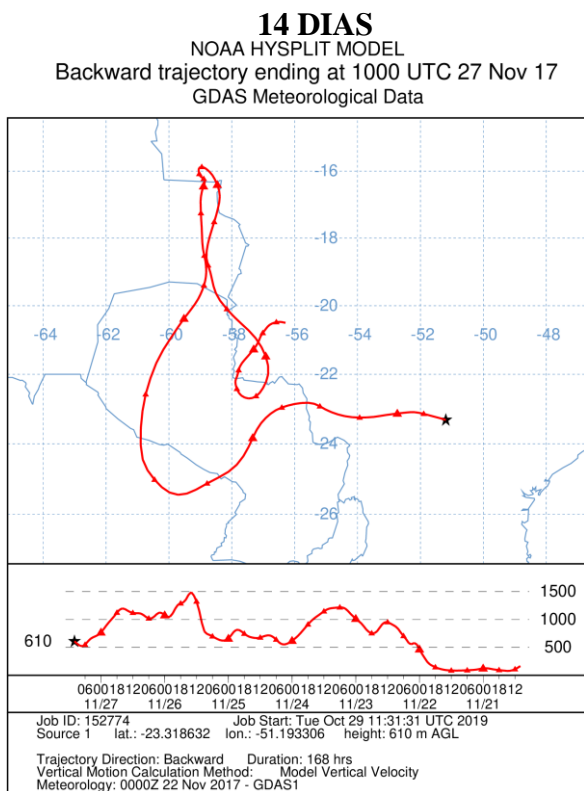
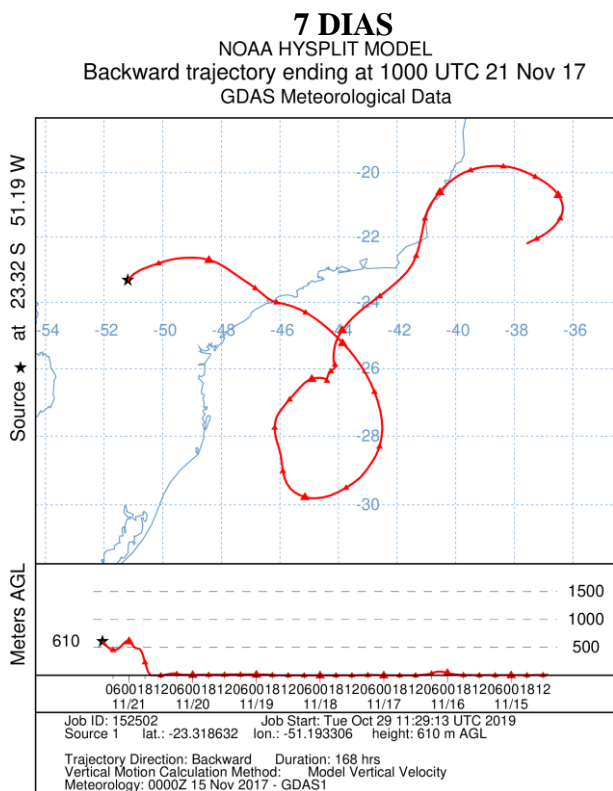
Londrina – PR - 1º AMOSTRAGEM: 02/08 a 16/08/2017



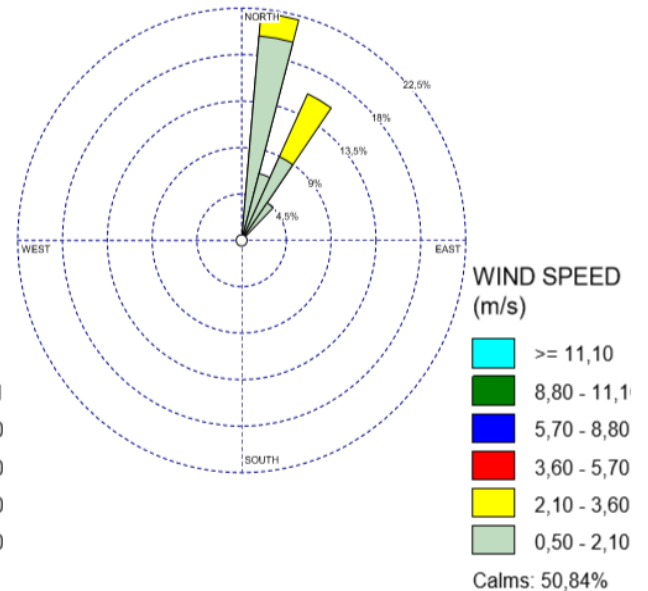
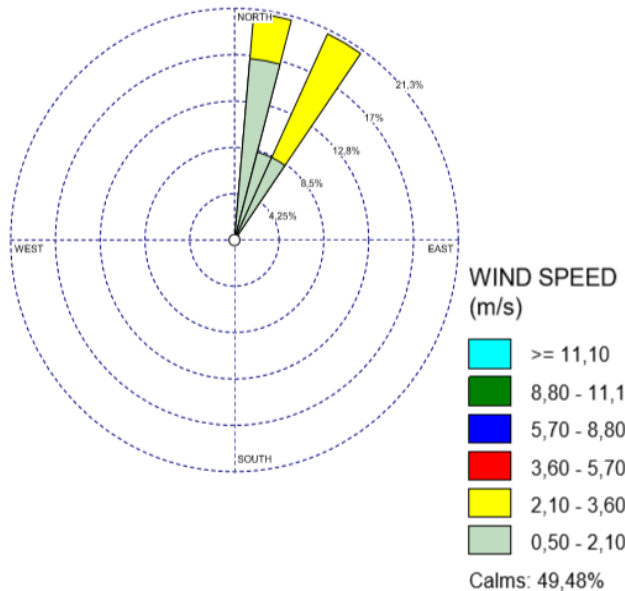
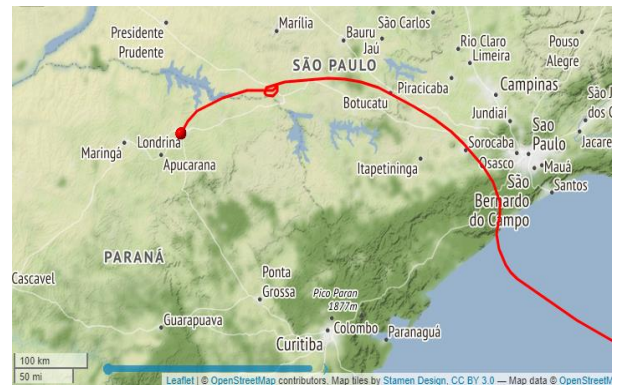
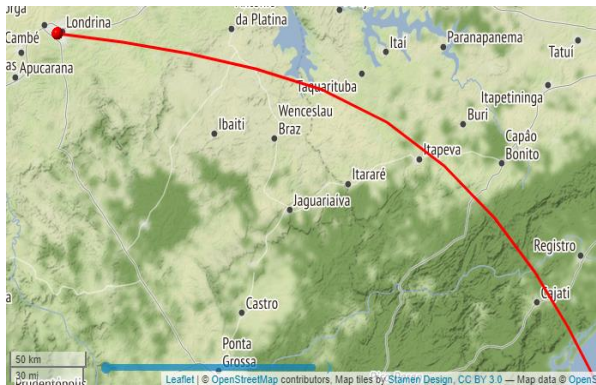
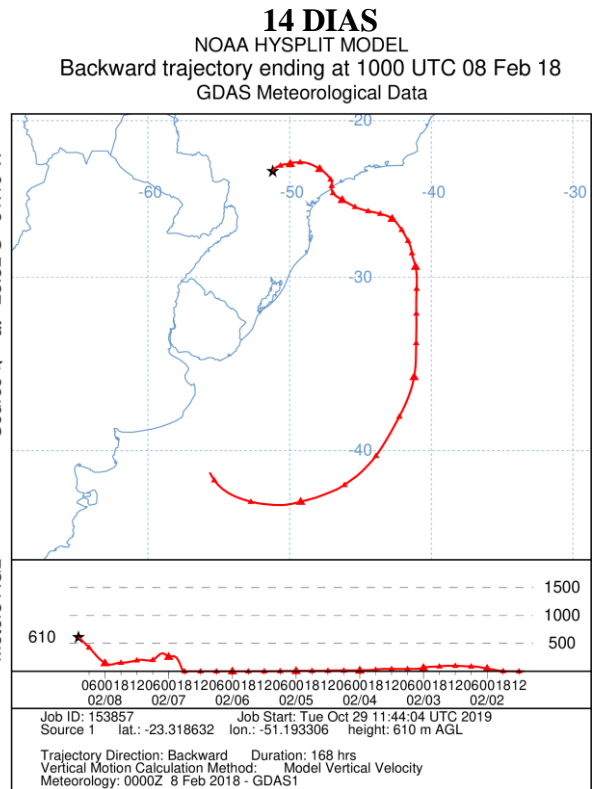
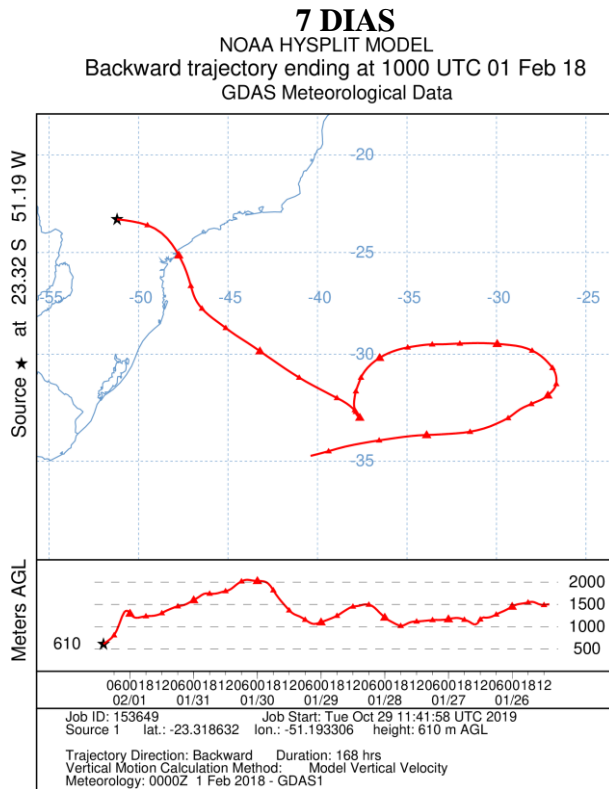
Londrina – PR - 2º AMOSTRAGEM: 21/09 a 05/10/2017



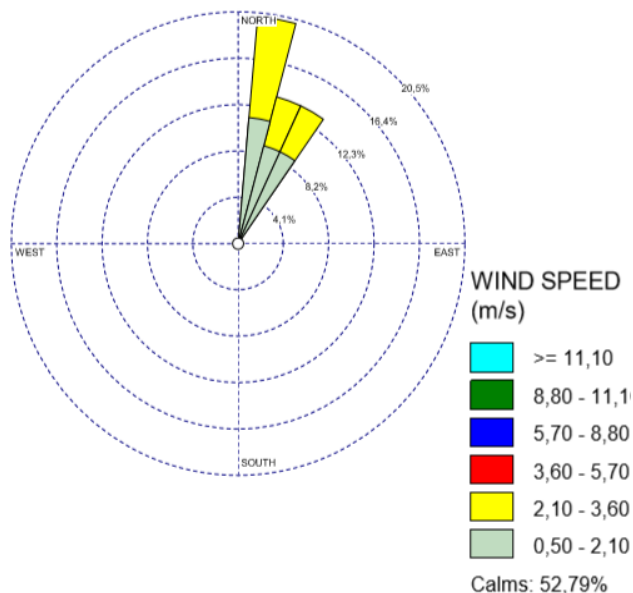
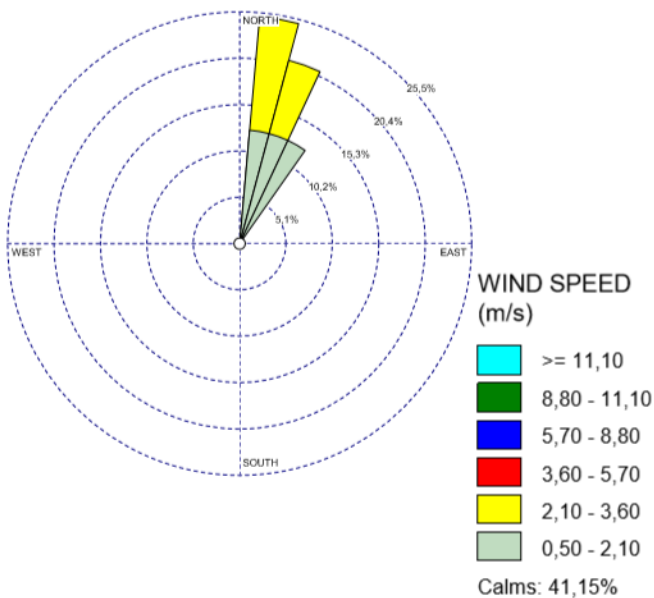
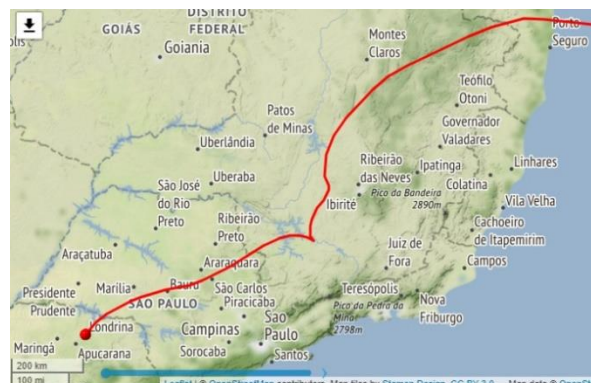
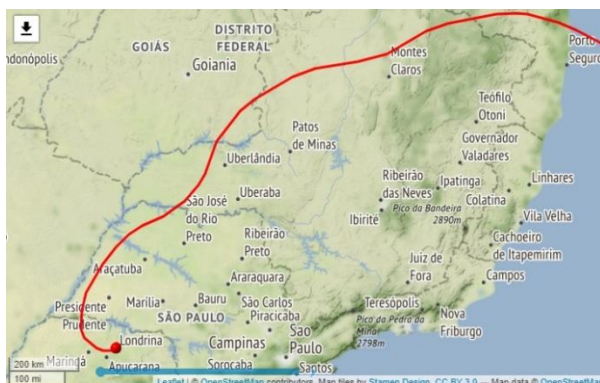
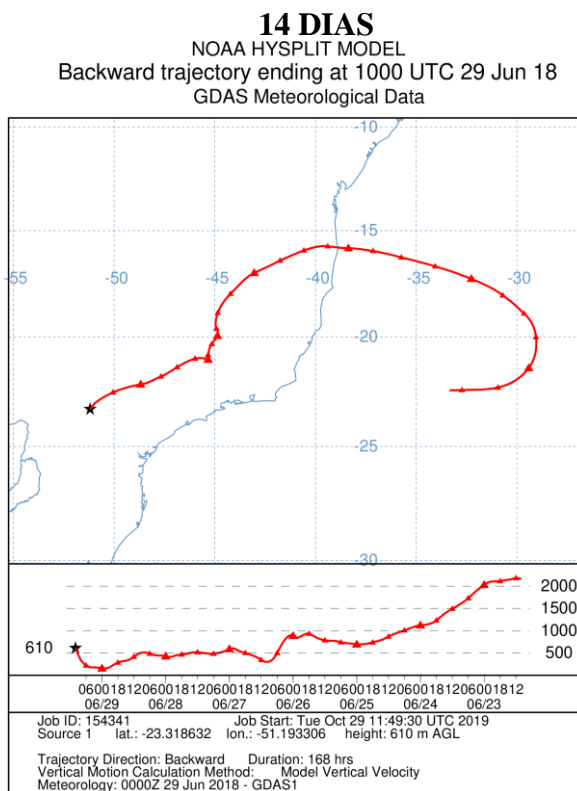
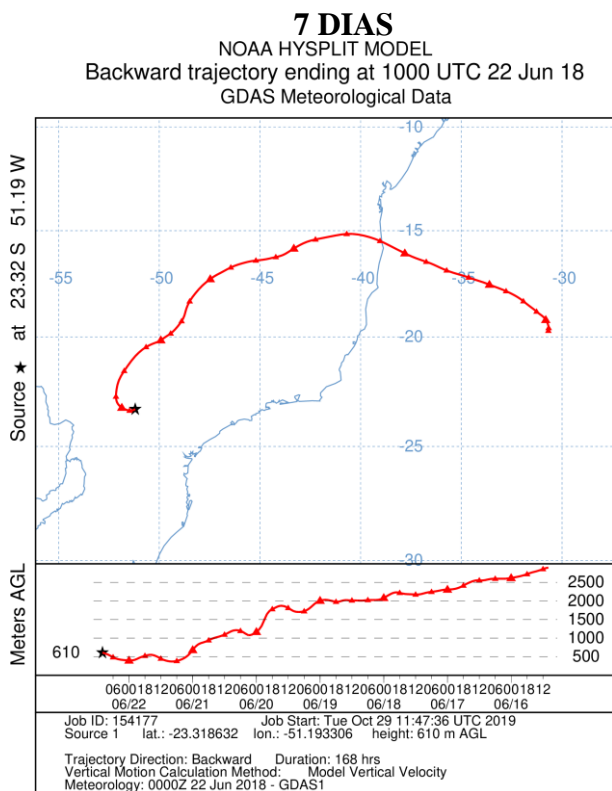
Londrina – PR - 3º AMOSTRAGEM: 14/11 a 28/11/2017



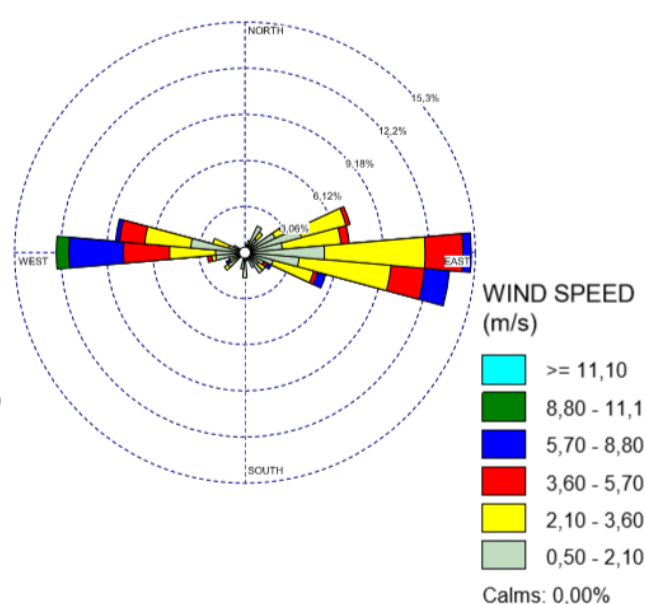
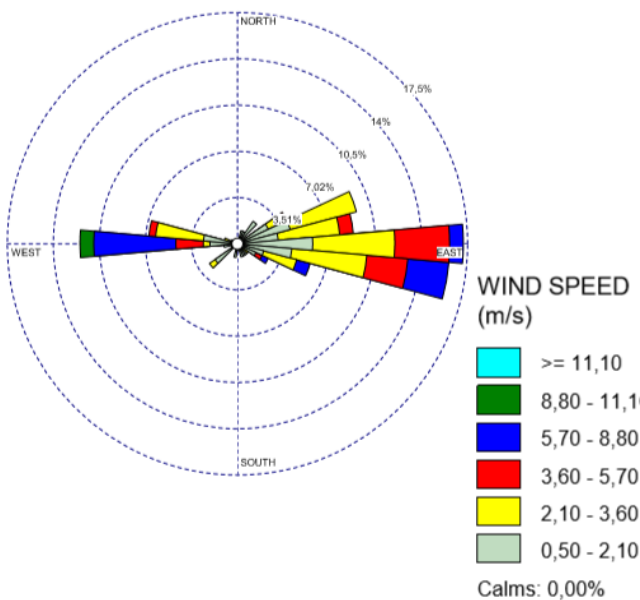
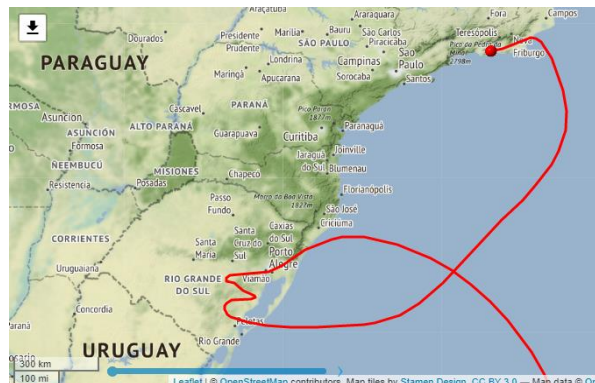
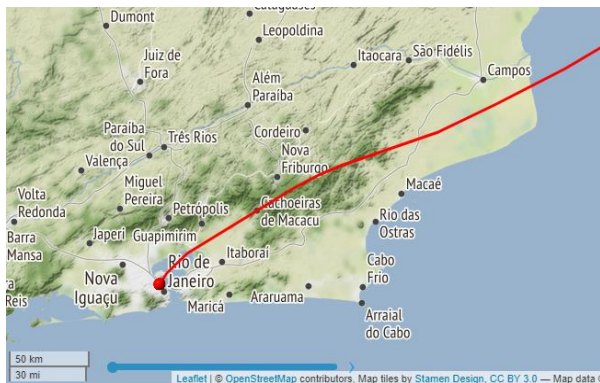
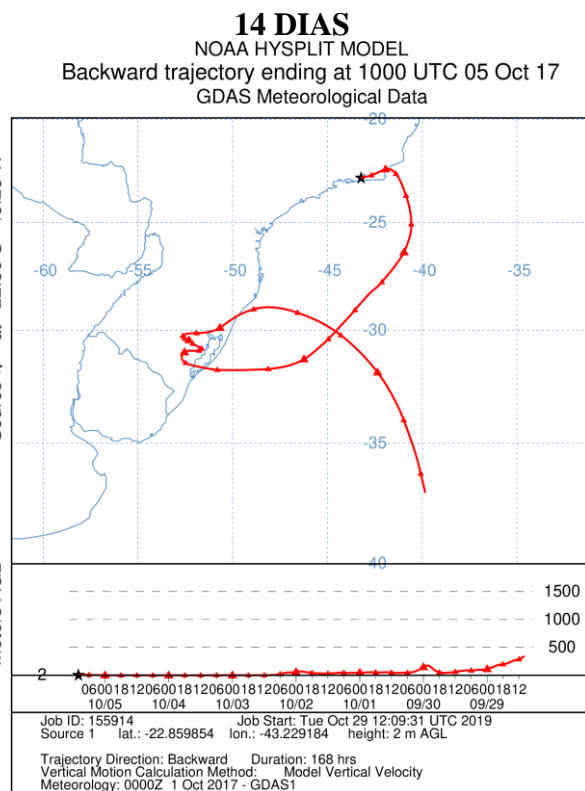
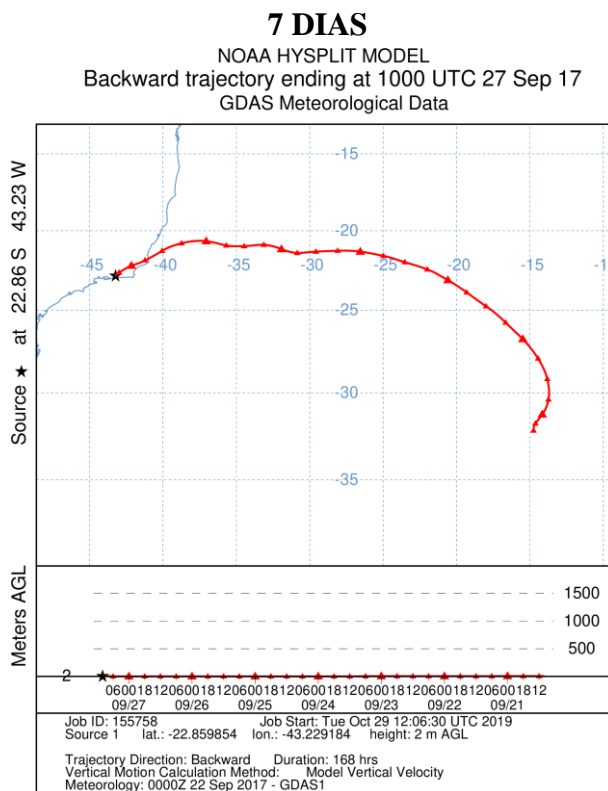
Londrina – PR - 4º AMOSTRAGEM: 25/01 a 08/02/2018



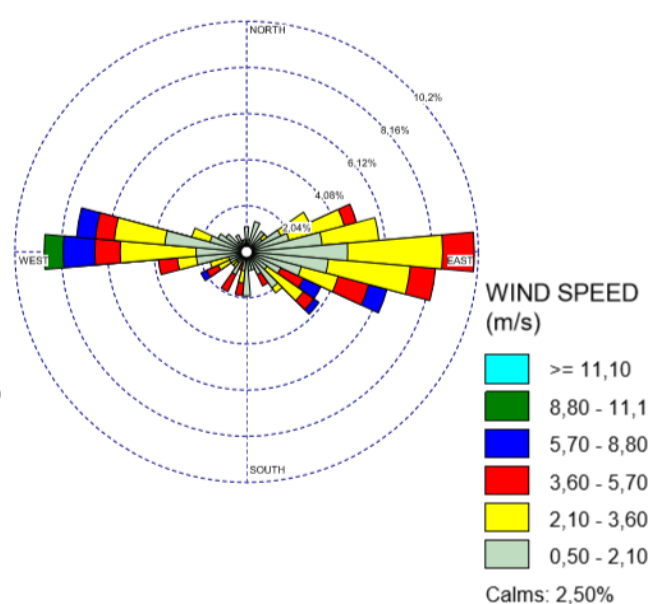
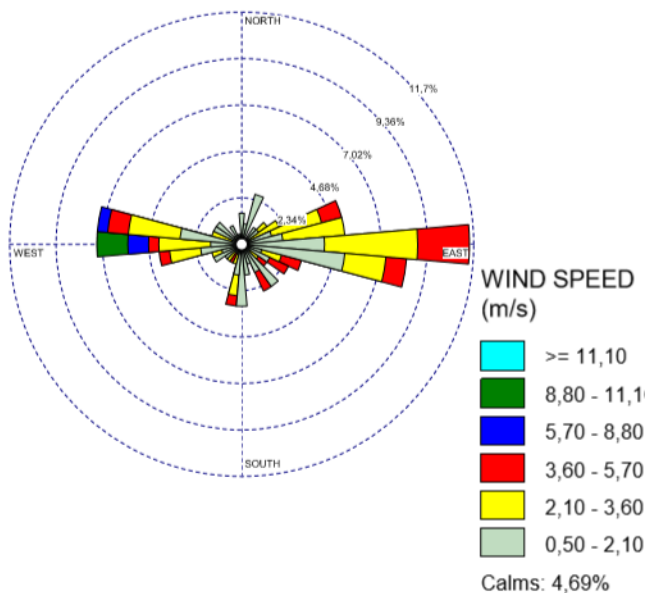
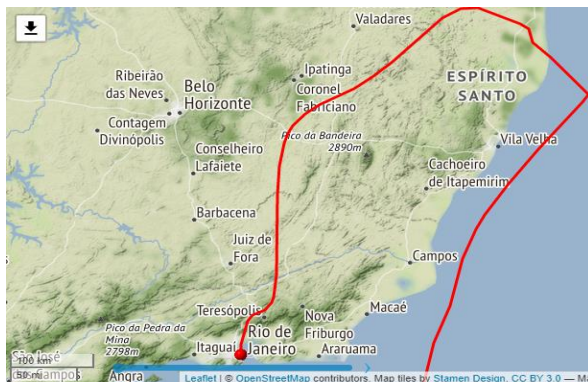
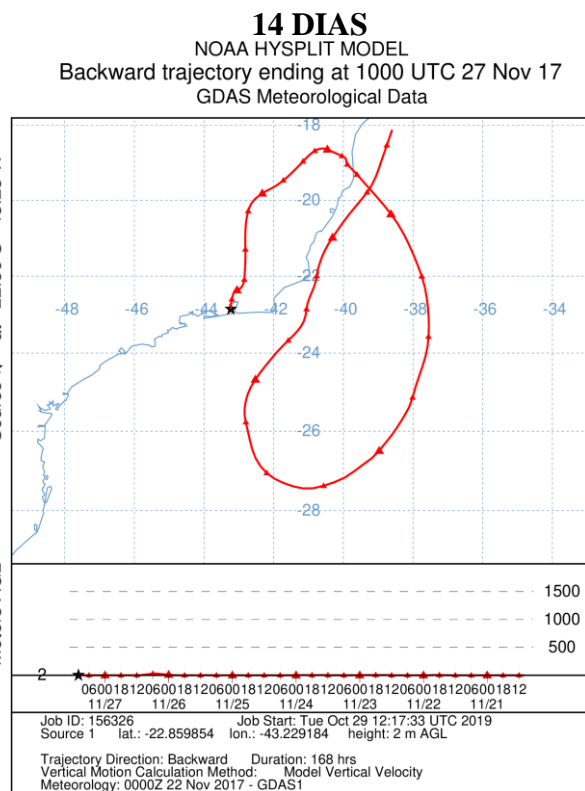
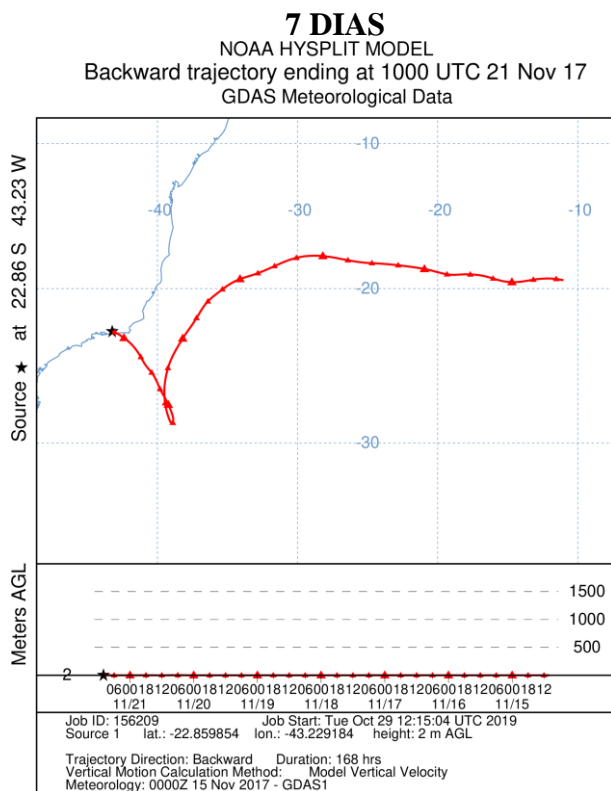
Londrina – PR - 6º AMOSTRAGEM: 15/06 a 29/06/2018



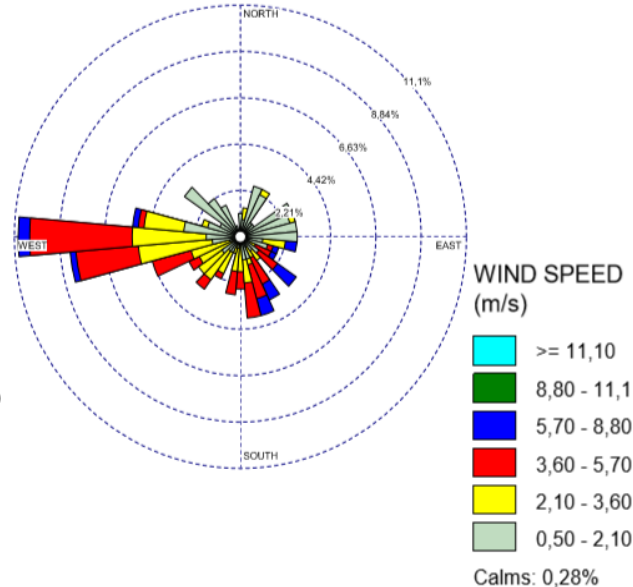
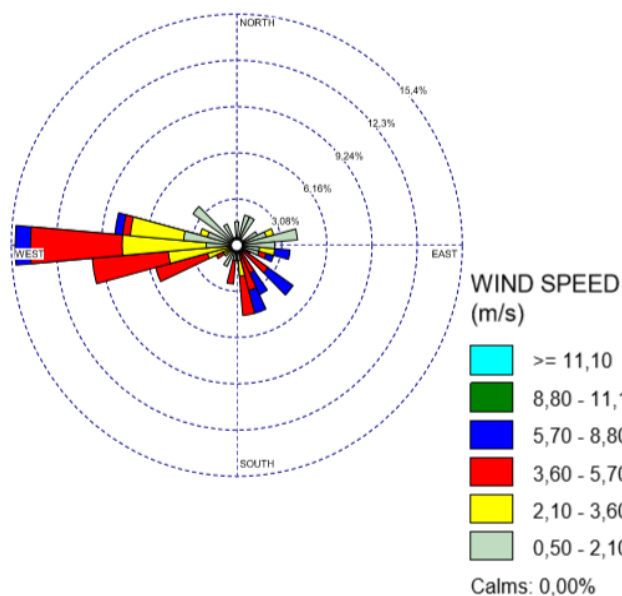
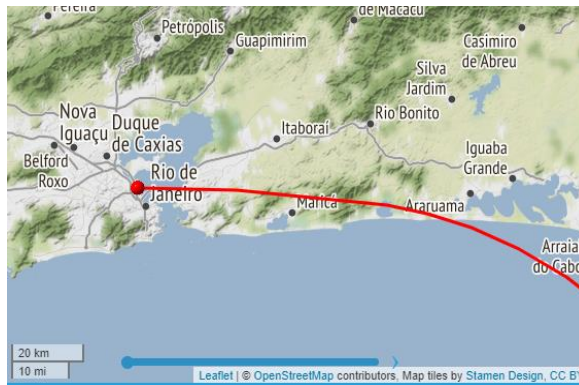
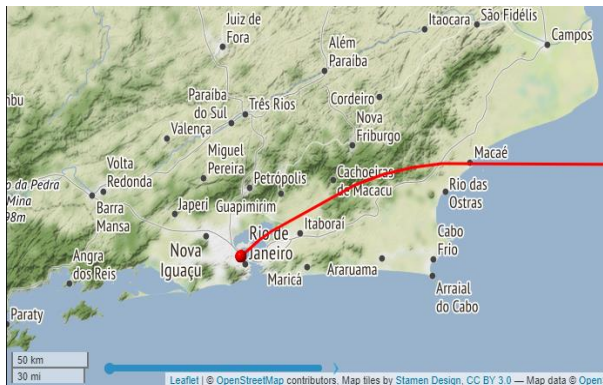
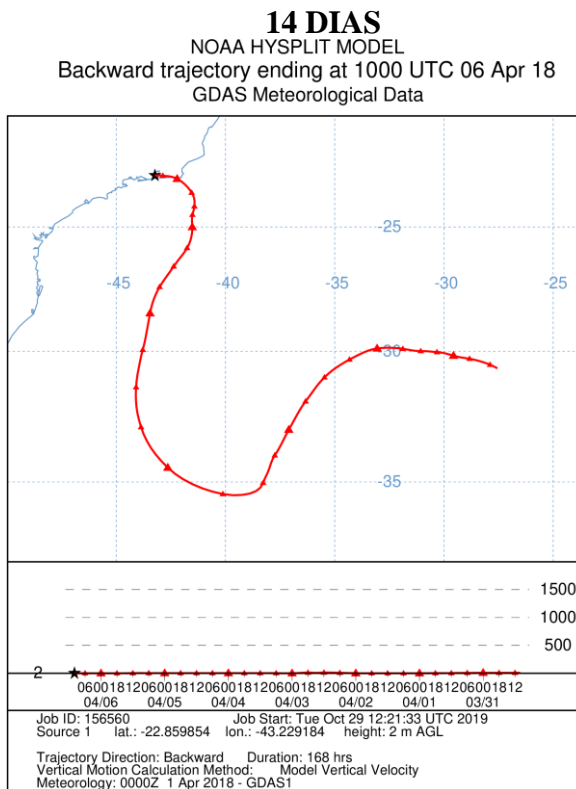
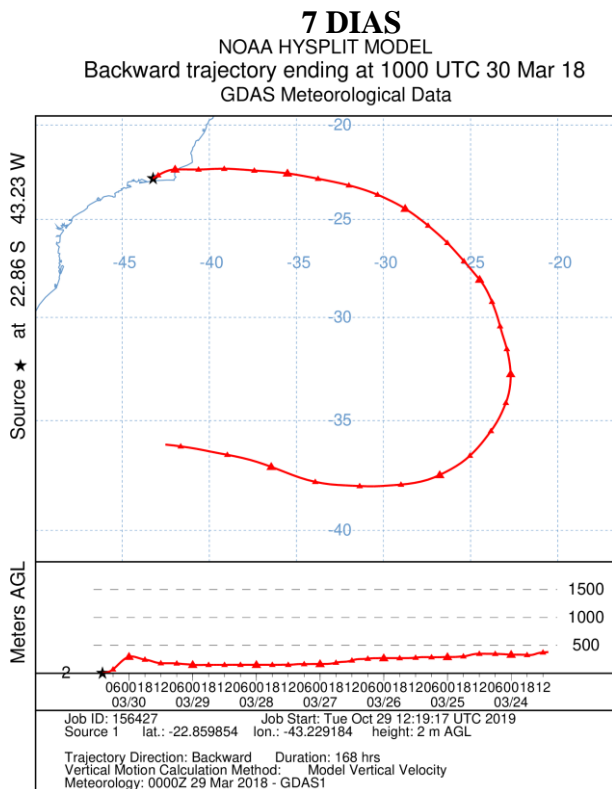
Rio de Janeiro - RJ - 2º AMOSTRAGEM: 21/09 a 05/10/2017



Rio de Janeiro - RJ - 3º AMOSTRAGEM: 14/11 a 28/11/2017



Rio de Janeiro - RJ - 5º AMOSTRAGEM: 23/03 a 06/04/2018



Rio de Janeiro - RJ - 6ª AMOSTRAGEM: 15/06 a 29/06/2018

