

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**Estudo dos Principais Precursores de Ozônio na  
Região Metropolitana de São Paulo**

**DÉBORA SOUZA ALVIM**

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

**ORIENTADORA:  
Dra. LUCIANA VANNI GATTI**

**São Paulo  
2013**

*À Deus, meus irmãos, sobrinhos e meus pais, Jovelina e Marivaldo pelo amor, apoio e compreensão.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir concluir esta etapa, por estar sempre ao meu lado e me dá força.

Aos meus pais, Marivaldo Alvim Mercês e Jovelina Souza Alvim, pelo amor, educação, apoio, oportunidade, compreensão, auxílio, suporte financeiro, estímulos incondicionais e serem o meu espelho.

Aos meus irmãos, em especial, Solange Alvim Nascimento e Vagner Alvim Nascimento, pelo amor, educação, apoio e suporte financeiro durante minha infância e adolescência.

Ao meu irmão Elias Alvim Mercês por ser meu melhor amigo de infância e adolescência.

Aos demais 5 irmãos, Adriana Alvim Rocha, Ivani S. Alvim Rocha, Valdir S. Alvim, Verivalda Alvim de Almeida e Vera Lúcia N. Mercês, pelo amor, educação e apoio.

Aos 13 sobrinhos e 4 sobrinhos netos pelo respeito e amor incondicional desta família.

À Dra. Luciana Vanni Gatti pela oportunidade, orientação, apoio, confiança, incentivo, amizade, sugestões e discussões.

As amigas do Centro Educacional SESI 129, Adriana C. Scanavaca Garcia, Cíntia de F. Pereira, Cristiane de Q. Moreira Jackle, Fernanda L. Reis, Renata G. Mota Baldin e Roberta Lins Appel pelos 24 anos de amizade.

As amigas da ETEC Professor Horácio Augusto da Silveira, Fernanda Wetter Strafacci, Iris Ingrid Silva, Janaina A. da Costa, Janaina Gerenutti Zanellatto, pelos 18 anos de amizade.

Ao amigo Junior Santana da Escola Técnica Oswaldo Cruz.

Aos amigos do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Adriana Posso, Alexandra Silva, Almir Vieira de França, Jean C. S. Costa, Marco A. Suller Garcia e Milton Machado, pelo apoio, amizade e Almir pelas caronas USP-Guarulhos.

Ao amigo Edison B. Gibelli pela amizade e por me ensinar dirigir nas marginais Tietê e Pinheiros.

Ao Professor Sérgio Machado Corrêa, da UERJ-Resende, por estar sempre disposto a ensinar, aplicar o modelo OZIPR, responder todos meus e-mails e pelas realizações das análises de etanol e compostos carbonílicos.

Ao amigo e estudante de iniciação científica Carlos E. Rossatti de Souza por me auxiliar com os dados deste trabalho, revisões, etc. Pela amizade e paciência.

A João Paulo Orlando por me ensinar aplicar o modelo OZIPR.

Aos amigos do IPEN, em ordem alfabética: Alexandre Martinewski, Amélia Yamazaki, Angélica Pretto, Caio S. C. Correia, Elaine Arantes Jardim Martins, Juan Gamaro, Juliana I. Otomo, Luana S. Basso, Lucas Gatti, Maria Helena dos Santos, Mônica T. D'Amelio Felipe e Viviane F. Borges pelos 10 anos de convivência, agradeço àqueles que contribuíram na realização deste trabalho, pela amizade, agradáveis conversas, descontrações, apoio e pela paciência. Obrigada por tudo!

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo e auxílio financeiro para esta pesquisa.

À Dra. Maria Aparecida Fausto Pires, Gerente do CQMA (Centro de Química e Meio Ambiente) e ao IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela infraestrutura e oportunidade de realizar o trabalho.

Aos meus professores do Recanto do Tigrinho Amigo atual Colégio El Shadai, C.E SESI 129, ETEC Prof. Horácio A. da Silveira, Escola Técnica Oswaldo Cruz, Instituto de Química da USP e IPEN/USP.

A CETESB e CET por disponibilizar os dados necessários pela realização deste trabalho e colaboração durante os experimentos.

Enfim, agradeço a todos os amigos, que riram comigo nos momentos alegres e que me apoiaram nos momentos difíceis desta etapa na minha vida. Muito Obrigada. Que Deus abençoe todos vocês.

# ESTUDO DOS PRINCIPAIS PRECURSORES DE OZÔNIO NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

Débora Souza Alvim

## RESUMO

O ozônio ( $O_3$ ) é um dos poluentes que representa grande preocupação em termos de qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). No ano de 2012 foram observados 98 dias de ultrapassagens do padrão horário da qualidade do ar para este poluente na RMSP. A exposição aos poluentes atmosféricos como  $O_3$  e outros está associada ao prejuízo da saúde respiratória. O enfoque deste estudo é determinar os principais Compostos Orgânicos Voláteis (COV) precursores de  $O_3$  para auxiliar no controle deste poluente.

Neste trabalho foram realizadas 78 amostragens durante a semana de hidrocarbonetos no ano de 2006 e 66 amostragens de hidrocarbonetos, 62 de aldeídos e 42 de etanol durante o ano de 2011/2012, 7:00 h às 9:00 h, na estação CETESB IPEN/USP. Medidas de COV também foram realizadas no ano de 2006 e 2008, na Estação CETESB Cerqueira César. Adicionalmente, foram efetuados testes de emissões veiculares durante o ano de 2009 de 5 veículos a diesel, 3 a etanol, 2 a gasolina C e 1 motocicleta. O modelo de trajetórias OZIPR foi utilizado para determinar os principais precursores de  $O_3$ .

Durante o ano de 2011/2012, na Estação CETESB IPEN/USP, a classe de aldeídos representou 35,3% dos COV analisados em concentração na atmosfera, seguido pelo etanol 22,6%, compostos aromáticos 15,7%, alcanos 13,5%, cetonas 6,8%, alcenos 6,0% e alcadienos < 0,1%. Considerando a concentração dos compostos e sua reatividade, as simulações executadas com o modelo OZIPR mostraram que o acetaldeído contribuiu com 61,2% da formação do  $O_3$  na atmosfera da RMSP no ano de 2011/2012. Dos COV analisados, a classe dos aldeídos contribui com 74% da produção de  $O_3$ , aromáticos 14,5%, alcenos 10,2%, alcanos 1,3% e alcadienos (isopreno) 0,03%.

O estudo de emissão veicular mostrou que 39% dos aldeídos foram provenientes de veículos a etanol, 28% a diesel, 26% a gasolina C e 7% de motocicletas. As emissões dos COV por veículos a gasolina contribuíram com 44% da formação de  $O_3$ , a diesel 22%, a etanol 19% e motocicletas 15%.

# STUDY OF MAJOR PRECURSORS OZONE IN THE METROPOLITAN AREA OF SÃO PAULO

Débora Souza Alvim

## ABSTRACT

Ozone ( $O_3$ ) is a pollutant that represents great concern in terms of air quality in the metropolitan area of São Paulo (MASP). In 2012 were observed 98 days of exceedances of the standard time air quality for this pollutant in the MASP. Exposure to air pollutants such as  $O_3$  and others is associated with the injury of respiratory health. The focus of this study is to determine the main Volatile Organic Compounds (VOCs) precursors of  $O_3$  to auxiliary in control this pollutant.

In this work were made 78 samples during the week of hydrocarbons in 2006 and 66 samples of hydrocarbons, 62 of aldehydes and 42 of ethanol during the year 2011/2012, 7:00 am to 9:00 am, at the CETESB IPEN/USP station. Measurements of VOCs also were realized in 2006 and 2008, in the CETESB Cerqueira Cesar station. Additionally, were performed tests vehicle emissions during the year 2009 of 5 diesel vehicles, 3 ethanol, 2 gasool and 1 motorcycle. The OZIPR trajectory model was used to determine the main  $O_3$  precursors.

During the year 2011/2012, in the CETESB IPEN/USP station the class of aldehydes represented 35.3% of VOCs analyzed in concentration in the atmosphere, followed by ethanol 22.6%, aromatics 15.7%, alkanes 13.5%, ketones 6.8%, alkenes 6.0% and alkadienes <0.1%. Considering the concentration of the compounds and their reactivity, the simulations executed with the model showed that acetaldehyde OZIPR contributed with 61.2% to the formation of  $O_3$  in the atmosphere of MASP in the year 2011/2012. VOCs analyzed, the class of aldehydes contributed with 74% of the production of  $O_3$ , aromatics 14.5%, alkenes 10.2%, alkanes 1.3% and alkadienes (isoprene) 0.03%.

The study of vehicular emission showed that 39% of aldehydes were obtained from ethanol vehicles, 28% diesel, 26% gasoline and 7% of motorcycles. Emissions of VOCs by gasoline vehicles contributed with 44% of the formation of  $O_3$ , diesel 22%, ethanol 19% and motorcycles gasoline 15%.

## SUMÁRIO

Resumo .....	i
Abstract .....	ii
Sumário .....	iii
Lista de Tabelas .....	vi
Lista de Figuras .....	ix
Lista de Acrônimos .....	xii
<b>1 Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 A Atmosfera Terrestre .....	1
1.1.1 Estrutura da Atmosfera .....	1
1.1.2 Composição da Atmosfera .....	4
1.2 A Influência da Meteorologia na Poluição do Ar .....	7
1.3 Caracterização da Região de Estudo .....	10
1.4 Compostos Orgânicos Voláteis .....	20
1.5 Modelo de Trajetória OZIPR .....	20
1.5.1 Modelo Químico SAPRC .....	25
1.6 Justificativa do Trabalho .....	29
<b>2 Objetivos</b> .....	<b>32</b>

2.1 Objetivo Geral .....	32
2.2 Objetivos Específicos .....	32
<b>3 Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>33</b>
3.1 Poluição Atmosférica .....	33
3.2 Poluição Fotoquímica e Formação de O <sub>3</sub> .....	44
<b>4 Metodologia .....</b>	<b>55</b>
4.1 Descrição dos Locais de Amostragem .....	55
4.2. Metodologia de Amostragem e Análise .....	56
4.2.1 Metodologia de Amostragem de Hidrocarbonetos .....	56
4.2.2 Identificação e Quantificação dos Hidrocarbonetos .....	57
4.3 Metodologia de Amostragem e Análise de Aldeídos .....	61
4.3.1 Purificação da 2,4-dinitrofenilhidrazina .....	61
4.3.2 Preparo da Solução Impregnadora .....	62
4.3.3 Impregnação dos Cartuchos .....	62
4.3.4 Verificação da Contaminação dos Cartuchos .....	63
4.3.5 Calibração .....	63
4.3.6 Amostragem .....	63
4.4 Metodologia de amostragem e análise de etanol .....	64
4.5 Modelo de Trajetória OZIPR .....	65



4.6 Metodologia dos Ensaio Veiculares .....	68
4.6.1 Teste do Dinamômetro e Amostragem dos Gases .....	68
4.6.2 Análises e Quantificação dos Gases .....	71
<b>5 Resultados e Discussão .....</b>	<b>73</b>
5.1 Estudo na Estação CETESB/IPEN em 2006 e 2011/2012 .....	73
5.1.1 Principais COV Precusores de Ozônio nos Estudos de 2011/2012 ..	87
5.2 Estudo de COV na Estação CETESB Cerqueira César em 2006 e 2008 .....	100
5.2.1 Principais COV Precusores de Ozônio nos Estudos de 2008 .....	109
5.3 Determinação dos Fatores de Emissão dos COV .....	115
5.3.1 Contribuição Relativa de Cada Tipo de Veículo/Combustível na Formação de Ozônio .....	122
5.4 Avaliação da Evolução do Cenário de Concentração dos Poluentes na Atmosfera, Consumo de Combustível, Emissões de Poluentes, Frota e Área Urbanizada .....	125
<b>6 Conclusões .....</b>	<b>128</b>
<b>7 Sugestões para Estudos Futuros .....</b>	<b>129</b>
<b>ANEXO 1 .....</b>	<b>130</b>
<b>ANEXO 2 .....</b>	<b>131</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>152</b>

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Composição do ar seco na baixa atmosfera a pressão de 1 atm .....	5
TABELA 2 – Estimativa de emissão das fontes de poluição do ar na RMSP em 2011 .....	13
TABELA 3 - Número de dias com ultrapassagem do padrão de ozônio na RMSP ..	19
TABELA 4 - Fontes e características dos principais poluentes na atmosfera .....	36
TABELA 5 - Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA N° 03 de 28/06/90) .....	39
TABELA 6 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar (Resolução CONAMA N° 03 de 28/06/90) .....	40
TABELA 7 – Novos padrões da qualidade do ar .....	41
TABELA 8 – Classificação da qualidade do ar e efeitos na saúde .....	42
TABELA 9 - Concentrações médias (ppbv) de COV de estudos realizados em áreas urbanas de diferentes países .....	50
TABELA 10 - Concentrações médias (ppbv) de formaldeído e acetaldeído de estudos realizados em áreas urbanas de diferentes países .....	52
TABELA 11 - Concentrações médias (ppbv) de metanol e etanol de estudos realizados em áreas urbanas .....	54
TABELA 12 - Características dos veículos testados .....	69
TABELA 13 – Concentração média (ppbv) dos hidrocarbonetos, durante as estações do ano, referentes às amostras coletadas no ano de 2006 na Estação CETESB IPEN/USP .....	73
TABELA 14 – Concentração média dos COV (ppbv), durante as estações do ano, referentes às amostras coletadas nos anos de 2011/2012 na Estação CETESB IPEN/USP .....	75
TABELA 15 – Concentrações médias em ordem dos 15 hidrocarbonetos mais abundantes referentes às amostras coletadas dentro do Túnel Jânio Quadros no ano de março de 2004, as concentrações médias em ppbv destes compostos fora do Túnel Jânio Quadros e na Estação CETESB IPEN/USP durante o ano de 2006. ....	77
TABELA 16 – Concentrações médias em ordem crescente em ppbv dos 47 hidrocarbonetos mais abundantes referente às amostras coletadas dentro do Túnel Jânio Quadros em maio de 2011 e as concentrações médias destes compostos na Estação CETESB IPEN/USP durante o ano de 2011/2012 .....	78

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

