

**CARACTERIZAÇÃO DE ISOPRENO (C_5H_8) NA REGIÃO DE
SÃO JOSÉ DOS CAMPOS**

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)

Kelly Ribeiro (Universidade de Taubaté, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: kelly_ribeiro6@hotmail.com

Dr. Plínio Carlos Alvalá (CCST-INPE, Orientador)

E-mail: plinio@dge.inpe.br

Julho de 2011

RESUMO

Objetivo principal deste trabalho é caracterizar (identificar e quantificar) compostos orgânicos voláteis encontrados na atmosfera de São José dos Campos, e quantificar principalmente o isopreno (C_5H_8). O experimento foi realizado no INPE São José dos Campos ($45^\circ 51'31''$ e $23^\circ 12'27''$) no período de setembro a novembro de 2010, totalizando 21 campanhas realizadas de amostragem. Para determinação da concentração de COV's foi utilizado tubos adsoventes (denuders) de aço inoxidável. Para esta pesquisa foi utilizado tubos "AirToxics", pois apresentam enchimento de carbono grafitizado, específico para adsorção de hidrocarbonetos relacionados com a produção de ozônio. O ar circundante é amostrado utilizando-se uma bomba de ar portátil acoplada ao tubo de adsorção (denuders). O tempo de coleta durante o experimento variou de 1 a 2 horas de coleta de acordo com as recomendações da EPA TO17. Para a análise das amostras coletadas é empregada a técnica de cromatografia gasosa, entretanto antes da análise efetiva, as amostras são pré-concentradas pelo método de dessorção térmica. O sistema é composto de um dessorvedor térmico (Modelo TurboMatrix ATD 350 da PerkinElmer) acoplado a um cromatógrafo Shimadzu CG14A, equipado com um detector de ionização de chama (DIC). Nos resultados das análises foram observadas predominantemente gases voláteis como isopentano, 1-penteno, 3-metil-pentano, e 2,3-dimetil-butano, isopreno (fontes biogênicas) e butano, normalmente encontrados no ambiente urbano. Verificou-se que gases como isopreno, butano e isopentano foram os COV's encontrados em maiores concentrações na maioria das análises, estando os mesmos entre os mais emitidos pelos veículos e pela queima de óleo cru em refinarias de petróleo, excluindo o isopreno que é emitido principalmente por fontes biogênicas. As concentrações do butano foram as maiores variando de $0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ até $12,24 \mu\text{g}/\text{m}^3$, seguindo do isopreno variando de $0,214 \mu\text{g}/\text{m}^3$ até $1,006 \mu\text{g}/\text{m}^3$, isopentano $0,25$ a $8,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 3-metil-pentano $0,12$ a $3,88 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2,3-dimetil-butano $0,33$ a $0,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2-metil-butano $0,25$ a $4,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e 1-penteno $0,17$ a $0,57 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Os resultados evidenciam que as concentrações de butano encontradas estiveram dentro dos resultados encontrados por outros autores em regiões urbanas, porém com relação ao isopreno, as concentrações mostraram-se superiores as concentrações encontradas por outros autores na cidade de São Paulo. Observamos que a cobertura vegetal no entorno dos pontos de coleta ($\sim 20\%$) pode estar influenciando em um aumento nas emissões de COV's biogênicos na região.

ABSTRACT

Our main objective is to characterize (identify and quantify) volatile organic compounds found in the atmosphere of Sao Jose dos Campos, and quantify mainly isoprene (C₅H₈). The experiment was conducted at INPE Sao Jose dos Campos (45 ° 51'31 "and 23 ° 12'27") from September to November 2010, totaling 21 sampling campaigns. To determine the concentration of VOC tubes was used adsorbents (denuders) stainless steel. For this research we used tubes "Air Toxics", since they have Graphitized carbon filler, for specific adsorption of hydrocarbons related to the production of ozone. The surrounding air is sampled using a portable air pump attached to the tube adsorption (denuders). The collection time during the experiment ranged from 1 to 2 hours of collection in accordance with the recommendations of EPA TO17. For the analysis of samples collected is used to gas chromatography, but before the actual analysis, samples are pre-concentrated by the method of thermal desorption. The system consists of a Thermal Desorption (ATD TurboMatrix Model 350 PerkinElmer) coupled to a Shimadzu CG14A chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID). The results of the analysis were observed predominantly volatile gases such as isopentane, 1-pentene, 3-methyl-pentane, and 2,3-dimethyl-butane, isoprene (biogenic sources) and butane, commonly found in urban settings. It was found that gases such as isoprene, butane and isopentane were the VOC's found in higher concentrations in most of the analysis, being the same across most of the vehicles and the burning of crude oil in oil refineries, excluding isoprene which is emitted mainly biogenic sources. The concentrations of butane were higher ranging from 0.06 ug / m³ to 12.24 ug / m, following the isoprene ranging from 0.214 ug / m³ to 1.006 ug / m³ , Isopentane 0.25 to 8.16 ug / m³, 3-methyl-pentane 0.12 to 3.88 ug / m³, 2,3-dimethyl-butane 0.33 to 0.51 ug / m³, 2-methyl -butane 0.25 to 4.33 ug / m and 1-pentene 0.17 to 0.57 ug / m³. The results show that concentrations of butane were found within the results found by other authors in urban areas, but as for the isoprene concentrations showed to be higher than the concentrations found by other authors in São Paulo. We observed that the vegetation in the vicinity of the collection points (~ 20%) may be influencing an increase in biogenic VOC emissions in the region.

LISTA DE FIGURAS

	Pág.	
Figura 3.1	Emissão do Isopreno em função da densidade de fluxo de fótons fotossintéticos	12
Figura 3.2	Emissão do Isopreno em função da temperatura	12
Figura 4.1	Área do INPE e a posição relativa dos pontos de coleta	22
Figura 4.2	(a) “canisters” de aço inoxidável (b) “inertsampling bags”	23
Figura 4.3	Denuders utilizados para coleta de amostras	23
Figura 4.4	Equipamento utilizado para coleta	24
Figura 4.5	Esquema dos equipamentos utilizados para análise	26
Figura 4.6	Dessorvedor Automático TurboMatrix ATD350	26
Figura 4.7	Cromatógrafo Shimadzu CG14A	28
Figura 4.8	Cromatograma do gás padrão	29
Figura 5.1	Concentrações em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de COV's	30
Figura 5.2	Comportamento do isopreno relacionado à temperatura	31
Figura 5.3	Concentrações em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do butano	32
Figura 5.4	Concentrações em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de orgânicos voláteis leves no dia 08/10	33
Figura 5.5	Porcentagem das principais fontes de COV's leves durante o experimento	34

LISTA DE TABELAS

		Pág.
Tabela 3.1	Classes de COVB, fontes e estimativas de emissão global a partir dessas fontes	10
Tabela 3.2	Estimativas globais das emissões das fontes antrópicas de COV's	14
Tabela 3.3	Hidrocarbonetos componentes do óleo cru sua % em massa	15
Tabela 3.4	Principais COV's emitidos para a atmosfera no refino do petróleo	15
Tabela 3.5	Emprego de alguns constituintes do petróleo na indústria química e petroquímica	16
Tabela 4.1	Datas das campanhas e padrões realizados para validação das amostras	29

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E DE SÍMBOLOS

%	Por cento
~	Aproximadamente
±	Mais ou menos
A	Área
Ar	Argônio
C=C	Ligação dupla
C ₁₀ H ₁₆	Monoterpenos
C ₄ H ₁₀	Butano
C ₅ H ₁₀	1-penteno
C ₅ H ₁₂	Isopentano
C ₅ H ₁₂	2-metil-butano
C ₆ H ₁₄	3-metil-pentano
C ₆ H ₁₄	2,3-dimetil-butano
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COV'S	Compostos Orgânicos Voláteis
COVB	Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos
COVNM's	Compostos Orgânicos Voláteis Não Metanos
DIC	Detector de Ionização de Chama
H ₂ O	Água
HPA's	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

kpa	Quilo pascal
l	Litros
L	Litros
m	Metro
m	Metro
m ²	Metro quadrado
mg	Miligrama
Min	Minuto
ml	Mililitro
N ₂	Nitrogênio
NO	Monóxido de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _x	Oxido de nitrogênio
O ₂	Oxigênio
O ₃	Ozônio
°C	Graus Celsius
OH	Radical hidroxila
ppbv	Partes por bilhão por volume
ppmv	Partes por milhão por volume
R ²	Coefficiente de correlação
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SO ₂	Dióxido de enxofre
T	Temperatura
Tg	Teragramas
µg/m ³	Micrograma por Metro Cúbico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. COV's E A QUÍMICA ATMOSFÉRICA.....	4
3.1 Introdução.....	4
3.2 Compostos Orgânicos Voláteis (COV's).....	7
3.2.1 Fotoquímica dos COV's.....	8
3.3 Compostos orgânicos voláteis Biogênicos (COVB)e sua reatividade química.....	8
3.3.1 Emissão biogênica de COV's.....	8
3.3.2 Isopreno.....	11
3.4 Principais Fontes Antrópicas.....	13
3.4.1 Emissão de COV's a partir da atividade industrial.....	14
3.4.2 Emissão de COV a partir da atividade veicular.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1 Caracterização da região em estudo.....	21
4.2 Coleta das amostras.....	22
4.3 Análise das amostras.....	26
4.3.1 Dessorção térmica.....	27
4.3.2 Cromatografia Gasosa.....	28
4.3.3 Quantificação dos compostos de interesse.....	29
5.RESULTADOS.....	31
6. CONCLUSÕES.....	36
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37

1. INTRODUÇÃO

A caracterização do isopreno (C_5H_8), sua concentração e suas principais fontes e conseqüentemente a sua importância dos estudos relativos aos compostos Orgânicos Voláteis (COV's), são de extrema necessidade para o monitoramento da qualidade do ar na cidade de São José dos Campos. A caracterização desse composto se torna de extrema importância uma vez que a maior parte dos estudos realizados para obtenção das concentrações de COV's de origem biogênica são realizadas em florestas e em regiões rurais, onde a ocupação antrópica é escassa. Essa pesquisa pretende complementar os estudos que procuram identificar as fontes emissoras de COV's dentro do Município de São José dos Campos.

A análise de compostos orgânicos voláteis é de grande interesse para o estudo da química atmosférica, uma vez que o isopreno é um dos principais precursores na formação do ozônio troposférico. Estudos realizados na segunda metade do último século, devido ao fato da poluição do ar ter se tornado um problema crescente no mundo todo, as atenções voltaram-se para a identificação de fontes, propriedades e efeitos das inúmeras espécies químicas de origem biogênica e aquelas associadas à emissão antropogênica. Os constituintes químicos emitidos para a atmosfera podem ser transportados a grandes distâncias e sofrem transformações significativas ao longo de suas trajetórias (WALLACE e HOBBS, 2006).

Estudos realizados pela Cetesb (2009) têm revelado que nos últimos anos os níveis de ozônio vem extrapolando os limites estabelecidos, ocasionando efeitos nocivos a saúde humana e preocupando os órgãos de saúde locais, uma vez que ainda se desconhece as conseqüências da saturação desse composto na atmosfera. Os Compostos orgânicos voláteis, de um modo geral, apresentam efeitos nocivos aos seres vivos tanto diretamente quanto indiretamente, pois além de muitas destas substâncias exercerem efeitos narcóticos e/ou serem tóxicas, na troposfera elas também participam da formação fotoquímica do ozônio e de outras substâncias fortemente oxidantes (CRUMP, 1995; LORA, 2000).

A emissão de gases para a atmosfera tem interferido no efeito estufa, fenômeno natural que vem sendo intensificado pelo aumento da concentração atmosférica de compostos químicos. O efeito estufa ocorre quando parte da radiação solar refletida pela superfície terrestre é absorvida por determinados gases presentes na atmosfera. Quando há aumento na concentração de gás carbônico e de outros gases existentes na atmosfera, ocorre o chamado “efeito estufa intensificado”, que resulta em uma elevação da temperatura média global do sistema atmosfera-superfície ao longo dos anos em alguns graus (BAIRD, 2002). Tal efeito, relacionado às projeções das mudanças climáticas globais, tornou pertinente assuntos como a implantação de programas de reflorestamento com espécies de rápido crescimento que possam proporcionar uma significativa participação no controle do aquecimento global, através de sua ação como maciças fontes de absorção de gás carbônico (GRAINGER, 1990).

Compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVB) emitidos a partir fontes naturais (tipicamente florestas e vegetação rasteira) desempenham um papel importante na química da atmosfera, particularmente na baixa atmosfera (troposfera). Tais compostos superam, muitas vezes, as emissões resultantes da atividade humana e compreendem tipicamente isoprenos e terpenos, além de outros compostos orgânicos em menor concentração (álcoois, ésteres, ácidos orgânicos, etc.). Apesar de sua participação representativa na química da atmosfera (chuva ácida, ozônio troposférico, influência na capacidade oxidativa do ar), poucos são os estudos que caracterizam os compostos orgânicos voláteis de origem biogênica, principalmente o isopreno em áreas urbanas.

2. OBJETIVOS

Objetivo principal deste trabalho é caracterizar o isopreno (C_5H_8) na região de São José dos Campos durante o período de um ano. Por questões de limitação analítica e logística realizamos coletas em 2 pontos fixos dentro do município. Além da caracterização exclusiva do isopreno identificamos também outros compostos orgânicos de origem antrópica (veicula e industrial) urbanos como butano (C_4H_{10}), isopreno (C_5H_8), 2,3-dimetil-butano (C_6H_{14}), 1-penteno(C_5H_{10}), isopentano (C_5H_{12}), 3-metil pentano(C_6H_{14}) e 2-metil-butano (C_5H_{12}). Além disso, este estudo irá permitir gerar conhecimentos e formar competências sobre a poluição do nesse tipo de região, do Estado de São Paulo, no que se refere às emissões de compostos orgânicos voláteis, principalmente na formação do ozônio. Espera-se, com este estudo, auxiliar nas medidas de controle e monitoramento de COV's da região. Para atingir esse objetivo foi necessário:

- Caracterizar e quantificar o isopreno na região de São José dos Campos;
- Caracterizar e quantificar os compostos orgânicos voláteis de origem antrópica identificados nas amostras coletadas;
- Associar as emissões desses COV's com parâmetros ambientais (temperatura, pressão, direção e velocidade dos ventos)
- Identificar as fontes principais das emissões desses COV's encontrados na região;
- Desenvolver habilidades na manipulação dos equipamentos.

3. COV'S E A QUÍMICA ATMOSFÉRICA

3.1 Introdução

A atmosfera terrestre possui composição química basicamente formada por Nitrogênio (N_2 ~78%), Oxigênio (O_2 ~1 %), Argônio (Ar ~ 0,93 %), dióxido de carbono (CO_2 ~ 0,037 %) e outros gases como CO, O_3 , CH_4 , NO, NO_2 , SO_2 , hidrocarbonetos e outros componentes (aproximadamente 0,003%). Essa composição é resultante de diversos processos físico-químicos que ocorreram durante milhares de anos. Logo após século 19 foi observado um aumento crescente das concentrações de gases na atmosfera resultante da intensa atividade produtiva dos desenvolvimentos tecnológicos e da grande demanda por combustíveis fósseis que ocorreram pela revolução industrial. As intensas emissões de gases proporcionaram diversas alterações da composição da química atmosférica em diversos anos. Embora tal alteração na composição da atmosfera seja ainda bastante discreta, seus reflexos são notórios nos dias atuais por conta de todos os efeitos nocivos que a presença de novas substâncias na atmosfera e o aumento desenfreado nas concentrações de outras já existentes têm trazido para o meio ambiente em geral (ALBUQUERQUE, 2006).

As emissões de COV's na atmosfera, entretanto, não se resumem unicamente àquelas decorrentes da atividade humana. Muitas vezes, emissões de compostos orgânicos de origem natural podem se sobrepôr, como é o caso dos gases de dióxido de enxofre, por exemplo, provenientes de erupções vulcânicas, emitidos em quantidades sempre superiores àqueles oriundos de termelétricas ou qualquer outra atividade humana (SALERNO et al., 2009, SEINFELD e PANDIS, 2006).

Muitas vezes é difícil até mesmo definir a verdadeira origem do gás, se natural ou antropogênica. Isso porque muitos compostos tipicamente naturais (como o metano emitido a partir do solo, por exemplo) podem ser influenciados pelo aquecimento global, resultado da atividade humana. Ainda assim, em geral, são estabelecidas como naturais as seguintes fontes e seus respectivos gases (FRIEDRICH, 2009, SEINFELD e PANDIS, 2006):

- vegetação (compostos orgânicos voláteis não-metanos – COVNM);

- vulcões (compostos nitrogenados e sulfurados, material particulado);
- queima de biomassa e incêndios florestais naturais (óxido de nitrogênio, material particulado, monóxido de carbono – CO e compostos orgânicos voláteis – COV);
- solos (óxido de nitrogênio – NO);
- relâmpagos (óxidos de nitrogênio – NO_x);
- processos anóxicos do solo (metano – CH₄);

De todas essas fontes naturais, a principal fonte de COV é a vegetação, sendo as florestas seu principal agente contribuinte (CALFAPIETRA et al., 2009, LELIEVELD et al, 2008; NETO et al, 2007). De acordo com Guenther et al (2000), a nível global, a vegetação é responsável por 98% de todas as emissões de compostos orgânicos voláteis não metanos (COVNM - todos os COV excluindo-se o metano). Desse total, a maior parte compreende o isopreno (35%) e terpenos (25%). Fatores como estação do ano, temperatura, umidade, radiação solar, dentre outros, têm influência na participação de gases a partir da vegetação, indicando que tais emissões são bastante variáveis, mesmo quando comparadas às emissões antropogênicas. Além disso, emissões antropogênicas ocorrem predominantemente em regiões urbanas e industrializadas, o que já não ocorre com a vegetação, presente tanto em regiões urbanizadas quanto rurais (HESTER e HARISSON, 1995).

Os COV's são divididos em duas classes: a primeira, de compostos orgânicos não metanos (COVNM), na qual se incluem os hidrocarbonetos; e em a segunda classe na qual o metano faz parte. O metano é estudado separadamente, pois é o hidrocarboneto predominante na atmosfera. Sua alta concentração é influenciada pelo fato de seu tempo de vida ser longo, cerca de 14±2,5 anos (PRETTO, 2005). Os compostos orgânicos antropogênicos mais abundantes na área urbana das grandes cidades é o tolueno, m,p-xileno, n-butano, 2 ou 3 metilpentano, isobutano, n-pentano, 1,2,4 trimetil benzeno, etil benzeno e benzeno e isopreno (fonte biogênica). Dentre esses compostos os principais precursores do O₃ são os m,p-xileno, 1,2,4 trimetilbenzeno, tolueno, 1,3,5 trimetilbenzeno, o-xileno, etil benzeno, buteno e 2 ou 3 metil pentano.

Sabendo-se que os hidrocarbonetos desempenham um papel crucial na química da atmosfera, é de fundamental importância o conhecimento da origem desses compostos no ar bem como de seus principais mecanismos de reação. O levantamento de informações dessa natureza e o entendimento da relação desses compostos entre si e com os demais constituintes naturais do ar é fundamental, por exemplo, nos planos de gestão da qualidade do ar, cada vez mais comuns nos grandes centros urbanos.

Ações vêm sendo tomadas para minimizar problemas relacionados à qualidade do ar em São José dos Campos. A implantação de programa gestão da qualidade do ar é uma ação municipal que prevê uma série de ações que tem como objetivo melhorar a qualidade do ar na cidade. Dentre as ações previstas está a instalação de uma rede de monitoramento da qualidade do ar, com estações distribuídas pela cidade e a implantação da inspeção veicular, juntamente com uma campanha informativa para identificar veículos desajustados e sugerir a sua regulagem. O programa contempla ainda campanhas educativas de incentivo a carona solidária e ao uso de bicicletas. Paralelamente a esse programa a Secretaria de Meio Ambiente desenvolve atividades constantes de arborização urbana, combate a queimadas, criação de áreas verdes e parques municipais. Mesmo com campanhas e programas de monitoramento da qualidade do ar estudos realizados pela CETESB tem revelado que entre as principais preocupações referentes à qualidade do ar em São José dos Campos estão às elevadas concentrações de ozônio na Troposfera. Dados do Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo mostram que no interior, em 2009, o Padrão de qualidade do ar (PQAr) do ozônio foi ultrapassado em São José dos Campos, Americana, Paulínia, Sorocaba, Piracicaba e Jundiaí; e no litoral, em Cubatão.

De modo geral, observa-se que problemas de poluição de ar são hoje característicos da maior parte dos grandes centros urbanos do mundo, especialmente em países em desenvolvimento, onde a corrida em busca do desenvolvimento industrial e o crescimento da população tem contribuído significativamente para a degradação ambiental (ALBUQUERQUE, 2006).

3.2 Compostos Orgânicos Voláteis (COV's)

Os compostos orgânicos presentes na atmosfera são classificados com base em suas propriedades físicas como a pressão de vapor e o ponto de ebulição. Os COV's têm como características valor de pressão de vapor maior que 0,01kPa e ponto de ebulição abaixo de 150 °C (KEITH,1996). Essas propriedades fazem com que COV's líquidos sob condições ambientais de temperatura e pressão esteja presente na atmosfera como gás (DERWENT,1995).

Nesta pesquisa são enfocados os compostos orgânicos voláteis ou "volatileorganiccompounds" em inglês que compõe uma importante classe de constituintes do ar, sendo encontrados normalmente na atmosfera no nível do solo. Considera-se COV todo composto que, à exceção do metano, contém carbono e hidrogênio, os quais possivelmente podem ser substituídos por outros átomos como halogênios, oxigênio, enxofre, nitrogênio ou fósforo, excluindo-se óxidos de carbono e carbonatos (CHIARANDA, 2006; GABAI, 2000; LE CLOIREC, 1998; SCHIRMER, 2004).

O conceito mais utilizado, entretanto, é o da Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA), que definiu COV como toda substância carbonada (exceto monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácidos carbônicos, carbonetos, carbonatos metálicos e carbonatos de amônia) que participam de reações fotoquímicas da atmosfera, embora alguns destes compostos voláteis tenham reatividade química negligenciável. Estas definições compõem uma lista considerável de compostos químicos, onde grande parte participa efetivamente de processos químicos da atmosfera (GHOSHAL e MANJARE, 2002; LE CLOIREC, 1998; SCHIRMER, 2004; ZYSMAN e SKELLY, 2001).

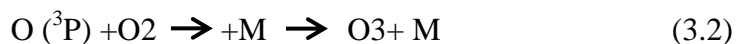
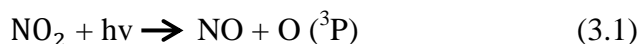
Atualmente há muitos estudos em todo o mundo para avaliar qualitativa e quantitativamente os principais impactos causados pela concentração excessiva de COV's, os quais têm sido emitidos para a atmosfera persistentemente, durante as últimas décadas (ALBUQUERQUE, 2006). As pesquisas dessa classe de substâncias se intensificaram por volta dos anos 50 quando ocorreu um fenômeno mundialmente conhecido como "smog fotoquímico" em Los Angeles (DERWENT,1995), o qual tem sido também observado em muitas das metrópoles mundiais nos dias de hoje como

Cidade do México, Sydney e São Paulo, provocando danos especialmente à saúde humana, às plantas e aos materiais em geral.

3.2.1 Fotoquímica dos COV's

Os COV's são altamente reativos na atmosfera e apresentam tempo de vida na troposfera curto (aproximadamente 1 hora para o isopreno). Além de serem precursores de ozônio, estes compostos podem reagir com outras substâncias dando origem a diversos compostos. Os COV's biogênicos não atuam somente como fonte de ozônio via química da interação entre nitrato e hidrocarbonetos, mas também como sumidouros através de reações diretas com este gás (ATKINSON, 1997).

Sob condições troposféricas, o ozônio é formado fotoquimicamente a partir da fotólise do NO₂ e reage rapidamente com NO. Este ciclo de três reações (usualmente chamado de “ciclo fotoquímico básico”) resulta em um equilíbrio entre NO, NO₂ e O₃ sem formação ou perda líquida de ozônio:



3.3 Compostos orgânicos voláteis Biogênicos (COVB) e sua reatividade química

3.3.1 Emissão biogênica de COV's

As emissões de COV de origem natural (biogênicas) incluem principalmente a vegetação, solo (ação microbiológica), queima de biomassa (como os incêndios florestais de origem humana não-intencional) e geogênica (vulcões e reservatórios subterrâneos de gás natural). Dessas fontes, a vegetação de modo geral constitui-se a principal fonte de compostos orgânicos voláteis (GUENTHER et al, 2000; FRIEDRICH, 2009; MANAHAN, 2001). Segundo Aquino (2006), “estimativas globais

indicam que aproximadamente 1,8 bilhões de toneladas de COV são emitidos por ano na atmosfera, e a emissão de COV biogênicos (emitidos pelas plantas) é em torno de 7 vezes maior que a emissão total de COV antropogênicos”. Aproximadamente 90% das emissões totais de COV’S são atribuídas a fonte naturais (CURCI et al, 2009; ZUNCKEL et al, 2007). Embora as medições de tais emissões sejam bastante complexas, muitos autores as estimam por meio de modelagem matemática (DOMINGUEZ-TAYLOR et al, 2007; ISEBRANDS et al, 1999; KIM et al, 2008; SIMON, LUCHETTA e TORRES, 2001; MOUKHTAR et al, 2005; NETO et al, 2007; RÄISÄNEN, RYYPPÖ e KELLOMÄKI, 2009; STEINBRECHER et al, 2009).

Os compostos orgânicos de origem natural emitidos normalmente para a atmosfera incluem ácidos orgânicos, parafinas, alcenos, alcoóis, ésteres, cetonas, e compostos halogenados (ISIDOROV et al., 1985). Destes, isopreno (C_5H_8) e monoterpenos ($C_{10}H_{16}$, entre outros) estão entre as espécies consideradas mais importantes de hidrocarbonetos gerados naturalmente, as quais também participam da formação do ozônio troposférico (PISANI et al., 2002).

As emissões mais representativas de COV’s biogênicos ocorrem ainda nas regiões tropicais da Terra, dadas às condições de temperatura favoráveis e a intensa radiação solar, sendo as florestas tropicais, de modo geral, as maiores responsáveis pelas emissões globais (AQUINO, 2006; GUENTHER et al, 1995, citado por RINNE et al, 2002; KOMENDA et al, 2001; RÄISÄNEN, RYYPPÖ e KELLOMÄKI, 2009; WINTERS et al, 2009; PANG et al, 2009). A Tabela 3.1 apresenta algumas das principais classes de compostos orgânicos voláteis biogênicos, suas fontes primárias e estimativa de emissão global a partir dessas fontes (em teragramas de carbono).

Os COVNM mais emitidos por fontes naturais são da família dos alcenos (incluindo os cicloalcenos). Destes, os mais representativos são o isopreno (2-metil-1,3-butadieno) e a família dos terpenos (monoterpenos, sesquiterpenos). Por isso, a maioria dos estudos sobre o assunto envolve apenas isopreno e terpenos, dada a sua representatividade em termos de emissão sobre os demais COV. Em menor concentração aparecem outros hidrocarbonetos alcanos e alcenos, álcoois, éteres, cetonas, aldeídos, ácidos orgânicos (compostos carbonílicos), orgânicos halogenados e até mesmo furanos, totalizando mais de mil compostos orgânicos (AQUINO, 2006; COLLS, 2002; ISIDOROV,

ZENKEVICH e IOFFE,1985; LELIEVELD et al, 2008; PAOLETTI, 2009; RÄISÄNEN, RYYPPÖ e KELLOMÄKI, 2009; WINTERS et al, 2009).

Tabela 3.1 Classes de COV, fontes e estimativas de emissão global a partir dessas fontes.

Composto(s)	Fonte(s) natural(is)	Emissão anual global estimada (TgC)
Metano	Áreas alagadas, fermentação entérica de animais	319-412
Isopreno	Vegetação	175-503
Terpenos	Vegetação	127-480
Dimetilsulfeto	Fitoplancton marinho	15-30
Etileno	Plantas, solos, oceano	8-25
Outros COV reativos (acetaldeído, hexenal, ec.)	Vegetação	≈260
Outros COV menos reativos (metanol, etanol, ácido fórmico, ácido acético, acetona, etc.)	Vegetação, solo	≈260

Fonte: SCHIRMER, 2010.

As emissões biogênicas de COV variam bastante de acordo com fatores físicos e biológicos, como espécie da planta, temperatura ambiente e das folhas, umidade, densidade folhear, radiação solar, concentração de CO₂ no ambiente, período do dia, estação do ano (emissão maior no verão) e até mesmo poluição do ar. Além destes, outros fatores que parecem influenciar na emissão desses gases são o metabolismo da planta e a área específica folhear (CAPE, 2008; DOMINGUEZ-TAYLOR et al, 2007; GUENTHER et al, 2000; LEE e WANG, 2006; NETO et al, 2007; WILSKE et al, 2007; ZUNCKEL et al, 2007).

De qualquer modo, acredita-se que tais compostos sejam emitidos para a atmosfera como resultado de diferentes funções biológicas das plantas como, por exemplo, mecanismo de defesa contra o ataque de herbívoros e invasão de outras espécies de plantas (LELIEVELD et al, 2008; SOUZA et al, 2002).

No que se refere à reatividade destes compostos, a maioria dos COV biogênicos são bastantes reativos na atmosfera. Os mais comuns, tipicamente alcenos e cicloalcenos, têm um tempo de meia vida curto na atmosfera devido à ligação dupla que possuem

(insaturação C=C) apresentando, assim, elevada capacidade de reação com radicais livres presentes no ar. Essa suscetibilidade a ataques químicos torna tais compostos altamente reativos, principalmente com espécies como O₃, NO₃ e o radical hidroxila (OH) (AQUINO, 2006; BAIRD, 2002; RINNE et al, 2002). Os tempos de meia vida na atmosfera de vários hidrocarbonetos parafínicos (caso do isopreno) muda consideravelmente ao se variarem as concentrações de ozônio (O₃) e radicais hidroxila (OH). Nesse caso, um aumento nas concentrações de OH ocasiona uma redução direta na meia vida dos hidrocarbonetos. A reação com o radical OH é, inclusive, o principal mecanismo de destruição de isoprenos na atmosfera (taxas de reação do isopreno com o ozônio são consideravelmente inferiores às verificadas com o OH). Compostos terpênicos, por sua vez, por apresentarem dois ou mais grupos olefínicos em suas estruturas, reagem rapidamente com radicais OH e outros oxidantes comumente presentes no ar, caso do ozônio (ALTSCHULLER, 1983; FUENTES et al, 2007; LELIEVELD et al, 2008).

Compostos orgânicos voláteis biogênicos são, em geral, mais reativos que os tipicamente emitidos a partir de fontes antropogênicas (PANG et al, 2009; PAOLETTI, 2009; STEINBRECHER et al, 2009). Assim, mesmo em áreas urbanas e industrializadas, compostos orgânicos oriundos de vegetação, embora em concentrações inferiores àqueles emitidos pela atividade humana, acabam tendo participação representativa como precursores do “smog” fotoquímico (ozônio troposférico) (CARTER, 2004; citado por PAOLETTI, 2009).

3.3.2 Isopreno

As florestas são emissoras de partículas líquidas, sólidas e gasosas, as quais, dependendo das condições climáticas, podem apresentar diferentes tempos de residência na atmosfera bem como interagir com gases (WALLACE e HOBBS, 2006).

O isopreno é o constituinte emitido por plantas, predominantemente nos trópicos, devido à combinação da alta temperatura do ar e da grande densidade de biomassa, típicas destes locais e favoráveis à emissão deste gás. Os meses de elevada temperatura e radiação solar apresentam maior emissão de COV's (NETO et al., 2007). Além de depender da

luz (Figura 3.1) e da temperatura (Figura 3.2), as taxas de emissão de isopreno apresentam ainda variações sazonais e diferenças latitudinais.

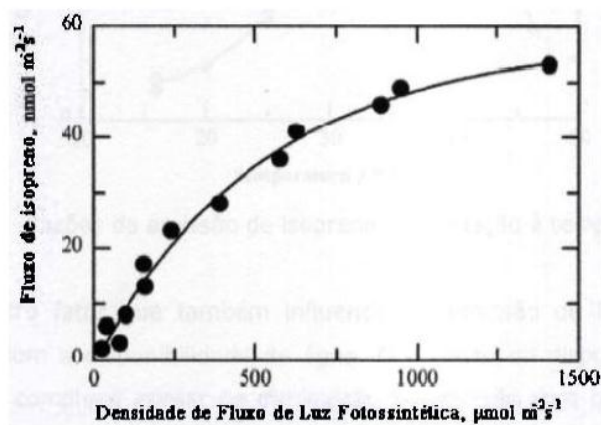


Figura 3.1 - Emissão de isopreno em função da densidade de fluxo de fótons fotossintéticos. O fluxo de isopreno é expresso por unidade de área foliar. Fonte: Adaptado de HARLEY et al., 1996.

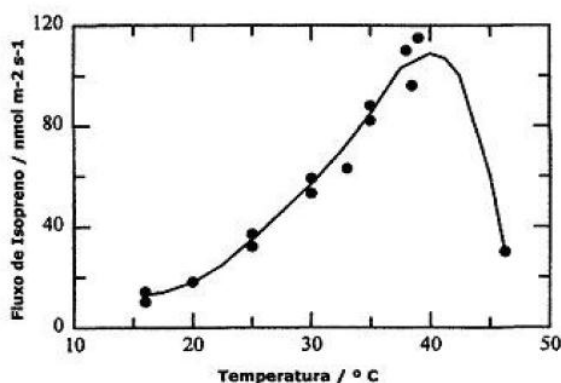


Figura 3.2 Emissão de isopreno em função da temperatura. O fluxo de isopreno é expresso por unidade de área foliar. Fonte: Adaptado de HARLEY et al., 1996.

Mudanças sazonais na idade da folha e na densidade da biomassa foliar também influenciam a variação sazonal nas emissões de COV's e suas concentrações (GUENTHER et al., 1999). Variações sazonais na taxa de emissão de isopreno são direcionadas ainda por mudanças na capacidade fisiológica do ecossistema em emitir este gás, o que está relacionado à disponibilidade de água no local (TROSTDORF et al., 2004).

As emissões biogênicas têm grande potencial para contribuir com a emissão de compostos orgânicos voláteis. Dados europeus indicam que as fontes naturais desses compostos emitem cerca de 4,8 milhões de toneladas só na Europa, porém, as atividades humanas superam em diversas vezes as emissões de isopreno pela vegetação (DERWENT,1995)

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

3.4 Principais Fontes Antrópicas

Além das emissões biogênicas que resultam em altas concentrações de compostos orgânicos voláteis (COV's) e incluem as emissões de plantas, árvores, animais selvagens, incêndios florestais e processos anaeróbicos de pântanos (DERWENT,1995), existem também os compostos orgânicos presentes na atmosfera resultantes das atividades humanas tais como emissão de gases pelos escapamentos dos veículos automotivos, utilização de solventes, processos industriais de refino de petróleo, armazenamento e distribuição de gasolina, resíduos depositados em aterros, fabricação de produtos alimentícios e agricultura. Atualmente já são reconhecidas algumas das principais fontes destes compostos assim como alguns perigos que os mesmos representam quando lançados na atmosfera, alguns deles já fazem parte das regulamentações governamentais para controle da poluição atmosférica em alguns países (MURLIS, 1995). Entretanto somente nas últimas décadas seu monitoramento na atmosfera vem se tornando prática rotineira, sendo ainda escassos os inventários das emissões de compostos orgânicos emitidos a partir da atividade veicular e industrial (DERWENT, 1995). Entretanto, um dos maiores desafios é identificar os componentes que dão origem aos COV's, pois sua composição é muito variada, assim como apresentam diversas fontes de diferentes origens.

3.4.1 Emissão de COV's a partir da atividade industrial

A produção industrial é uma das maiores fontes de emissão de COV's em muitos países, especialmente em atividades relacionadas à extração de petróleo, produção e armazenamento de seus derivados. A queima e a descarga de gases em instalações de produção, além do desprendimento de vapor durante a alimentação do óleo cru em tanques estão entre as maiores fontes. Embora se saiba que a composição do petróleo e seus derivados variem bastante, a depender de características geológicas do local de extração do óleo, dos processos empregados para a obtenção dos derivados e da necessidade de reformulação dos combustíveis a serem empregados.

As emissões dos COVNM's pelas fontes antrópicas são responsáveis pela emissão de cerca de 142 Tg/ano, conforme pode ser verificado na Tabela 3.2. A emissão veicular contribui com aproximadamente 25% do total (SEINFELD e PANDIS, 1998).

Tabela 3.2 Estimativas globais das emissões das fontes antrópicas de COV's

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

Fonte: SEINFELD e PANDIS et al., (1988)

Na Tabela 3.3 são mostrados alguns dos principais hidrocarbonetos presentes no petróleo (óleo cru) e sua composição média. Anualmente toneladas de COV's são

liberadas no processo de refino do petróleo. Em todas as etapas relacionadas à produção desses derivados é verificada a liberação de COV para a atmosfera (PEDROZO et al.,2002).

Tabela 3.3 Hidrocarbonetos componentes do óleo cru sua % em massa

n-Alcanos	Alcanos ramificados	Cicloalcanos	Aromáticos	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
n-decano (1,8 %)	2-metilhexano (0,7 %)	Ciclohexano (0,7 %)	1,2,4-trimetilbenzeno (0,13 – 0,69 %)	6- metil-hidronaftaleno (0,09 %)
n-undecano (1,7 %)	3-metilhexano (0,19 – 0,5 %)	metilciclopentano (0,3 - 0,9 %)	Tolueno (0,09 – 2,5 %)	5-metil-hidronaftaleno (0,08 %)
n-dodecano (1,7 %)	2-metilpentano (0,3 – 0,4 %)	1,1,3-trimetilciclopentano (0,3 %)	Etilbenzeno (0,09 – 0,31 %)	Indano (0,07 %)
n-octano (0,9 – 1,9 %)	3-metilpentano (0,3 – 0,4 %)	1-trans-3-dimetilciclopentano (0,2 – 0,9 %)	m-xileno (0,08 – 2,0 %)	Tetraidronaftaleno (0,03 %)
n-heptano (0,8 – 2,3 %)	2,3-dimetilpentano (0,1 – 0,6 %)	etilciclohexano (0,2 %)	p-xileno (0,09 – 0,68 %)	Naftaleno (0,02 – 0,09 %)
n-hexano (0,7 – 1,8 %)	2,3-dimetilbutano (0,04 – 0,14 %)	1,1 – dimetilciclopentano (0,06 – 0,2 %)	1,3,5-trimetilbenzeno (0,05 – 0,18 %)	Fluoreno (0,003 – 0,06 %)
n-nonano (0,6 – 1,9 %)	2,2-dimetilbutano (0,04 %)	1,1,2-trimetilciclopentano (0,06 %)	Benzeno (0,04 – 0,4 %)	Fenantreno (0,003 – 0,05 %)
-	2,2,4-trimetilpentano (0,004 %)	Ciclopentano (0,05 %)	o-xileno (0,03 – 0,68 %)	-

Fonte: GUSTAFSON et al., (1997)

Na Tabela 3.4 são apresentadas algumas das principais substâncias emitidas para a atmosfera durante o refino de petróleo e sua composição média. Segundo dados da CETESB (2003) um único tanque de armazenamento de combustíveis (com teto fixo) existente em uma base de distribuição de derivados de petróleo, foi responsável pela emissão de 159 toneladas de hidrocarbonetos em 2003 para a atmosfera próxima à estação São Caetano do Sul, na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).

Tabela 3.4 Principais COV's emitidos para a atmosfera no refino do petróleo

COV	Emissão atm. média (% em massa)	COV	Emissão atm. média (% em massa)	COV	Emissão atm. média (% em massa)
Metanol	12,0	Metil t-butilcetona	4,1	Naftaleno	0,4
Tolueno	10,9	Eteno	3,6	Formaldeído	0,4
n-hexano	7,2	Cicloexano	2,0	Dietanolamina	0,3
Propeno	6,7	Etilbenzeno	1,4	1,3-butadieno	0,3
Metil etilcetona	7,0	1,2,4-trimetilbenzeno	1,3	Fenol	0,2
Xilenos totais	6,6	Cumeno	0,5	Etilenoglicol	0,2
Benzeno	4,1	Metil i-butilcetona	0,4	Tricloroetileno	0,1

Fontes: PEDROZO et al. (2002). Emissão atmosférica total estimada em 22.066,07 toneladas ano⁻¹

Os compostos emitidos a partir da indústria do petróleo são predominantemente hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (GUIBET, 1999a; PEDROZO et al., 2002). A título de ilustração, na Tabela 3.5 são apresentados alguns empregos industriais de alguns constituintes do petróleo.

Tabela 3.5 Empregos de alguns constituintes do petróleo na indústria química e petroquímica

COV	Emprego industrial
Acetato de vinila	Utilizado pela indústria de plásticos (EVA - copolímero de etileno e acetato de vinila), tintas, adesivos e massas para alvenaria.
Cumeno	Utilizado na fabricação de fenol (empregado na obtenção de resinas fenólicas), na fabricação de acetona, de nylon e solventes.
Estireno	Utilizado como matéria-prima para fabricação do poliestireno (matéria-prima utilizada pelos setores eletroeletrônico e de eletrodomésticos), da borracha sintética de estireno-butadieno (SBR) e na obtenção de tintas e vernizes.
Benzeno	Utilizado como matéria-prima em vários produtos intermediários, entre eles o cumeno, anidrido maleico, alquilbenzeno linear e a caprolactama, esta última utilizada como matéria-prima nas indústrias têxtil, de pneus, de tapetes e resinas de transformação de plásticos.
Butadieno	É obtido como co-produto nas plantas de eteno e tem a maioria da sua demanda associada à indústria de borrachas sintéticas.
Metanol	Matéria-prima básica para produção de três importantes insumos da indústria química: formaldeído, DMT (tereftalato de dimetila) e MTBE (Éter metil-terc-butílico)
Tolueno	Usado como solvente ou diluente, em particular na elaboração de tintas e vernizes, e como matéria-prima básica para a fabricação do TDI (Diisocianato de tolueno), matéria-prima para produção de espumas rígidas de poliuretana, juntamente com polióis.
o-xileno	Usado como matéria-prima na produção de anidrido ftálico.
p-xileno	Usado como matéria-prima na produção de ácido tereftálico e do tereftalato de dimetila, utilizados em fibras, filamentos de poliéster e garrafas – resina PET.
Xilenos (mistura)	Usados no mercado de solventes de tintas e vernizes.

Fontes: GOMES et al. (2005) e sítios da Internet pertencentes a empresas que empregam estes COV's em seus processos produtivos (www.unipar.ind.br; www.cbe.com.br).

3.4.2 Emissão de COV a partir da atividade veicular

As emissões provocadas por veículos a motor (emissões veiculares) são consideradas as principais fontes de COV's para as atmosferas urbanas. Elas acontecem devido à combustão incompleta de combustíveis e a perdas de combustível por emissões evaporativas (LORA, 2002). GUIBET (1999) esclarece que os hidrocarbonetos emitidos a partir da queima de combustíveis podem ser de dois tipos: a) hidrocarbonetos não queimados presentes no combustível, ou seja, não sofreram modificação pela combustão e b) compostos produzidos na combustão parcial dos hidrocarbonetos, resultantes de várias reações complexas entre os mesmos (craqueamentos, hidrogenação, desidrogenação, etc). É preciso salientar, no entanto, que o Brasil é o

único país no mundo que conta com uma frota veicular que utiliza etanol em larga escala como combustível (CETESB,2009)

Diversas pesquisas vêm mostrando que a quantidade COV's emitida, bem como sua presença nas emissões veiculares está intimamente relacionada à composição dos combustíveis empregados e ao tipo de emissão. PEDROZO et al. (2002) afirmam que mais de 270 tipos distintos de hidrocarbonetos podem ser identificados na composição dos diferentes derivados do petróleo. É preciso ressaltar, entretanto, que essa composição varia de acordo com as características do óleo processado, dos processos empregados na obtenção dos produtos, etc.

Em função da grande variedade de compostos e da diversidade de impactos por eles causados, vários estudos vêm tentando identificar a relação existente entre a composição dos combustíveis e as emissões veiculares. De um modo geral, os estudos desenvolvidos até o momento conseguiram estabelecer algumas características gerais associadas às emissões veiculares das quais algumas são citadas nos parágrafos seguintes (ALBUQUERQUE, 2006).

As pesquisas de AULICH et al. (1994) e HSIEH et al. (2002) indicaram que a adição de etanol à gasolina aumenta a pressão de vapor da mistura formada (etanol + gasolina) até um teor de etanol da ordem de 5 a 10 % em base volumétrica; no entanto, teores maiores produziram um decréscimo na pressão de vapor da mistura por conta da formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de etanol, as quais diminuem a volatilização da mistura. Foram realizados ainda testes comparando as emissões evaporativas de uma gasolina comum com as de uma mistura contendo 10 % em volume de etanol. Os resultados mostraram que as concentrações dos componentes emitidos individualmente não se alteraram significativamente, mostrando que o etanol não modificou o perfil de emissões evaporativas do combustível avaliado.

A adição de substâncias oxigenadas (etanol e MTBE- “Éter metil-terc-butílico”) à gasolina provoca diminuição na quantidade emitida de CO e hidrocarbonetos totais, aumentando a emissão de CO₂ por proporcionar melhora na queima de hidrocarbonetos (KIRCHSTETTER et al,1996).

Os estudos indicam que, em geral, ocorre uma melhora nas condições de combustão dos motores proporcionada pela adição de substâncias com maior octanagem (MTBE, etanol etc) à gasolina, levando a reduções nos teores de substâncias aromáticas emitidas nos gases de exaustão. No entanto, tem sido notado um aumento na emissão de subprodutos da combustão, como é o caso de formaldeído e acetaldeído. Poucas informações foram encontradas a respeito da emissão de COV's a partir da queima de outros combustíveis além da gasolina (ALBUQUERQUE, 2006).

Pesquisas realizadas por JOHSON (1994) indicaram que a parcela orgânica das emissões gasosas de motores a diesel é gerada pela degradação de compostos contendo carbono, a qual muda sua razão atômica Hidrogênio/Carbono de 2:1 para eventualmente 0:1 (hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e fuligem). Tais emissões incluem classes de compostos tais como aldeídos, alcanos e alcenos (de cadeia normal ou ramificada), e compostos aromáticos (aromáticos substituídos, anéis singulares e polinucleares).

Segundo GUIBET (1999) no que se refere à emissão de compostos orgânicos, uma das características dos motores a diesel em comparação aos a gasolina, é a maior formação de aldeídos durante a combustão, estando formaldeído, acetaldeído e acroleína entre os de maiores concentrações. Porém, tanto o diesel como a gasolina participam da formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

A composição dos combustíveis consumidos pela frota veicular também é outro fator determinante na qualidade do ar na região. Neste caso, é característica singular, no Brasil, o fato de possuir frota movida a etanol a qual, recentemente sofreu um aumento devido aos motores bi-combustíveis e a participação dos veículos a GNV (Gás Natural Veicular), fatos que não se observam em outras metrópoles mundiais (CETESB,2009).

Considerando o acima exposto verifica-se que, a cada dia, torna-se mais importante o acompanhamento da evolução das emissões veiculares, uma vez que o cenário sofre constantes mudanças, com alteração do perfil da frota (álcool, gasolina e "flex-fuel"), da composição dos combustíveis e dos fatores de emissão de veículos novos que entram em circulação, onde o avanço tecnológico tem cada vez maior peso.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será caracterizada a área de estudo, descrito o método de coleta e os métodos analíticos que serão empregados para a análise dos COV's de interesse nesta pesquisa.

4.1 Caracterização da região em estudo

A região em estudo situa-se no Vale do Paraíba no interior do estado de São Paulo na cidade de São José dos Campos, SP (45° 56' 37"- 23° 06' 20"). Possui uma área de aproximadamente 1099,6 km² e comporta uma população de 627.544 habitantes (IBGE-CENSO, 2010)

O município é um dos maiores pólos industriais do interior paulista estando localizado sobre a rodovia BR116 (Via Dutra) sobre a qual é transportada grande parte do PIB Brasileiro. A urbanização e o crescimento populacional alertam os órgãos ambientais locais e regionais quanto a qualidade de ar considerando a intensidade, a concentração e o aumento de poluentes.

O aumento na frota de veículos é um dos principais fatores a serem monitorados dentro do município relacionando-a a qualidade do ar da região, uma vez que as emissões veiculares é uma importante fonte de emissão de COV's em áreas urbanas. Levantamentos feitos pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) e pelo Departamento Nacional de Transito (DENATRAN) revelaram um aumento da frota municipal de 74% da frota veicular entre os anos de 2000 e 2010, apontando uma grande preocupação com a capacidade do município em armazenar tamanha cota de veículos como também deixa clara a preocupação dos órgãos ambientais competentes com relação à qualidade do ar na cidade. Segundo dados do DENATRAN a frota corresponde a um carro a cada duas pessoas. A projeção realizada pelo IBGE e DENATRAN, com base na taxa de crescimento nos últimos 10 anos estimou que a frota veicular irá superar a população joseense por volta de 2029. Esse dado intensifica a preocupação com a emissão de Gases do Efeito Estufa (GEE).

Por conta disso, o Estado de São Paulo mantém redes de avaliação da qualidade do ar controladas pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, órgão ambiental do Estado de São Paulo). O monitoramento é realizado desde 1973, conforme é exigido pela legislação ambiental do Estado de São Paulo (Lei 997/76, regulamentada pelo Decreto 8469/76), e têm permitido a medição das concentrações de poluentes atmosféricos em diversas regiões, gerando séries de dados históricos os quais auxiliam na compreensão das condições atuais.

Atualmente a cidade de São José dos Campos conta com uma rede de amostragem manual na zona leste (Jardim Paulista) a qual é responsável pelo monitoramento de alguns parâmetros ambientais como material particulado, dióxido de enxofre, ozônio, umidade relativa do ar, temperatura, velocidade e direção dos vetos.

Vale mencionar que não existem padrões de qualidade do ar para COV no Brasil. Por conta disso, um valor empregado como referência é o limite de $5\mu\text{g m}^{-3}$ para a concentração média anual de benzeno, valor proposto pela Diretiva 2000/69/CE da Comunidade Européia (ALBUQUERQUE, 2006).

4.2 Coleta das amostras

As amostras de ar foram coletadas num período de 8 meses entre novembro de 2010 a junho de 2011. As amostras foram coletadas dentro da unidade INPE-São José dos Campos. Na Figura 4.1 apresenta-se uma imagem na qual é indicada a posição relativa dos dois pontos de amostragem.

As coletas foram feitas 3 vezes por semana até novembro de 2010, quando as coletas foram interrompidas devido a problemas técnicos no aparelho de dessorção térmica. O qual só foi solucionado com a aquisição de um novo equipamento da perkin Elmer. A instalação do novo equipamento iniciou-se no final de abril de 2011 e a operação do mesmo iniciou-se no início de maio. Portanto, as coletas só puderam dar continuidade no início de junho de 2011. Porém, neste relatório serão apresentadas as campanhas realizadas até o mês de novembro de 2010. Torna-se agora necessário a continuidade dos trabalhos principalmente no inverno para podermos relacionar a emissão desses gases com a estação do ano.

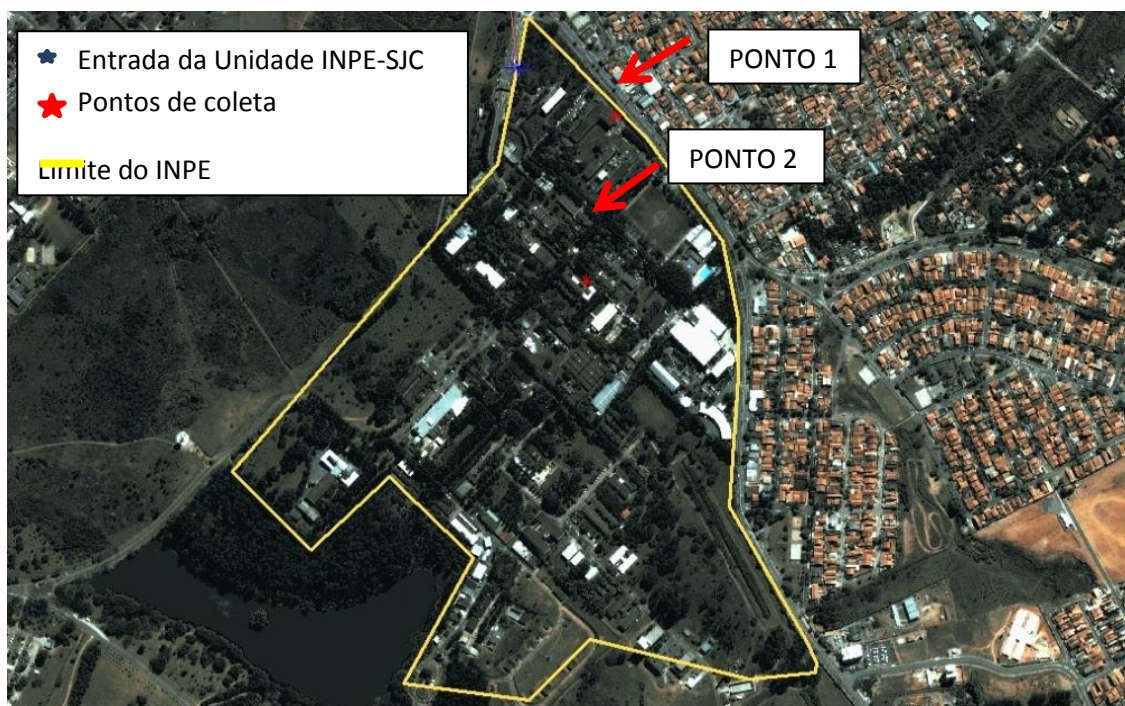


Figura 4.1 Área do INPE e a posição relativa dos pontos de coleta.
 Fonte: Imagens 2008 “quickbird” do Banco de Dados GeorreferenciadoSJC

As coleta foram feitas entre as 11:00 da manhã e as 13:00 da tarde, pois é nesse período do dia que a camada limite apresenta-se elevada favorecendo a dispersão dos gases e evitando que a concentração na amostra não expresse a situação representativa da atmosfera no dia da coleta.

Inicialmente, nessa pesquisa, foram adotados dois pontos para coleta (Fig 4.1). Os pontos foram escolhidos propositalmente, por apresentarem características distintas e entornos bem diversificados. O primeiro ponto ($45^{\circ}51'32''$ - $23^{\circ}12'27''$) foi escolhido porque no local encontra-se uma estação de monitoramento de material particulado e é adjacente a Avenida dos Astronautas, via de intensa concentração de veículos. O segundo ponto ($45^{\circ}51'33''$ - $23^{\circ}12'35''$) foi selecionado porque seu entorno é coberto por grande parte de vegetação de porte alto (pinus) e estar distante de grandes avenidas. Para coleta de amostras de ar para determinação das concentrações de COV's os métodos mais empregados são conhecidos como “*whole-air sampling methods*” e que compreendem o uso de “*canisters*” e “*inert sampling bags*” (Figuras 4.2 a e b) além de técnicas que empregam tubos adsorventes.



Figura 4.2 “Canister” de aço inoxidável(a) e “inertsampling bags”(b)
 Fonte: ALBUQUERQUE et al., (2006)

Nesta pesquisa optou-se pelo uso de tubos adsoventes (denuders) de aço inoxidável (Figura 4.3) para desenvolver os protocolos apropriados para seu uso já que por sua dimensão são mais fáceis de serem transportados quando da realização de experimentos de campo em regiões mais distantes ou remotas. Esses tubos são em aço inoxidável ou vidro possuem a capacidade de adsorver analitos específicos, fazendo a adesão das moléculas do fluido em uma superfície sólida adsorvente, ou seja, em um enchimento específico para a retenção dos compostos químicos de interesse. Cada componente do enchimento possui características físico-químicas diferentes, capturando mais apropriadamente uma faixa de COV's com determinadas características de volatilidade (ALBUQUERQUE, 2006). O enchimento dos tubos varia de acordo com os gases a serem estudados. Para esta pesquisa foi utilizado tubos Air Toxics, pois apresentam enchimento de carbono grafitizado, específico para adsorção de hidrocarbonetos leves (C2 a C6) presentes em regiões urbanas.



Figura 4.3: Fotos dos “denuders” utilizados para coleta das amostras

Antes da coleta os tubos devem ser condicionados, ou seja, passam por um processo de limpeza para remover compostos orgânicos voláteis e outras impurezas por ventura estejam impregnados no material adsorvente dos tubos (“background”), e que poderiam ocasionar erros no processo de quantificação das espécies químicas de interesse. Este processo é de fundamental importância, porque garante a limpeza dos tubos antes da realização da amostragem, minimizando a influência de uma fonte importante de erro no processo de coleta de COV em tubos adsorventes (ALBUQUERQUE, 2006). O condicionamento dos tubos é feito na temperatura de 350°C, por um período pré-determinado de 50 minutos, com uma vazão de 50 mL min⁻¹ de gás de arraste (nitrogênio), em um dessorvedor térmico automático (modelo TurboMatrix ATD 350 da PerkinElmer). Após esse procedimento o tubo é envolvido em folha de alumínio e armazenado em recipiente de vidro, hermético e opaco, que contém um sachê de sílica para a retenção de umidade; garantindo assim, condições ideais de limpeza e armazenamento. Antes e após a coleta, o tubo é conservado em refrigerador livre de solvente orgânico a 4°C.

O ar circundante é amostrado utilizando-se uma bomba de ar portátil (PAS- 500 Personal Air Sampler da Supelco) movida à bateria, acoplada ao tubo de adsorção (denuders), conforme pode ser visualizado na Figura 4.4 abaixo. A amostragem consiste na passagem de ar pelos tubos através da bomba portátil. O volume amostrado é determinado pela vazão do fluxo de ar pelo tubo e pelo tempo de amostragem, medidos por um bolhômetro. Em cada ponto são feitas coletas de 2 horas, favorecendo a concentração das espécies de interesse nos tubos adsorventes. As taxas de amostragem são da ordem de 100 mL min⁻¹ e o volume final varia entre 3 e 5 litros.

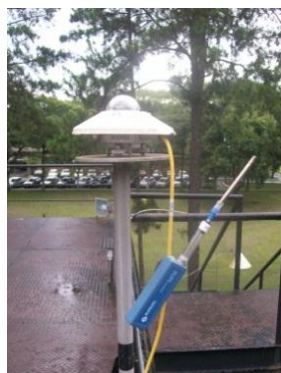


Figura 4.4: Equipamento utilizado para coleta

Para cada dia de coleta foi coletado um branco para controle de qualidade amostral e analítica, ou seja, um tubo é aberto e fechado imediatamente no local da coleta. Todos os parâmetros de monitoramento relevantes ao estudo são registrados, dentre eles: o número de identificação dos tubos, a localização do ponto de coleta (latitude, longitude e elevação), a data, a hora, a pressão atmosférica e a temperatura.

4.3 Análise das amostras

A caracterização química das substâncias presentes nos ambientes urbanos é muito complexa, pois nessas áreas a diversidade de substâncias é exageradamente diversificada e a caracterização/quantificação dessas substâncias é muito complexa. No Brasil, não há normas específicas estabelecidas para análise de COV's. Em função disto, neste trabalho foi desenvolvido um protocolo de análise fundamentado no Method TO-17 (1999) da EPA (*Environmental Protection Agency*).

A quantificação de compostos gasosos em nível traço (centenas de partes por trilhão a algumas partes por bilhão) requer a utilização de sistemas de pré-concentração, como a dessorção térmica, que apresenta a finalidade de enriquecer as amostras antes da análise instrumental por cromatografia gasosa, e, conforme citado acima enfrentamos problemas técnicos com esse equipamento, o que comprometeu a continuidade das coletas entre os meses de dezembro a junho.

Para a análise das amostras coletadas é empregada a técnica de cromatografia gasosa, a mais utilizada para a determinação de COVs no ar ambiente. Antes da análise efetiva, as amostras são pré-concentradas pelo método de dessorção térmica. Na figura 4.5 é apresentado o sistema analítico existente atualmente no Laboratório Associado de Biogeoquímica-CCST-INPE. Como pode ser observado, tal sistema é composto de um dessorvedor térmico (Modelo TurboMatrix ATD 350 da PerkinElmer), um cromatógrafo gasoso (Modelo Shimadzu CG14A) dotado de um detector de ionização em chama (DIC). O tempo estimado pra cada análise é de 50 minutos.



Figura 4.5 Esquema dos equipamentos utilizados para análise, estando o dessorvedor à direita, cromatógrafo e computador para representação gráfica

4.3.1 Dessorção térmica

A dessorção térmica é uma técnica utilizada para pré-concentrar amostras em nível traço quando estas contém compostos voláteis e semi-voláteis, permitindo assim, o aumento em algumas ordens de grandeza da sensibilidade da técnica de cromatografia gasosa, o que a torna uma boa alternativa para a extração de hidrocarbonetos (CLÉMENT et al., 2000). A pré-concentração das amostras neste trabalho é realizada através do dessorvedor automático TurboMatrix ATD 350 da PerkinElmer, cuja foto apresenta-se na Figura 4.6.



Figura 4.6 Dessorvedor automático TurboMatrix ATD 350 da PerkinElmer

4.3.2 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é um método de separação fundamentado nas diferenças de comportamento de partição entre uma fase móvel e uma fase estacionária dos componentes de uma mistura. Tal metodologia foi empregada pela primeira vez por Ramsey em 1905 para separar misturas de gases e vapores. Usada primeiramente no estudo da poluição urbana, passou a ser aprimorada para análise de amostras de ar limpo que refletissem as condições da atmosfera em maior escala, ou seja, da atmosfera global, onde as quantidades envolvidas dos chamados gases traço são muito pequenas (ALVALÁ, 1995).

No cromatógrafo a amostra é vaporizada e injetada em uma coluna cromatográfica. O transporte dos componentes desta amostra ocorre por meio de uma fase móvel, um gás de arraste inerte, que força a passagem destes por uma fase estacionária imiscível fixa, geralmente um líquido adsorvido ou ligado quimicamente a um sólido (IUPAC, 1995). As fases, móvel e estacionária, são escolhidas de maneira que os componentes da mistura em análise se distribuam em diferentes intensidades nas mesmas: os componentes com maior afinidade pela fase estacionária tendem a ser mais fortemente retidos na coluna e, conseqüentemente, percorrem a coluna mais lentamente; o contrário ocorre aos componentes menos fortemente atraídos por esta fase, os quais deixam primeiro a coluna, movendo-se mais rapidamente. Tal diferença na mobilidade das espécies faz com que os componentes da amostra se separem em bandas ou zonas discretas, as quais são associadas aos tempos de saída dos analitos da coluna, denominado tempo de retenção, e podem ser analisados qualitativa e/ou quantitativamente (SKOOG et al., 2002; COLLINS et al., 2006).

Neste estudo foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu CG14A, adaptado para acoplar o detector TurboMatrix ATD 350 da PerkinElmer, conforme mostrado na figura 4.7. As colunas são instaladas no interior do cromatógrafo, em um forno com controle de temperatura. Para a análise dos COV's leves (2 a 6 carbonos) é utilizada uma rampa de temperatura com a seguinte configuração: 15 minutos a 45°C, seguido por 5°C min⁻¹ até atingir a temperatura de 170°C (ZEPKA,2010).



Figura 4.7: Cromatógrafo Shimadzu CG14A à esquerda

4.3.3 Quantificação dos compostos de interesse

Após a análise no cromatógrafo, os compostos alvos são identificados e a área de cada composto determinada pelo programa que gerencia toda a análise cromatográfica. A quantificação dos compostos é realizada através da utilização de uma curva de calibração do gás padrão. A curva de calibração é uma função que descreve a resposta do detector sobre uma faixa de concentração. Para a construção da curva de calibração utilizou-se o gás padrão adquirido da White Martins, com 99 ± 10 ppb de n-butano e 84 ± 8 ppb de isopreno, em balanço de nitrogênio. A curva foi construída através de injeções de 10 a 80 mL da amostra padrão, em frações de 10 mL, em denuders, posteriormente analisados no equipamento. Para que as análises possam ser quantificadas e validadas, a regressão linear deve apresentar um coeficiente de determinação (r^2) maior que 0.90. A quantificação das espécies de interesse é então obtida a partir da curva de calibração. Na Figura 4.8 apresenta-se um gráfico que descreve a resposta do equipamento para uma amostra de 60 ml de gás padrão.

Foram coletadas 21 amostras no período de setembro a dezembro de 2010. Das 21 análises realizadas, foram feitas 70 análises de padrões, variando seus volumes de 10 a 60 ml, os quais são necessários para obtenção da curva de calibração, e, conseqüentemente na validação das amostras coletadas, totalizando 91 análises. Cada

análise leva 60 minutos para conclusão e cada padrão o mesmo tempo estimado da análise, totalizando assim, 91 horas de análise até o momento.

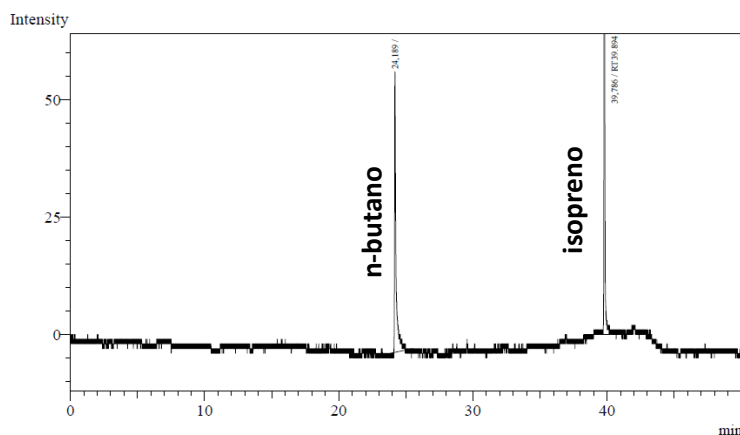


Figura 4.8 : Cromatograma do gás padrão analisado dia 23/11/2010

A Tabela 4.1 apresenta as datas das campanhas realizadas, a quantidade de padrões necessários para obtenção da curva de calibração para validação das amostras.

Campanhas	Data	Padrões Analisados
1	28/9	4
2	29/9	3
3	4/10	3
4	6/10	4
5	8/10	4
6	13/10	4
7	15/10	4
8	19/10	3
9	20/10	3
10	22/10	3
11	25/10	3
12	29/10	5
13	3/11	3
14	4/11	3
15	8/11	3
16	9/11	3
17	9/11	3
18	10/11	3
19	17/11	3
20	22/11	3
21	22/11	3

5.RESULTADOS

A partir da análise das 21 amostras coletadas na região São José dos Campos foram determinadas as concentrações ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ao longo do experimento. Nos resultados das análises foram observadas altas concentrações em dias com elevada umidade relativa do ar e alta temperatura. Ao contrario do que se observa em dias que apresentaram elevados níveis pluviométricos, típico da estação do ano (chuvosa).

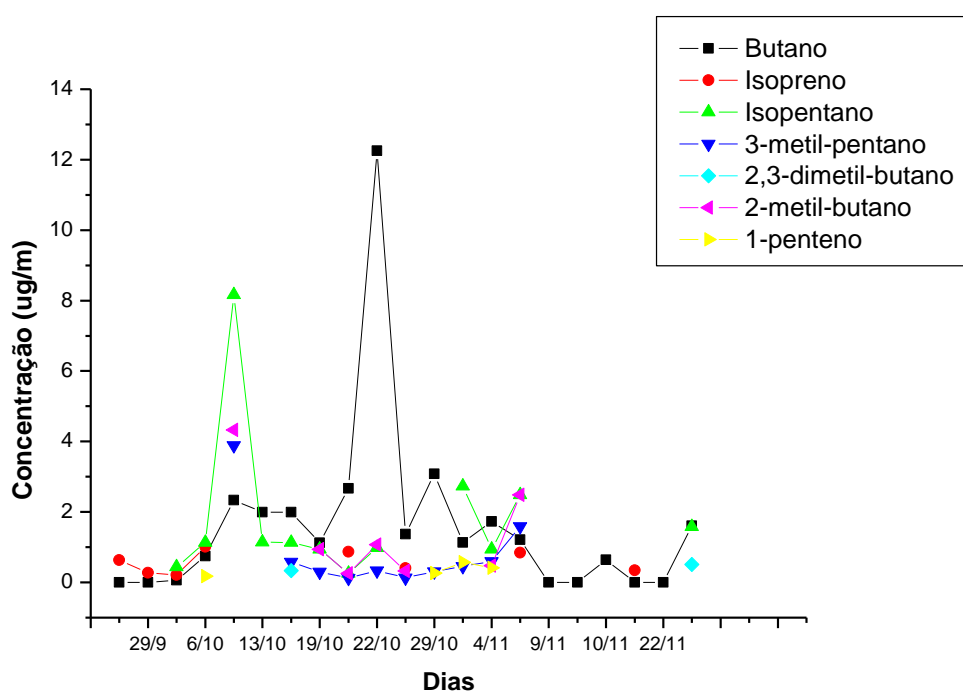


Figura 5.1 Concentrações em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de COV's

Com relação ao isopreno, as concentrações encontradas variam bastante ao longo do experimento (Figura 5.2), atingindo desde $0,214\mu\text{g}/\text{m}^3$ até $1,006\mu\text{g}/\text{m}^3$. As concentrações observadas em São José dos Campos mostraram-se superiores as reportadas na literatura, como as descritas por Pretto, 2005, que observou variações de $0,47$ a $0,78\mu\text{g}/\text{m}^3$ na cidade de São Paulo. Observamos que a cobertura vegetal no entorno dos pontos de coleta ($\sim 20\%$) pode estar influenciando nas emissão de COV's biogênicos na região, o que também é observado nas taxas de ozônio. Porém, para confirmar essas observações faz-se necessário a continuidade das coletas em outros

pontos do município. Observou-se em nos dias que apresentam elevadas temperaturas, observaram-se também maiores concentrações de isopreno. Isto é confirmado pela boa correlação entre a temperatura e a concentração de isopreno, cujo r^2 é igual a 0,96.

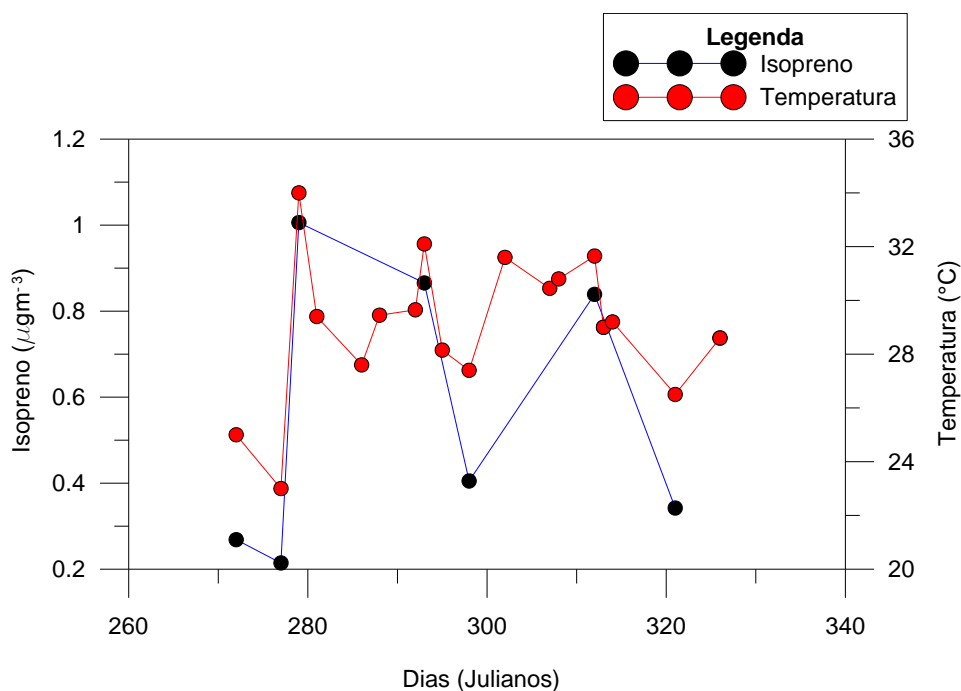


Figura 5.2 Comportamento do isopreno relacionado à temperatura

Considerando as emissões antrópicas, uma das substâncias predominantes nas análises foi o gás butano, encontrado principalmente no gás de cozinha. O gás butano tem diversas origens, mas em ambientes urbanos fica condicionado ao uso de gás de cozinha e uma pequena parcela da queima de combustíveis fósseis. Inicialmente relacionamos a emissão de butano às fontes veiculares próximos ao ponto de coleta, porém em análise ao entorno do local, foi identificada uma engarrafadora de gás de cozinha a montante do ponto de coleta, a qual pode ser responsável pelo elevado nível de butano no dia 22/10. Os resultados mostram que as concentrações de butano variaram de 0,06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ até 12,24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 5.3), dentro dos resultados encontrados por outros autores em regiões urbanas, tais como Pretto (2005) observaram concentrações variando de 7,91 a 14,24 e Mattos (1997) 4,18 a 14,83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

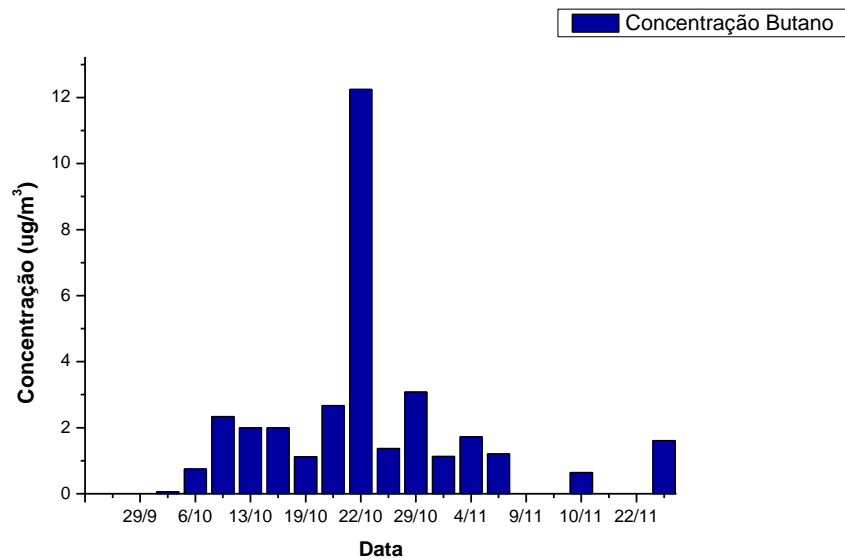


Figura 5.3 Concentrações em ug/m³ do butano

Além do butano e isopreno que se apresentaram predominantes ao longo das coletas, foram encontrados outros COV's leves: isopentano, 1-penteno, 3-metil-pentano, e 2,3-dimetil-butano. Essas substâncias são normalmente identificadas em ambientes urbanos. As origens destes compostos são principalmente relacionadas com a queima de combustíveis fósseis (emissão veicular), mas também pode apresentar outras fontes antrópicas como a industrial. As emissões dessas substâncias na região de coleta são justificadas pela proximidade com uma avenida de intenso fluxo de veículos. Entretanto substâncias como 2,3-dimetil-butano e 3-metil pentano apresentam também origem industrial, relacionada a indústria petroquímica (Figura 5.4), uma vez que a montante do INPE está localizada uma importante indústria petroquímica da região. A emissão desses gases tem procedência na queima do óleo cru no processo de refino do petróleo (ALBUQUERQUE, 2006). Uma melhor definição das possíveis fontes será obtida no prosseguimento das observações em diferentes épocas do ano.

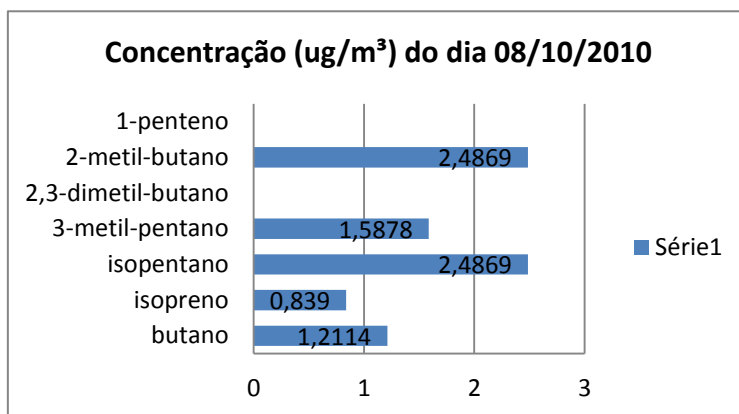


Figura 5.4 Concentração de orgânicos voláteis leves observados no dia 08 de outubro

Considerando todas as mostras analisadas, identificou-se as fontes prováveis de emissão para os COVs leves, e com isto determinou-se a porcentagem de cada componente. A figura 5.5 apresenta a porcentagem de contribuição de cada fonte emissora obtida nas amostras durante o experimento. Observa-se uma predominância de fontes veiculares, como era esperado para uma região urbana, como a nossa. Notamos também que compostos como 2,3-dimetil-butano e 3-metil pentano são de fontes industriais normalmente encontrados em ambientes com intensa queima de óleo cru no processo de refino de petróleo, esses dados evidenciam que a proximidade com a refinaria libera alguns gases específicos que normalmente não foram encontrados por outros autores em outros ambientes urbanos. Um importante resultado se refere as emissões de COV's biogênico evidenciada pela contribuição da vegetação na emissão de COV's, a qual tem uma participação da ordem de 10%, o que também é observado em outras literaturas, que evidenciam uma maior contribuição de COV's para o ambiente relacionadas com ações antrópicas. Em uma escala maior, Aquino (2006) observou que “estimativas globais indicam que aproximadamente 1,8 bilhões de toneladas de COV são emitidos por ano na atmosfera, e a emissão de COV biogênicos (emitidos pelas plantas) é em torno de 7 vezes maior que a emissão total de COV antropogênicos”. Os resultados observados nesse experimento contraria a predominância de COV's de origem biogênica, principalmente pelos dados apresentados por Aquino ter sido realizados em ambientes rurais, com intensa cobertura florestal, o que não é observado neste experimento.

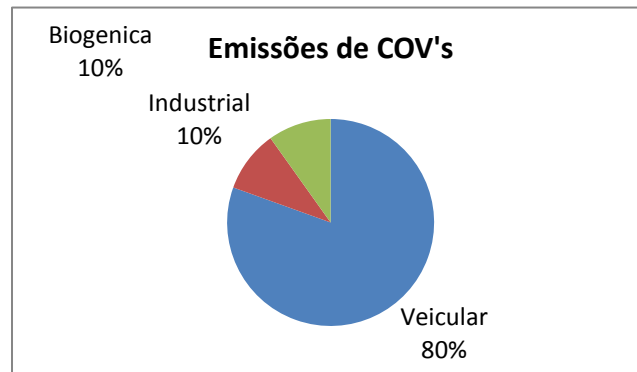


Figura 5.5 Porcentagem das principais fontes emissoras de COV's leves durante o experimento

6. CONCLUSÕES

Neste experimento determinou-se a concentração de COV's leves na baixa atmosfera de São José dos Campos. Para determinação da concentração de COV's foi utilizado tubos adsoventes (denuders) de aço inoxidável. Para esta pesquisa foi utilizado tubos "Air Toxics", pois apresentam enchimento de carbono grafítizado, específico para adsorção de hidrocarbonetos relacionados com a produção de ozônio. O ar circundante é amostrado utilizando-se uma bomba de ar portátil. Na análise, as amostras passam inicialmente por um sistema de dessorção térmica e em seguida são analisadas em um cromatógrafo CG Shimadzu, com um detector DIC.

Os resultados evidenciaram uma predominância de gases orgânicos voláteis como o isopentano, 1-penteno, 3-metil-pentano, 2,3-dimetil-butano, butano e isopreno. Os resultados evidenciam que as concentrações de butano encontradas 0,06 ug/m³ até 12,24 ug/m³ variam dentro dos resultados encontrados por outros autores em regiões urbanas. Observamos que os maiores picos de butano apresentam-se em dias claros e bem ensolarados com alta temperatura, o que também acontece com o gás isopreno. Este tem origem exclusivamente biogênica e apresentou concentrações consideráveis de 0,214 ug/m³ até 1,006 ug/m³ superiores as concentrações encontradas por outros autores na cidade de São Paulo. Observamos que a cobertura vegetal no entorno dos pontos de coleta (~ 20%) pode influenciar positivamente nas emissões de COV's biogênicos na região. As oscilações das concentrações desses compostos estão diretamente relacionados a temperatura e radiação solar nos dias de coleta, as quais variaram consideravelmente durante o experimento. Uma avaliação de todas as coletas realizadas neste experimento mostra que a queima de combustíveis fósseis representa cerca de 80% (veicular) das emissões e 10% das emissões são identificadas como biogênicas, indicando que as emissões biogênicas representam uma pequena parcela nas emissões na região urbana de São José dos Campos. Estes resultados mostram-se contrário ao comportamento de COV's observados em áreas rurais. Porém, as concentrações de isopreno são maiores do que as observadas em grandes metrópoles como São Paulo.

7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, E. L. Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas - Campinas, 2007.

ALTSHULLER, A. P. Review : natural volatile organic substances and their effect on air quality in the United States. **Atmospheric Environment**, vol. 17. n. 02, p. 2131-2165, 1983.

AQUINO, C. A. B. Identificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por florestas na região amazônica. 2006. 106f. Dissertação (Mestrado em Física e Meio Ambiente) – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2006

ATKINSON, R. Gas phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 26, n. 2, p. 215-290, 1997;

ATKINSON, R. Gas Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds, p. 65-89; in: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology Volume 4, **Royal Society of Chemistry**, United Kingdom, 1995;

AULICH, T. R.; HE, X.; GRISANTI, A. A. et al. Gasoline Evaporation – Ethanol and Nonethanol Blends. **Journal of Air and Waste Management Association**, v. 44, p.1004 – 1009, august, 1994;

BAIRD, C. Química Ambiental, Bookman, 2ª ed., Porto Alegre - RS, Brasil, 2002;

CALFAPIETRA, C.; FARES, S.; LORETO, F. Volatile organic compounds from Italian vegetation and their interaction with ozone. **Environmental Pollution**, vol. 157, n. 5, p. 1478-1486, 2009.

CAPE, J. N. Interactions of forests with secondary air pollutants: Some challenges for future research. **Environmental Pollution**, vol. 155, p. 391-397, 2008.

CETESB. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2003, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003;

CETESB. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2009, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2009;

CETESB. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2010, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2010;

CHIARANDA, H. S. Volatilização dos compostos BTEX em ambientes superficiais contaminados com gasolina e etanol: comparação entre concentrações medidas e simuladas. 2006. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CLÉMENT, M.; ARZEL, S.; LE BOT, B.; SEUX, R.; MILLET, M. Adsorption/thermal desorption-GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere, *Chemosphere*, v. 40, p. 49-56, 2000.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. e BONATO, P. Fundamentos de Cromatografia. Editora da Unicamp, Campinas, Brasil, 2006;

COLLS, J. **Air Pollution**, 2nd ed. Taylor & Francis, 2002. 560p. Disponível em: <<http://books.google.com/books?id=ro-Ro-nJC8C&printsec=frontcover&dq=air+pollution+colls&hl=pt-BR>> Acesso em: 12 mai. 2009.

CURCI, G.; BEEKMANN, M.; VAUTARD, R. ; SMIA TEK, G. ; STEINBRECHER, R. ; THELOKE, J.; FRIEDRICH, R. Modelling study of the impact of isoprene and terpenobiogenic emissions on European ozone levels. **Atmospheric environment**, vol. 43, p. 1444- 1455, 2009.

CRUMP, D. R., Volatile Organic Compounds in Indoor Air, p. 109-124; in: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in **Environmental Science and Technology Volume 4, Royal Society of Chemistry, United Kingdom**, 1995;

DERWENT, R. G., Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere, p. 1-15, in: Hester, R. E. e Harrison, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology, vol. 4, **The Royal Society of Chemistry**, Cambridge, UK, 1995;

DERWENT, R. G.; JENKIN, M. E.; SAUNDERS, S. M. Photochemical Ozone Potentials for a Large Number of Reactive Hydrocarbons under European Conditions , **Atmospheric Environment** v. 30, n. 2, p. 181-199, 1996;

DERWENT, R. G.; DAVIES, T. J.; DELANEY, M. et al. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C2 – C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. **Atmospheric Environment** v. 34, p. 297- 312, 2000;

DOMINGUEZ-TAYLOR, P.; RUIZ-SUAREZ, L.G.; ROSAS-PEREZ, I.; HERNÁNDEZ-SOLIS, J. M.; STEINBRECHER, R. Monoterpene and isoprene emissions from typical tree species in forests around Mexico City. **Atmospheric Environment**, vol. 41, p. 2780–2790, 2007.

FUENTES, J. D.; WANG, D.; BOWLING, D. R.; POTOSNAK, M.; MONSON, R. K.; GOLIFF, W. S.; STOCKWELL, W. R. Biogenic Hydrocarbon Chemistry within and Above a Mixed Deciduous Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, vol. 56, p. 165-185, 2007.

GABAI, B. Remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção. 2000. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

GHOSHAL, A. K.; MANJARE, S. D. Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, vol. 15, p. 413–421, 2002.

GOMES, G.; DVORSAK, P e HEIL, T. Indústria Petroquímica Brasileira: Situação Atual e Perspectivas. BNDES Setorial, n. 21, p. 75-104, Rio de Janeiro, março, 2005;

GORDON, S. M.; WALLACE, L. A.; BRINKMAN, M. C. et al. Volatile Organic Compounds as Breath Biomarkers for Active and Passive Smoking. **Environmental Health Perspectives**, v. 10, n. 7, july, 2002;

GRAINGER, A. Modeling the Impact of Alternative Afforestation Strategies to Reduce Carbon Dioxide Emissions, Intergovernmental Panel on Climate Change University of São Paulo, 10p., 1990.

GUENTHER, A. A global model of natural volatile organic compounds emissions, **Journal of Geophysical Research**, v. 100, p. 8873-8892, 1995.

GUENTHER, A.; HEWITT, C. N.; ERICKSON, D.; FALL, R.; GERON, C.; GRAEDEL, T.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; LERDAU, M.; McKAY, W. A.; PIERCE, T.; SCHOLLES, B.; STEINBRECHER, R.; TALLAMRAJU, R.; TAYLOR, J.; ZIMMERMAN, P. A global model of natural volatile organic compound emissions. **Journal of Geophysical Research**, vol. 100, p. 8873–8892, 1995.

GUENTHER, A.; HEWITT, C. N.; ERICKSON, D.; FALL, R.; GERON, C.; GRAEDEL, T.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; LERDAU, M.; McKAY, W. A.; PIERCE, T.; SCHOLLES, B.; STEINBRECHER, R.; TALLAMRAJU, R.; TAYLOR, J.; ZIMMERMAN, P. A global model of natural volatile organic compound emissions. **Journal of Geophysical Research**, vol. 100, p. 8873–8892, 1996.

GUENTHER, A.; BAUGH, B.; BRASSEUR, G.; GREENBERG, J.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; SERCA, D.; VIERLING, L. Isoprene emission estimates and uncertainties for the Central African EXPRESSO study domain, **Journal of Geophysical Research**, v. 104, p. 30609- 30624, 1999.

GUENTHER, A.; GERON, C.; PIERCE, T.; LAMB, B.; HARLEY, P.; FALL, R. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. **Atmospheric Environment**, vol. 34, p. 2205-2230, 2000.

GUIBET, J. Fuels and Engines (Technology - Energy – Environment), Volume 1, **Editions TECHNIP, Revised edition**, Paris, France, 1999;

GUIBET, J. Fuels and Engines (Technology - Energy – Environment), Volume 1, **Editions TECHNIP, Revised edition**, Paris, France, 1999a;

GUIBET, J. Fuels and Engines (Technology - Energy – Environment), Volume 2, **Editions TECHNIP, Revised edition**, Paris, France, 1999b;

HSIEH, W.-D.; CHEN, R.-H.; WU, T.-L. et al. Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline blended fuels. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 403-410, 2002;

ISEBRANDS, J. G.; GUENTHER, A. B.; HARLEY, P.; HELMIG, D.; KLINGER, L.; VIERLING, L.; ZIMMERMAN, P.; GERON, C. Volatile organic compound emission rates from mixed deciduous and coniferous forests in Northern Wisconsin, USA. **Atmospheric environment**, vol. 33, p. 2526-2536, 1999.

ISODOROV, V.A.; ZENKEVICH, I.G.; IOFFE, B.V. Volatile atmospheric compounds in the atmosphere of forests, **Atmospheric Environment**, v.19, p. 1-8, 1985.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry Unified Nomenclature for Chromatography. *J. Pure Appl. Chem.*, v. 65, n. 4, p. 819-872, 1993; citadoem: GROB, R. L. *Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, 3rd edition, USA, 1995;

KESSELMEIER, J; KUHN, U.; WOLF, A.; ANDREAE, M. O.; CICCIOI, P.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; GUENTHER, A.; GREENBERG, J.; DE CASTRO VASCONCELLOS, P.; TELLES DE OLIVA; TAVARES, T.; ARTAXO, P.

Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazônia. **Atmospheric Environment**, vol. 34, p. 4063-4072, 2000.

KEITH, L. H. Principals of Environmental Sampling, American Chemical Society ACS Professional Reference Book, 1988;

KIM, K. J.; KIM, Y. J.; MA, Y-I.; KIM, J-C ; SUNWOO, Y. A modeling study of the impact of natural and urban forest on ambient ozone. **Korean Journal of Chemical Engineering**, vol. 25, n. 03, p. 483-492, 2008.

KIRCHESTETTER, T. W.; SINGER, B. C.; HARLEY, R. A. et al. Impact of Oxigenated Gasoline use on California Light-duty vehicle Emissions. **Environmental Science and Technology**, vol. 30, n. 2, 1996;

KOMENDA, M.; PARUSEL, E.; WEDEL, A.; KOPPMANN, R. Measurements of biogenic VOC emissions: sampling, analysis and calibration. **Atmospheric Environment**, vol. 35, p. 2069-2080, 2001.

LE COIREC, P. **Les composés organiques volatils dans l'environnement**. Nantes: Ecole de Mines de Nantes, 1998. 734p.

LELIEVELD, J.; BUTLER, T. M.; CROWLEY, J. N.; DILLON, T. J.; FISCHER, H.; GANZEVELD, L.; HARDER, H.; LAWRENCE, M. G.; MARTINEZ, M.; TARABORRELLI, D.; WILLIAMS, J. Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. **Nature**, vol. 452, n. 10, p. 737-740, 2008.

LORA, E. E. S., *Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte*, ANEEL, Brasília- Distrito Federal, 2000;

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry*, 6th ed., CRC Press, USA, 1994;

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental chemistry: The atmosphere and atmospheric chemistry**; Boca Raton: CRC Press LLC. 2001a.

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental Chemistry: Organic Air Pollutants and Photochemical Smog**. Boca Raton: CRC Press LLC. 2001b.

METHOD TO-17. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, EPA – **Environmental Protection Agency**, 1999.

MOREIRA DOS SANTOS, C.; AZEVEDO, D. A. E AQUINO NETO, F. R. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station. **Atmospheric Environment**, v.38, p. 1247-1257, 2004;

MOUKHTAR, S.; BESSAGNET, B.; ROUIL, L.; SIMON, V. Monoterpene emissions from Beech (*Fagussylvatica*) in a French forest and impact on secondary pollutants formation at regional scale. **Atmospheric Environment**, vol. 39, p. 3535–3547, 2005.

MOUKHTAR, S.; BESSAGNET, B.; ROUIL, L.; SIMON, V. Monoterpene emissions from Beech (*Fagussylvatica*) in a French forest and impact on secondary pollutants formation at regional scale. **Atmospheric Environment**, vol. 39, p. 3535–3547, 2005.

MURLIS, J.; Volatile Organic Compounds: The Development of UK Policy, p. 125-131, in: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology Volume 4, **Royal Society of Chemistry**, United Kingdom, 1995;

NETO, S. V.; SILVA, C.; MOREIRA, C. M.; MARQUES, M. C. Inventário de emissões de compostos orgânicos voláteis biogênicos pela floresta de Trás-os-Montes e Alto Douro, Norte de Portugal. **ScientiaForestalis**, n. 76, p. 35-44, 2007.

PANG, X.; MU, P.; ZHANG, Y.; LEE, X.; YUAN, J. Contribution of isoprene to formaldehyde and ozone formation based on its oxidation products measurement in Beijing, China. **Atmospheric Environment**, vol. 43, p. 2142–2147, 2009.

PAOLETTI, E. Ozone and urban forests in Italy. **Environmental Pollution**, vol. 157, p. 1506–1512, 2009.

PEDROZO, M. F. M. et al. Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo. **Centro de Recursos Ambientais - CRA, Cadernos de Referência Ambiental**, v. 12, Salvador, 2002;

PISANE, S. O., POOL, C. S., MARTINS, L. D. et al. Avaliação de compostos orgânicos voláteis emitidos por fontes naturais. 25a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 20 a 23 de Maio de 2002;

PRETTO, A.O estudo do comportamento dos gases-traço O_3 , NO_x , CO, SO_2 e de COV's na atmosfera da cidade de São Paulo Dissertação (Mestrado em Ciência na área de Tecnologia Nuclear -Materiais) – Universidade Estadual de São Paulo- São Paulo,2005.

RÄISÄNEN, T.; RYYPÖ, A.; KELLOMÄKI, S. Monoterpene emission of a boreal Scots pine (*Pinussylvestris* L.) forest.**Agricultural and Forest Meteorology**, vol. I49, p. 809-819,2009.

RINNE, H. J. I.; GUENTHER, A. B.; GREENBERG, J. P.; HARLEY, P. C. Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature. **Atmospheric Environment**, vol. 36, p. 2421–2426, 2002.

SALERNO, G.G.; BURTON, M. R.; OPPENHEIMER, C.; CALTABIANO, T.; RANDAZZO, D.; BRUNO N.; LONGO, V. Three-years of SO_2 flux measurements of Mt. Etna using an automated UV scanner array: Comparison with conventional traverses and uncertainties in flux retrieval. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, vol. 183, v. 1-2, p. 76- 83, 2009

SCHIRMER, W. N. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo. 2004. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SCHIRMER, W. N.;QUADROS,M.E.Compostos orgânicos Voláteis biogênicos emitidos a partir de vegetação e seu papel no ozônio troposféricourbano.**REVSBAU, Piracicaba** – SP, v.5, n.1, p.25-42, 2010

SEINFELD, J.H.; Pandis, S.N. **Atmospheric Chemistry and Physics**.1 ed. Vol. 1. 1998, New York: Wiley. 1326p.

SEINFELD, J.H.; Pandis, S.N. **Atmospheric Chemistry and Physics**.2 ed. Vol. 1. 2006, New York: Wiley. 1203p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. e NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**; 5ª edição, Bookman, Porto Alegre, 2002

SOUZA, S. R.; CARVALHO, L. R. F. Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. **Química Nova**, vol. 24, n. 01, p. 60-67, 2001.

SOUZA, S. R.; VASCONCELLOS, P. C.; MANTOVANI, W.; CARVALHO, L. R. F. Emissão por folhas de *Ficusbenjamina*L. (Moraceae) de compostos orgânicos voláteis oxigenados. **Revista Brasileira de Botânica**, vol. 25, n. 04, p. 413-418, 2002.

STEINBRECHER, R.; SMIATEK, G.; KÖBLE, R.; SEUFERT, G. ; THELOKE, J. ; HAUFF, K.; CICCIOI, P.; VAUTARD, R.; CURCI, G. Intra- and inter-annual variability of VOC emissions from natural and seminatural vegetation in Europe and neighbouring countries. **Atmospheric Environment**, vol. 43, p. 1380–1391, 2009.

TROSTDORF, C.R.; GATTI, L.V.; YAMAZAKI, A.; POTOSNAK, M.J.; GUENTHER, A.; MARTINS, W.C.; MUNGER, J.W. Seasonal cycles of isoprene concentrations in the Amazonian rainforest, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, v. 4, p. 1291-1310, 2004.

USEPA - U. S. Environmental Protection Agency. Compendium Method TO - 15: Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), 2nd edition, Center for Environmental research Information, Office of Research and Development, U. S. Environmental Protection Agency, EPA/625/R-96/010b, Ohio, USA, Jan., 1997;

WALLACE, J.M.; HOBBS, P.V. Atmospheric Science – An Introduction Survey: International Geophysics Series, 505p., 2006.

WILSKE, B.; KAO, K-F.; SCHEBESKE, G.; CHEN, J-W.; WANG, A.; KESSELMEIER, J. Isoprenoid emissions of trees in a tropical rainforest in Xishuangbanna, SW China. **Atmospheric Environment**, vol. 41, p.3748–3757, 2007.

ZYSMAN, B.; SKELLY, P. D. Why some solvents are given VOC exempt status by the EPA and what the future holds. **Metal Finishing**, vol. 98, n. 02, p. 84-88, 2001.

WINTERS, A. J.; ADAMS, M. A.; BLEBY, T. M.; RENNENBERG, H.; STEIGNER, D.; STEINBRECHER, R.; KREUZWIESER, J. Emissions of isoprene, monoterpene and shortchained carbonyl compounds from Eucalyptus spp. in southern Australia. **Atmospheric Environment**, xxx, p. 1–9, 2009.

ZUNCKEL, M.; CHILOANE, K.; SOWDEN, M.; OTTER, L. Biogenic volatile organic compounds: The state of knowledge in southern Africa and the challenges for air quality management. **South African Journal of Science**, vol. 103, March/April, p. 107-112, 2007.