



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

José Luiz Gatto Pereira

**Qualidade do Ar em Ambiente Intraurbano.**

**Estudo de caso: IPEC/FIOCRUZ – Rio de Janeiro/RJ.**

Rio de Janeiro

2009

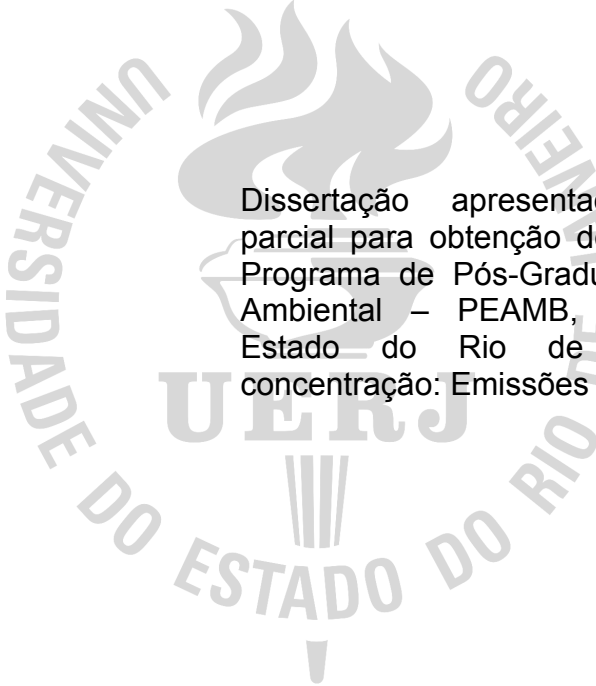
# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

José Luiz Gatto Pereira

**Qualidade do Ar em Ambiente Intraurbano.  
Estudo de caso: IPEC/FIOCRUZ – Rio de Janeiro/RJ.**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PEAMB, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, área de concentração: Emissões Atmosféricas.

Orientador: Prof. Dr. Júlio Domingos Nunes Fortes

Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins

Rio de Janeiro

2009

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/B

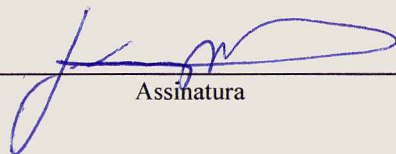
P436 Pereira, José Luiz Gatto.  
Qualidade do ar em ambiente intraurbano. Estudo de caso:  
IPEC/FIOCRUZ – Rio de Janeiro/RJ José Luiz Gatto Pereira – 2009.  
137 f.: il.

Orientador: Júlio Domingos Nunes Fortes.  
Co-orientador: Eduardo Monteiro Martins.  
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro, Faculdade de Engenharia.  
Bibliografia: f.128

1. Avaliação de riscos ambientais - Teses. 2. Poluentes – Aspectos  
ambientais. 3. Poluição – Avaliação de risco. 4. Fotoquímica. I.  
Fortes, Júlio Domingos Nunes. II. Martins, Eduardo Monteiro. III.  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Engenharia.  
IV. Título.

CDU 504.064

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.



Assinatura

09/02/2009

Data


José Luiz Gatto Pereira


**Qualidade do Ar em Ambiente Intraurbano.  
Estudo de caso: IPEC/FIOCRUZ – Rio de Janeiro/RJ.**


Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PEAMB, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, área de concentração: Emissões Atmosféricas.

Aprovado em 09 de fevereiro de 2009.

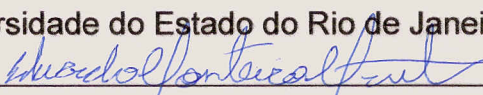
Banca Examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Josino Costa Moreira  
Fundação Osvaldo Cruz.

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Lorena Quitério  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnológica do Rio de Janeiro.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Júlio Domingos Nunes Fortes  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Rio de Janeiro

2009

## DEDICATÓRIA

A Deus.

...E todos que toleraram minha ausência.

*Toxicity.*  
System Of A Down

## RESUMO

Pereira, José Luiz Gatto. Qualidade do Ar em Ambiente Intraurbano. Estudo de caso: IPEC/FIOCRUZ – Rio de Janeiro/RJ. Brasil, 2009. 137 f.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

O presente trabalho busca mostrar tendências de variações nos valores das concentrações de poluentes atmosféricos gasosos e particulados entre dois pontos de amostragem próximos, em ambiente intraurbano, separados por algumas dezenas de metros. Essa tarefa de monitoramento da qualidade do ar é recente e o referencial teórico ainda é escasso. Estações regionais com essa finalidade são separadas, geralmente, por distâncias de algumas dezenas de quilômetros, atendendo áreas como bairros e metrópoles. Os poluentes avaliados para constatar essa tendência foram formaldeído, acetaldeído e  $MP_{10}$ . As medições foram realizadas simultaneamente em dois pontos próximos, na área externa do Instituto de Pesquisa Clínica Evandro Chagas – IPEC, no campus da FIOCRUZ/RJ. Traçou-se, nesse ambiente, como metodologia, uma grade horizontal virtual bidimensional de baixa resolução, com malhas quadradas de 200m de lado. Numa unidade de malha (célula) escolhida, cujos extremos apresentavam fatores ambientais diferenciados, foram instalados os dois pontos de amostragem. Um situado próximo de cânions, bosque, sob incidência indireta da radiação solar e topografia complexa. Outro, no campo aberto. Verificou-se, com aplicação da Análise de Cluster, que há variações nos valores das concentrações dos três poluentes entre os dois pontos. Os resultados das 72 amostragens revelaram que 70,6% dos valores das concentrações do formaldeído variaram entre os dois pontos, inclusive, com redução nos valores médios de suas concentrações entre o campo,  $9,19\mu\text{g m}^{-3}$ , e o IPEC,  $7,30\mu\text{g m}^{-3}$ . O acetaldeído, com concentração média em torno de  $20\mu\text{g m}^{-3}$ , apresentou 45,5% de variações entre os dois pontos de amostragem, O  $MP_{10}$ , 75% de variações, com concentração média acima  $100\mu\text{g m}^{-3}$  e dependência de eventos adversos localizados próximos aos amostradores. Observou-se, com a análise dos resultados, que a incidência direta da radiação solar (fotoquímica), o tipo de cobertura do solo, a presença de cânions urbanos e proximidade da rodovia influenciaram nas variações dessas concentrações. Pode-se concluir, que mesmo com a baixa resolução da grade horizontal, se detectou uma tendência para variações nessas concentrações. Dentre algumas perspectivas, este trabalho pretende incrementar essa pesquisa com aplicação de métodos numéricos, outras resoluções de grade, análise de risco subcrônico *slope factor*, possibilidade de utilizar barreiras físicas de contenção entre a rodovia e o campus da FIOCRUZ, avaliação da composição elementar do MP, para verificar presença de metais de transição e bioaerossóis a ele vinculado, nos dois pontos de amostragens.

Palavras-chave: Fotoquímica. Material Particulado. Ambiente Intraurbano. Análise de Risco. Poluição Atmosférica.



## ABSTRACT

Basically, this dissertation quest shows trends in changes in values of concentrations of gaseous atmospheric pollutants and particulate between two sampling points coming in intra-urban environment, separated by a few tens of meters. The task of monitoring air quality is recent and the theoretical basis is still scarce. Regional stations for this purpose are separated, typically by distances of a few tens of kilometers, because areas such as neighborhoods and cities. The pollutants assessed to see this trend were formaldehyde, acetaldehyde and MP<sub>10</sub>. The measurements were performed simultaneously in two points ahead in the external area of the *Evandro Chagas* Clinical Research Institute – IPEC, on the campus of FIOCRUZ. Is outlined in this environment, as a methodology, a virtual two-dimensional horizontal grid of low resolution, with square meshes of side 200m. Unit of grid (cell) chosen, whose ends had different environmental factors were at the two points of sampling. One located near canyons, forest, under indirect effect of solar radiation and complex topography. Another, in the open field. It was with the application of Cluster Analysis, there are variations in the values of the concentrations of three pollutants between the two points. The results of 72 samples revealed that 70.6% of the values of concentrations of formaldehyde ranged between two points, even with reduction in the average values of their concentrations between the field, 9.19 g m<sup>-3</sup>, and IPEC, 7.30 g m<sup>-3</sup>. The acetaldehyde, with average concentration of about 20µg m<sup>-3</sup>, showed 45.5% of variation between the two sample points, the MP<sub>10</sub>, 75% of variation, with mean concentrations above 100µg m<sup>-3</sup> and dependency of adverse events found next to the samplers. It was the analysis of results, that the incidence of direct solar radiation (photochemistry), the type of soil cover, the presence of urban canyons and near the highway influenced changes in these concentrations. It can be concluded that even with the low horizontal resolution of the grid, we detected a tendency for changes in these concentrations. Among some perspectives, this work aims to enhance the search with application of numerical methods, other resolutions of grade, risk assessment and systemic sub-chronic slope factor, ability to use physical barriers to contain between the highway and the campus of FIOCRUZ, evaluation of the composition MP's elementary to verify the presence of transition metals and bioaerosol bound to it in two points of sampling.

Keywords: Photochemistry. Particulate Matter. Environment Intra-urban. Risk Assessment. Air Pollution.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.1:</b>	As principais regiões da atmosfera terrestre.....	26
<b>Figura 1.2:</b>	Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico.....	30
<b>Figura 1.3:</b>	Esquema de aerossóis inorgânicos com um cinturão de vapor de água. ....	31
<b>Figura 1.4:</b>	Exposição fotográfica visando com câmera de telefone móvel Motorola V3, de 1,2 Mp, no Bairro de Manguinhos, RJ, de dentro do campus da FIOCRUZ, com a objetiva direcionada para SE, a 10 km do maciço.....	35
<b>Figura 1.5:</b>	Estrutura molecular das carbonilas .....	39
<b>Figura 1.6:</b>	Foto de Satélite do Programa ATMOS da Bacia Aérea III....	54
<b>Figura 1.7</b>	Três fluxos de ar associados aos obstáculos com diferentes alturas e larguras para simular ruas e cânions. ....	64
<b>Figura 1.8</b>	Representação esquemática da secção vertical em uma área com quatro torres de medição de turbulência, 1-4 e duas torres para medições de concentrações ("T").....	65
<b>Figura 2.1:</b>	Foto de satélite extraído do <i>Google Earth</i> versão livre. ....	73
<b>Figura 2.2:</b>	Mapa ilustrativo da região estudada com a resolução da grade de células. ....	74
<b>Figura 2.3</b>	Locais de amostragem. As duas bombas no ponto A – campo de futebol – FIOCRUZ.....	76
<b>Figura 2.4</b>	Locais de amostragem. As duas bombas no ponto B – Centro Hospitalar do IPEC – FIOCRUZ.....	76
<b>Figura 2.5:</b>	Amostrador SIBATA, com filtro de fenda de corte 10µm sobre a bancada e a grade de entrada de ar (sem o filtro de fibra de vidro).....	80
<b>Figura 2.6:</b>	Pesagem do filtro de fibra de vidro antes e após amostragem.....	81

<b>Figura 2.7:</b>	Amostrador SKC de baixos volumes sendo calibrado de forma automática com equipamento (antes das medições).....	83
<b>Figura 2.8:</b>	Impregnação dos cartuchos para a campanha de amostragem.....	84
<b>Figura 2.9:</b>	Amostrador de baixos volumes SKC com Cartucho C18 já conectado na lateral (direito superior), através de uma pequena borracha de silicone. Tripé instalado no Ponto A – Campo de Futebol da FIOCRUZ – a 1,5m de altura do solo.....	86
<b>Figura 2.10:</b>	Aparato da cromatografia de Fase Líquida. Cromatógrafo Perkin Elmer Série 200.....	88
<b>Figura 2.11:</b>	Cromatograma da mistura padrão Supelco, fornecido pelo fabricante.....	90

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1.1</b>	Resultado do monitoramento das estações da FEEMA (2007) que compara as concentrações médias anual de partículas inaláveis com o limite padrão de concentração, fixado em $50\mu\text{g m}^{-3}$ pela Resolução CONAMA nº 03/90 (FEEMA, 2007).....	61
<b>Gráfico 1.2</b>	Resultado do monitoramento das estações da FEEMA (2007) que mostra a evolução das concentrações médias anuais de partículas inaláveis, obtidas nas estações de amostragem, ao longo dos anos. (FEEMA, 2007).....	61
<b>Gráfico 1.3</b>	Resultado do monitoramento das estações da FEEMA (2007) que mostra as maiores concentrações diárias e o número de violações ao padrão diário de qualidade do ar, fixado em $150\mu\text{g m}^{-3}$ , onde podemos observar que em 5 (cinco) estações da rede de amostragem de partículas inaláveis o limite padrão foi ultrapassado.....	62
<b>Gráfico 1.4</b>	Representação esquemática da distância euclidiana entre par de observações, para identificar pares similares, através do algoritmo hierárquico aglomerativo.....	69
<b>Gráfico 3.1:</b>	Gráfico com o Diagrama de Dispersão dos valores das concentrações de Formaldeído mensurados nos pontos A (campo) e B (IPEC).....	101

<b>Gráfico 3.2:</b>	Dendograma com os pares de cartuchos C18 utilizados e seus agrupamentos, segundo os valores das concentrações de Formaldeído.....	102
<b>Gráfico 3.3</b>	Resultado do monitoramento de formaldeído, no Campo e no IPEC, em $\mu\text{g m}^{-3}$ , com as barras que representam as médias comparadas. A barra superior no Campo e a inferior no IPEC.....	108
<b>Gráfico 3.4:</b>	Dendograma com os pares de cartuchos C18 utilizados e seus agrupamentos, segundo os valores das concentrações de Acetaldeído.....	109
<b>Gráfico 3.5</b>	Resultado do monitoramento de acetaldeído, no Campo e no IPEC, em $\mu\text{g m}^{-3}$ , cujas médias 12,09 e 12,74, respectivamente.....	112
<b>Gráfico 3.6</b>	Resultado do monitoramento de $\text{MP}_{10}$ , com os valores das concentrações em $\mu\text{g m}^{-3}$ , no Campo e no IPEC, com as barras que representam as médias comparadas. A barra superior no IPEC e a inferior no Campo.....	113
<b>Gráfico 3.7:</b>	Dendograma com os pares de filtros utilizados e seus agrupamentos, segundo os valores das concentrações de Particulados.....	115

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1:</b>	Distribuição do material particulado por tamanho aerodinâmico das partículas.....	33
<b>Tabela 1.2:</b>	Padrões da OMS de qualidade do ar e OI para material particulado: média diária em $\mu\text{g m}^{-3}$ (Fonte: VIGIAR/SUS).....	47
<b>Tabela 1.3:</b>	Quadro Resumo CONAMA 3/90 – Eventos Adversos.....	50
<b>Tabela 1.4:</b>	Localização das Estações da FEEMA (atual INEA) e os poluentes monitorados. Com estações que também realizam monitoramento de parâmetros meteorológicos (direção e velocidade dos ventos, temperatura e umidade).....	55
<b>Tabela 1.5:</b>	Comparação das medições de $\text{MP}_{10}$ (24h), em $\mu\text{g m}^{-3}$ , na última linha, e sua composição elementar. Monitoramento intraurbano em bairros do Rio de Janeiro.....	60
<b>Tabela 2.1:</b>	As concentrações em $\mu\text{g m}^{-3}$ do formaldeído e a sequência numérica dos cartuchos utilizados.....	91
<b>Tabela 2.2:</b>	As concentrações em $\mu\text{g m}^{-3}$ do acetaldeído e a sequência numérica dos cartuchos utilizados.....	92
<b>Tabela 2.3:</b>	As concentrações em $\mu\text{g m}^{-3}$ dos $\text{MP}_{10}$ e a sequência numérica dos filtros de fibra de vidro utilizados.....	92
<b>Tabela 2.4:</b>	Razão $[\text{HCHO}] \div [\text{CH}_3\text{CHO}]$ para sítios em Salvador – BA.....	94
<b>Tabela 2.5:</b>	Evolução do quantitativo de veículos proprietários no Município do Rio de Janeiro em 2007.....	94
<b>Tabela 2.6:</b>	Razão $[\text{HCHO}] \div [\text{CH}_3\text{CHO}]$ com os valores medidos das concentrações dos poluentes nos pontos de amostragem A e B.....	96
<b>Tabela 3.1:</b>	Estatística descritiva dos resultados experimentais de formaldeído e acetaldeído nos dois pontos de coleta.....	98

<b>Tabela 3.2:</b>	Estudos antecedentes comparados (valores médios).....	100
<b>Tabela 3.3:</b>	Distribuição das medições de Formaldeído em grupos, segundo a Análise de Cluster, considerando a dispersão das variáveis.....	105
<b>Tabela 3.4:</b>	Síntese Sumária de validação dos agrupamentos para as medições das concentrações de Formaldeído.....	107
<b>Tabela 3.5:</b>	Distribuição das medições de Acetaldeído em grupos, segundo a Análise de Cluster, considerando a dispersão das variáveis.....	110
<b>Tabela 3.6:</b>	Síntese Sumária de validação dos agrupamentos para as medições das concentrações de Acetaldeído.....	111
<b>Tabela 3.7</b>	Valores Estatísticos obtidos da Tabela 2.3.....	114
<b>Tabela 3.8:</b>	Distribuição das medições de MP <sub>10</sub> em grupos, segundo a Análise de Cluster.....	116
<b>Tabela 3.9:</b>	Síntese Sumária de validação dos agrupamentos para as medições das concentrações de MP <sub>10</sub> .....	117

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ACGIH</b>	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Ministério da Saúde)
<b>CC</b>	Compostos Carbonilados
<b>CDC</b>	Centres for Disease Control and Prevention ( Public Health Service, U. S. Department of Health and Human Services)
<b>CG</b>	Cromatografia de Fase Gasosa
<b>CLAE</b>	Cromatografia de Fase Líquida de Alta Eficiência
<b>CONPET</b>	Programa nacional da racionalização do uso de derivados de petróleo e do gás natural
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>COV</b>	Compostos Orgânicos Voláteis
<b>CV</b>	Coeficiente de Variabilidade
<b>DFC</b>	Dinâmica dos Fluidos Computacional
<b>DNPB</b>	Dinitrofenilhidrazina
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>HPLC</b>	High Performance Liquid Chromatography
<b>IARC</b>	International Agency for Research on Cancer
<b>INEA</b>	Instituto Estadual do Ambiente
<b>INMET</b>	Instituto Nacional de Meteorologia
<b>LAPAT</b>	Laboratório de Análise de Processos Atmosféricos
<b>MP</b>	Material Particulado



<b>MS</b>	Ministério da Saúde
<b>MTE</b>	Ministério do Trabalho e Emprego
<b>NIOSH</b>	National Institute for Occupational Safety and Health
<b>NR</b>	Normas Regulamentadoras
<b>PAST</b>	Palaeontological Statistics. Software
<b>PIXE</b>	Particle Induced X-Ray Emission
<b>PROCONVE</b>	Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores
<b>PUC</b>	Pontifícia Universidade do Rio de Janeiro
<b>OMS</b>	Organização Mundial de Saúde
<b>OPAS</b>	Organização Pan-Americana da Saúde. Organização
<b>OSHA</b>	Occupational Safety and Health Administration (U. S. Department of Labor)
<b>Tdm</b>	Tráfego Diário Médio
<b>RDC</b>	Resolução de Diretoria Colegiada
<b>SPSS</b>	Statistical Package for the Social Sciences
<b>SOMASUS</b>	Sistema de Apoio à Elaboração de Projetos de Investimento em Infra-estrutura em Saúde do Ministério da Saúde
<b>USEPA</b>	United State Environmental Protection Agency
<b>UERJ</b>	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
<b>UFRJ</b>	Universidade Federal do Rio de Janeiro
<b>UFSC</b>	Universidade Federal de Santa Catarina
<b>UFRS</b>	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
<b>USP</b>	Universidade do Estado de São Paulo
<b>VIGIAR</b>	Vigilância em Saúde Ambiental Relacionada à Qualidade do Ar
<b>WHO</b>	World Health Organization

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>1 BASE TEÓRICA.....</b>	<b>25</b>
<b>1.1 Aerossóis: Materiais Particulados.....</b>	<b>29</b>
1.1.1 <u>Componentes químicos dos aerossóis e névoa fotoquímica.....</u>	33
<b>1.2 Gases Traço: Formaldeído e Acetaldeído.....</b>	<b>38</b>
<b>1.3 Algumas influências dos estudos da atmosfera.....</b>	<b>44</b>
1.3.1 <u>No clima.....</u>	44
1.3.2 <u>Na saúde.....</u>	45
<b>1.4 Normas e Legislações.....</b>	<b>49</b>
<b>1.5 Monitoramento da Qualidade do Ar no Rio de Janeiro.....</b>	<b>52</b>
<b>1.6 Alguns estudos antecedentes.....</b>	<b>56</b>
1.6.1 <u>No Mundo.....</u>	56
1.6.2 <u>No Brasil.....</u>	58
<b>1.7 Influências de cânions urbanos, topografias e turbulência.....</b>	<b>63</b>
<b>1.8 Análise de Cluster Aplicada à Qualidade do Ar.....</b>	<b>67</b>
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>72</b>
<b>2.1 Escolha do Local de Amostragem .....</b>	<b>72</b>
<b>2.2 Metodologia de Coleta das Amostras.....</b>	<b>77</b>
2.2.1 <u>Insumos e Equipamentos.....</u>	78
<b>2.3 Determinação da Concentração de MP<sub>10</sub> (ou Partículas Inaláveis).....</b>	<b>79</b>

2.3.1 <u>Análise dos Filtros</u> .....	82
<b>2.4 Determinação de Formaldeído e Acetaldeído</b> .....	<b>82</b>
2.4.1 <u>Preparação da Solução de 2,4 DNPH e Calibração dos Amostradores</u> .....	83
2.4.2 <u>Impregnação dos Cartuchos C18</u> .....	84
2.4.3 <u>Coleta das Amostras</u> .....	85
2.4.4 <u>Extração de Cartuchos e Análise Cromatográfica</u> .....	87
<b>2.5 Apresentação dos Resultados</b> .....	<b>90</b>
2.5.1 <u>Resultados para o Formaldeído e Acetaldeído</u> .....	91
2.5.2 <u>Resultados para o Material Particulado</u> .....	92
2.5.3 <u>Relação Formaldeído × Acetaldeído × Veículos</u> .....	93
<b>3 ANÁLISE DOS RESULTADOS</b> .....	<b>97</b>
3.1 <b>Análise dos Resultados dos Compostos Carbonilados</b> .....	<b>98</b>
3.2 <b>Análise dos Resultados dos Aerossóis</b> .....	<b>112</b>
3.3 <b>Considerações Finais</b> .....	<b>117</b>
<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>121</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>124</b>

## INTRODUÇÃO

A qualidade do ar nos centros urbanos pode variar significativamente de modo semelhante ao fenômeno chamado ilhas de calor. Esse fenômeno é uma anomalia térmica cuja temperatura de superfície do ar urbano se caracteriza por ser superior a da vizinhança rural. Atualmente, já estão sendo observados e mensurados valores diferentes de temperatura em pontos de amostragem próximos uns dos outros, ou seja, com variações ocorrendo em pequena escala geográfica, dentro de um mesmo bairro (COLTRI, 2007; MORAES, 2005; TRIGUEIRO, 2007).

Em ambiente intraurbano, os fatores físicos ambientais que contribuem para a ocorrência dessas variações de temperatura contribuem, também, para a ocorrência de variações de qualidade do ar (BOÇON, 1998; MENSINK et al, 2008; RICKLEFS, 2003). Por exemplo, presença de topografia complexa (ISNARD, 2004), como cânions urbanos (SOLAZZO et al, 2009; TASEIKO et al, 2009), áreas com diferentes coberturas no solo, por exemplo, asfalto, concreto etc., (COLTRI, 2007; MORAES, 2005), bem como colinas e demais rugosidades natural do solo (BORGES, 2003). Além disso, outros fatores também influenciam nessas variações, como presença de pólo industrial (MARTINS, 2006; PIRES, 2005) e proximidade de rodovias com intenso fluxo de veículos (LOUREIRO, 2005; THEURER, 1999). Esses fatores implicam em variações climáticas locais diárias (FEEMA, 2007; RICKLEFS, 2003), intensidade e direção de ventos, ângulo de incidência da radiação solar (ANDRADE, 2008; ARTAXO et al, 2005; CASTANHO, 1999). Além disso, a velocidade de uma dada reação química é influenciada por variações na concentração e na temperatura dos reagentes (LENZI & FAVERO).

Nos últimos anos, as complexas interações que ocorrem entre esses fatores e os processos de dispersão, deposição, ressuspensão e variações nas concentrações dos poluentes da atmosfera estão progressivamente sendo estudados, com foco na qualidade do ar em pequena escala geográfica, ou seja, em ambiente intraurbano. Atualmente, uma das contribuições mais importantes desses

estudos está na questão epidemiológica (OPAS, 2008), com relação aos impactos na saúde de pequenas coortes de pessoas de locais específicos, cujos dados coletados *in loco* auxiliam com mais precisão do que apenas os dados coletados nas estações regionais (HOEK et al, 2008; MADSEN, 2007; MENSINK et al, 2008; WHEELER, 2008; SMARGIASSI et al, 2005).

Evidente que ocorrem impactos de poluentes que viajam, inclusive, por distância intercontinental (PROSPERO et al, 2004). Por exemplo, transporte aéreo de poluentes oriundos das queimadas de biomassa (ARTAXO et al, 2005; FREITAS, 2005), plumas de distantes complexos industriais (PIRES, 2005), ventos que trazem particulados de países distantes, como a poeira carregada de material biológico que viaja do Saara ao Caribe (PESTANO, 2006; PROSPERO et al, 2004).

Em qualquer estratégia de modelagem que envolve monitoramento da poluição do ar, principalmente, em ambiente intraurbano, um aspecto importante é a delimitação do espaço geográfico que será estudado (BORGES, 2003; JIMENES-HORRNERO et al, 2007). Outro aspecto importante é considerar que a medida de concentração mais comum para os poluentes atmosféricos, por exemplo, para os chamados aerossóis, é a concentração de materiais particulados, MP, suspensos no ar. Esta medida representa a quantidade de partículas, que podem ser segregadas por tamanho, presente em um dado volume de ar. Como a matéria envolvida não é homogênea, nenhuma massa molar pode ser atribuída. Portanto, as concentrações são dadas em termos da massa das partículas, em vez do seu número de mols. Portanto, a unidade usual é o micrograma de matéria particulada por metro cúbico de ar ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). De forma semelhante para os gases presentes na atmosfera, essa unidade também pode ser considerada (BAIRD, 2002; SEINFELD & PANDIS, 2006).

### Problematização

Viu-se que nas áreas urbanas podem ocorrer mudanças significativas de componentes ambientais em espaços próximos. Assim, esta dissertação busca saber se existem variações significativas nos valores das concentrações de particulados e

gases traço entre dois pontos de amostragem próximos, num ambiente intraurbano. Isto é, se há flutuações significativas nos níveis dos valores das concentrações de poluentes suspensos no ar em pequena escala geográfica.

## Metodologia

Para buscar resolver esse problema, a presente pesquisa mensura, simultaneamente, em dois pontos de amostragem próximos, os valores das concentrações dos poluentes particulados e gases traço, e analisa matematicamente os pares de medidas, de cada poluente, com vistas a detectar diferenças significativas entre os valores das concentrações.

Foram mensurados os valores das concentrações dos materiais particulados com tamanho aerodinâmico até  $10\mu\text{m}$ , chamados  $\text{MP}_{10}$ , ou Partículas Inaláveis, PI (FEEMA, 2007). Para os gases traço, foram mensurados os valores das concentrações dos compostos carbonilados formaldeído e acetaldeído, CC. O local escolhido para os dois pontos de amostragem está situado na Região Metropolitana do Rio de Janeiro, no bairro de Manguinhos, na área externa do Centro Hospitalar do Instituto de Pesquisa Clínica Evandro Chagas, IPEC, situado no campus da Fundação Oswaldo Cruz, FIOCRUZ/RJ.

As dimensões de um ambiente intraurbano é da ordem de grandeza de pátios de grandes hospitais, campus universitário, parque de indústria, áreas externas de grandes empresas, canteiro de obra, pequenas comunidades, algumas ruas, ou esquinas etc. Enfim, um ambiente com pequena escala geográfica, na ordem de grandeza de algumas centenas de metros. Visto que até pouco tempo, o mais comum para analisar variações nos valores das concentrações de poluentes atmosféricos em ambientes externos com tais dimensões, era alicerçada, ou comparada, extrapolando os dados extraídos de estações de monitoramento regionais, isto é, baseado em malhas de algumas dezenas de quilômetros, ou de escala compatível a de grandes centros urbanos.

A estratégia metodológica construída para executar o monitoramento no pequeno espaço geográfico considerado, isto é, no IPEC/FIOCRUZ/RJ, em busca das diferenças nos valores das concentrações dos três poluentes, foi escolher os dois pontos de amostragem em um espaço com fatores físicos ambientais diferenciados. Em outras palavras, um ponto foi fixado em um local com presença de cânions formados por infraestrutura construída, incidência indireta da radiação solar, distante de rodovia, presença de bosque, topografia complexa e cobertura do solo com concreto. O outro ponto foi fixado em local o mais livre possível de obstáculos próximos, mas com incidência direta da radiação solar e próximo de rodovia com intenso fluxo de veículos.

Para tal monitoramento, uma grade virtual horizontal (bidimensional) foi elaborada no campus da FIOCRUZ. Essa grade foi construída em forma de malhas quadradas, cujas unidades, ou células, tinham tamanho fixo, em torno de 200m de lado. A célula que foi escolhida como ponto de amostragem apresentou os fatores físicos ambientais diferenciados. Para a construção dessa grade foi utilizado o *Google Earth* em sua versão livre, além de fotografias do local e inspeção direta no campo.

As medidas obtidas para os pares de valores das concentrações dos poluentes foram analisadas, validadas e interpretadas com o tratamento estatístico da Análise de Cluster, utilizando o pacote de *software* estatístico SPSS (SPSS, 1998) e o *software* PAST (PAST, 2008).

## Objetivos

Em linhas gerais, este trabalho tem como objetivo avaliar a qualidade do ar na área externa do Centro Hospitalar do Instituto de Pesquisa Clínica Evandro Chagas (IPEC), situado no campus da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), situado no bairro de Manguinhos, na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Esse espaço é um ambiente intraurbano.

Como objetivos específicos:

- a) avaliar a eficiência de uma grade horizontal bidimensional, com resolução em torno de 200m, dentro do campus da FIOCRUZ, através da acurácia dos resultados das variações dos valores das concentrações dos poluentes, dada pela metodologia estatística de Análise de Cluster;
- b) monitorar as concentrações do formaldeído, acetaldeído e do material particulado com dimensões até 10 $\mu$ m, em dois pontos, simultaneamente, distantes aproximadamente 280m, dentro da célula, fazendo uma campanha durante os meses de julho, agosto e setembro de 2008;
- c) constatar se existem diferenças significativas nos pares de valores das concentrações medidas simultaneamente (sincronizadas) nos dois pontos de amostragem;

#### Relevância do Trabalho

O estudo da qualidade do ar neste espaço geográfico pretende não só contribuir, num futuro próximo, com adequações de infraestrutura, adaptações de pessoas que frequentam regularmente, ou residem, nas proximidades, e com modelagens da biodiversidade, para os casos de eventos adversos sob variações nos valores das concentrações dos referidos poluentes. Além disso, esse estudo poderá auxiliar o IPEC e a FIOCRUZ na gestão ecoeficiente de seu território. Visto que a qualidade do ar dessa região é determinada por um complexo sistema de fontes móveis e fixas, antropogênicas e naturais. Essas fontes produzem poluentes atmosféricos de natureza, tanto orgânica quanto inorgânica (LOUREIRO, 2005; PIRES, 2005).

Outro fator de importância é que a FIOCRUZ é parte integrante do Ministério da Saúde, através do Sistema Único de Saúde do Brasil, com diversos laboratórios, hospitais, ambulatórios e fábricas de medicamentos, que fazem parte de seu parque tecnológico, e necessitam rigorosos controles de climatização artificial, pois realizam pesquisas de relevância internacional na área de saúde e ambiente. Esse parque forma um ambiente intraurbano por abranger em torno de 60% da área do bairro em



que está situado, o bairro de Manguinhos. Este bairro possui um bosque em degradação, leitos de rios com alta concentração de poluentes, proximidade de rodovia com intenso fluxo diário de veículos, diversas comunidades de baixa renda, indústrias com marcante emissões de poluentes (FEEMA, 2007). Além disso, este bairro ocupa, dentre os 158 bairros da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, a alarmante 150ª posição no *ranking* de índice de desenvolvimento social (IPP, 2008).

A importância principal do presente trabalho é dar suporte gerencial ao IPEC e a FIOCRUZ para oferecer promoção, prevenção e recuperação da saúde, não só para as pessoas imunocomprometidas, portadoras das mais diversas doenças infecciosas, que frequentam o espaço geográfico do Centro Hospitalar do Instituto de Pesquisa Clínica Evandro Chagas, IPEC, e do Posto de Saúde Germano Sinval Faria, na Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, ENSP, como também aos muitos visitantes, acompanhantes e colaboradores de todos os institutos pertencentes ao campus. Atualmente, tal espaço é frequentado por aproximadamente 7.000 pessoas por dia.

### Organização do Texto

O texto do trabalho propriamente dito é organizado conforme o paradigma adotado de modelo que segue os seguintes capítulos: Introdução, Base teórica, Materiais e Métodos, Resultados, Considerações Finais e Conclusões. Neste paradigma, o conteúdo total do trabalho ficou estruturado de forma a constar os aspectos da delimitação do assunto, justificativa da escolha do tema, estudos antecedentes, aspectos legais, modelagem matemática para coleta e análise dos dados, comparação dos resultados com os aspectos ambientais observados. Buscou-se, redigido com tais subdivisões, o desenvolvimento da argumentação com rapidez.

## Gerência da Pesquisa

Para realizar este estudo algumas responsabilidades gerenciais foram assumidas pelo autor, juntamente à formação vinculada às questões de segurança e saúde. Dentre essas, a parceria entre o Departamento de Engenharia Ambiental da UERJ e o Departamento de Administração do IPEC/FIOCRUZ, a seleção do método de pesquisa, as atividades de monitoramento da campanha, a guarda dos equipamentos, calibração, instalação, acompanhamento, utilização dos insumos, participação das atividades laboratoriais antes e depois das campanhas de medição e a colaboração com as pessoas que auxiliaram a campanha. Além disto a formação e a experiência do pesquisador tornaram-se compatíveis às exigências impostas pela pesquisa.

Além disso, este estudo utilizou os laboratórios de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e do Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana - CESTEH, da Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, da FIOCRUZ, que disponibilizaram insumos e equipamentos, para a realização das atividades laboratoriais de análise dos poluentes, sem o que os resultados não seriam alcançados.

## 1. BASE TEÓRICA

Atualmente, Peter Brimblecombe, um dos maiores estudiosos da poluição da atmosfera, diz que são mais de 9.000 páginas por ano de artigos científicos escritos sobre poluição do ar em ambientes externos e internos, apenas na importante revista *Atmospheric Environment* (BRIMBLECOMBE & STURGES, 2009). Isso aponta que há integração de várias áreas das ciências para esses estudos. Pois estudar o comportamento da atmosfera, via fenômenos meteorológicos e suas interações com a superfície terrestre, envolvem diversas disciplinas. Em escala macroscópica, por exemplo, têm-se a termodinâmica de não equilíbrio, a teoria dos sistemas dinâmicos, o método da termodinâmica de redes e a teoria dos reservatórios acoplados. Essas disciplinas são áreas da física e da matemática que estão presentes juntamente com a descrição dos aspectos bioquímicos e geoquímicos envolvidos, que exigem grande flexibilidade dos modelos adotados. Isso caracteriza o aspecto multidisciplinar desse estudo (GOMES & VARRIALE, 2004).

Em termos gerais, a atmosfera é estratificada em reservatórios, e pode ser dividida em regiões baixa e alta (SEINFELD & PANDIS, 2006). As camadas, a partir da superfície terrestre, são conhecidas como troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera conforme apresentado na Figura (1.1). Essas camadas têm perfis verticais de temperatura, que são medidas, tradicionalmente, por balões de radiossondagens meteorológicas. Esses balões medem, também, outros parâmetros, tais como: umidade relativa do ar, pressão atmosférica, velocidade e direção do vento, em diferentes altitudes. Esses perfis de medidas podem também ser feitos por satélites meteorológicos geoestacionários (FERREIRA, 2006). Uma das diferenças é que os valores das medidas de temperatura por radiossondagens são valores pontuais, ao passo que as medições dos satélites são médias volumétricas, referentes a uma determinada camada (reservatório) da atmosfera. A grande vantagem dos perfis elaborados por satélites é a melhor resolução, tanto

espacial quanto temporal das observações, principalmente para o hemisfério sul, onde há uma enorme carência de estações meteorológicas de altitude (FERREIRA, 2006).

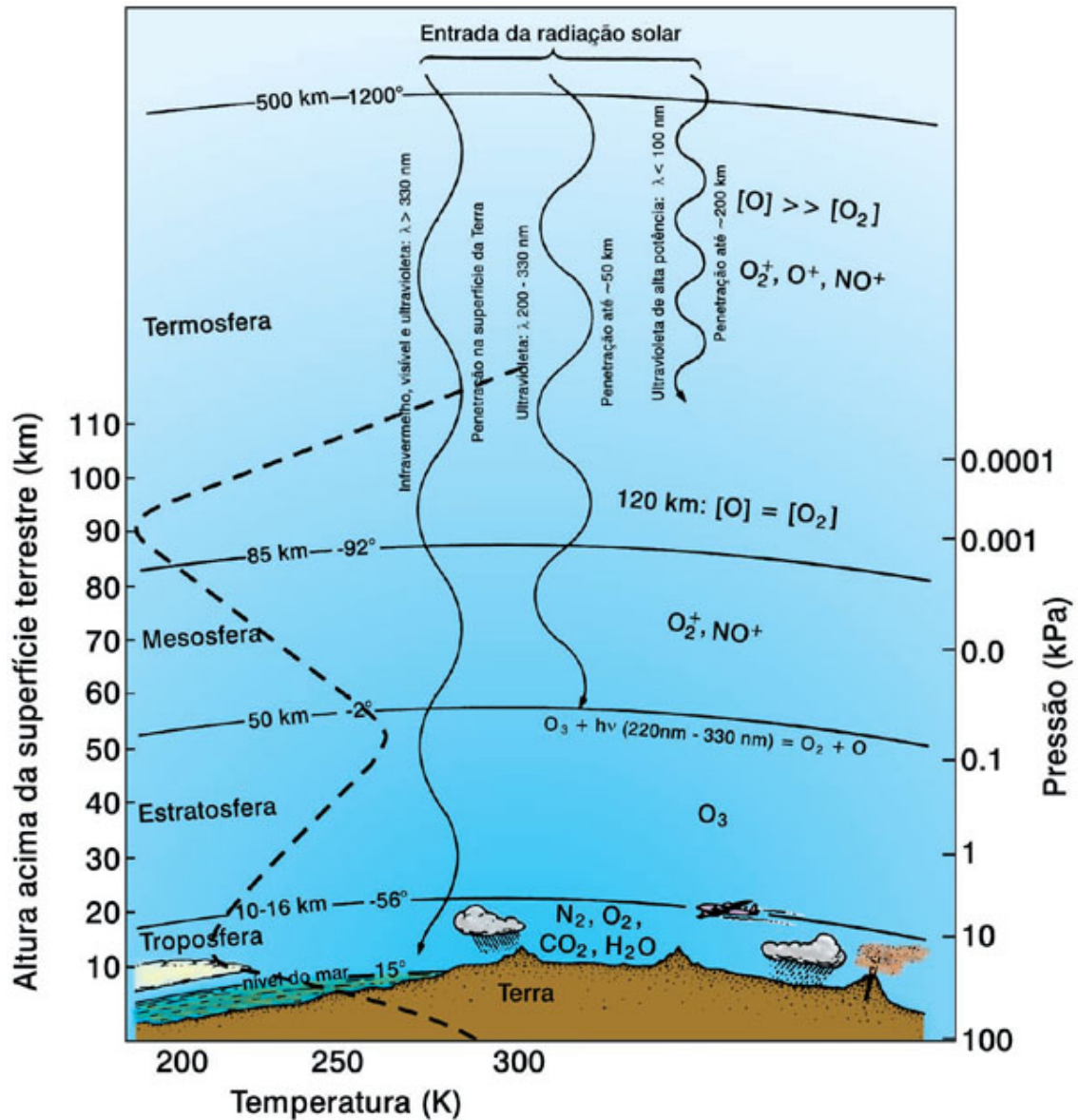


Figura 1.1: As principais regiões da atmosfera terrestre (adaptada de Manahan, 1984, Moore e Moore, 1976) APUD (MOZETO, 2001).

Sabe-se, por experimentação, que o planeta Terra possui um raio médio de aproximadamente 6.378km, e a fina camada da atmosfera possui espessura,

aproximada, de 100km. Compõem-se de diferentes líquidos, gases e sólidos, cuja temperatura e pressão variam com a altitude (Figura 1.1).

A camada mais densa é a troposfera, fica junto ao solo e possui apenas 11km de espessura. Essa camada é muito fina comparada com a dimensão do planeta. Parte da atmosfera é composta, em seu estado natural, em sua maioria, de gases como  $N_2$  (78%),  $O_2$  (21%) e 1% de outros gases (SEINFELD & PANDIS, 2006).

Nessa camada da atmosfera existem as inversões de temperatura, que inibem o movimento vertical do ar, ou seja, a convecção. Esse fenômeno ocasiona misturas entre camadas e turbulências nos baixos níveis. Outros movimentos horizontais podem acontecer cujos fluxos de ar podem ser convergentes ou divergentes (SEINFELD & PANDIS, 2006). Esses fluxos horizontais (advecção) na região baixa da atmosfera são alterados pela topografia terrestre. As condições atmosféricas caracterizadas pela subida e descida do ar criam uma atmosfera instável. Essa instabilidade da atmosfera é o que determina diretamente os tipos de nuvens e o tempo que reinará em determinada área, num determinado dia (FERREIRA, 2006).

Os fenômenos climáticos produzidos na troposfera resultam dos processos de transferência, transformação e armazenamento de energia e matéria que ocorrem no ambiente formado pela interface superfície-atmosfera. Esses fenômenos contribuem com formação, dispersão e deposição de poluentes suspensos no ar, através dos processos de condução, convecção, advecção, condensação e radiação, que desempenham papéis importantes no fluxo da energia nesta interface (MENDONÇA & DANNI-OLIVEIRA, 2007).

A partir do século 18, físicos e químicos como Joseph Priestly, Lavoisier, Henry Cavendish e outros encontraram componentes químicos na atmosfera em baixas concentrações, como por exemplo, o  $CO_2$ , com 0,003% de concentração. No século XX, graças aos avanços tecnológicos, foram descobertos gases traço na atmosfera, ou seja, compostos químicos que estão presentes numa fração de concentração abaixo de 1 parte por milhão por volume de ar (1ppmv). Esses gases formam uma miríade de espécies, tanto de compostos orgânicos quanto inorgânicos, cujas origens são de processos geológicos, biológicos, químicos, ou seja, processos da própria natureza (SEINFELD & PANDIS, 2006).

A partir de 1975, as inovações tecnológicas permitiram criar instrumentos que identificaram a presença de outros gases com concentrações abaixo de uma parte por trilhão de ar (1ppt) (SEINFELD & PANDIS, 2006). Graças a esse avanço alguns gases puderam ser quantificados com precisão ao longo das diversas camadas da atmosfera, inclusive, os gases com concentrações abaixo de 0,002% de presença. Dentre alguns, estão Neônio (Ne), Hélio (He), metano (CH<sub>4</sub>), COV's, Criptônio (Kr), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), Xenônio (Xe), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>) e monóxido de carbono (CO).

Com relação à poluição atmosférica, muitos trabalhos existem, no Brasil e no Mundo, sobre os impactos de aerossóis (particulado sólido ou líquido) e gases traço, como por exemplo, os materiais particulados suspensos no ar, os aldeídos (formaldeído e acetaldeído), as cetonas, os hidrocarbonetos etc. Esses impactos são na saúde de pessoas, animais, bem como na vegetação etc. Geralmente, esses trabalhos são de abordagem global, regional, de aspectos urbanos e rurais, porém poucos são voltados para os impactos locais, intraurbano, ou seja, voltados para investigações das ações, ou do comportamento, de como esses poluentes atuam em pequena escala geográfica e seus impactos em pequenos grupos de pessoas (BARCELLOS et al, 2008). Isso é induzido pelo fato das movimentações das massas de ar, que carregam poluentes por grandes distâncias, segundo os ventos predominantes e as condições meteorológicas extremas etc. (BAIRD, 2002; FREITAS, 2005; PESTANO, 2006; PROSPERO et al, 2004; SEINFELD & PANDIS, 2006).

Por outro lado, os trabalhos de saúde ocupacional eram os únicos que atuavam, e atuam, com relação às informações da poluição do ar localizada. Porém, estes são voltadas para pequenos espaços confinados como, por exemplo, postos de trabalho, salas públicas, espaço interno de fábricas e outros ambientes característicos de interiores.

Entretanto, nos últimos anos, este paradigma está sendo quebrado. Vários estudos com relação à poluição do ar em ambientes externos localizados em meio intraurbano estão, progressivamente, ganhando espaço nos periódicos que tratam de poluição urbana, na mídia televisiva, nos circuitos acadêmicos etc., com pesquisas voltadas para coleta de dados através de instrumentos amostradores de

volume de ar que podem ser transportados facilmente de um lugar a outro (CAVALCANTE et al, 2006; CORRÊA & ARBILLA, 2005; JIMENES-HORRNERO et al, 2007; KINGHAM et al, 2000; MADSEN, 2007; QUITÉRIO, 2004, 2005; SILVA et al, 2008).

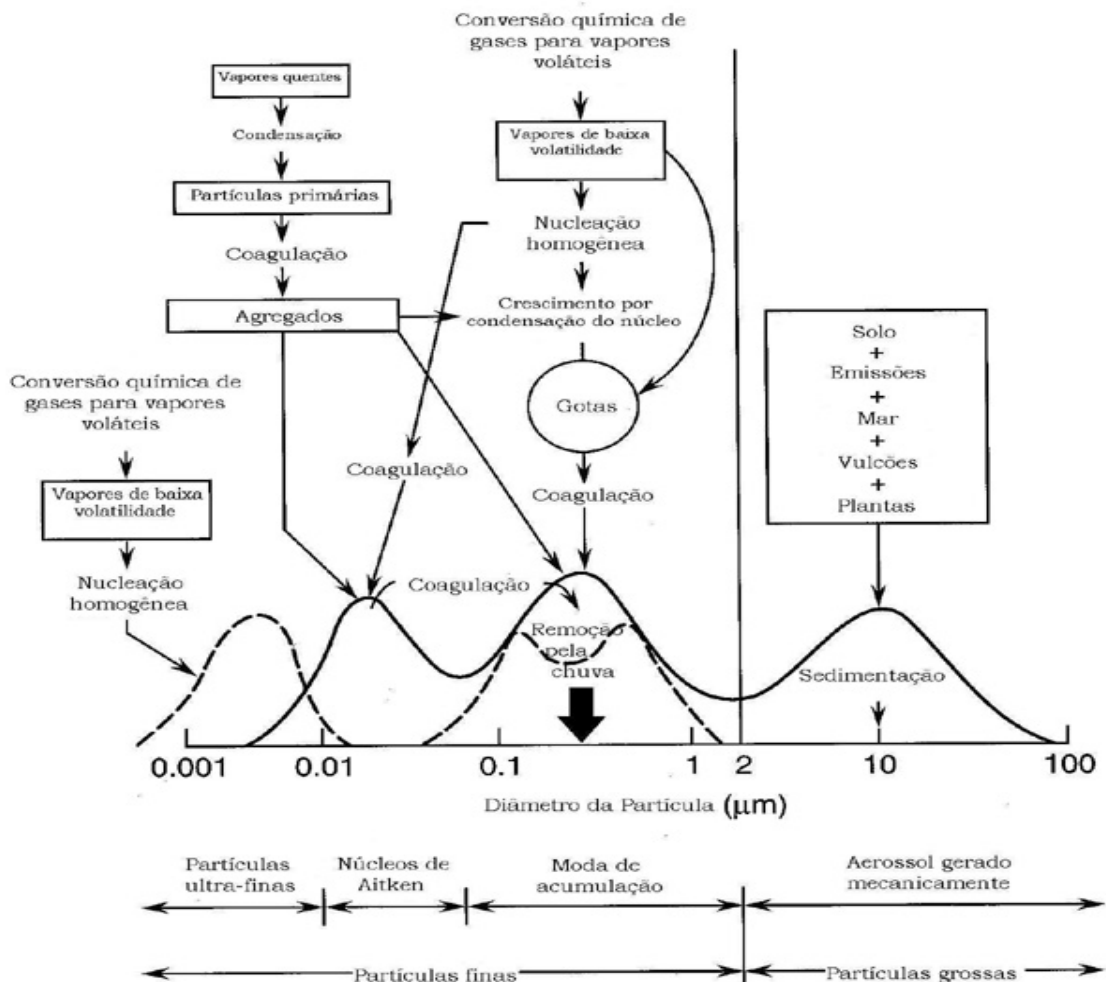
### **1.1 Aerossóis: Materiais Particulados**

Os aerossóis são um conjunto de materiais particulados (MP) sólidos ou líquidos que estão suspensos no ar e, em geral, são invisíveis a olho nu, pois possuem dimensões entre  $0,001\mu\text{m}$  e  $100\mu\text{m}$ . Esses particulados são grandes comparados com o tamanho das moléculas dos gases traço, ou de outros gases presente na atmosfera, pois as moléculas desses gases possuem valores típicos de  $0,0001\mu\text{m}$  a  $0,001\mu\text{m}$  (BAIRD, 2002). Embora algumas partículas apresentem forma diferente da esférica, é convencional tratar a totalidade das partículas como se apresentassem esta forma. Esse diâmetro aerodinâmico das partículas é uma propriedade relevante em seus estudos. Qualitativamente, as partículas individuais são classificadas dependendo de seu diâmetro ser maior ou menor que  $2,5\mu\text{m}$ . Atualmente, os MP's com diâmetros entre  $0,001\mu\text{m}$  e  $0,1\mu\text{m}$  são chamadas de partículas ultrafinas. Esses parâmetros caracterizam o comportamento dos aerossóis suspensos na atmosfera, por exemplo, quando gotículas de água presentes na atmosfera se aglutinam e formam partículas maiores do que  $100\mu\text{m}$ , precipitam em direção ao solo rapidamente (hidrometeoro).

Dentre algumas fontes naturais desses aerossóis estão sais marinhos, poeiras trazidas por ventos, pólenes, emissões de vulcões, biodegradações dos vegetais e animais, e processos de evapotranspirações de florestas etc. (PESTANO, 2006; PROSPERO et al, 2004). Entre as fontes antropogênicas estão queimadas de biomassa, emissões de motores veiculares com combustíveis fósseis, produção, manejo, deposição e incineração de resíduos sólidos rurais e urbanos, emissões originadas de processamento energético em parques industriais, como incineradores, chaminés, ressuspensão de particulados por motivo de tráfego nas

vias públicas, atividades da construção civil etc. Muitos outros processos antropogênicos são fontes de aerossóis: respiração humana e dos animais, tosses, espirros, o ato da fala, a limpeza de ambientes ou de objetos por jateamento seja de água ou areia etc.

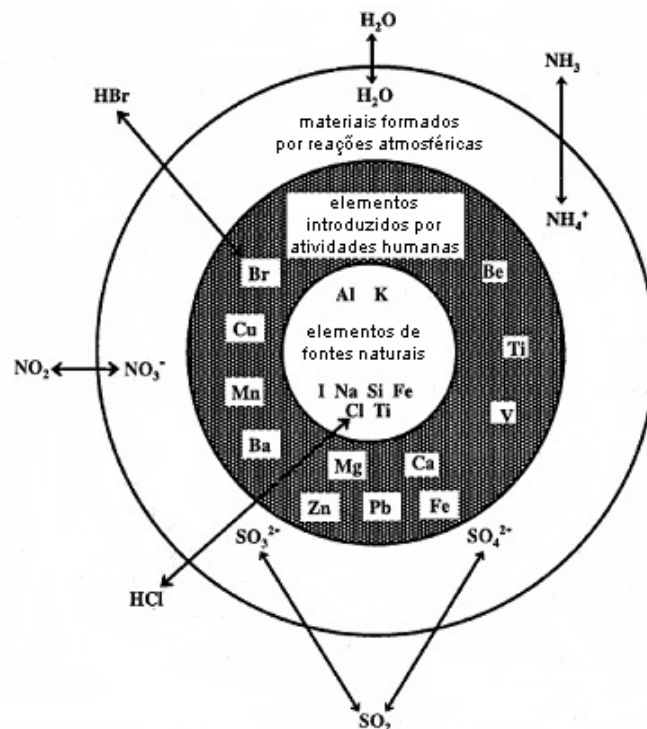
As partículas mais grossas, em geral, resultam da quebra de partículas maiores, e as partículas mais finas formam-se principalmente de reações químicas e pela coagulação de espécies ainda menores, inclusive, com moléculas em estado de vapor, conforme pode ser observado diretamente na Figura (1.2) (BAIRD, 2002; SEINFELD & PANDIS, 2006).



**Figura 1.2:** Esquema exemplo da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. A hipótese original de Whitby e colaboradores é representada pela linha sólida, com três modas. A quarta moda (moda das partículas ultra-finas), bem como os dois picos por vezes observados na moda de acumulação são mostrados pelas linhas pontilhadas (Fonte: Ynoue, 2004, adaptado de Finlayson-Pitts & Pitts, 2000, ANDRADE, 2008).



Na troposfera, a fração mais significante desses aerossóis é de origem antropogênica. Nessa região da atmosfera a parte orgânica dessas partículas é maior para as partículas finas do que para as grossas (BAIRD, 2002). Por exemplo, a queima incompleta de combustíveis à base de carbono, como gasolina, diesel, carvão, produz pequenas partículas de fuligem. Na literatura internacional são chamadas de *black carbon*<sup>1</sup>. Uma das principais fontes de MP à base de carbono, tanto finas quanto grossas, é a exaustão proveniente dos veículos automotores, que exalam, através de suas descargas, hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos voláteis (CORRÊA et al, 2003 a). Esse fenômeno contribui, também, para a formação e o crescimento de aerossóis. Por exemplo, os associados aos gases traço e diversos outros compostos inorgânicos, como amônia, sulfatos, nitratos, sódio, enxofre, cloretos e água (BAIRD, 2002). Por fim, esses materiais particulados nunca estão sozinhos (Figura 1.3).



**Figura 1.3:** Esquema exemplo de aerossóis inorgânicos com um cinturão de vapor de água. (Fonte: MANAHAN, 2001, modificada)

<sup>1</sup> Carbono Elementar, ou grafite carbono, ou Microfuligem, que é um composto complexo de carbono emitido diretamente para a atmosfera. É produzido predominantemente pelas queimadas e pelas queimadas de derivados de petróleo (processos de combustão).

As composições inorgânicas são inicialmente formadas como partículas aquosas (higroscópica), mas a evaporação da água durante sua fase de aerossol faz resultar na formação de partículas sólidas. Deste processo, o mais comum é a oxidação do SO<sub>2</sub> formando o ácido sulfúrico (MANAHAN, 2001), da seguinte forma:



Outros poluentes atmosféricos comuns associados aos materiais particulados estão fortemente implicados na degradação da saúde humana, em várias cidades, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Esses são de origem orgânica e não permanecem durante muito tempo em fase gasosa como outras moléculas menores. Devido à sua baixa pressão de vapor, condensam-se e tornam-se adsorvidos nas superfícies de MP's (BAIRD, 2002).

Efetivamente, os aerossóis atmosféricos contêm sulfatos, nitratos, amônia, material orgânico, espécies de cristais, sais marinhos, metais óxidos, íons de hidrogênio e água (SEINFELD & PANDIS, 2006). Espécies como sulfatos, amônias, orgânicos (carbono elementar), e certos metais de transição são encontrados nas partículas mais finas (MP<sub>2,5</sub>). Materiais cristalizados, incluindo, silício, cálcio, magnésio, alumínio, ferros, partículas orgânicas biogênicas (pólen, esporos, fragmentos de plantas) são usualmente encontrados nas partículas mais grossas (MP<sub>10</sub>). Porém, de certo modo, nos MP com dimensões em torno de 10µm, coletados suspensos no ar, contêm percentuais importantes das partículas finas (BAIRD, 2002, MANHAN, 2001; QUITÉRIO, 2004, 2005; SEINFELD & PANDIS, 2006). Os MP's com diâmetro até 0,001µm pode conter aproximadamente 10<sup>4</sup> moléculas e com diâmetro até 1µm, possui cerca de 10<sup>10</sup> moléculas (SEINFELD & PANDIS, 2006). O MP é como uma caixa de pequenas partículas, sua divisão por faixa de tamanho implica diretamente no quantitativo aglomerado dessas pequenas partículas (Tabela 1.1).

Essa propriedade dos aerossóis gera dificuldade na análise matemática da distribuição de probabilidade. Pois as concentrações desses MP's em um

determinado ponto do ar podem ser representadas pelo número total  $n_k$ , que é a contagem de cada partícula que compõe o MP. Por outro lado, o  $N_k$  pode ser a contagem dos MP's distribuídos num ponto de amostragem do ar atmosférico, considerando-os como pequenas caixas com diferentes tamanhos cujos conteúdos não são considerados (SEINFELD & PANDIS, 2006).

**Tabela 1.1** – distribuição do material particulado por tamanho aerodinâmico das partículas

Faixa de Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	Concentração ( $\text{cm}^{-3}$ )	Acumulativo ( $\text{cm}^{-3}$ )	Concentração ( $\mu\text{m}^{-1} \text{cm}^{-3}$ )
0,001 – 0,01	100	100	11.111
0,01 – 0,02	200	300	20.000
0,02 – 0,03	30	330	3.000
0,03 – 0,04	20	350	2.000
0,04 – 0,08	40	390	1.000
0,08 – 0,16	60	450	750
0,16 – 0,32	200	650	1.250
0,32 – 0,64	180	830	563
0,64 – 1,25	60	890	98
1,25 – 2,5	20	910	16
2,5 – 5,0	5	915	2
5,0 – 10,0	1	916	0,2

Fonte: SEINFELD & PANDIS, 2006. p. 351, modificada.

Este estudo optou por realizar apenas a análise gravimétrica do  $\text{MP}_{10}$ , ou seja, não serão considerados os  $n_k$ . Em outras palavras, não será considerada a composição elementar do MP. A análise gravimétrica representa apenas o  $N_k$ , ou seja, o seu quantitativo em microgramas de MP por metro cúbico de ar ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

### 1.1.1 Componentes químicos dos aerossóis e névoa fotoquímica

Uma fração significativa do aerossol troposférico é de origem antropogênica. Essa fração é carbonácea e consiste de carbono elementar e carbono orgânico. As partículas de carbono orgânico podem ser emitidas diretamente para atmosfera por diversas fontes que processam combustão ou podem resultar da condensação atmosférica dos gases orgânicos de baixa volatilidade (SEINFELD & PANDIS, 2006).

As emissões antropogênicas deste aerossol atmosférico foram incrementadas dramaticamente no último século (após Revolução Industrial). Isso pode estar implicando na saúde humana (DOCKERY & POPE III, 2006; DOCKERY et al, 1993), na redução de visibilidade em áreas urbanas, na deposição ácida e na perturbação do balanço radioativo da Terra (ARTAXO et al, 2005; SEINFELD & PANDIS, 2006).

A atmosfera terrestre é um ambiente oxidante, pois existe alta concentração de oxigênio diatômico. Quase todos os gases liberados no ar, sejam poluentes ou não, são totalmente oxidados (BAIRD, 2002). Na atmosfera existe, também, alta concentração de moléculas de nitrogênio. Essas moléculas (oxigênio e nitrogênio) podem formar radicais livres, ou sejam, átomos livres com excesso ou carência de elétrons em seus orbitais, aptos para participarem de diversas formas de reações químicas, fotoquímicas e térmicas (MANAHAN, 2001). Dessas reações, os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) podem reagir com compostos orgânicos voláteis, COV's. Esse termo é usado para denotar o conjunto de elementos, ou compostos, orgânicos presentes na atmosfera na fase vapor excluindo o CO e o  $\text{CO}_2$ . Esses COV's podem ser emitidos por diversas fontes antropogênicas. Além disso, podem ser emitidos por fontes biogênicas, por exemplo, emissões naturais das vegetações (SEINFELD & PANDIS, 2006).

A incidência da radiação solar nesses processos oxidantes naturais, ou diretamente incidindo em poluentes, causa efeitos que são chamados de fotoquímicos. Esses efeitos, não só podem causar danos na flora, fauna e em diversos materiais, como também causar redução de visibilidade, ou seja, quando um observador percebe uma redução na visibilidade ao olhar para um objeto ao longo de um determinado espaço geográfico, na superfície da Terra (Figura 1.4).

Os fatores que determinam os problemas de visibilidade através da atmosfera, incluem as propriedades ópticas deste meio, ou seja, a forma como a luz residual é distribuída depende das características dos objetos que compõe o meio e das propriedades do olho humano. A visibilidade é reduzida por processos de espalhamento e absorção da luz pelos gases e partículas. A absorção de certos comprimentos de ondas da luz por moléculas de gás e partículas é responsável pela coloração da atmosfera. O espalhamento por partículas é o mais importante fenômeno responsável pela visibilidade, segundo a condição física e mental (corpo e

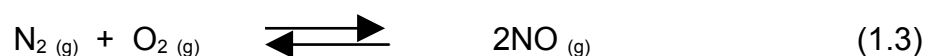
cérebro) dos humanos ao visualizar o objeto ao ar livre diurno em cidades com altas concentrações de poluentes de origem antropogênica (SEINFELD & PANDIS, 2006).



**Figura 1.4:** Exposição fotográfica realizada com câmera de telefone móvel Motorola V3 de 1,2 Mp, no Bairro de Manguinhos, RJ. Observador dentro do campus da FIOCRUZ, observando o maciço a 10km (SE) de distância. O outro lado desse maciço é o Oceano Atlântico. (Foto: José Luiz Gatto Pereira).

Os óxidos de nitrogênio são os compostos principais das névoas. O termo névoa refere-se à condição desagradável de poluição, em determinado ambiente intraurbano, que ocorre quando as condições meteorológicas produzem uma massa de ar estagnada. Esta massa de ar pode estar carregada de componentes químicos dos aerossóis e outros gases provenientes da exaustão dos automóveis, e quando submetida à radiação solar direta, ocorrem espalhamento e absorção desta radiação pelas partículas dos aerossóis, que desencadeia processos fotoquímicos (BROWN et al, 2005). Por esta razão é mais conveniente chamar de névoa fotoquímica (Figura 1.4).

Neste processo, o óxido nítrico, NO, forma-se em pequenas quantidades nos cilindros de combustão interna dos motores pela combinação direta de nitrogênio e oxigênio:



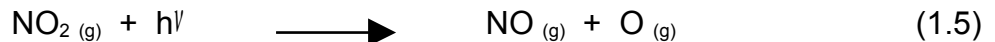
A constante de equilíbrio dessa reação (1.3) aumenta rapidamente de  $10^{-15}$  a temperatura ambiente para 0,05 a alta temperatura do cilindro do motor (2.400K),

fato que favorece a reação. Entretanto, o uso de catalisadores nos veículos vem controlando essas emissões. Esse dispositivo reduziu os níveis de emissões típicas do  $\text{NO}_x$  (antes de 2004 esses níveis eram de 2,5g/km). O padrão de um automóvel atual deve ser em torno de 0,25g/km (BROWN et al, 2005).

No ar o NO é rapidamente oxidado a dióxido de nitrogênio,  $\text{NO}_2$ :



A constante de equilíbrio para essa reação diminui de  $10^{12}$  a temperatura ambiente para  $10^{-5}$  a 2.400K. A fotodissociação de  $\text{NO}_2$  inicia as reações associadas com a névoa fotoquímica. A dissociação em NO e O requer 304kJ/mol, que corresponde a um comprimento de onda de fóton de 393nm. Quando exposto à radiação solar, conseqüentemente,  $\text{NO}_2$  reage fotoquimicamente com dissociação em NO e O:



O oxigênio atômico formado em (1.5) passa por várias reações possíveis, uma delas fornece ozônio na troposfera:



O ozônio é um dos mais importantes componentes da névoa fotoquímica, um anteparo para radiações UV na estratosfera, e um poluente indesejável na troposfera, pois é reativo e tóxico. Respirar o ar que contém quantidades consideráveis de ozônio pode ser perigoso para pessoas que sofrem de asma (BROWN et al, 2005).

O  $\text{NO}_x$  apresenta comportamentos diferentes entre o dia e a noite. Na temperatura ambiente e em condições normal de luz solar (às 12h), típicas de centros urbanos, o  $\text{NO}_x$  pode atingir 100ppb, o  $\text{O}_3$  a 100ppb (SEINFELD & PANDIS, 2006). Durante a noite não ocorre fotólise, e, como resultado, a química do aerossol,

ou seja, do  $\text{NO}_x$  é diferente do que durante o dia, sendo o  $\text{NO}_3$  o composto predominante.

Deve-se mencionar que, a análise da composição elementar dos particulados é onerosa no Brasil. Porém, é primordial para estudos de poluição ambiental por MP. Ela pode ser realizada com várias técnicas, por exemplo, de fluorescência (LAPAT, 2008), ou de PIXE (PIXE, 2008). A fluorescência é a realocação dos elétrons mais externos da eletrosfera a uma posição vazia mais interna. Essa realocação é, freqüentemente, seguida da emissão de um fóton, esse fenômeno é chamado de fluorescência (BIRAL, 2002). O PIXE significa Emissão de Raios-X Induzida por Partículas Carregadas, ou *Particle Induced X-Ray Emission* (PIXE). Nesse processo a amostra a ser analisada é irradiada por partículas carregadas produzidas por um acelerador de feixes iônicos. As interações das partículas do feixe com os átomos da amostra fazem com que, dentre outros efeitos, elétrons de camadas internas dos átomos da amostra sejam ejetados. Quando as vacâncias resultantes são espontaneamente preenchidas por elétrons de camadas mais externas (desexcitação), são emitidos raios-X com energias características que são reconhecidas para cada elemento constituinte da amostra (PIXE, 2008). Esses raios-X característicos possuem valores tabelados para cada elemento químico da tabela periódica. Estes valores são então analisados por meio de um sistema de detecção. A técnica PIXE permite medir quantitativamente e qualitativamente concentrações de elementos até o limite de algumas partes por milhão, chegando, em alguns casos, em algumas partes por bilhão. Dentre os laboratórios brasileiros que se destacam nesta análise estão os Institutos de Física da USP (ARTAXO et al, 2005; CASTANHO, 1999), da UFRG (PIXE, 2008), a PUC do Rio de Janeiro (em parceria com o Instituto de Radiação e Dosimetria – IRD) e a UERJ (Instituto de Biologia e outros laboratórios).

## 1.2 Gases Traço: Formaldeído e Acetaldeído

Todo composto ou elemento lançado diretamente na atmosfera por ação antropogênica ou natural é chamado de poluente primário, por exemplo, CO, COV's e MP. Quando os poluentes são formados por reações entre os poluentes primários e a ação da radiação solar, são chamados de poluentes secundários (BAIRD, 2002).

Os poluentes primários emitidos pelos veículos automotores são o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o monóxido de carbono (CO), os hidrocarbonetos (HC), vários compostos orgânicos voláteis (COV's), o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), o óxido nítrico (NO) e os materiais particulados (MP). Os poluentes secundários associados a essas emissões são o dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), os oxidantes fotoquímicos (por exemplo, o ozônio), o ácido sulfúrico, o ácido nítrico e seus sais (como os aerossóis de sulfatos e nitratos). O  $\text{NO}_2$  é formado através da oxidação no ar do óxido nítrico (NO), que é um poluente gasoso formado a altas temperaturas de combustão. O ozônio ( $\text{O}_3$ ) é formado a partir da reação de  $\text{NO}_x$  e COV's em presença de radiação solar. Já o  $\text{SO}_2$  e o  $\text{NO}_x$  podem reagir com o radical hidroxila (OH), formando ácido sulfúrico e ácido nítrico ou seus sais (LOUREIRO, 2005).

Um dos desafios da físico-química atmosférica é a previsão e a identificação da concentração de poluentes secundários, principalmente do ozônio, que é proveniente das reações de  $\text{NO}_x$  com compostos orgânicos (ARBILLA & OLIVEIRA, 1999). Isso pode acontecer na baixa atmosfera, em região intraurbana, como plantas industriais, pátios de residências, hospitais etc., formando diversas ilhas, ou reservatórios, ou células, em que cada uma poderá apresentar prevalência de diferentes substâncias (COLTRI, 2007; MORAES, 2005; BORGES, 2003). Por exemplo, pode ser observado e sentido, naqueles dias que está muito sol e temperatura elevada e, subitamente, começa chuva forte e descarga elétrica na atmosfera, neste momento o cheiro característico que, popularmente, chamamos de cheiro de chuva, é o odor do ozônio. A uma determinada distância desse ponto esse fenômeno pode não ocorrer.



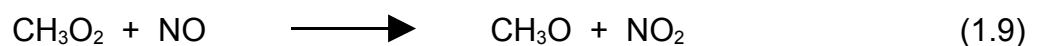
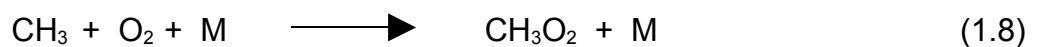
Dentre os hidrocarbonetos presentes na atmosfera o metano,  $\text{CH}_4$ , é o mais abundante. Suas origens são a biodegradação de pântanos, biogás de lixões e aterro sanitário, sistema digestivo dos ruminantes, agricultura do arroz, queima de biomassa, extração e transporte de gás natural etc. Esse gás é considerado como um dos gases responsáveis pelo efeito estufa, e sua concentração na atmosfera vem crescendo anualmente com a atividade humana (BROWN et al, 2005). O metano reage com os radicais livres, por exemplo, com o radical hidroxila, e a sua primeira geração de oxidação forma o formaldeído. As reações rápidas que acontecem sob ação da radiação solar e do radical hidroxila ocorrem num ciclo diurno chamado fotólise (BAIRD, 2002). Isto é, dissociações moleculares provocadas por absorção de fótons provenientes da radiação solar.

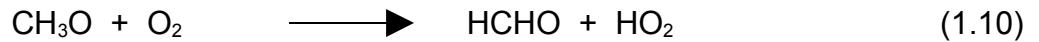
Duas classes de carbonilas são consideradas importantes na atmosfera, os aldeídos e as cetonas. Nesses tipos de moléculas se encontram juntos os átomos de carbono e oxigênio por dupla ligação (SEINFELD & PANDIS, 2006).



**Figura 1.5:** Estrutura molecular das carbonilas consideradas importantes na atmosfera, e os aldeídos formaldeído e acetaldeído, em particular (Fonte: SEINFELD & PANDIS, 2006, modificado).

A química atmosférica do metano apresenta sua principal reação de oxidação com o radical hidroxila:



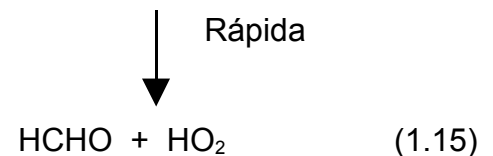


Em (1.8), no caso do átomo de hidrogênio, o radical metil,  $\text{CH}_3$ , reage com o  $\text{O}_2$  formando o radical metil peróxido  $\text{CH}_3\text{O}_2$ . Em (1.9), esse radical pode reagir com os radicais  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HO}_2$  e com ele mesmo. Entretanto, a reação que ocorre com o  $\text{NO}$  e  $\text{HO}_2$  são as mais importantes. Da reação com o  $\text{NO}$  pode-se observar a formação do radical metoxi,  $\text{CH}_3\text{O}$ . Essa reação é importante com o radical metoxi em condições de baixa troposfera, pois junto com o  $\text{O}_2$  forma o formaldeído ( $\text{HCHO}$ ) e o radical  $\text{HO}_2$ , hidroperoxido, conforme se pode observar na equação de reação (1.10).

Já a outra reação importante, a reação do  $\text{CH}_3\text{O}_2$  com o  $\text{HO}_2$ , pode formar o metil peróxido  $\text{CH}_3\text{OOH}$



Em (1.7) pode ocorrer a fotólise ou reação com o  $\text{OH}$ ,



O tempo de vida do  $\text{CH}_3\text{OOH}$  na troposfera, resultante para a fotólise e a reação com o  $\text{OH}$ , é de aproximadamente 2 dias, diferente das ocorridas em (1.7) e (1.8), que podem levar anos, pelo fato da alta concentração de metano na troposfera (SEINFELD & PANDIS, 2006). O  $\text{CH}_3\text{OOH}$  tem um impacto significativo na cadeia de oxidação do metano. Em (1.11) ocorrem a remoção de 2 radicais,  $\text{CH}_3\text{O}_2$  e  $\text{HO}_2$ ,

através da fotólise, e retorna dos dois radicais,  $\text{CH}_3\text{O}$  e  $\text{OH}$ . Nas reações (1.12), (1.13) e (1.14) o  $\text{OH}$  abstrai o átomo de hidrogênio do grupo  $-\text{OOH}$ . No próximo resultado o radical  $\text{OH}$  é destruído e um radical  $\text{CH}_3\text{O}_2$  é regenerado. Assim como na reação do  $\text{CH}_3\text{O}_2$  com o  $\text{NO}$ , uma fração da reação (1.14) forma, também, uma molécula de formaldeído, como pode ser observado na equação de reação (1.15).

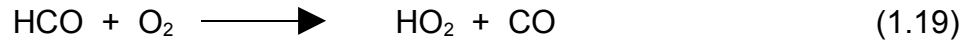
Esses compostos carbonílicos também são emitidos diretamente para a atmosfera, além de serem produzidos como poluentes secundários, conforme visto nos parágrafos anteriores, através das reações dos hidrocarbonetos com o radical hidroxila (MARTINS & ARBILA, 2003; MARTINS, 2001, 2006). Esses compostos, após reagirem fotoquimicamente, produzem, também, outros poluentes secundários, como o PAN e o  $\text{O}_3$ .

Efetivamente, a troposfera é um reservatório de moléculas. Mesmo assim, os aldeídos na atmosfera dos centros urbanos brasileiros têm sido pouco estudados, principalmente, na cidade do Rio de Janeiro, em que a maior parte dos dados, conforme mencionado anteriormente, são estudos de saúde ocupacional realizados em ambientes interiores, ou são relativamente antigos (MARTINS, 2001).

Entretanto, o formaldeído, em ambiente intraurbano, não só pode ser formado como poluente secundário, conforme as reações apresentadas nas equações de (1.8) a (1.15), como também pode ser emitido diretamente na atmosfera por uma variedade de processos de combustão incompleta (MARTINS, 2001; SEINFELD & PANDIS, 2006). O formaldeído absorve radiação, aproximadamente, de 370nm e tem duas vias de dissociação:



Nessas duas vias de fotólise para o formaldeído, a (1.16) é particularmente a mais importante para a química da troposfera. Nesta via temos a formação de  $\text{H}$  e  $\text{HCO}$  que reagem com o oxigênio molecular formando radicais  $\text{HO}_2$  (MARTINS & ARBILLA, 2003; MARTINS, 2001, 2006; SEINFELD & PANDIS, 2006). Desta forma a fotólise de formaldeído é a maior fonte de radicais  $\text{HO}_2$ .



Então, das reações (1.16) e (1.17) e das (1.18) e (1.19), temos:

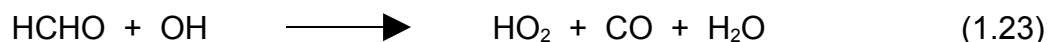


A reação (1.20) apresenta o coeficiente de fotodissociação<sup>2</sup>  $j_{\text{HCHO}} \sim 3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . A reação (1.21) apresenta  $j_{\text{HCHO}} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Isso implica diretamente que esta fotólise apresenta para o formaldeído o tempo de vida na atmosfera de  $\tau \sim 9\text{h}$  para a reação (1.20) e  $\tau \sim 7\text{h}$  para a reação (1.21). Diferente do tempo de meia-vida, o tempo de vida é o tempo necessário para que a concentração de um reagente diminua 1/e do seu valor inicial (e = 2,718 é a base neperiana dos logaritmos ou a base dos logaritmos naturais) (LENZI & FAVERO, 2009).

O formaldeído também reagem com o radical hidroxila,



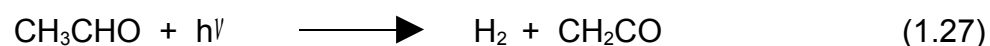
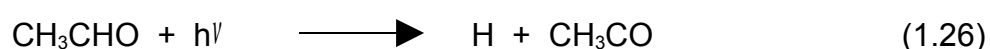
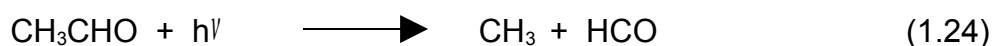
Nesta reação o átomo de hidrogênio pode combinar imediatamente com o  $\text{O}_2$  para produzir  $\text{HO}_2$ . O radical HCO, também reage rapidamente com o  $\text{O}_2$  e produz o radical hidroperóxido e o CO, como visto na reação (1.19), então, das reações (1.21) e (1.19):




---

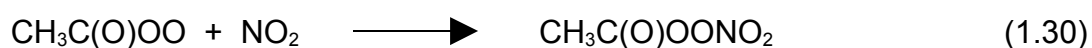
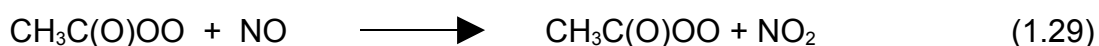
<sup>2</sup> Fotólise de primeira ordem cuja constante é expressa por  $j_A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_A(\lambda, T) \Phi_A(\lambda, T) I(\lambda) d\lambda$ , para pequenos comprimentos de onda  $\lambda$ , cujo seção de choque  $\sigma_A$  representa o número de fótons absorvidos pela molécula A, em que o fluxo de radiação solar  $I_A$  atua num raio quântico de fotólise  $\Phi_A$ . Em situação diurna urbana típica, é dependente de algumas funções como a altitude e o ângulo solar (zênite) (SEINFELD & PANDIS, 2006).

No caso do acetaldeído reagir com o radical hidroxila, o radical formado é o  $\text{CH}_3\text{CO}_3$ , com a decomposição fotoquímica através de quatro vias de reação



As reações mais importantes são as (1.24) e (1.25), poucos trabalhos existentes na literatura sobre estas reações fotoquímicas com o acetaldeído mostram que a reação (1.27) é a via reacional de menor importância (MARTINS, 2001).

Ao passo que para o formaldeído o radical formado é o HCO, para o acetaldeído, o radical formado é o  $\text{CH}_3\text{CO}$ . Estes radicais reagem com o oxigênio molecular, NO e  $\text{NO}_2$ , na seguinte sequência:



O radical  $\text{CH}_3\text{C(O)OONO}_2$ , como produto final em (1.30), é o PAN, o nitrato de peroxiacetila, poluente altamente tóxico que é marca registrada do acetaldeído, isto é, um poluente secundário característico de atmosferas com concentrações apreciáveis de acetaldeído. Essa classe de componente foi descoberta pela primeira

vez em 1950 como um componente do *smog* fotoquímico. O nitrato de peroxiacetila é o primeiro componente na série de PAN's.

### **1.3 Algumas influências dos estudos da atmosfera**

Uma outra prova da importância dos estudos da qualidade do ar é a articulação multidisciplinar realizada pelas agências de fomento no Brasil (MARQUES, 2008). Elas estão investindo modestamente, mas continuarão a investir nos próximos anos, alguns milhares de reais em projetos que propiciem a produção de mais conhecimento neste seguimento. Segundo a FAPESP (MARQUES, 2008), uma das áreas prioritárias é o balanço da radiação atmosférica, em especial os estudos sobre os chamados gases traço, como, por exemplo, ozônio, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e compostos orgânicos voláteis, entre outros.

#### **1.3.1 No clima**

Uma possível influência da qualidade do ar em pequena escala geográfica, mas com implicações global, é provavelmente na mudança climática (IZIQUE & MARQUES, 2006; OPAS, 2008), em razão do aumento das emissões de gases e aerossóis oriundos da utilização dos combustíveis fósseis, tanto de transportes (aéreos, marítimos e rodoviários) quanto de indústrias. Essas emissões se intensificaram após a revolução industrial acelerando o aquecimento global (MARQUES, 2008). Carlos Nobre, coordenador do Programa FAPESP de Pesquisa sobre Mudanças Climáticas Globais e do recém-criado Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CCST), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), explicou que no Brasil há dificuldade em diferenciar os efeitos do aquecimento global dos efeitos locais do desmatamento. Eles confirmam que alterações significativas da

vegetação brasileira, que ocorre em paralelo aos fenômenos climáticos, confundem os sinais nas diferentes escala geográfica analisadas (MARQUES, 2008).

Em vista disso, um dos grandes desafios da atualidade em estudos da qualidade do ar, associados aos fenômenos climáticos (MARQUES, 2008) e, inclusive, aos epidemiológicos, segundo Carlos Nobre e Paulo Saldiva (Professor da Faculdade de Medicina da USP) é o de realizar modelagens matemáticas de biodiversidade e integrar especialistas em urbanização, antropologia, gestão de saúde etc., com especialistas das ciências exatas e naturais, para entender a mecânica de geração das doenças provocadas pela dinâmica complexa dos processos de poluição atmosférica. Eles concordam que já se tornou uma questão a se considerar no planejamento urbano. Enfatizaram que já se gastou muito tempo com o inventário das emissões e discussão da questão da mitigação, e pouco nas questões de adaptações e modelagens (IZIQUÉ & MARQUES, 2006).

### 1.3.2 Na saúde

A variação do tamanho do diâmetro dos MP's tem implicado diretamente nas questões relacionadas à saúde pública. As partículas abaixo de  $2,5\mu\text{m}$  são as que penetram mais profundamente no trato respiratório (DOCKERY & POPE III, 2006; DOCKERY et al, 1993), ou seja, atingem os alvéolos pulmonares. Ao passo que, não só podem solidificar-se e permanecer nesta profundidade perpetuamente, como também passar para a corrente sanguínea com facilidade, transportando para esse meio um poluente associado. Por sua vez, o evento mais crítico da relação entre a poluição do ar e a saúde pública, está relacionado com o risco dessas partículas menores agregarem em sua composição compostos orgânicos, inorgânicos e biológicos, tanto tóxicos quanto patogênicos (CAVALCANTE et al, 2006; GERAQUE, 2006; PESTANO, 2006).

Uma das importâncias das análises das flutuações dos níveis das concentrações de poluentes atmosféricos, em escala intraurbana, pode ser no auxílio as regulações governamentais. O Boletim de 27 de setembro de 2008, da

Agência FAPESP, no artigo com o título de “Revisão Necessária” (MARQUES, 2008), traz o comentário de que a legislação brasileira que regulamenta os parâmetros de emissão de gases poluidores na atmosfera foi criada no início da década de 1990, mas 70% do conhecimento científico em poluição e saúde no país foi produzido após essa data. Paulo Afonso de André, pesquisador do Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (USP), comentou tal contradição durante o 15º Congresso Brasileiro de Meteorologia, evento promovido entre 24 e 29 de agosto de 2008 pela Sociedade Brasileira de Meteorologia (ROMERO, 2008).

Atualmente, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda o monitoramento da qualidade do ar nas grandes cidades por meio de partículas em concentrações suspensas no ar. Com relação ao MP, as duas concentrações consideradas importantes com relação à saúde humana são o MP<sub>10</sub>, isto é, materiais particulados com diâmetro aerodinâmico até 10µm e o MP<sub>2,5</sub>, ou seja, particulados com tamanho aerodinâmico até 2,5µm. Mas no Brasil apenas o MP<sub>10</sub> está sendo monitorado e legislado pelo Governo. Esse material particulado também é chamado pelo Governo Brasileiro de PI, partículas inaláveis (FEEMA, 2007).

Os valores limites das concentrações desse poluente que implicam diretamente na saúde das pessoas, segundo a OMS, em seu último sumário de análise de risco (WHO, 2006), ainda não tem sido divulgado no Brasil. A exceção é o Programa VIGIAR do Ministério da Saúde.

Os problemas de saúde ambiental relacionados à qualidade do ar, tem motivado o Governo Brasileiro com implementações de programas de vigilância em saúde nas suas regiões metropolitanas, onde o efeito do crescimento desordenado das indústrias e das frotas de veículos automotores contribui com o aumento dos índices de morbi-mortalidade de várias doenças.

Com relação ao controle da poluição do ar e seu nexos epidemiológico, o Ministério da Saúde, em 1999, a partir do projeto de fortalecimento da Vigilância Epidemiológica, criou a Vigilância em Saúde Ambiental. Logo, em 2001, foi criada a Vigilância em Saúde Ambiental Relacionada à Qualidade do Ar – VIGIAR (VIGIAR, 2007), no âmbito da Secretaria Nacional de Vigilância em Saúde – SVS/MS, do Sistema Único de Saúde – SUS. Esse programa não só considerou o material



particulado como um indicador de saúde ambiental, como também o seu nexos com morbidade e mortalidade, registrados no Código Internacional de Doenças – CID10. Além disso, o Banco de Dados nacional, chamado TABWIN, do Departamento de Informática do SUS – DATASUS, já registra esses dados e dá subsídios para a pactuação de limites da concentração desse indicador, que são os mesmos limites recomendados pela OMS (Tabela 1.2).

**Tabela 1.2:-** Padrões de qualidade do ar e OI para material particulado: média diária em  $\mu\text{g m}^{-3}$

Nível da média diária	MP <sub>10</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	MP <sub>2,5</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Fundamentação
Objetivo Intermediário – 1 (OI – 1) da OMS	150	75	Baseado em coeficientes de risco publicados em estudos multicêntricos e metanálise (incremento de cerca de 5% de mortalidade de curto prazo).
Objetivo Intermediário – 2 (OI – 2) da OMS	100	50	Baseado em coeficientes de risco publicados em estudos multicêntricos e metanálise (incremento de cerca de 2,5% de mortalidade de curto prazo).
Objetivo Intermediário – 3 (OI – 3) da OMS	75	37,5	Incremento de cerca de 1,2% de mortalidade de curto prazo.
Guia de qualidade do ar da OMS (GQA)	50	25	Baseado na relação entre os padrões diários e anual de material particulado.

Fonte: VIGIAR – Vigilância em Saúde Ambiental Relacionada à Qualidade do Ar. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Brasília: 2007.

Esse programa, em seu “Relatório Final – Reunião de Avaliação das Metas 2006 e Pactuação de Ações para 2007” (VIGIAR, 2007), realizado em julho de 2007, em Brasília, apresentou a Tabela (1.2) traduzida diretamente do Sumário de Análise de Risco da OMS (WHO, 2006), que foi atualizado em 2006. Este sumário traz em seu conteúdo recomendações dessa organização para a revisão dos padrões de qualidade do ar, e define Objetivos Intermediários (OI), que são valores máximos toleráveis das concentrações desses poluentes que devem ser atingidos através de uma redução progressiva. Essa redução implicará na diminuição de riscos dos efeitos agudos e crônicos desses poluentes sobre a saúde das pessoas.

Atualmente, a poluição do ar por materiais particulados mata mais do que a Aids e o trânsito juntos, apenas na cidade de São Paulo. Nesta cidade brasileira, as doenças provocadas pela poluição do ar causam cerca de 9 mortes por dia e custo anual em torno de US\$ 1,5 bilhão para tratar as doenças provocadas por essa poluição (PARAJARA, 2008).

Já os gases traço, principalmente, os compostos carbonilados como formaldeído e acetaldeído, ainda não legislados no Brasil, foram recentemente considerados pela *International Agency for Research on Cancer*, (IARC, 2004) como substância carcinogênica.

O formaldeído, por exemplo, também é encontrado em ambientes interiores, como residências, escritórios, hospitais etc., emitido em fontes primárias, como materiais de construção, fabricação de móveis, fumaça de cigarro, uso de detergentes e produtos desinfetantes. O limiar de detecção pelo olfato humano é de cerca de 0,1ppm ( $123\mu\text{g m}^{-3}$ ), cujos sintomas já podem ser notados através de irritação nos olhos (principalmente quem usa lentes de contato), asma, irritações do nariz, garganta e pele. Um possível efeito que foi estimado é a correspondência com um aumento na incidência de câncer de um ou dois casos por dez mil habitantes, após dez anos vivendo em casa onde se respira formaldeído (PINHEIRO & JESUS, 2004).

No Brasil, o Ministério da Saúde, através do SOMASUS, que é o Sistema de Apoio à Elaboração de Projetos de Investimentos em Saúde, auxilia gestores e técnicos de instituições de saúde, inclusive, de grandes hospitais, a planejar, avaliar e elaborar projetos de investimentos em infraestrutura, considerando a monitoramento do formaldeído nessas instituições (PINHEIRO & JESUS, 2004; SOMASUS, 2008).

Intensificaram-se, nos últimos dez anos, no Brasil, principalmente no Rio de Janeiro, os estudos de análise do formaldeído no ambiente externo (CORRÊA et al, 2003 a, b; CORRÊA & ARBILLA, 2005 a, b; MARTINS & ARBILLA, 2003; MARTINS, 2001, 2006), inclusive, a associação entre o crescimento dos valores das concentrações desses gases com o perfil da matriz de combustíveis dos veículos automotores (FERRAZ, 2006; MARTINS & ARBILLA, 2003; MARTINS, 2001, 2006).

Com relação à interação entre ambientes internos e externos, é importante o

monitoramento desses compostos, pois estes gases penetram com facilidade em portas, janelas, sistemas de exaustão, seja com ventilação artificial ou natural. Um exemplo deste monitoramento foi nos meses de novembro e dezembro de 2004, no campus da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil, ou seja, em pequena escala geográfica. Ali foi realizada uma análise de risco carcinogênico para compostos carbonilados, entre ambientes externos e internos, através da curva dose-resposta em baixas doses, isto é, o valor do *slope factor*<sup>3</sup>, relacionado à exposição de pessoas de ambos os sexos, que trabalham em laboratórios, salas de aula, escritórios, bibliotecas etc. Levando em consideração a quantidade de ar inalada e a média de peso corpóreo, encontrou-se, para a Ingestão Diária Crônica, valores de risco para as mulheres de 4% acima dos homens (CAVALCANTE et al, 2006). Para isso, foi utilizado o Sistema IRIS (*Integrated Risk Information System*) da USEPA (IRIS, 2008), que é uma compilação de relatórios eletrônicos específicos sobre substâncias encontradas no meio ambiente e seu potencial para causar efeitos sobre a saúde humana. IRIS foi inicialmente desenvolvido pela EPA em resposta a uma crescente demanda por informações consistentes sobre substâncias para uso em avaliações de riscos, tomada de decisão e atividades reguladoras. Em resumo, as informações com relação aos limites de dose diária dos CC alertam para sua toxicidade.

#### 1.4 Normas e Legislações

O Brasil possui uma histórica preocupação em proteger a saúde humana dos efeitos causados pela poluição do ar. Em 1941 ficou estabelecida a Lei de Contravenções Penais, o Dec. 3.688. Legislava sobre o ato de provocar abusivamente, emissão de fumaça, vapor ou gás, que possa ofender ou molestar alguém. Em 1976, a Portaria 231, do Ministério do Interior, instituiu a rede nacional de padrões de qualidade do ar para material particulado em suspensão, dióxido de

---

<sup>3</sup> Fator potencial usado para toxicidade carcinogênica ( $RC = ICD \times SF$ ). Na equação, SF – *Slope Factor*; fator potencial para o carcinógeno (risco/(mg/kg/dia)); RC – probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer devido à exposição a um carcinógeno; ICD – Incorporação Crônica Diária de um carcinógeno ao longo de toda vida (70 anos). Dado em mg/kg/dia (BRILHANTE & CALDAS, 1999).

enxofre, monóxido de carbono e oxidantes fotoquímico. Em 1981, a Lei 6.939, instituiu a Política Nacional do Meio Ambiente. Em 1988 foi a vez da Constituição Federal, que em seu Art. 28, determinou a competência comum entre União, Estado e Município para solucionar problemas locais de poluição Ambiental. Em 1989, a Resolução CONAMA 5 reforçou a Responsabilidade do Estado no monitoramento e no controle, e, em 1990, a CONAMA 03 (Tabela 1.3).

A CONAMA 3/90 (BRASIL, 1990) difundiu o conceito de poluição do ar. Considerando o poluente atmosférico como qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (BRASIL, 1990).

**Tabela 1.3:** Quadro Resumo CONAMA 3/90.

<b>Poluente</b>	<b>Tempo de Amostragem</b>	<b>Padrão Primário <math>\mu\text{g m}^{-3}</math></b>	<b>Padrão Secundário <math>\mu\text{g m}^{-3}</math></b>
Partículas totais em suspensão	24 horas (1)	240	150
	Anual – MGA	80	60
Dióxido de enxofre	24 horas (1)	365	100
	Anual – MAA	80	40
Monóxido de carbono	1 hora (1)	40.000	40.000
	8 horas corridas (I)	10.000	10.000
Ozônio	1 hora	160	160
Fumaça	24 horas (1)	150	100
	Anual - MAA (3)	60	40
Partículas Inaláveis	24 horas (1)	150	150
	Anual - MAA (3)	50	50
Dióxido de nitrogênio	1 hora (1)	320	190
	Anual - MAA (3)	100	100

(1) Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano

(2) Média geométrica anual

(3) Média aritmética anual

Com relação ao controle da poluição e o seu nexos com os transportes, principalmente as emissões geradas pelos veículos terrestres, que causam impactos nos centros urbanos, gerando muitas mortes por dia (PARAJARA, 2008; RAMOS, 2008), o controle dessas emissões é regulamentado mais por programas governamentais do que por legislações. Esse é o caso do PROCONVE/PROMOT – Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE, 1998) e o CONPET – Programa Nacional da Racionalização do Uso de Derivados de Petróleo e do Gás Natural (CONPET, 2008), que atua com foco no controle de poluentes entre ambientes interno e externo. Esse programa dá apoio técnico para redução do consumo de combustível e, conseqüentemente, redução de poluentes em geral. Atua junto às federações de transporte de passageiros dos Estados e é um programa do Ministério de Minas e Energia coordenado por representantes de órgãos do Governo Federal e iniciativa privada. Porém, é gerido por recursos financeiros, técnicos e administrativos da Petrobrás S.A.. Há incentivos para o uso eficiente das fontes de energia não renováveis no transporte, nas residências, no comércio, na indústria e na agropecuária. Dentre alguns de seus atos estão a etiquetagem e o selo de qualidade em equipamentos domésticos a gás, seguindo as mesmas diretrizes do PROCEL - Programa Nacional de Conservação de Energia Elétrica.

Além disso, com relação à saúde ocupacional, algumas normas regulamentadoras do Ministério do Trabalho e Emprego contemplam a qualidade do ar no Brasil. Por exemplo, a NR 15 – Norma Regulamentadora 15 – que trata das atividades e operações insalubres dos trabalhadores, diz que para a ventilação e a temperatura de locais de trabalho em que permaneçam trabalhadores, a qualidade do ar deverá ser mantida dentro dos padrões de pureza estabelecidos para monóxido e dióxido de carbono, óleo, material particulado, metano e oxigênio em, respectivamente, para os seguintes valores: 20ppm, 2.500ppm,  $5\text{mg m}^{-3}$ ,  $3\text{g m}^{-3}$ , 10% do limite inferior de explosividade e mais de 20%. O valor limite de tolerância para a concentração de MP é baixo. Além disso, mesmo que a NR seja voltada para controle da qualidade do ar de posto de trabalho e não para ambiente externo, é possível notar que não são considerados poluentes associados aos MP's e nem as conformidades com as recomendações da OMS e as metas do VIGIAR. Isso mostra

que há necessidade dos órgãos atuarem em conjunto e formularem estudos integrados do ambiente, ou seja, monitoramento da qualidade do ar para ambientes externo e interno.

Com relação ao formaldeído, que não é legislado no Brasil, a NR apresenta uma tabela com limite de tolerância de  $2,3\text{mg m}^{-3}$  (ou 1,6ppm) para trabalhadores expostos até 48h/semana. Além disso, esse Ministério também possui o Programa Segurança e Saúde no Trabalho, que tem como objetivo proteger a vida, promover segurança e saúde do trabalhador e atuar na prevenção e exposição ao asbesto.

Pode-se citar, com relação as recomendações internacionais, o *Centers for Disease Control and Prevention – CDC*, com sua *Agency for Toxic Substances and Disease Registry – CDC/ATSDR* e o *National Institute for Occupational Safety and Health – CDC/NIOSH* que apresenta uma faixa para o limite de tolerância ao formaldeído de 0,016ppm – 0,1ppm, ou seja, entre  $20\mu\text{g m}^{-3}$  –  $123\mu\text{g m}^{-3}$ , para efeitos carcinogênicos (NIOSH, 2009). Esse órgão cita, inclusive, por comparação, o limite de tolerância do formaldeído da *American Conference of Governmental Industrial Hygienists – ACGIH*, que está na faixa de 0,3ppm ( $368\mu\text{g m}^{-3}$ ), para suspeita de câncer em humano. Além disso, o NIOSH apresenta, também, o parâmetro do *U.S. Department of Labor*, que é o *Occupational Safety & Health Administration – OSHA*, para esse poluente, que é de 0,75ppm – 2ppm ( $920\mu\text{g m}^{-3}$ –  $2.454\mu\text{g m}^{-3}$ ), para *Short Term Exposure Limit (STEL)*<sup>4</sup>.

### 1.5 Monitoramento da Qualidade do Ar no Rio de Janeiro

O monitoramento da qualidade do ar pode ser automático ou manual. A amostragem manual é mais utilizada no Brasil (FRONDIZI, 2008). No monitoramento manual de MP faz-se o ar passar através de um filtro de fibra de vidro e o MP é retido. Depois, na segunda etapa, estes filtros são analisados em laboratórios. Já o monitoramento automático utiliza equipamentos mais sofisticados, que analisam concentrações de poluentes no ar ambiente, continuamente, enviando os dados via

---

<sup>4</sup> Limite em que os trabalhadores podem estar expostos continuamente por um curto período (15min) de tempo sem que sofram efeitos na saúde.

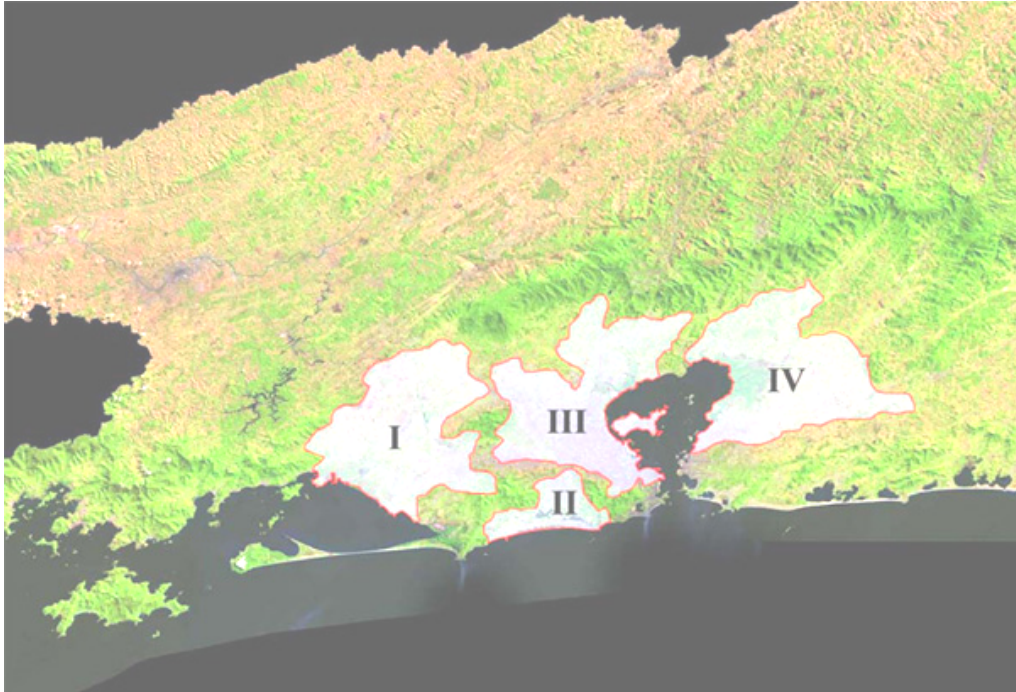
*software* para uma central. Nesse modelo é necessário acompanhamento dos dados que estão sendo gerados e a calibração periódica dos equipamentos (FRONDIZI, 2008).

No Rio de Janeiro a rede regional de monitoramento possui estações automáticas e manuais gerenciadas pela FEEMA (atualmente, INEA – Instituto Estadual do Ambiente) cujos pontos são distribuídos geograficamente através da Região Metropolitana do Rio de Janeiro - RMRJ. Essa região ocupa 14,9% da área do Estado, numa superfície de 6.500km<sup>2</sup>. Cerca de 80% da população do Estado habita esta região, dessas, 60% vivem no município do Rio de Janeiro, que é um dos 17 municípios desta região. A RMRJ é a que apresenta a maior densidade demográfica do Estado, aproximadamente 1.700hab/km<sup>2</sup>, 96,8% de urbanização e gera 80% da renda interna do Estado e 13% da nacional (FEEMA, 2007). Encontra-se nesta região a segunda maior concentração de população, de quantidade de veículos, de indústrias e de fontes emissoras de poluentes do país (FEEMA, 2007).

A RMRJ é subdividida em áreas que levam em consideração as influências topográficas e meteorológicas (Figura 1.6). Essas sub-regiões são denominadas bacias aéreas. A Bacia Aérea III está localizada no litoral sudeste brasileiro, na parte centro oeste do Estado do Rio de Janeiro, na sub-região III da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, entre os paralelos 22° 48' 14" e 22° 54' 10" de latitude Sul, e os meridianos 43° 02' 26" e 43° 27' 04" de longitude Oeste. Limita-se ao norte com os municípios de Duque de Caxias e Magé; ao sul com o município do Rio de Janeiro; a leste com o município de Magé e a Baía de Guanabara e a oeste com os municípios de Nova Iguaçu, Rio de Janeiro, e Duque de Caxias.

Nessa Bacia Aérea encontram-se os municípios de Nova Iguaçu, Belford Roxo, Mesquita; Nilópolis, São João de Meriti, Duque de Caxias, Magé e as regiões administrativas de Portuária, município do Rio de Janeiro.

Em 2007 a FEEMA inventariou, na Bacia Aérea III (Figura 1.6), um total de 1901 fontes fixas e móveis de emissões de poluentes atmosféricos suspensos no ar da Região Metropolitana (LOUREIRO, 2005; FEEMA, 2007; PIRES, 2005).



**Figura 1.6:** Foto de Satélite do Programa ATMOS da Bacia Aérea III – Fonte FEEMA – 2007

A seleção dos sítios de monitoramento desses poluentes, isto é, os locais onde foram instaladas as estações de amostragem (Tabela 1.4), seguiram critérios mínimos como, por exemplo, os pontos de amostragem escolhidos são representativos das áreas impactadas por emissões provenientes do tráfego de veículos automotores. Outro critério é a localização que sofre a influência de fontes fixas de grande potencial de emissão de gases. A rede de amostragem de partículas cobre um sítio mais crítico, ou seja, uma área representativa tanto de emissões via tráfego quanto de operações industriais. Inclusive, de avaliar a contribuição de partículas finas no total de material particulado em suspensão (LOUREIRO, 2005; FEEMA, 2007).



**Tabela 1.4:** Localização das Estações da FEEMA (2007) (atual INEA) e os poluentes monitorados. (M – parâmetros meteorológicos)

Estação	Endereço	Parâmetros								
		SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	O <sub>3</sub>	CO	HC	M	PI	PTS	
1. Belford Roxo	R Joaquim da Costa Lima, nº 286									X
2. Benfica	R Prefeito Olimpio de Melo									X
3. Bonsucesso	Praça Eloy de Andrade								X	X
4. Botafogo	Av Venceslau Brás, nº 65								X	
5. Campos Elíseos	Av Tupinambás s/nº	X	X	X	X	X	X	X	X	
6. Centro	Av Pres. Antônio Carlos								X	X
7. Centro	Av Pres. Vargas, nº 963	X	X	X	X	X	X	X	X	
8. Copacabana	R Joseph Block, nº 30								X	X
9. Engº Pedreira	Est da Saudade, s/nº		X	X	X	X	X			
10. Duque de Caxias	R Marechal Deodoro, nº 119								X	
11. Jacarepaguá	R Edgard Werneck, nº 1601								X	
12. Jacarepaguá	Est dos Bandeirantes, nº 1099	X	X	X	X	X	X	X	X	
13. Jardim Primavera	Rod W. Luiz Km 109	X	X	X	X	X	X	X	X	
14. Maracanã	R São Francisco Xavier								X	
15. Nilópolis	Av Getúlio de Moura, s/nº Centro								X	
16. Niterói	R Feliciano Sodré, nº 275								X	
17. Nova Iguaçu	R Prof.Paris, s/nº Centro								X	
18- Nova Iguaçu	R Prof.Paris, s/nº Centro	X	X	X	X	X	X	X	X	
19 – Pilar	Av. Pres. Kennedy nº 13355	X	X	X		X	X	X	X	X
20 – Realengo	Av Brasil CIEP Mal. Henrique Lotte									
21 - Santa Tereza	Largo do França nº 8								X	
22 – São Bento	Av Presidente Kennedy nº 7778	X	X	X		X	X	X	X	
23 - São Cristóvão	Av Pedro II, nº 67 CEDAE								X	
24 - São Gonçalo	R Feliciano Sodré, nº 100								X	
25 - São Gonçalo	R Francisco Portela, nº 794	X	X	X	X	X	X	X	X	
26 - São João de Meriti	Av Automóvel Clube, s/nº								X	X
27 - Seropédica	Antiga Rod. Rio São Paulo Km 47								X	X
28 – Sumaré	Est do Sumaré								X	X
29 -Tijuca	Av. Heitor Beltrão, nº 353									
30 - Vila São Luiz	Est São Vicente s/nº	X	X	X	X	X	X	X	X	

Com relação às fontes fixas, o inventário da FEEMA apresentou o complexo industrial, centrado na Bacia Aérea III, com o total de 425 empresas inventariadas e

1641 fontes de emissão de poluentes atmosféricos identificados, que contribuem com 23% da poluição do ar nesta RMRJ (FEEMA, 2007).

## **1.6 Alguns estudos antecedentes**

A princípio era de se esperar que a concentração de formaldeído na atmosfera urbana fosse demasiadamente pequena para ser importante. Por exemplo, o tempo de vida do formaldeído na atmosfera é de aproximadamente 9h (SEINFELD & PANDIS, 2006). Contudo, com o advento do uso do gás natural veicular (GNV), a partir de 1998, do etanol, do gasool (24% de etanol na gasolina), do biodiesel (BRASIL, 2005) e de diversas composições no combustível brasileiro, as concentrações atmosféricas desse poluente vêm aumentando desde o ano 2000 de forma preocupante, principalmente, na cidade do Rio de Janeiro (CORRÊA et al, 2003 a, b; CORRÊA & ARBILLA, 2007; FERRAZ, 2006; MARTINS & ARBILLA, 2003; MARTINS, 2001, 2006). O mesmo acontece em várias partes do mundo.

### **1.6.2 No Mundo**

Com relação ao monitoramento em outros países, a China tem se destacado nos estudos de poluição do ar. Por exemplo, os compostos carbonílicos foram medidos, simultaneamente, em 12 residências urbanas, em quatro bairros, na China, durante três meses, no verão de 2004, e mais três meses no inverno de 2005 (WANG, LEE, HO, 2007). O formaldeído foi a espécie mais abundante nos ambientes internos, enquanto nos ambientes externos, formaldeído, acetaldeído e acetona foram todas espécies abundantes. As médias da concentração de formaldeído no verão, nos ambientes interiores, tem variado muito entre as cidades, ficando na faixa entre  $19,3\mu\text{g m}^{-3}$  e  $92,8\mu\text{g m}^{-3}$ . Os motivos dessas variações abruptas foram explicados pelo fato de que algumas casas tinham moradores que

faziam uso intenso de fumos do tabaco e queima de incensos. Outras estavam próximas a indústrias de solventes. Em resumo, no verão, tanto em ambientes internos quanto externos, os valores das concentrações estavam mais altos do que no inverno.

Em Beijing, também na China, em 2005, formaldeído, acetaldeído e acetona foram os mais abundantes compostos carbonílicos encontrados nos monitoramentos em ambiente externo intraurbano (PANG & UM, 2006). Os valores das concentrações desses poluentes e as respectivas faixas de precisão foram para formaldeído,  $19,51 \pm 6,34$ ; acetaldeído,  $17,18 \pm 4,57$  e acetona,  $22,14 \pm 5,98 \mu\text{g m}^{-3}$ , no verão, para formaldeído,  $5,14 \pm 2,56$ ; acetaldeído,  $8,68 \pm 3,48$  e acetona,  $9,18 \pm 3,27 \mu\text{g m}^{-3}$ , no inverno. Esses autores concluíram que as carbonilas mostraram excelente correlação com ozônio no verão e correlações significativas com o CO no inverno, o que indicava que as fontes de carbonilas foram dominadas pela foto-oxidação de COV's no verão e no inverno pelas emissões veiculares.

RISHOLM-SUNDMAN et al (2007), na Suécia, após determinar a concentração de formaldeído comparando vários métodos, afirmou que a poluição atmosférica em ambientes externos por esse poluente é um fator importante na avaliação dos efeitos ambientais e de saúde.

VARDOULAKIS & KASSOMENOS (2008), ao examinar fontes e fatores que afetam os níveis de  $\text{MP}_{10}$  em duas cidades européias, afirmaram que apesar das melhorias tecnológicas nos veículos e no combustível que levaram a reduções de emissões de partículas primárias desse poluente, encontram-se altos nas concentrações em algumas cidades da Europa, incluindo Atenas (Grécia) e Birmingham (Reino Unido). Essas altas concentrações persistem por várias horas e supera os valores limites de tolerância. Esses autores observaram correlações positivas, ou negativas, dependendo do local onde instalavam os equipamentos de monitoramento e das instabilidades atmosféricas, com  $\text{NO}_x$  e CO, a radiação solar, ventos e  $\text{O}_3$ . Além disso, variaram o monitoramento por estação do ano fria e quente. Eles registraram valores numa faixa entre  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $100 \mu\text{g m}^{-3}$ .

### 1.6.1 No Brasil

A evolução do crescimento das concentrações desse poluente no Rio de Janeiro (CORRÊA & ARBILLA, 2005 b) está descrita nos estudos realizados pelo Laboratório de Cinética Aplicada à Química Atmosférica, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) (MARTINS, 2006). Além disso, experiências com motores à base de biodiesel (CORRÊA & ARBILLA, 2007) estão sendo realizadas pelo Departamento de Química Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), que vem detectando impactos dos aldeídos na atmosfera da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ). O formaldeído liberado é oxidado na atmosfera e, entre outros subprodutos, forma o ozônio e o PAN, que por sua vez também provoca danos à saúde (CORRÊA & ARBILLA, 2005 a). Os dados coletados entre 1998 e 2002, na RMRJ, por Arbilla e Corrêa, apresentaram uma correlação positiva entre formaldeído e gás natural de veicular (FERRAZ, 2006). Isso acentuou que as mudanças nos padrões de combustíveis implicam nas mudanças nos padrões de emissão desses compostos e nas suas concentrações no ar.

Na quantificação dos aldeídos (formaldeído e acetaldeído) na Região Metropolitana de São Paulo, Abrantes (2005) constatou um aumento significativo nas concentrações desses poluentes e a necessidade de legislação para o estabelecimento de limite para as emissões desses compostos carbonílicos, já que não são legislados. Abrantes explica que o aumento se deve ao incremento do número de veículos pequenos na cidade (minivans trabalhando no transporte de passageiros e microônibus).

Outros resultados importantes estão sendo obtidos na cidade de Salvador – Bahia (De ANDRADE, et al, 2002). Esse estudo mostrou que veículos leves movidos a combustíveis oxigenados (metanol e etanol) emitem mais aldeídos (formaldeído e acetaldeído) que os veículos a gasolina. Esses aldeídos são reativos na atmosfera e suas concentrações apresentam relação estreita com a composição da frota veicular na cidade de Salvador.

Recentemente, com relação aos trabalhos com MP, em regiões intraurbana, destacou-se o estudo quantitativo realizado em Campinas, onde as medidas foram tomadas em uma avenida com tráfego intenso de veículos no centro da cidade, entre agosto de 2003 e agosto de 2004. Um amostrador de grande volume dicotômico foi empregado para monitorar MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> (MIRANDA & TOMAZ, 2008).

Nesse estudo, os autores esperavam que as concentrações no inverno fossem superiores às existentes no verão. Mas, as concentrações foram quase idênticas. Nos meses de setembro e outubro de 2003 as médias foram maiores, aproximadamente 70µg m<sup>-3</sup>. Nos outros meses, aproximadamente, 50µg m<sup>-3</sup>. Indo além da análise gravimétrica, os autores analisaram a composição elementar desses particulados, e encontraram conteúdos como metais e compostos metálicos, derivadas de elementos do solo, sulfatos, carbonatos, cloretos e outras substâncias com origem antropogênicas. A análise dos COV's revelou benzeno, tolueno e m-xileno p-xileno, n-hexano, 2-metilhexano e n-nonano. Após essas análises concluíram que as possíveis fontes eram provenientes de ressuspensão do solo e das emissões industriais (MIRANDA & TOMAZ, 2008).

No Rio de Janeiro, em 2007, foi realizado um estudo correlacionando MP<sub>10</sub>, tráfego e conversores catalíticos (SILVA et al, 2008). As amostras foram obtidas em área intraurbana, ou seja, no interior dos bairros de Bonsucesso, Centro, Copacabana, Nova Iguaçu e Sumaré. Analisou-se a presença de Cd, Ce, Cu, La, Mo, Ni, Pb, Pd, Rh, Sb e Sn nos particulados, além da análise gravimétrica (Tabela 1.5). As áreas apresentavam diferentes densidades de tráfego e de atividades antropogênicas. Os autores concluíram pelos resultados que: 1) o tráfego de automóvel é a mais importante fonte de poluição ambiental nessas áreas; 2) a presença de Mo, Pd e Rh nos filtros analisados reflete uma fonte adicional de poluição causada por erosão e possível deterioração dos catalisadores dos automóveis.

Nesta tabela é possível observar diretamente a evolução dos valores das concentrações de cada elemento que fez parte da amostra de materiais particulados. Apenas na última linha encontra-se o valor das concentrações do total. Pode-se notar que os valores obtidos em Nova Iguaçu estão semelhantes ao do Bairro Bonsucesso.

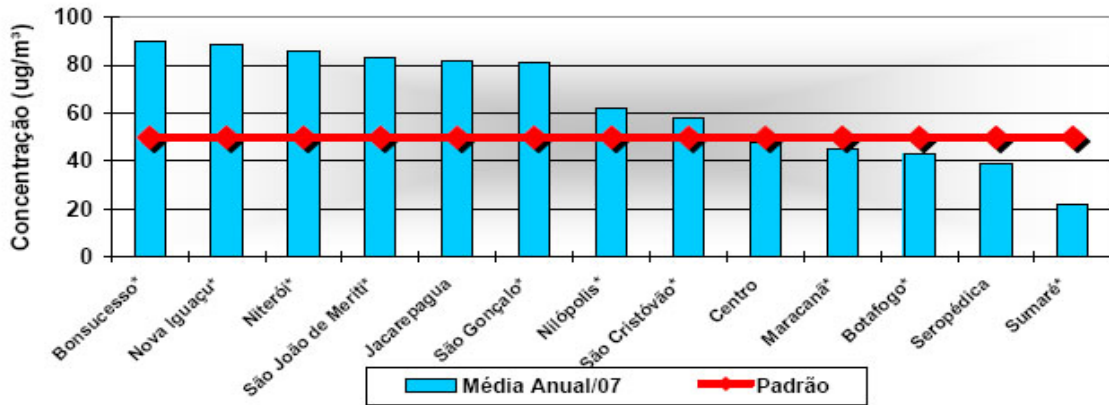
**Tabela 1.5** – Comparação das medições de  $MP_{10}$  (24h), em  $\mu g m^{-3}$ , na última linha, e sua composição elemental. Monitoramento intraurbano em bairros do Rio de Janeiro – (SILVA et al, 2008)

	Bonsucesso		Centro		Copacabana		Nova Iguaçu		Sumaré	
	Faixa	Média	Faixa	Média	Faixa	Média	Faixa	Média	Faixa	Média
Cd	0.44–1.8	1.1	0.14–1.03	0.56	0.33–2.1	0.74	2.30–28.8	8.7	0.16–0.84	0.53
Ce	2.3–6.1	4.4	0.38–2.9	1.5	0.76–3.7	2.2	9.6–24.0	13.7	0.17–2.7	1.2
Cu	40.0– 84.2	63.3	199–381	268	40.2–146	71.0	233–962	414	70.7–124	105
La	1.2.–2.9	2.3	0.24–1.7	0.89	0.39–1.6	1.1	5.5–11.9	8.3	0.20–1.2	0.65
Mo	0.50–1.9	0.96	0.29–2.0	0.65	0.22–1.2	0.83	1.7–5.3	2.6	0.08–0.87	0.43
Ni	12.7–21.2	19.2	10.4–16.0	13.9	13.9–20.8	16.9	39.0–83.2	54.3	2.6–9.0	5.2
Pb	12.7–66.1	37.7	2.3–22.1	9.1	4.0–51.9	16.6	38.7–94.6	60.7	4.3–23.5	13.6
Pd	0.13–0.69	0.33	0.10–0.47	0.16	0.17–0.28	0.22	0.55–2.1	0.85	0.06–0.33	0.12
Rh	<L.D.–0.06	0.05	<L.D.–0.05	0.04	<L.D.–0.06	0.03	0.12–0.25	0.15	<L.D.–0.07	0.02
Sb	1.0–11.6	4.8	0.46–4.3	1.9	1.2–19.1	4.0	7.3–30.4	13.6	0.27–2.8	1.4
Sn	0.77–7.0	3.3	0.35–3.8	1.4	0.62–13.9	3.1	3.9–15.0	6.6	0.04–9.6	4.0
$PM_{10}$	41.3–112	75.4	18.0–63.0	39.6	32.7–78.1	51.5	48.4–101	77.4	4.8–35.8	21.2

Este bairro é próximo do local (1km) escolhido como ponto de amostragem para o estudo que trata esta dissertação. A presença marcante do cobre, chumbo e níquel nesses particulados, em Bonsucesso, assim como em Nova Iguaçu, possivelmente possa estar relacionado com o incremento de obras públicas do último Governo da cidade de Nova Iguaçu, e com intenso fluxo diário de veículos que circulam na Av. Brasil, que faz margem com o bairro de Bonsucesso.

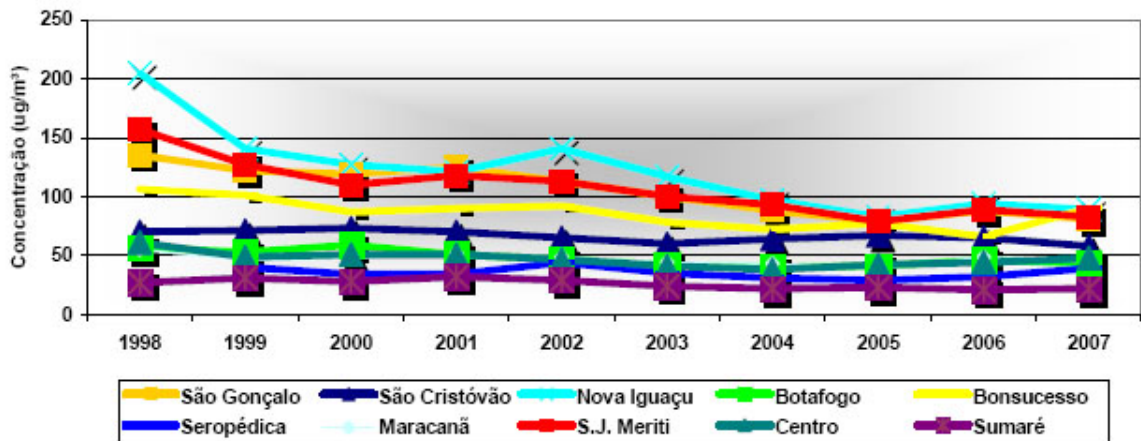
Vale comparar esses resultados com os dados do monitoramento de 2007 da FEEMA. Este monitoramento apresenta evolução da média dos valores das concentrações de  $MP_{10}$  no Rio de Janeiro (Gráfico 1.1).

Observa-se diretamente no Gráfico (1.1) que o bairro de Bonsucesso e a cidade de Nova Iguaçu apresentam as maiores médias de valores das concentrações deste poluente. O alarmante deste gráfico é que 66% dos locais monitorados o padrão de qualidade do ar foi ultrapassado.



**Gráfico 1.1:** Resultado do monitoramento das estações da FEMMA (2007) que compara as concentrações médias anual de partículas inaláveis com o limite padrão de concentração, fixado em  $50\mu\text{g m}^{-3}$  pela Resolução CONAMA nº 03/90. (FEEMA, 2007).

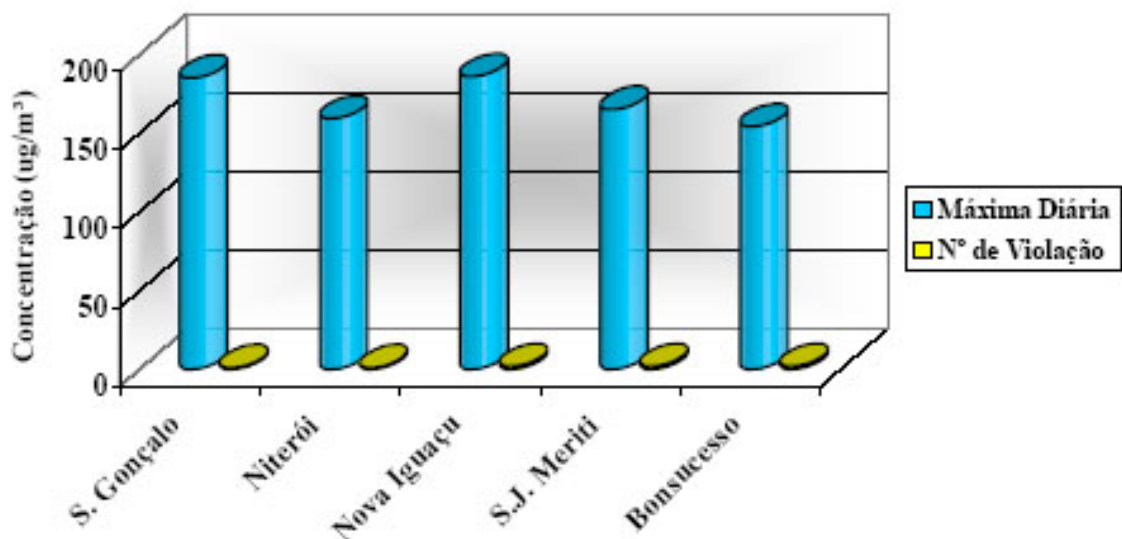
As médias anuais dos valores das concentrações das partículas inaláveis suspensas no ar de vários bairros da RMRJ foram apresentadas pela FEEMA nos resultados do monitoramento de 2007. A evolução deste valores, a princípio, foi decrescente. Esse fato pode ser observado diretamente no Gráfico (1.2).



**Gráfico 1.2:** Resultado do monitoramento das estações da FEEMA (2007) que mostra a evolução das concentrações médias anuais de partículas inaláveis, obtidas nas estações de amostragem, ao longo dos anos. (FEEMA, 2007).

No gráfico (1.2) as maiores concentrações médias foram registradas no primeiro ano de operação da rede (1998) e, a partir daí, há uma pequena queda nas concentrações tendendo à estabilização. Um dos motivos que possivelmente possa explicar este fato é a modernização dos dispositivos de controle da poluição do ar utilizados nos veículos, como os catalisadores, que foram inspecionados, e continuam sendo, com muito rigor, desde 2004.

Um estudo importante para comparação com a proposta desta dissertação é o resultado do monitoramento da FEEMA com relação à exposição de curto período aos poluentes particulados. Nesta apresentação de resultados a FEEMA mostra como é importante a análise de subidas abruptas nos valores das concentrações de poluentes suspensos no ar por um curto período, 24h, num determinado local. Nesses locais estão situadas as estações de monitoramento conforme pode ser observado diretamente no Gráfico (1.3).



**Gráfico 1.3:** Resultado do monitoramento das estações da FEMMA (2007) que mostra as maiores concentrações diárias e o número de violações ao padrão diário de qualidade do ar, fixado em  $150\mu\text{g m}^{-3}$  onde podemos observar que em 5 (cinco) estações da rede de amostragem de partículas inaláveis o limite padrão foi ultrapassado. . (FEEMA, 2007).

O limite de  $150\mu\text{g m}^{-3}$  para os valores das concentrações de  $\text{MP}_{10}$ , com medidas realizadas em curto período, está acima das recomendações da OMS, conforme está apresentado na Tabela (1.2), que o VIGIAR utiliza para pactuação,



através de uma redução gradativa desses valores de concentrações, com as unidades de Vigilância em Saúde Ambiental dos Estados brasileiros.

### **1.7 Influências de cânions urbanos, topografias e turbulências**

Esta dissertação tem como foco o estudo de particulados e gases que apresentam características como a de permanecer pouco tempo suspenso no ar, seja pelo fato da reatividade, seja pelo fato dos processos de agregação com posterior deposição, ou outros fatores que causam rápidas deposições e variações nas intensidades das concentrações.

Atualmente, muitos autores estão publicando estudos com relação às influências de cânions urbanos, topografias complexas e as diferentes coberturas de solo nos processos de transporte, intensidade das concentrações e deposições de poluentes atmosféricos (BADAULF et al, 2008; BAÜMER et al, 2005; ISNARD, 2004, JIMENES-HORRNERO et al, 2007; LI et al, 2006; MORICONI, 2008; SEINFELD & PANDIS, 2006; SOLAZZO et al, 2008, 2009; TASEIKO et al, 2009).

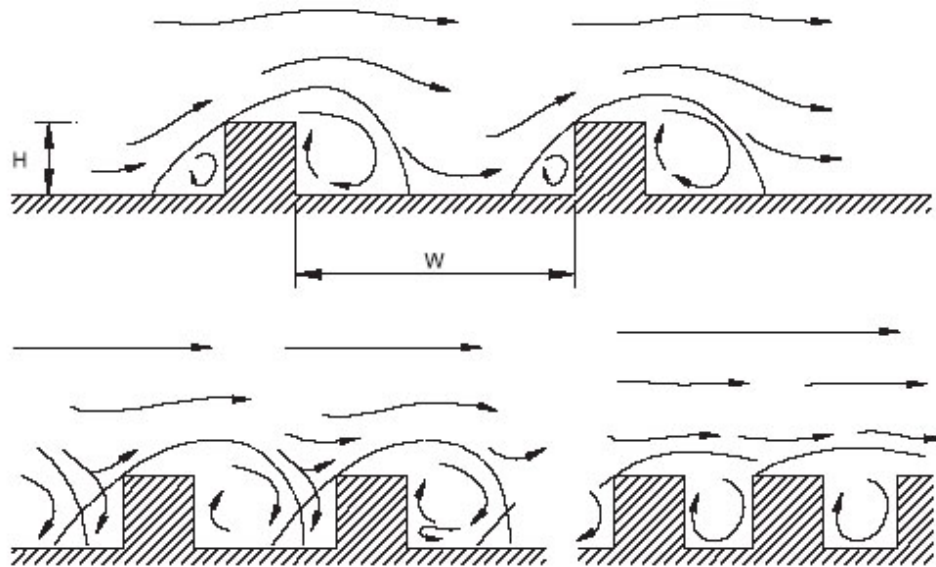
Numerosos estudos realizados pelo mundo sugerem um aumento na ocorrência de efeitos adversos para a saúde das populações que vivem, trabalham, ou que vão para a escola perto de rodovias com intenso fluxo de veículos.

BADAULF et al (2008) realizou um estudo para avaliar impactos das emissões dos veículos na qualidade do ar perto de uma rodovia, em que o trecho escolhido da rodovia incluía uma área de campo e outra protegida por obstáculos, como por exemplo, muros, além de parcelas de vegetação nas proximidades desses obstáculos. Neste cenário foram mensurados os valores das concentrações dos seguintes poluentes: monóxido de carbono, CO, e materiais particulados, MP. O estudo mostrou que atrás destes obstáculos, durante certas condições de ventos, os valores das concentrações desses poluentes eram, as vezes, reduzidos. Inclusive, com a utilização de barreiras sonoras (BADAULF et al, 2008) .

Com o rápido desenvolvimento de hardware e algoritmos numéricos, as técnicas da dinâmica dos fluidos computacional (DFC) estão amplamente utilizadas

para estudar o campo do vento associado às emissões de poluentes, que derivam das emissões dos transportes urbanos, na presença de cânions formados por edificações nas ruas. Li et al (2006) realizou estudos construindo configurações de ambiente intraurbano, mantendo as devidas proporções, e aplicou ventos para analisar fluxos e turbulência (Figura 1.7).

Ao observar a Figura (1.7), apresentada por Li et al (2006) com a aplicação da Mecânica dos Fluidos Computacional, se constatou que o fluxo de vento depende da geometria dos cânions formados no local em que se estuda propagação, deposição, variação das concentrações, ou seja, capacidade de diluição dos poluentes, ao viajar no interior da massa de air.

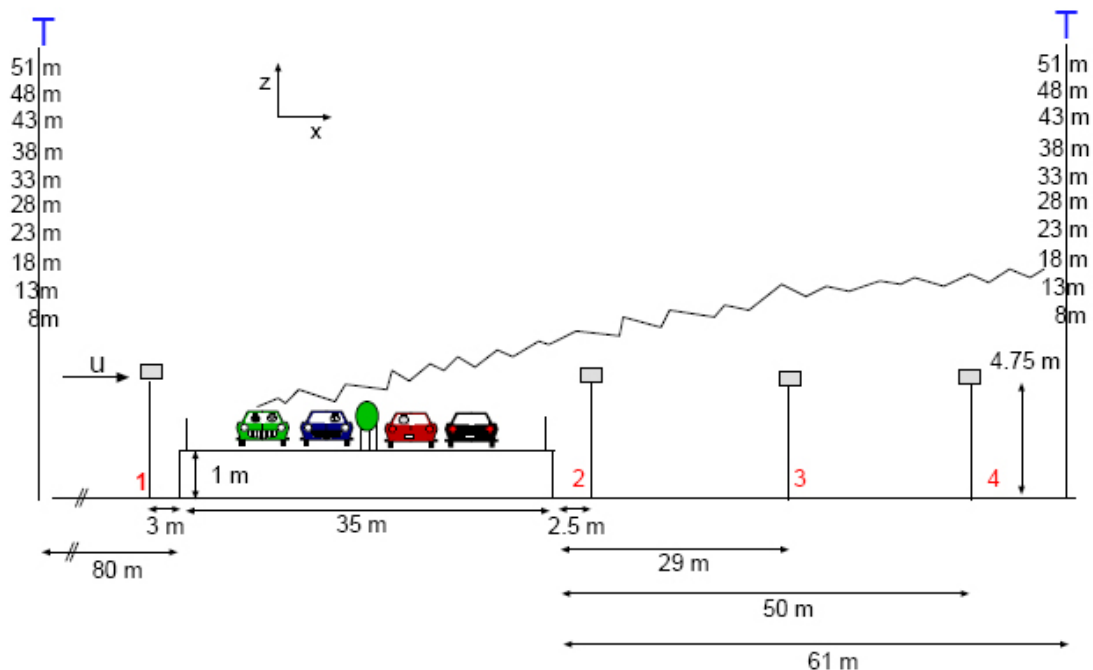


**Figura 1.7:** Três fluxos de ar associados aos obstáculos com diferentes alturas,  $H$ , e larguras,  $W$ , para simular ruas e cânions. (Fonte: LI et al, 2006, modificado).

O movimento do tráfego de veículos associado com a geometria intraurbana é um dos mais importantes fenômenos que influencia a análise da qualidade do ar em pequenos espaços geográficos (BADAULF et al, 2008; BAÜMER et al, 2005; Li et al, 2006), pois provocam fenômenos de turbulência. Esse é um dos problemas mais desafiadores da física atual. Ele pertence à física clássica, cujas raízes remontam o século XIX e início do século passado. A dificuldade em compreendê-lo em sua plenitude tem sido tamanha que já foi denominada de “o último dos problemas clássicos” em aberto. Há um consenso em que a simulação completa de um

escoamento turbulento atmosférico jamais será realizada. A única saída é introduzir modelos e métodos computacional de análise que capturem as características essenciais da turbulência (MORICONI, 2008).

Baümer et al (2005) comenta que a parametrização auto-induzida da turbulência tem sido desenvolvida para simular transportes de poluentes e reações químicas nas proximidades de auto-estradas de duas maneiras diferentes: 1) produção de turbulência em um obstáculo próximo à auto-estrada, devido ao fluxo de veículos movimentando a massa de ar com poluentes; e 2) produção de turbulência induzida pelo tráfego de veículos, através das plumas formadas pelas descargas. Os resultados dessa parametrização mostraram que há fortes influencias da turbulência sobre as concentrações dos poluentes. Com o aumento da distância do obstáculo até a autoestrada, os valores das concentrações de NO diminuíram mais rápido do que do NO<sub>2</sub>. A Figura (1.8) mostra o arranjo das plumas emitidas pelos veículos em função da distância de um obstáculo próximo a autoestrada. As variações percentuais de diminuição nos valores das concentrações, por exemplo, de CO foram em torno de 60%. Mas estes percentuais, afirma Baümer, variam com a estabilidade atmosférica também.



**Figura 1.8:** Representação esquemática da seção vertical em uma área com quatro torres de medição de turbulência, 1-4 e duas torres para medições de concentrações ("T"). (Fonte: BAÜMER et al, 2005).

Evidente que a autoestrada também é uma fonte de partículas produzidas por ressuspensão de diversos materiais, por exemplo, processos de desgaste de pneus, freios e revestimento da superfície do solo. As partículas quando aumentam de tamanho vão perdendo o alcance horizontal, mas contribuem para o aumento de turbulência.

Nas margens das rodovias com intenso fluxo de veículos, alguns fatores incrementam a turbulência nas suas proximidades, por exemplo, o movimento do veículo no interior da massa de ar, a massa de ar em choque com as barreiras próximas (LI et al, 2005) etc. Os efeitos podem continuar a atuar, inclusive, nos momentos de baixa intensidade do fluxo de veículo, devido a interação da massa de ar com as barreiras, a ressuspensão de materiais da superfície da estrada, dentro outros efeito pós jatos das descargas dos veículos.

Com relação às topografias complexas dos locais intraurbano em que são realizados os monitoramentos da dispersão de poluentes atmosféricos, Isnard (2004), simulou uma modelagem matemática tridimensional em escala de laboratório na PUC do Rio de Janeiro. Foram realizados escoamentos suavemente estratificados sobre colinas e também sobre terrenos planos, com a utilização do software comercial *Fluent* (versão 6.0.12), que emprega o método dos volumes finitos para solucionar as equações da mecânica dos fluidos.

Para os cálculos das concentrações, os resultados obtidos foram razoáveis nas regiões mais distantes da fonte emissora simulada de poluente quando comparados aos dados experimentais obtidos na literatura. Na região mais próxima à fonte emissora, as concentrações eram altas ao nível do solo. Estas discrepâncias foram atribuídas ao fato de ter-se utilizado um modelo de difusividade turbulenta isotrópica para os cálculos da dispersão turbulenta do poluente. Ainda assim, os campos de concentrações apresentados mostraram importantes aspectos qualitativos relativos ao problema como, por exemplo, os efeitos da estabilidade atmosférica na dispersão do poluente (ISNARD, 2004).

## 1.8 Análise de Cluster Aplicada à Qualidade do Ar

Análise de Cluster, ou Análise de Agrupamentos, também chamada de Análise Q, Construção de Tipologia, Análise de Classificação e Taxonomia Numérica, é uma técnica de Análise Multivariada de Dados que engloba diferentes algoritmos de classificação para organizar informações sobre variáveis e formar grupos homogêneos ("*to cluster*" = agrupar). Esta análise foi utilizada pela primeira vez por Tryon, em 1939. Ela tem se mostrado bastante eficiente com relação às importantes questões de identificação e responsabilização de fontes poluidoras (ANDRADE, 2008).

A Análise de Cluster é, também, muito empregada na área da Ciência da Computação. Usada para particionar registros de uma base de dados em subconjunto, ou cluster, de tal forma que elementos agrupados compartilhe um conjunto de propriedades comuns distinguindo-os dos elementos de outros subconjuntos (GOLDSCHIMIDT & PASSOS, 2005).

Explica Andrade (2008) que o objetivo básico nessa análise é descobrir agrupamentos naturais de variáveis. O procedimento consiste primeiro, em desenvolver uma escala quantitativa (no caso deste estudo foi o valor da concentração dos poluentes gasosos e particulados), depois se estabelece associação (similaridades) entre variáveis e depois as agrupa em subconjunto. Essa técnica tem sido aplicada a uma grande variedade de problemas, particularmente na área da Poluição do Ar, onde ela é empregada para agrupamento de variáveis do tipo poluentes com variáveis meteorológicas, ou nos casos, em que se pretende agrupar os valores medidos mais semelhantes ou os mais distantes.

Várias aplicações utilizam análise de agrupamentos para reunir informações geográficas no Brasil. Nos estudos de qualidade do ar essas informações estão sempre associadas a um determinado poluente, ou a uma determinada doença, ou a industrialização, ou a todas juntas. Por exemplo, há trabalhos sobre mortalidade por neoplasias, por causas violentas, agrupamentos em conjuntos e subconjuntos de

indivíduos na população com riscos em relação a determinados agravos para possíveis prevenções, taxonomia de espécies, agrupamento de ecossistemas, de galáxias, padrões de uso de serviços de saúde, etc. (FREI, 2006). Outros agrupamentos, com o uso desta metodologia, foram realizados para analisar as concentrações de metais de traço em materiais particulados, no bairro de Santa Cruz, no Rio de Janeiro (QUITÉRIO, 2004), e na Baixada Fluminense (QUITÉRIO, 2005). Esses trabalhos foram considerados marcos como índice de qualidade do ar no complexo industrial de Santa Cruz, RJ. Além disso, mostrou arranjo experimental para analisar poluentes particulados suspensos no ar em ambiente intraurbano.

A Análise de Cluster pode ser esquematizada do seguinte modo: dado uma amostra de  $n$  objetos (por exemplo, os dias de medições), cada um deles medido segundo  $p$  variáveis, procura-se um esquema de classificação que agrupe os objetos em  $k$  grupo (FREI, 2006). Essas  $n$  medições fornecem  $p$  variáveis, formando uma matriz, a qual será manuseada através de algoritmos para obtenção dos grupos homogêneos.

A similaridade entre os objetos é obtida através de coeficientes específicos para o tipo de variável considerada (ordinal, contínua, binária etc.). Essa similaridade medirá quão semelhantes são dois objetos, ou dissimilaridade, quão diferentes são dois objetos.

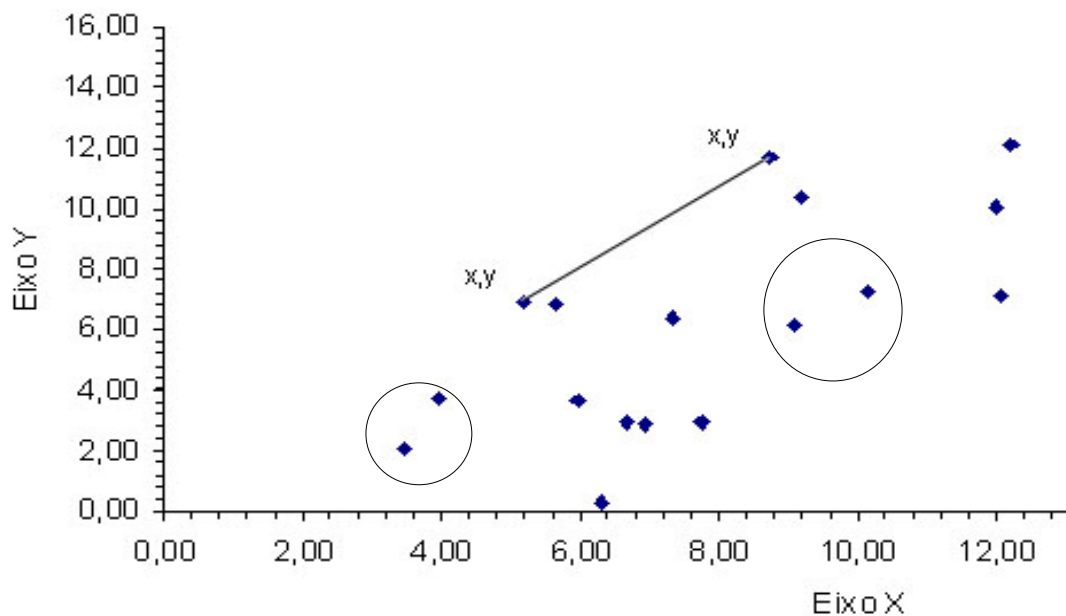
Na situação em que  $n$  objetos são mensurados através de  $p$  variáveis, as medidas  $n \times p$  podem ser organizadas com dados brutos. Por exemplo, as linhas corresponderão aos objetos e as  $p$  colunas, às variáveis. Essa matriz de correlação (ou similaridade) compõe-se com o coeficiente mais utilizado para dispersão de dois objetos no eixo cartesiano, que é a medida de similaridade chamada distância euclidiana (Gráfico 1.4). Essa medida é dada por:

$$d_{xy} = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \dots + (x_p - y_p)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^p (x_i - y_i)^2} \quad (1.31)$$

Essa fórmula fornece a distância geométrica (segmento de linha reta entre cada par de observações) entre dois pontos no eixo cartesiano de coordenadas

$x=(x_1, x_2, x_3, \dots, x_p)$  e  $y=(y_1, y_2, y_3, \dots, y_p)$ . Em Análise de Cluster, outras distâncias também podem ser utilizadas.

O procedimento para formar agrupamentos homogêneos entre esses pares observados é identificar os dois pares mais próximos (semelhantes) de medidas que ainda não estão no mesmo agrupamento e combinar seus agrupamentos (Gráfico 1.4). Aplica-se essa regra repetidamente, começando com cada observação em seu próprio agrupamento. Combinam-se dois agrupamentos por vez até que todas as observações estejam em um único grupo. Esse é o chamado procedimento hierárquico.



**Gráfico 1.4:** Representação esquemática da distância euclidiana entre par de observações, que gera pares similares, através do algoritmo hierárquico aglomerativo.

Entretanto, são vários algoritmos para estipular quantos são os agrupamentos. Esses algoritmos são divididos em métodos hierárquicos e não - hierárquicos. Os métodos hierárquicos aglomerativo iniciam-se operando a matriz de similaridade. O algoritmo que caracteriza esse procedimento realiza as seguintes etapas:

1. Na matriz de similaridade formada pelas distancias euclidianas entre cada par de observações, procuram-se os dois objetos mais similares;

2. Retiram-se os objetos  $i$  e  $j$ , os quais formam um grupo; eliminam-se a linha e a coluna correspondentes de  $i$  e  $j$ ;
3. Definem-se a linha e a coluna, obtidas pelas distâncias euclidianas entre os grupo ( $ij$ ) e os objetos;
4. Repetem-se os passos anteriores  $n-1$  vezes, de maneira que todos os  $n$  objetos pertençam a um determinado grupo ao fim do algoritmo.

Os resultados obtidos são visualizados por representação gráfica através de diagramas em árvores bidimensionais, chamados dendograma. Esse tipo de representação é padrão nos softwares estatísticos. A abscissa é graduada com os resultados de similaridade ou dissimilaridade na qual os grupos são baseados. Os objetos são unidos por linhas paralelas, chamados colchetes, ao eixo das abscissas, o topo de colchete indica a similaridade dos objetos por ele agrupado, ou seja, esse eixo das ordenadas representa a distância euclidiana entre os pontos.

Os métodos hierárquicos aglomerativo são de fácil entendimento e representados por dendograma. Além disso, esses procedimentos são os mais utilizados pelos softwares estatísticos, como por exemplo, SPSS – *Statistical Package for the Social Sciences*, Minitab, Statistica (SPSS, 1998) e o software livre PAST, especializado em agrupamentos aplicados à Paleontologia (PAST, 2008).

Uma das maiores dificuldades da Análise de Cluster é a determinação do número de grupos, que é o caminho para a solução final. A seleção dessa solução, ou seja, decidir com base nos resultados gráficos e nos resultados matriciais, com o coeficiente calculado à base das distâncias euclidianas, exige muito julgamento do pesquisador. Muitos pesquisadores a consideram muito subjetiva. Portanto, a Análise de Agrupamento é bastante simples em casos bivariado. Pois os dados são bidimensionais.

Esta análise foi utilizada por este estudo para avaliar valores de concentrações dos poluentes (pares observados) formaldeído, acetaldeído e particulados com diâmetro aerodinâmico até  $10\mu\text{m}$ , mensurados em dois pontos próximos, simultaneamente, formando-se pares ordenados bivariado e sincronizados para cada um dos três poluentes. Essas medidas foram realizadas em dias não consecutivos, conforme será explicado no capítulo referente a materiais e métodos.



Vale ressaltar, que a aplicação de análise estatística sozinha não valida dados coletados. Deve-se complementar, para uma validação mais completa dos dados, com as boas práticas laboratoriais, que envolvem as operações com os equipamentos de química analítica e os processos de calibrações. Essas práticas são dependentes da habilidade do pesquisador, da qualidade dos insumos utilizados, da manutenção dos equipamentos, da formulação do arranjo experimental, da execução dos procedimentos laboratoriais, dentre outras.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

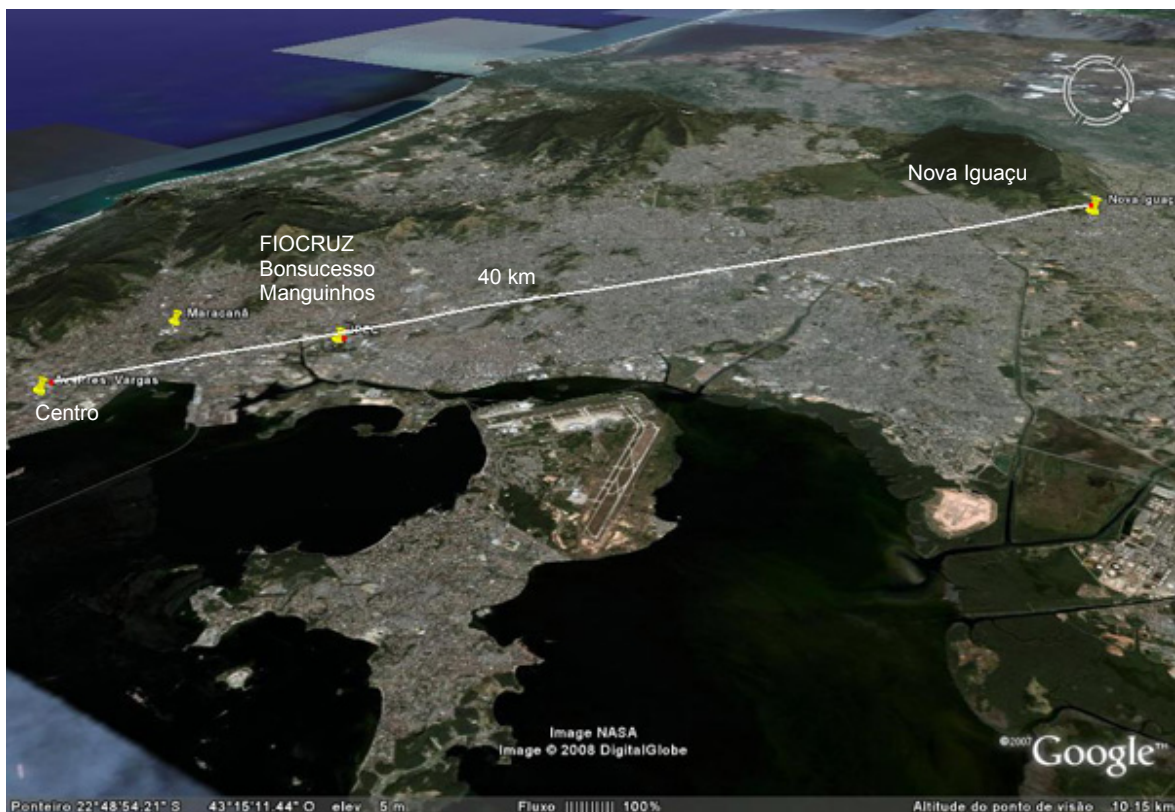
A qualidade do ar intraurbano é dependente do espaço geográfico, ou seja, da área que será considerada como a de impacto dos poluentes (BARCELLOS et al, 2008, BORGES, 2003; COLTRI, 2007; FEEMA, 2007; MORAES, 2005;). Para definir esse espaço, este trabalho elaborou uma grade horizontal virtual na área geográfica onde se situaram os pontos de amostragens. A resolução dessa grade horizontal foi estruturada em forma de malhas com dimensões fixas, cujas células (unidade da malha) ficaram com tamanho suficiente para contemplar variações da topografia, da presença (e ausência) dos cânions e da incidência direta (e indireta) da radiação solar. A formação, o transporte e a deposição desses poluentes, em ambiente intraurbano, não só são dependentes desses fatores, como também das características físico-química das emissões veiculares e de outras fontes antropogênicas e naturais (BORGES, 2003; COLTRI, 2007; FEEMA, 2007; MORAES, 2005; MARTINS, 2006; MARTINS & ARBILLA, 2003). Esse arranjo permitiu avaliar a tendência para variações nos valores obtidos para as concentrações dos poluentes (formaldeído, acetaldeído e dos MP<sub>10</sub>) mensurados em dois pontos, simultaneamente, dentro de uma célula.

### **2.1 Escolha do Local de Amostragem**

O local escolhido para medição das concentrações dos poluentes está localizado num ponto em uma linha que liga o Centro do RJ à Nova Iguaçu (Figura 2.1). O ponto escolhido nessa linha foi a Fundação Oswaldo Cruz, FIOCRUZ, que está mais próximo do Centro do RJ do que de Nova Iguaçu. Essa Fundação é situada no bairro de Manguinhos, ao lado do bairro de Bonsucesso. Essa linha tem a distância aproximada de 40km e pode representar, de modo aproximado, a via

expressa com maior fluxo de veículos da RMRJ, ou seja, a Avenida Brasil. Esta via apresenta uma taxa diária de veículos em torno de 270.000, que contribui com 23% da poluição da RMRJ, apenas com relação ao MP<sub>10</sub>. As fontes móveis contribuem com 77% da poluição do ar na RMRJ, segundo o último relatório de qualidade do ar da FEEMA (FEEMA, 2007).

Pode-se observar diretamente na Figura (2.1), que os maciços (canto superior da figura) interceptam os ventos marítimos, o sul-sudeste para nordeste (FEEMA, 2007), na direção da Bacia Aérea III, local em que se situam os bairros de São Cristóvão, Bonsucesso, Benfica, Manguinhos etc. O eixo Nova Iguaçu – Centro, passando pelo ponto de amostragem (FIOCRUZ – Manguinhos), é um corredor de poluentes que conta apenas com as brisas matinal e noturna, oriundas da Baía da Guanabara (metade inferior da Figura (2.1) para dispersão dos poluentes suspensos no ar.



**Figura 2.1:** Foto de satélite extraído do *Google Earth* versão livre. Mostra a grade de campo meteorológico escolhida que abrange a Bacia Aérea III e o local escolhido como ponto de amostragem (FIOCRUZ).

As mensurações foram realizadas simultaneamente em dois pontos de amostragens próximos situados no campus da FIOCRUZ. Um deles na área externa do Centro Hospitalar do Instituto de Pesquisa Clínica Evandro Chagas, IPEC (Ponto B). O outro, no campo de futebol da FIOCRUZ (Ponto A) Figura (2.2).



**Figura 2.2:** Mapa ilustrativo da região estudada com a resolução da grade de células. (área demarcada – dimensões aproximadas). Adaptado do software *Google Earth* – edição de uso livre

A FIOCRUZ está delimitada pelos paralelos  $22,87^{\circ}\text{S}$ ,  $22,88^{\circ}\text{S}$ ,  $43,25^{\circ}\text{O}$  e  $43,24^{\circ}\text{O}$ , corresponde a uma área de  $1,16\text{km}$  na direção noroeste a sudeste, por  $1\text{km}$  na direção sudoeste a nordeste, formando uma área de  $1,2\text{km}^2$ . A sua maior extensão faz margem com a Avenida Brasil. Portanto, demarcou-se nessa área a grade horizontal de células com quadrados cujos lados medem  $200\text{m}$  Figura (2.2), para organizar a estratégia de amostragem.

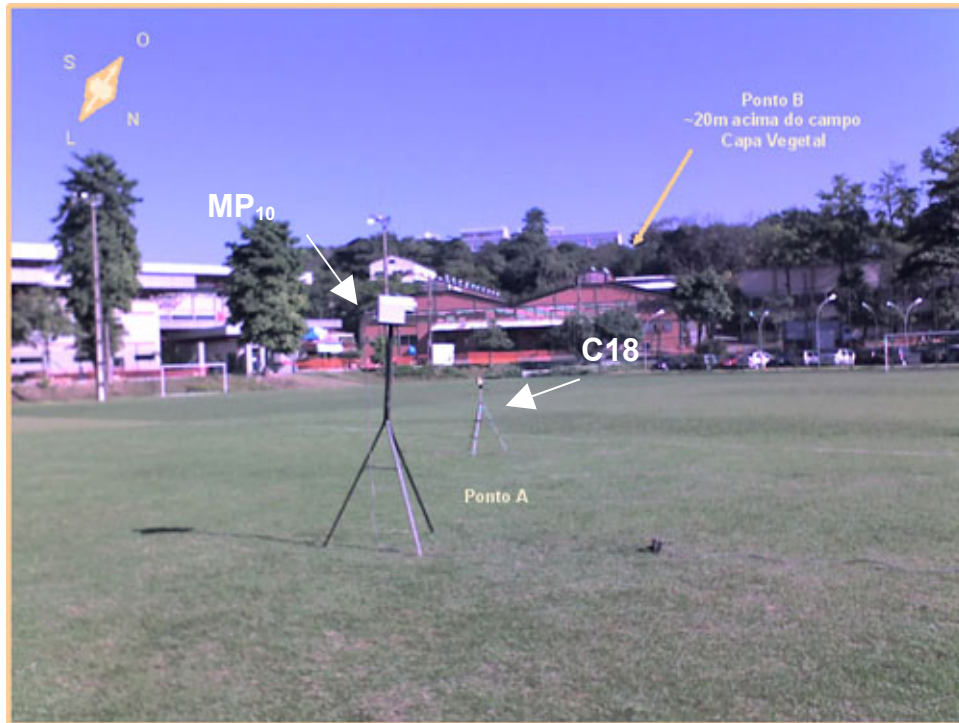
A célula escolhida para instalar os dois pontos de amostragem apresenta as diferenças nos fatores ambientais, e, ao mesmo tempo, está limitada pelo Centro Hospitalar do Instituto de Pesquisa Clínica Evandro Chagas, que está instalado num

prédio com aproximadamente 80 anos de existência, com a presença de pacientes imunocomprometidos e muitos profissionais colaboradores. O outro limite da célula está o campo de futebol da FIOCRUZ. Esses dois pontos, dentro dessa célula, foram escolhidos por possuírem fatores ambientais diferenciados.

Esta célula está representada pela linha diagonal que liga os pontos A e B. O ponto A, Figura (2.3), está ao nível do mar, a 100m da Avenida Brasil, sem a presença de cânions e bosque, com incidência direta da radiação solar. O ponto B, Figura (2.4), está situado em frente ao Centro Hospitalar do Instituto de Pesquisa Clínica Evandro Chagas, IPEC, localizado entre os cânions formados pelos prédios, imerso no bosque, sem a incidência direta de radiação solar, aproximadamente 20m acima do nível do ponto A e aproximadamente a 280 m de distância deste ponto.

Esse arranjo experimental bidimensional para o monitoramento da qualidade do ar, em ambiente intraurbano, permitiu avaliar padrões nos pares de medições com a aplicação da Análise de Cluster. Segundo essa análise, alguns pares das medições desses poluentes se agrupam por similaridades (mais estáveis), e outros, por dissimilaridades (mais instáveis). Esses agrupamentos poderão ser relacionados com os fatores ambientais dos locais em que ocorreram às medições, notadamente, em um ponto das medições havia presença de cânions, bosques e incidência indireta da radiação solar (IPEC – Ponto B) Figura (2.2). Em outro, exposição à radiação solar direta, fora de cânions e topografia plana no mesmo nível da rodovia Avenida Brasil (CAMPO – Ponto A) Figura (2.2).

O posicionamento dos pontos na diagonal da célula coincidiu, também, com a direção dos ventos predominantes, ou seja, ponto A, no Leste, ao ponto B, no Oeste. Esses ventos predominantes variam de sentido dependendo da hora do dia ou da estação do ano. Porém, os movimentos verticais da massa de ar dependem da variação da temperatura e da pressão com a altitude. O grau de estabilidade da atmosfera determina se o poluente dispersa na horizontal, ou não, ou se expande na vertical, ou não. Escolheu-se esse pequeno espaço geográfico como ponto de amostragem pelo fato da qualidade do ar desse ambiente intraurbano se relacionar com os aspectos geomorfológico, climático, meteorológico, industrialização e desenvolvimento urbano do local, com muita evidência (FEEMA, 2007).



**Figura 2.3:** Locais de amostragem. As duas bombas no ponto A – campo de futebol – FIOCRUZ.



**Figura 2.4:** Locais de amostragem. As duas bombas no ponto B – Centro Hospitalar do IPEC – FIOCRUZ.

## 2.2 Metodologia de Coleta das Amostras

Após a escolha dos dois pontos de amostragem foram realizadas as coletas dos poluentes. Ao todo, foram obtidas 72 (setenta e dois) amostras, que formaram 36 (trinta e seis) pares de valores das concentrações, medidas simultaneamente, nos dois pontos, em que o formaldeído ficou representado com 17 pares, o acetaldeído com 11 pares e o MP<sub>10</sub> com 8 pares. Essas amostragens aconteceram nos dias 9 de junho, 8, 9, 16, 18, 30 de julho e 2, 3, 4 e 10 de setembro de 2008.

Entretanto, a utilização de uma grade mais larga, ou de uma estreita demais, podem permitir que, no espaço geográfico delimitado por uma determinada resolução de malha, ocorram processos não lineares de reações químicas e de vórtices turbulentos (BORGES, 2003), oriundos da topografia complexa, da presença de cânions urbanos e de correntes de ar convectivas e convergentes, que podem implicar na formação de poluentes secundários (BORGES, 2003; FERREIRA, 2006; SEINFELD & PANDIS, 2006).

O monitoramento das concentrações desses poluentes, em pequena escala geográfica, foi realizado (e interpretado) cuidadosamente, já que o efeito é observado na rua (local pontual) que está sendo realizada a medição, isto é, na região onde ocorre emissão primária (ARBILLA & OLIVEIRA, 1999). Mas, estes locais podem receber vários poluentes transportados pelos ventos, que formam misturas. Além disso, poluentes secundários, fotoquimicamente catalisados pela radiação solar, são, também, formados e amplificam os efeitos nocivos à saúde humana, aos animais e a vegetação. Esse fato foi levado em consideração nesse arranjo experimental.

Os 36 pares de amostras dos 3 poluentes foram coletados nos dois locais, sincronizados, sempre no período entre 10:00h e 14:00h. A escolha desse horário foi proposital para que as coletas dos compostos carbonilados (formaldeído e acetaldeído) fossem, em sua maioria, originadas como poluentes secundários provenientes das reações provocadas pela incidência da radiação solar nas misturas

e nos poluentes emitidos diretamente pelas fontes. Logo, as coletas foram realizadas apenas em dias de Sol, sem a presença de nuvens, ou de chuvas. Nesses horários, a contribuição dos poluentes secundários é maior do que dos poluentes primários da mesma espécie. Os primários são lançados diretamente na atmosfera, em sua maioria, pelas emissões veiculares, em horários que ocorrem grandes congestionamentos na via expressa (início da manhã e final da tarde). A estratégia de escolher os horários em torno do meio-dia foi baseada em trabalhos anteriores (BAIRD, 2002, MARTINS & ARBILLA, 2003; MARTINS, 2001, 2006). No caso dos MP<sub>10</sub>, as coletas acompanharam os dias e as horas das amostragens dos CC.

### 2.2.1 Insumos e Equipamentos

Os equipamentos utilizados na campanha de amostragem deste estudo foram:

- a) 2 (dois) Amostradores de Grande Volume – Marca SIBATA – modelo HVS 500 - S
- b) 4 (quatro) Amostradores de Baixo Volume - Marca SKC Inc. – Modelo 224 - 44XR.
- c) Balança Analítica Mettler Instruments, modelo AX 205, sensibilidade de 0,01 mg.
- d) Cromatógrafo de fase líquida Perkin Elmer, com bomba isocrática Serie 200 e Detector UV-VIS Series 200, com Interface serie 600 e Sistema de Aquisição de Dados TotalChrom.
- e) Banho de ultrassom marca Unique, modelo USC 2800.
- f) Calibrador de vazão das bombas de baixo fluxo.
- g) 1 (um) Sistema de Purificação de Água
- h) 1 (uma) Cabine de fluxo laminar
- i) 2 (dois) Tripés de 2,10m de altura
- j) 2 (dois) Patamares de ferro como bandeja para tripé



- k) 2 (dois) Tripés de 1,60m de altura
- l) 2 (dois) Patamares de alumínio como bandejas para Tripé
- m) 1 Mala c/ 2 Cabos de Força c/ Extensões de 60m cada

Os insumos utilizados foram:

- a) 20 (vinte) Filtros de Fenda c/ corte de 10 $\mu$ m
- b) 20 (vinte) Filtros de Fibra de vidro de 110mm – E100 – SIBATA – Padrão Normal.
- c) 40 (quarenta) Cartuchos C18 – Sep Pak
- d) 2 (duas) caixas de Isopor com capacidade de 6L
- e) 2 (duas) Formas de gelo Gelox
- f) 3 ( três) Potes de vidro com capacidade de 1L com tampa hermética
- g) 1 (um) Tubo 250g de Silicone Gel
- h) 3 (três) rolos de papel alumínio
- i) 4 (quatro) rolos de fita teflon
- j) 2,4-dinitrofenilhidrazina: procedência Spectrum, grau de pureza PA.
- k) Nitrogênio: procedência AGA, grau de pureza 99,996%
- l) Acetonitrila: procedência Tedia, grau de pureza HPLC.
- m) Ácido fosfórico: procedência Merck, grau de pureza P.A.
- n) Metanol: procedência Tedia, grau de pureza HPLC.
- o) Padrão de carbonilas: procedência SUPELCO (cat. 47649-U), mistura de carbonilas derivatizadas nas respectivas hidrazonas, contendo 1500  $\mu$ g.mL<sup>-1</sup> de formaldeído, 1000 $\mu$ g.mL<sup>-1</sup> de acetaldeído e 500  $\mu$ g.mL<sup>-1</sup> de acetona.

### **2.3 Determinação da Concentração de MP<sub>10</sub> (ou Partículas Inaláveis)**

As coletas para o MP<sub>10</sub> suspenso no ar atmosférico do ponto A, Figura (2.2); Figura (2.3) e Figura (2.4), foram feitas utilizando dois amostradores de grandes volumes da marca SIBATA, modelo HVS 500-S, que é uma bomba de sucção com vazão controlada pelo operador. Esta bomba estava dotada de um disco vazado

com diâmetro de 110mm na entrada de ar, acoplado com um filtro de fenda para corte de partículas até 10 $\mu$ m. O ar passa pela bomba até encontrar o filtro de fibra de vidro posicionado na entrada interna da bomba, onde o MP é retido Figura (2.5).

Nas coletas com amostradores de grandes volumes os filtros de fibra de vidro devem respeitar a ASTM – D – 2896 e 2996, *Method for evaluation of air assay media by the monodisperse DOP (dioctil phthalate) smoke tests*. Essa recomendação quando exigida na aquisição do filtro garante uma eficiência de 99% para partículas de diâmetro 0,3 $\mu$ m. Além disso, fica garantido uma baixa reação a material corrosivo, baixa higroscopia, pH superior a 7,5, resistência a temperaturas de até 540 °C, resistência a tensões (não se rompe facilmente com o manuseio) e possibilidades de erros entre 0,3 e 3,0 $\mu$ g m<sup>-3</sup>. Outras recomendações são a da U.S. EPA 40 CFR – Part. 53, *Code of Federal Regulation*, a ABNT NBR 13.412/95 e a ABNT NBR 9547. Esta recomendação diz sobre metodologias para obtenção das concentrações de partículas inaláveis através de amostradores de grandes volumes acoplado a um separador inercial de partículas (filtro de fenda).



**Figura 2.5:** Amostrador SIBATA, com filtro de fenda de corte 10 $\mu$ m sobre a bancada e a grade de entrada de ar (sem o filtro de fibra de vidro).

Para o processo de coleta da amostra de MP, primeiramente o filtro é desumidificado, depois pesado em uma balança eletrônica de precisão 0,01mg. O filtro é então, colocado em caixa coletora, embrulhado em papel alumínio e transportados em recipiente térmico (caixa de isopor) até o local das amostras. Após a amostragem (de 4h a 6h de exposição, para coincidir com a amostragem das carbonilas) o filtro é novamente armazenado e embrulhado com papel alumínio, e guardado no dessecador até o transporte de volta para o laboratório, onde será pesado finalmente Figura (2.6) e a massa do material retido é obtida por diferença entre a pesagem inicial e final.



**Figura 2.6:** Pesagem do filtro de fibra de vidro antes e após amostragem. No prato encontra-se um filtro após amostragem e sobre a bancada, um limpo.

A vazão de operação foi regulada para ficar constante nos dois amostradores, em ambos os pontos de amostragem, com aproximadamente  $500\text{L min}^{-1}$ , ou seja,  $30\text{m}^3\text{ h}^{-1}$ . Acima desse valor, o amostrador apresentava maior instabilidade, isto é, não apresentava linearidade no valor da vazão. A vazão foi controlada permanentemente pelo operador através da observação direta ao termo rotâmetro localizado na parte de trás do amostrador, cujo visor é em forma de ampola de vidro graduada. Após a parada do equipamento, as telas de entrada de ar, o filtro de

fenda e o equipamento eram higienizados. O filtro de fenda (separador inercial) antes da amostragem era untado com silicone gel para reter MP maiores que 10 $\mu$ m.

### 2.3.1 Análise dos Filtros

Antes das pesagens dos filtros de fibra de vidro era observado se a balança estava marcando zero. Os filtros eram colocados no prato da balança sem o contato manual, isto é, através de pinças. Após colocar o filtro no prato, era aguardado a estabilização do marcador digital e, após estabilização, anotado o valor da massa nos formulários de campo, pois a pesagem inicial e as identificações dos filtros estavam ali identificadas.

A determinação da concentração do material particulado até 10 $\mu$ m foi feita através da razão entre a diferença de massa do filtro, e a vazão total, utilizando os valores já convertidos para  $\mu\text{g m}^{-3}$ , através da aplicação da fórmula (2.2).

$$C_{MP_{10}} = \frac{M_f - M_i}{V_a} \quad (2.2)$$

## 2.4 Determinação de Formaldeído e Acetaldeído

Os CC (formaldeído e acetaldeído) foram coletados simultaneamente nos dois pontos considerados na grade de células. O compêndio US EPA TO-11A sistematiza a determinação de formaldeído no ar ambiente, através de cromatografia de fase líquida. Essa metodologia é consensual (USEPA, 1997).

#### 2.4.1 Preparação da Solução de 2,4 DNPH e Calibração dos Amostradores

Esta metodologia utiliza cartuchos de sílica chamados C18 – *Sep Pak* – com  $\text{SiO}_2$ , revestido de C18, e impregnados com 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH), como reagente específico para reagir com os CC presentes no ar. Utiliza-se bombas amostradoras de baixa vazão para acoplar os cartuchos.

Os amostradores utilizados foram da marca SKC Inc., modelo 224-44XR. A calibração desses amostradores, antes das medições, foram para funcionamento com vazão conhecida. Os valores obtidos nas vazões ficaram em torno de  $1\text{L min}^{-1} \pm 0,2\text{L min}^{-1}$ . Para realizar a calibração foi utilizado um equipamento específico que informava um valor médio ( $n=10$ ) para vazão (Figura 2.7).

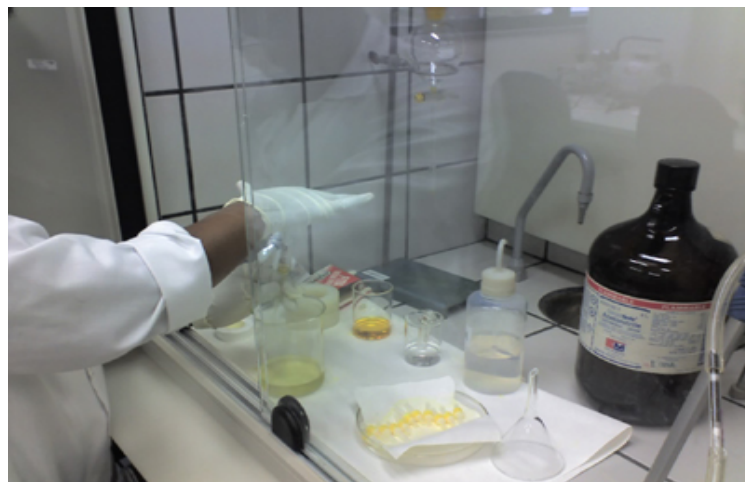


**Figura 2.7:** Amostrador SKC de baixos volumes sendo calibrado de forma automática com equipamento.

### 2.4.2 Impregnação dos Cartuchos C18

Para a preparação dos cartuchos C18, todas as vidrarias necessárias ao preparo foram limpas com acetonitrila. Os cartuchos C18 foram limpos previamente pela passagem de 5mL de metanol, que também tem a função de ativar e separar as partículas de SiO<sub>2</sub>-C18. A impregnação dos cartuchos com solução ácida de 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) foi realizada carregando a solução estoque em uma seringa de vidro e passando 5mL desta pelo cartucho, lentamente. Após a impregnação um fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 300 a 400mL min<sup>-1</sup>, foi passado pelos cartuchos para a secagem do excesso de solvente Figura (2.8).

Um cartucho foi impregnado e utilizado para eliminar qualquer impureza que estivesse associada aos gases traço presente no ar ambiente, chamado cartucho branco. Foram utilizados dois cartuchos brancos por ponto de amostragem. Esses cartuchos acompanham toda a campanha, mas não são utilizados nos amostradores. No final da coleta, esses cartuchos foram analisados para descontar possíveis contaminações.



**Figura 2.8:** Impregnação dos cartuchos de c18 para realização das coletas das amostras.

Antes de armazenar os cartuchos para o transporte, eles são estocados com tampas apropriadas, envolvidos em papel alumínio e guardados em refrigerador a uma temperatura abaixo de 4°C. Para o transporte, os cartuchos foram colocados em uma vasilha juntamente com um papel filtro embebido em solução DNPH, para evitar a contaminação dos cartuchos durante todo o manuseio de campanha. Deve-se ter extremo cuidado nesta operação, pois é comum o uso de acetona em laboratórios químicos para limpeza de vidrarias e, como a rede de esgotos é costumeiramente intercomunicada, a contaminação dos cartuchos por esta carbonila é freqüente, e já sai do laboratório com essa contaminação.

Na verdade, deve ser feita a análise prévia da solução ácida de 2,4 DNPH, antes de transporte dos cartuchos para a campanha de amostragem, pois podem ter ocorrido contaminações no preparo da solução durante o processo de impregnação ou mesmo durante a estocagem, antes de chegar no ponto de amostragem. Esta verificação foi realizada eluindo-se um dos cartuchos impregnados com acetonitrila para um balão volumétrico de 5mL e o eluato analisado por cromatografia de fase líquida, do mesmo modo como será descrito adiante na análise das amostras. Caso seja identificada a contaminação da hidrazina o lote de cartuchos preparado deve ser inutilizado. Do mesmo modo, no retorno ao laboratório com os cartuchos, o cartucho branco deverá ser analisado para comparar com os cartuchos utilizados na amostragem.

#### 2.4.3 Coleta das Amostras

Depois de preparados, os cartuchos são transportados para o ponto de amostragem e conectados às bombas (Figura 2.9).

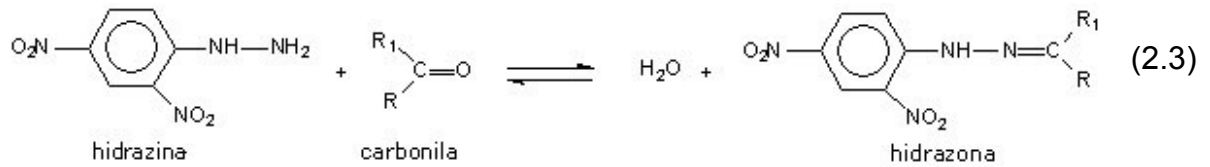


**Figura 2.9:** Amostrador de baixos volumes SKC com Cartucho C18 já conectado na lateral (direito superior), através de uma pequena borracha de silicone. Tripé instalado no Ponto A – Campo de Futebol da FIOCRUZ – a 1,5m de altura do solo.

As bombas são ligadas simultaneamente nos dois pontos de coleta Figura (2.2). As vazões foram de  $1,0 \text{ L min}^{-1}$  ( $\pm 0,2 \text{ L min}^{-1}$ ). O tempo de amostragem é dado pela quantidade de hidrazina livre e hidrazona formada. Assim, o tempo de coleta em cada ponto foi de 2h, que é o período de amostragem padronizado para determinação dos CC na Cidade do Rio de Janeiro em ambiente externo (CORRÊA & ARBILLA, 2005 B, 2007; CORRÊA et al, 2003 b). Após 2h os cartuchos foram trocados. Para o intervalo entre 10:00h e 14:00h, foram trocados quatro cartuchos nos dois pontos de amostragem.

A retenção do formaldeído, acetaldeído, acetona e demais carbonilas se dá através da reação da hidrazina do cartucho com a carbonila ( $\text{R-C=O}$ ) originando a respectiva hidrazona, como representada pela equação de reação (Equação 2.3). A reação é de adição nucleofílica ao grupo carbonílico, seguido da eliminação 1,2 da água do derivado 2,4-difenilhidrazona. As hidrazonas formadas absorvem em um comprimento de onda na faixa do ultravioleta em 360nm.

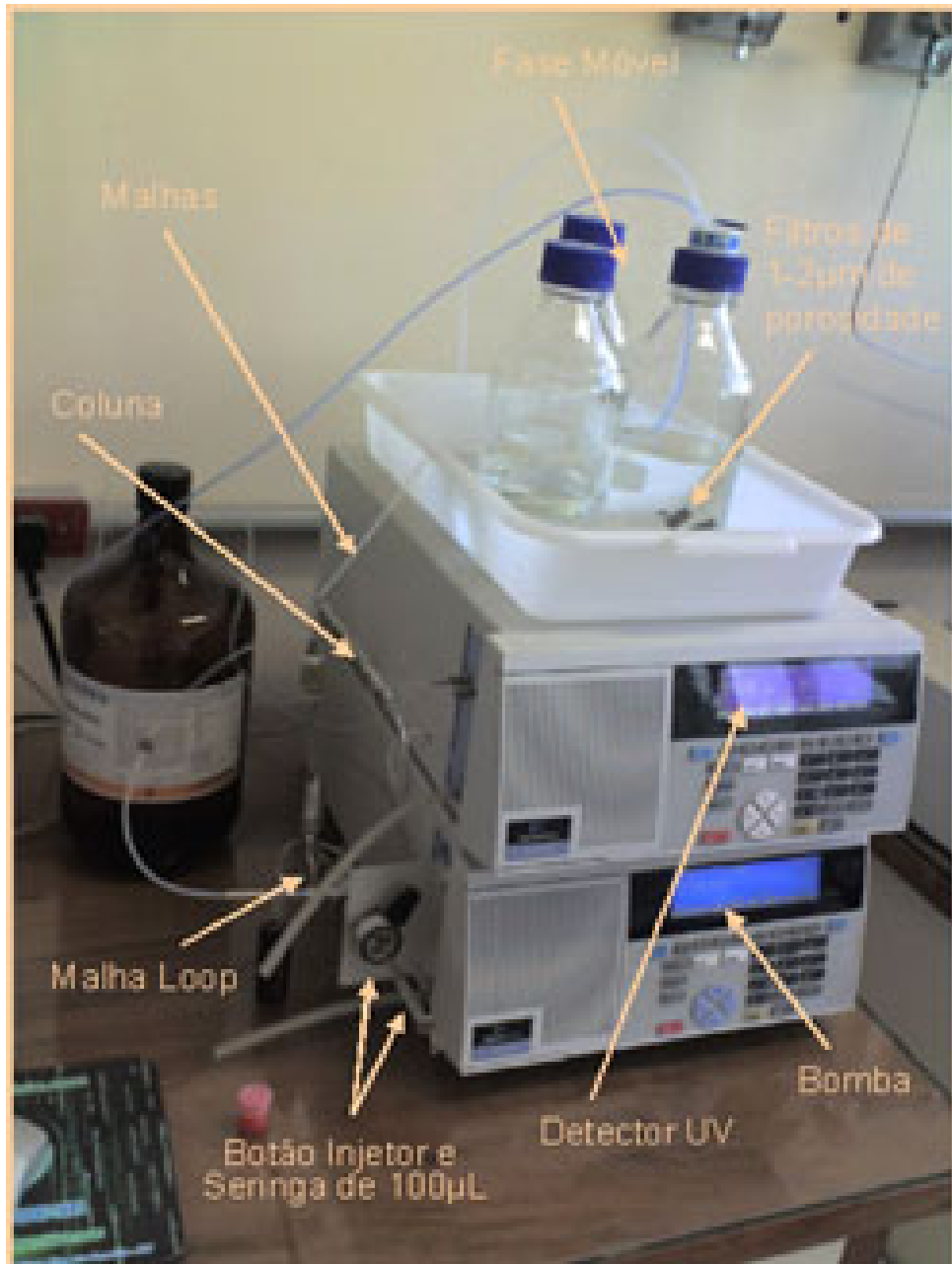




A coleta de dados durante a amostragem por monitoramento descontínuo foi feita manualmente, tanto para os aerossóis quanto para os gases traço. Em ambos os casos foram utilizados preenchimento de formulários de campo. Esses formulários constavam dos horários iniciais e finais do uso dos amostradores, datas (efeito calendário), se o monitoramento era no ponto A (campo – FIOCRUZ), ou no ponto B (CH – IPEC), numeração seqüencial do filtro, ou dos cartuchos C18, dados das vazões das bombas, ou seja, o valor da vazão nos instantes que antecederiam a coleta, pesagens iniciais dos filtros, peculiaridades climáticas visíveis e diferenças na velocidade do tráfego. Por fim, constavam as principais informações que posteriormente permitiram a realização dos cálculos das concentrações, gráficos, tabelas que foram digitalizadas, estatísticas exploratórias através de software estatístico e raciocínio crítico nos instantes das interpretações dos resultados.

#### 2.4.4 Extração de Cartuchos e Análise Cromatográfica

No cromatógrafo utilizado Figura (2.10), a fase móvel foi uma solução composta de água e acetonitrila.



**Figura 2.10:** Aparato da cromatografia de fase líquida. Cromatógrafo Perkin Elmer Série 200.

A fase móvel é colocada em banho de ultrassom para retirar gases que estão solubilizados. As impurezas são evitadas utilizando-se água destilada e reagente grau HPLC.

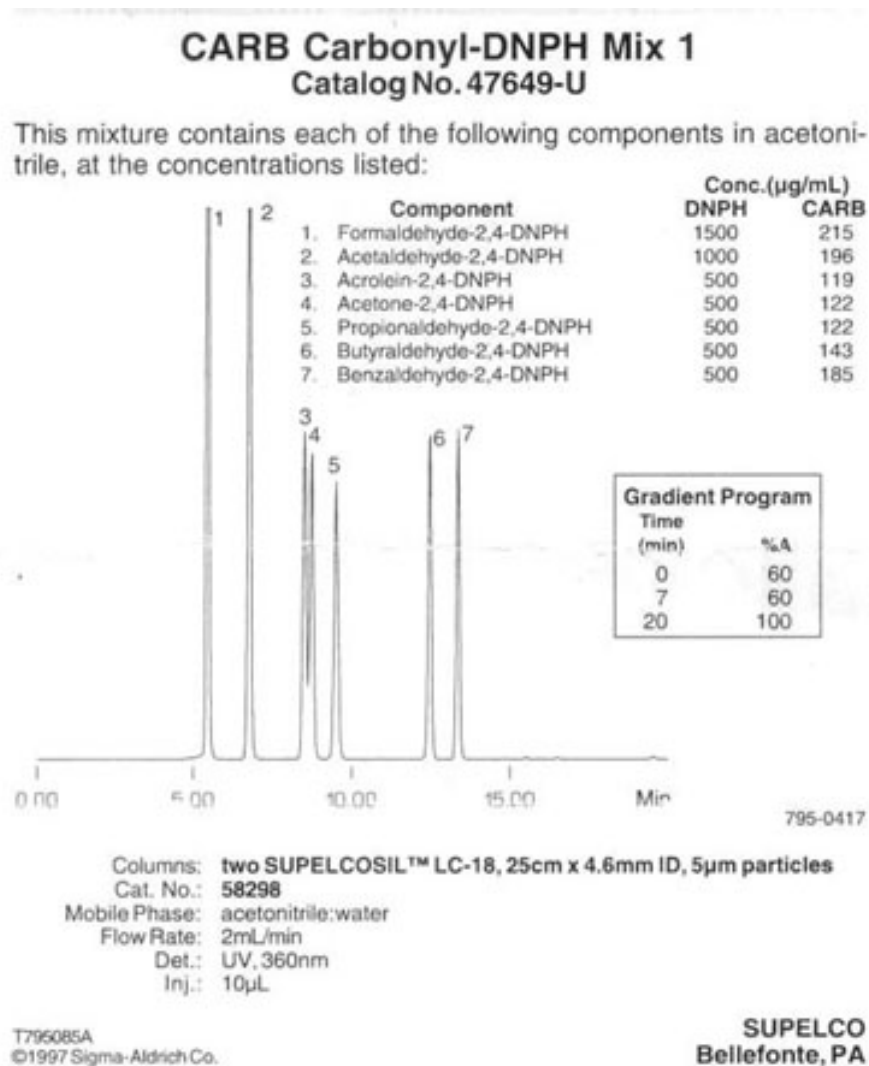
O sistema de detecção do cromatógrafo mede as propriedades físicas da amostra para posteriormente calcular as concentrações ou massa dos compostos da

amostra, após padronização. Os detectores fotométricos medem as mudanças na absorção de luz monocromática ou a fluorescência. As amostras eluídas dos cartuchos, com acetonitrila, para análise de formaldeído e acetaldeído pela técnica da cromatografia líquida foi baseada na metodologia recomendada pela U.S. EPA (1997), TO 11-A, descrita abaixo.

- a) Volume de injeção de 100 $\mu$ L com loop de injeção de 20 $\mu$ L;
- b) Fase móvel: 45% de acetonitrila e 55% de água (v/v);
- c) Vazão da fase móvel: 1,2 mL.min<sup>-1</sup>;
- d) Coluna C18 150 X 3,9 mm, partículas com diâmetro de 5 $\mu$ m;
- e) Detetor: UV 360nm;
- f) Calibração: Solução padrão contendo hidrazonas do formaldeído e acetaldeído.

A quantificação e a identificação foram realizadas utilizando-se misturas padrão da Supelco (CARB Carbonyl-DNPH Mix 1) (Figura 2.11) que contém 7 aldeídos: formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, propionaldeído, butiraldeído e benzaldeído, conforme especificação do fabricante. Os padrões foram preparados em várias concentrações, sempre na faixa de 1,0 a 20 mg L<sup>-1</sup>, usando como solvente a acetonitrila, sempre objetivando obter um coeficiente de correlação superior a 0,99 para as curvas de calibração, usando a metodologia de padronização externa.

A determinação das concentrações dos compostos carbonílicos é obtida através de cálculos com áreas ou alturas dos picos, que representam a separação das moléculas dos compostos dentro da coluna do cromatógrafo. Assim, o primeiro pico é o DNPH, o segundo o formaldeído, o terceiro a acetona, assim sucessivamente, de forma que cada composto carbonílico tem a sua identificação dada pela mistura padrão. Assim, construiu-se a planilha das concentrações dos compostos carbonílicos.



**Figura 2.11:** Cromatograma da mistura padrão Supelco, fornecido pelo fabricante.

## 2.5 Apresentação dos Resultados

Após os trabalhos laboratoriais foram obtidos os valores das concentrações de formaldeído, acetaldeído e material particulado, através das suas respectivas especificidades.

### 2.5.1 Resultados para o Formaldeído e o Acetaldeído

Com relação aos CC, ou seja, formaldeído (HCHO) e Acetaldeído (CH<sub>3</sub>CHO), este estudo realizou a coleta de 17 pares de amostras para o formaldeído e 11 pares para o acetaldeído. A análise laboratorial permitiu obter os valores para as concentrações do formaldeído conforme a Tabela (2.1).

**Tabela 2.1:** As concentrações em  $\mu\text{g m}^{-3}$  do formaldeído e a sequência numérica dos cartuchos utilizados.

Amostragem	Campo (Ponto A)		IPEC (Ponto B)	
	C18	HCHO	C18	HCHO
1	c1A	9,19	c1B	10,35
2	c2A	14,75	c2B	13,66
3	c3A	5,95	c3B	3,65
4	c5A	10,13	c5B	7,30
5	c7A	9,09	c7B	6,18
6	c8A	12,08	c8B	7,12
7	c9A	7,35	c9B	6,35
8	c10A	7,75	c10B	2,96
9	c11A	12,00	c11B	10,07
10	c12A	8,73	c12B	11,66
11	c13A	5,65	c13B	6,79
12	c14A	12,21	c14B	12,12
13	c15A	18,64	c15B	9,48
14	c16A	6,95	c16B	2,85
15	c17A	5,18	c17B	6,87
16	c18A	6,66	c18B	2,91
17	c19A	3,98	c19B	3,77

Para os valores das concentrações do acetaldeído, a análise laboratorial permitiu obter os valores para as concentrações de acetaldeído de acordo com a Tabela (2.2).

**Tabela 2.2:** As concentrações em  $\mu\text{g m}^{-3}$  do acetaldeído e a sequência numérica dos cartuchos utilizados.

Amostragem	Campo (Ponto A)		IPEC (Ponto B)	
	C18	CH <sub>3</sub> CHO	C18	CH <sub>3</sub> CHO
1	c1A	10,06	c1B	13,63
2	c2A	19,32	c2B	17,76
3	c3A	5,69	c3B	8,59
4	c12A	15,21	c12B	14,61
5	c13A	11,18	c13B	12,06
6	c14A	18,36	c14B	22,71
7	c15A	23,8	c15B	12,06
8	c16A	11,85	c16B	13,54
9	c17A	11,05	c17B	12,46
10	c18A	8,43	c18B	8,14
11	c19A	8,25	c19B	12,43

### 2.5.2 Resultados para o Material Particulado

Com relação aos dados obtidos para os MP<sub>10</sub>, este estudo realizou 16 amostragens. Suas concentrações estão representadas na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3:** As concentrações em  $\mu\text{g m}^{-3}$  dos MP<sub>10</sub> e a sequência numérica dos filtros de fibra de vidro utilizados.

Amostras	Campo (Ponto A)		IPEC (Ponto B)	
	Filtros	MP <sub>10</sub>	Filtros	MP <sub>10</sub>
1	f1A	81,49	f1B	297,04
2	f2A	67,03	f2B	58,51
3	f3A	64,43	f3B	47,53
4	f4A	40,86	f4B	194,09
5	f5A	145,75	f5B	82,56
6	f6A	242,02	f6B	139,24
7	f7A	124,87	f7B	133,10
8	f8A	101,57	f8B	153,53

### 2.5.3 Relação Formaldeído × Acetaldeído × Veículos

Antes de iniciar a análise e a discussão dos resultados desses dados e a comparação com valores obtidos por estudos antecedentes e, também, antes de aplicar a metodologia de Análise de Cluster aos dados das Tabelas (2.1), (2.2) e (2.3) este trabalho, baseado em pesquisas realizadas em capitais brasileiras (ABRANTES, 2005; De ANDRADE, et al, 2002; CAVALCANTE et al, 2006; CORRÊA et al, 2003; FERRAZ, 2006; GERAQUE, 2006; MARTINS & ARBILLA, 2003; PARAJARA, 2008; SILVA et al, 2008; RAMOS, 2008) utilizou uma antiga equação experimental (Equação 2.4), de 1998, para contextualizar e fazer uma primeira comparação com os valores de formaldeído e acetaldeído obtidos em outra capital brasileira.

Das referências citadas no parágrafo anterior, sabe-se que as concentrações atmosféricas de formaldeído e acetaldeído são correlatas com a composição da frota veicular e a forma de utilização do veículo no trânsito. Em capitais como Rio de Janeiro, Salvador, Fortaleza, São Paulo, o tráfego intenso é periodicamente acometido por grandes engarrafamentos, muitas sinalizações que interrompem fluxo regular, por exemplo, na cidade de Salvador, Bahia, pesquisadores expressaram uma relação experimental (De ANDRADE et al, 2002), através do conhecimento da composição da frota dos veículos a diesel e dos veículos leves (naquela época apenas gasolina e álcool), que estima, com excelente aproximação, a razão  $[HCHO] \div [CH_3CHO]$ , a partir da contagem do tráfego local usando a equação:

$$\frac{[HCHO]}{[CH_3CHO]} \cong \frac{NVD \times 4,4 + NVL \times 0,65}{NVD + NVL} \quad (2.4)$$

Nessa expressão temos que 4,4 é a assinatura dos veículos a diesel (De ANDRADE, et al, 2002); 0,65 é a assinatura da frota de veículos leves (para Salvador); NVD é o número de veículos a diesel e NVL, o número de veículos leves

(gasolina e álcool). Assim, os resultados para as razões entre os poluentes,  $[HCHO] \div [CH_3CHO]$ , medidas diretamente e calculadas com a equação (2.4), para três sítios de amostragem em Salvador – Bahia, apresentaram uma boa correlação (De ANDRADE et al, 2002), conforme dados mostrados na Tabela (2.4).

**Tabela 2.4:** Razão  $[HCHO] \div [CH_3CHO]$  para sítios em Salvador - BA

Sítio de amostragem	$[HCHO] \div [CH_3CHO]$ Medida <sup>a</sup>	$[HCHO] \div [CH_3CHO]$ Calculada
Túnel Américo Simas	1,2 ± 0,24 (4)	1,3
Baixa dos Sapateiros	1,8 ± 0,48 (24)	1,7
Rio Vermelho	1,0 ± 0,51 (17)	0,62

Fonte: (De ANDRADE et al, 2002). <sup>a</sup> ( ) número de medições.

Para aplicar a equação (2.4) à cidade do Rio de Janeiro, adequá-la aos tipos de combustíveis de veículos leves de hoje (pois naquela época, 1998, não existia nem flex e nem GNV) e comparar com os valores medidos das concentrações dos poluentes formaldeído e acetaldeído, obtidos nos dois pontos de amostragem, e, também, comparar com os próprios dados originais obtidos em Salvador, foi necessário obter os dados da frota da RMRJ no Departamento de Transportes – DETRAN-RJ, Tabela (2.5), ou seja, os quantitativos de veículos leves e a diesel originários da cidade do Rio de Janeiro (veículos proprietários da região – com placas “Rio de Janeiro”).

**Tabela 2.5:** Evolução do quantitativo de veículos proprietários no Município do Rio de Janeiro

Ano	gas	diesel	alc	agnv	ggnv	ag	aggv
2007	1.264.610	76.043	228.483	20.431	255.547	136.161	28.195

Fonte: Detran-RJ. Legenda: gás – gasolina; alc – álcool; agnv – álcool com gnv; ggnv – gasolina com gnv; ag – álcool com gasolina; aggv – álcool com gasolina e gnv.

Além disso, foram utilizadas as mesmas assinaturas (4,4 para diesel e 0,65 para veículos leves) da composição da frota de Salvador, partindo do princípio que a composição dos combustíveis e os problemas de fluxo de tráfego em Salvador sejam semelhantes aos da cidade do Rio de Janeiro. Porém, guardando as devidas restrições com relação aos novos tipos de combustíveis disponíveis atualmente para



veículos leves. Outro fato que contribui para considerar tais semelhanças entre esta pesquisa e a de Salvador é que os pontos de amostragem, pontos A e B, no campus da FIOCRUZ, são próximos ao Centro da cidade do Rio de Janeiro e nas margens do principal corredor municipal de tráfego e de emissões veiculares, a Avenida Brasil, assim como o arranjo experimental realizado em Salvador.

Observando a Tabela (2.5), com relação ao ano de 2007, foram considerados como quantitativos de veículos leves, a soma dos que possuem combustíveis diferentes de diesel, ou seja, NVL = 1.933.427. O quantitativo de veículos a diesel foi, naquele ano, NVD = 76.043. Dessa forma, aplicando a equação (2.4), tem-se que a razão  $[HCHO] \div [CH_3CHO]$  para a cidade do Rio de Janeiro é de 0,79. Comparando com os valores da Tabela (2.4), para a cidade de Salvador – Bahia, essa razão está numa faixa considerada compatível, pois tal valor situa-se entre os valores dos sítios de Rio Vermelho (0.62) e o Túnel Américo Simas (1,3).

Contudo, para uma primeira comparação dos valores obtidos diretamente para o formaldeído e acetaldeído nos dois pontos de amostragem com os valores calculados pela equação (2.4), pode ser observado que não há discrepância significativa. Em outras palavras, o cálculo das razões  $[HCHO] \div [CH_3CHO]$ , com a utilização direta dos valores das concentrações medidas em cada ponto de amostragem deste trabalho (Tabela 2.1 e 2.2), apresentaram valores próximos ao obtido com a utilização da equação (2.4) para a cidade do Rio de Janeiro (Tabela 2.6).

Observando diretamente na Tabela (2.6), o Ponto A, isto é, o ponto de amostragem mais próximo a Avenida Brasil (~100m), apresentou a média aritmética igual a 0,69, mais próxima da razão calculada diretamente pela equação (2.4) com os valores referente a frota metropolitana de veículos. Já o Ponto B, que está próximo aos cânions que são formados pelos prédios do Centro Hospitalar do IPEC e inserido em um pequeno bosque, distante aproximadamente a 400m da Avenida Brasil, e cerca de 20m acima do nível do mar, apresentou a média aritmética igual a 0,55. Esse valor está um pouco abaixo da razão calculada diretamente pela equação (2.4). Porém, o local apresenta componentes ambientais diferentes do Ponto A.

**Tabela 2.6:** Razão  $[HCHO] \div [CH_3CHO]$  com os valores medidos dos pares simultâneos das concentrações dos dois poluentes nos pontos de amostragem A e B.

C18	Campo (Ponto A)	IPEC (Ponto B)
	$[HCHO] \div [CH_3CHO]$	$[HCHO] \div [CH_3CHO]$
c1A	0,91	0,76
c2A	0,76	0,77
c3A	1,05	0,42
c12A	0,57	0,80
c13A	0,51	0,56
c14A	0,67	0,53
c15A	0,78	0,79
c16A	0,59	0,21
c17A	0,47	0,55
c18A	0,79	0,36
c19A	0,48	0,30
Média	0,69	0,55

Valor Calculado p/ Rio de Janeiro com a equação (2.4) = 0,79

### 3. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Depois de obtidos os valores das concentrações dos poluentes nos dois pontos de amostragem, este estudo aplicou a metodologia estatística de Análise de Cluster, ou Análise de Agrupamentos, para encontrar padrões nos pares dos valores mensurados (GOLDSCHMIDT & PASSOS, 2005). Essa análise reúne as variáveis em grupos, tais que as variáveis de um determinado grupo são mais parecidas umas com as outras do que com as variáveis de outros grupos (HAIR et al, 2005). Essa técnica tem a finalidade de agregar variável com base na característica que ela possui, ou seja, colocam pares de variáveis observados mais similares em agrupamentos distintos (FREI, 2006; HAIR et al, 2005; WILKS, 2006).

Em outras palavras, com essa metodologia é possível analisar se cada valor medido no ponto A, é similar, ou dissimilar, ao outro valor que foi medido no ponto B, simultaneamente, para um mesmo poluente. Com esse método estatístico foi possível correlacionar as similaridades, ou dissimilaridades, entre os valores das concentrações e os fatores ambientais discordantes, considerados na célula escolhida para sediar os pontos de amostragem, dentro da grade horizontal. Dessa forma, pode ser analisado o refinamento da resolução dessa grade, ou seja, se mesmo com baixa resolução (pequeno espaço geográfico) alguns pares medidos de valores das concentrações apresentaram diferenças significativas entre os dois pontos.

Para essas avaliações, validações de resultados e busca de padrões nas medições foi utilizado o pacote estatístico SPSS – *Statistical Package for the Social Sciences* (SPSS, 1998), versão 11.0, disponibilizado pelo Instituto de Pesquisa Clínica Evandro Chagas – IPEC/FIOCRUZ. Com esse *software* foi possível construir o banco de dados com os valores das concentrações obtidas, aplicar Análise de Cluster (OLIVEIRA, 2007), extrair média, desvio padrão, investigar o coeficiente de variabilidade, dentre outras análises, através do relatório de medidas de síntese (*case summaries* – como é chamado pelo SPSS). Adicionalmente, foi utilizado o

software livre PAST – *Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis*, versão 1.84, do Museu de Paleontologia da Universidade de Oslo, para aplicar a Análise de Cluster e plotar os dendogramas (FREI, 2006). O pacote estatístico SPSS utiliza apenas algoritmos clássicos da considerada Análise de Agrupamentos, conforme os descritos no item (1.8) da Base Teórica (FREI, 2006).

### 3.1 Análise dos Resultados dos Compostos Carbonilados

Com as Tabelas (2.1) e (2.2) foi possível calcular médias, desvio padrão, máximos e mínimos para os valores das concentrações dos poluentes carbonilados, nos dois pontos de amostragem, conforme pode ser observado diretamente na Tabela (3.1). Os valores das concentrações de formaldeído no Ponto A (Campo) apresentaram a média igual a  $9,19\mu\text{g m}^{-3}$ . Essa média está próxima de 10% dos valores que são considerados causadores de dor de cabeça, náusea e irritações nos olhos e no trato respiratório, na maioria das pessoas. Já nas pessoas que são mais sensíveis, por exemplo, idosos, alérgicos, crianças, imunocomprometidos etc., que podem apresentar respostas para valores até mais baixos de concentrações, como valores em torno de  $60\mu\text{g m}^{-3}$  (PINHEIRO & JESUS, 2004), a média calculada de formaldeído no ponto A (Campo) está ainda mais próxima de eventos críticos para essas pessoas.

**Tabela 3.1:** Estatística descritiva dos resultados experimentais de formaldeído e acetaldeído nos dois pontos de coleta.

Grandeza	Campo (Ponto A)		IPEC (Ponto B)	
	HCHO	CH <sub>3</sub> CHO	HCHO	CH <sub>3</sub> CHO
Max ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	18,64	23,80	13,66	22,71
Min ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	3,98	5,69	2,85	8,14
Média ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	9,19	13,02	7,30	13,45
Desvio Padrão	3,79	5,52	3,45	4,04

Limite tolerância formaldeído: NIOSH ( $20\mu\text{g m}^{-3}$ –  $123\mu\text{g m}^{-3}$ )

Deve-se considerar que esses valores foram obtidos em ambientes externos. Se caso fossem correspondentes à valores para ambientes internos, esses valores de concentrações deste poluente, com esta ordem de grandeza, já bastariam para motivar estudos de análise de riscos (USEPA, 1986, 1997, 1992 A e B).

Além disso, o Manual de Métodos Analíticos (NMAM) da *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH), que é uma coleção de métodos de amostragem e análise de contaminantes do ar, no seu método de número 2016 (NIOSH, 2009), que trata da contaminação do ar por formaldeído, informa que o limite para ser respeitado é de aproximadamente  $20\mu\text{g m}^{-3}$  (SODRÉ & CORRÊA, 2006), para riscos carcinogênicos (IARC, 2004).

Há dez anos, alguns estudos apontavam valores para concentrações no ar de ambiente externo, em áreas urbanas, em torno de  $12\mu\text{g m}^{-3}$  (BAIRD, 2006; SEINFELD & PANDIS, 2006). Caso houvesse diferença, essa era atribuída aos episódios de *smog* fotoquímico ou oriundas das proximidades de locais com intenso tráfego de veículos. Porém, nos últimos anos, alguns estudos, no Brasil e no Mundo, estão apresentando valores mais alarmantes (Tabela 3.2).

Contudo, não foram observados nos estudos citados na Tabela (3.2) abordagens à quantificação do risco associado aos episódios de variações acentuadas entre as concentrações máxima e mínima de poluentes suspensos no ar, com vistas a descrever o potencial de toxicidade em humanos, tanto para efeito apenas tóxico-sistêmico quanto para efeitos carcinogênicos (*slope factor*), de uma avaliação de baixas doses, decorrente da exposição em um curto período específico, e em local específico, não regional, ou seja, em pequena escala geográfica (BRILHANTE & CALDAS, 1999; CAVALCANTE et al, 2006).

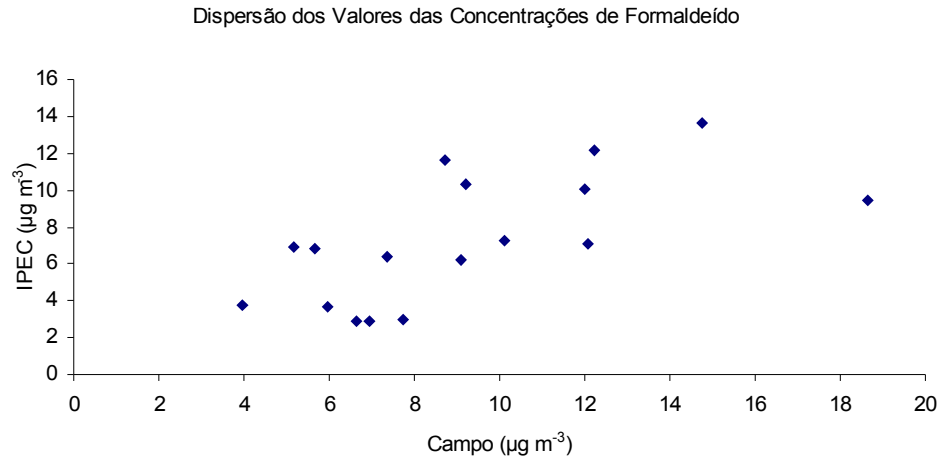
Ao observar diretamente a Tabela (3.2), notam-se valores de concentrações acima das recomendações internacionais (NIOSH, 2009). Além disso, esta tabela apresenta uma pequena cronologia dos monitoramentos de CC, e, como pode ser observado diretamente, desde a década de 80, do século passado, já estão ocorrendo estudos em ambientes externos, inclusive, intraurbano. Porém, é alarmante o fato desses poluentes ainda não estarem legislados e nem constarem do programa VIGIAR-SUS de pactuação de metas para redução de maneira gradativa, assim como consta o MP.

**Tabela 3.2:** Estudos antecedentes comparados (valores médios).

Local	Ano	Nº de Medidas	HCHO ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	CH <sub>3</sub> CHO ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Fonte
Los Angeles, CA	1980	6	53,75	39,79	Grosjean et al., 1982
Vila Isabel – RJ	1985	15	32,2	44,52	Tanner, 1988
PUC, Gávea – RJ	1985	10	2,16	2 – 6	Tanner, 1988
Túnel Sta. Barbara – RJ	1987	2	79,3	287,92	Grosjean et al., 1990
Túnel em Salvador - BA	1991	18	108,69	6,32	De Andrade et al, 2002
Socorro, Novo México	1993	37	9,34	7,38	De Andrade et al, 2002
Rio de Janeiro, Brasil	1995	11	38,4	14	Brickus, 1998
Av. Presidente Vargas, RJ	1998	15	19,46	21,24	Corrêa e Arbilla, 2005
Cidade Universitária – SP	1999		56,10	101,88	De Andrade et al, 2002
Av. Presidente Vargas, RJ	2001	13	51,57	30,29	Corrêa e Arbilla, 2005
Rio de Janeiro, Brasil	2000		6–34	34 – 20	Grosjean et al. 2002
Beijing, China	2005		19,51	17,18	Pang e Mu, 2006
Shangai e Xian, China	2004/2005		15	20	Wang et al, 2008
Média Geral obtida neste estudo (FIOCRUZ/RJ)	2008	34	8,25	13,23	Pereira, 2009

Com relação à Análise de Cluster aplicada aos valores das concentrações do poluente formaldeído, conforme os dados dispostos nas Tabelas (2.1), localizada no capítulo anterior, a primeira etapa compreendeu o entendimento da dispersão das variáveis, isto é, dispersão matemática dos valores das concentrações deste poluente, mensurados simultaneamente nos pontos A e B.

Uma vez considerados dois pontos de amostragem, a visualização dos dados da Tabela (2.1) para o formaldeído, pode ser feita através da construção de um diagrama de dispersão, que está apresentado no Gráfico (3.1).

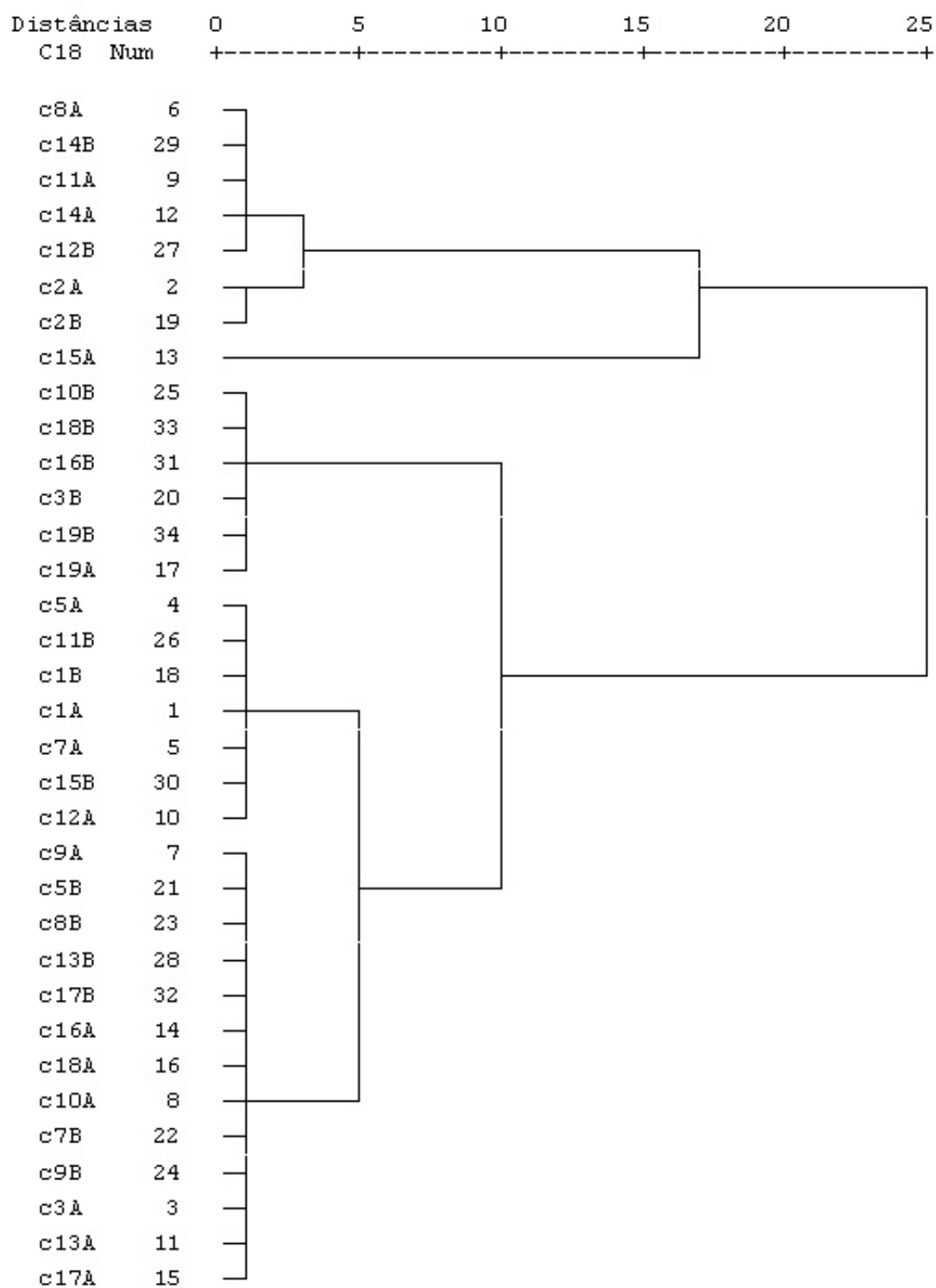


**Gráfico 3.1:** Diagrama de Dispersão dos valores das concentrações de Formaldeído mensurados nos pontos A (campo) e B (IPEC).

Pode-se observar, neste gráfico, com uma simples inspeção visual, que os pontos próximos representam regiões cujo comportamento das variáveis foram semelhantes, ou seja, são valores que podem fazer parte de um mesmo agrupamento.

Porém, para um maior rigor matemático, as distâncias entre os pontos, isto é, entre as medidas de concentrações, com vistas à formação de agrupamentos similares (homogêneos), ou dissimilares, não foram encontradas através da inspeção visual direta no gráfico (3.1), mas com a aplicação da equação (1.31), através do pacote de *software* estatístico SPSS, que possui o algoritmo hierárquico aglomerativo da Análise de Cluster configurado internamente. O gráfico é apenas um instrumento que contribui para o entendimento do problema de dispersão das variáveis (valores das concentrações do poluente), entre os dois pontos de amostragem.

A representação dos agrupamentos, através da aplicação do *software*, tem sido tradicionalmente apresentada por meio de dendograma (árvore) que, pelo fato do arranjo experimental deste trabalho ter configurado uma grade de resolução bidimensional e com dois pontos de amostragem, a interpretação do dendograma ficou facilitada pela bidimensionalidade. O dendograma para o formaldeído é apresentado no Gráfico (3.2).



**Gráfico 3.2:** Dendrograma com os pares de cartuchos C18 utilizados e seus agrupamentos, segundo os valores das concentrações de formaldeído.



Esse gráfico mostra as 34 medições realizadas nos dois pontos para o formaldeído. O eixo das ordenadas é graduado conforme a codificação dos cartuchos, expressa na Tabela (2.1). O eixo das abscissas é graduado com as distâncias médias que expressam similaridade ou dissimilaridade, segundo o algoritmo do processo hierárquico aglomerativo de Distância Média, a distância euclidiana representada na equação (1.31), calculada com a ajuda do *software*. Os valores das concentrações estão unidos por linhas paralelas às quais chamamos de colchetes.

Observa-se diretamente no dendograma do formaldeído que as amostras referentes aos cartuchos c8A e c14B, ou seja, a oitava amostra do Ponto A (Campo) e a décima quarta amostra do Ponto B (IPEC), estão unidas por um colchete tamanho unitário. Esse é o primeiro par mais similar, pois apresenta, no eixo horizontal, distância com valor unitário, isto é, a distancia euclidiana (equação 1.31) é igual a 1. Esse primeiro agrupamento é homogêneo, ou seja, similar.

Segue o raciocínio para a agregação formada pelos resultados das análises dos cartuchos c8A, c14B, c11A, c14A, c12B. Curiosamente, o método mostrou que tal similaridade aconteceu com medições realizadas em dias diferentes. Isso mostra a complexidade da interação do poluente com os fatores ambientais diferenciados na malha unitária considerada (célula) e com as questões sinóticas meteorológicas, nos dois pontos de amostragem.

As amostras c14A e c2A, além de fazerem parte de um pequeno grupo unitário, estão agregadas por um colchete maior. Isso implica que este par não é tão similar como os formados pelos colchetes unitários. Pois neste colchete a distância euclidiana está marcando mais da metade da distancia entre 0 e 5 (no eixo horizontal), aproximadamente 3. Seguindo o raciocínio, outros colchetes vão agrupando pares, ou subgrupos mais similares. As maiores distâncias euclidianas formam saltos abruptos nos colchetes.

Entretanto, a amostra c15A forma uma amostra atípica. Ela se agrupa com as outras composições de forma que os colchetes apresentam saltos mais abruptos. Esses agrupamentos estão com valores das distâncias euclidianas maiores, logo, formam pares mais dissimilares.

Se considerar no dendograma uma linha imaginária vertical traçada entre as distâncias 3 e 5, ou seja, acima do primeiro salto dos colchetes c14A e c2A, observa-se um salto mais abrupto do que o primeiro que foi representado pelos pares c1A e c10A. A linha imaginária que passa por esses colchetes corta o dendograma em cinco pontos. Então, são observados cinco grandes grupos formados pelos colchetes ligados, de forma que, a medida atípica, como c15A, permaneceu explícita.

Esse quantitativo escolhido de grupos, não surge por qualquer subjetividade. A metodologia estatística de Análise de Cluster respeita uma estratégia. A linha vertical foi traçada no local onde está o primeiro maior tamanho de intervalo nos eixos da distancias (primeiro salto abrupto dos colchetes), aproximadamente entre as distâncias 4 e 5 no eixo horizontal. Ao observar diretamente o dendograma do Gráfico (3.2), se conclui que os colchetes com saltos mais abruptos são formados pelos pares c12B e c15A, acompanhados dos pares c16B e c5B. Esses representam as medições mais dissimilares, ou seja, o momento em que os grupos passam a não mais serem homogêneos. Até os pontos de corte da linha imaginária pode-se considerar que são os colchetes que formam os grupos mais homogêneos, isto é, que apresentam mais similaridades entre os valores das concentrações dentro de cada grupo, do que entre grupos. Essa forma de estipular o número de grupos é recomendada por vários autores (BARROSO & ARTES, 2003; FREI, 2006; HAIR et al, 2005; WILKS, 2006).

Após esta etapa, pode-se utilizar o próprio *software* para distribuir as medições dos valores das concentrações nos grupos criados. Não há necessidade de listá-los diretamente pela inspeção visual no dendograma. O pacote estatístico SPSS agrega, segundo o algoritmo da metodologia hierárquica, os valores medidos nos grupos conforme apresentado na Tabela (3.3). Analisar e formar agrupamentos com *software* estatístico permite maior rigor, pois retrata com exatidão a dispersão das variáveis.

Pode-se observar diretamente na Tabela (3.3) que a medição atípica c15A ficou isolada, já confirmada anteriormente pelo dendograma do Gráfico (3.2). Por exemplo, ao consultar a Tabela (2.1) constata-se que o cartucho utilizado no décimo quinto dia no Campo da FIOCRUZ, c15A, apresentou a mais alta concentração de

formaldeído da campanha de amostragem. Esta medição, naquele dia, atingiu o limite mínimo de tolerância recomendado pela NIOSH, com relação ao perigo de exposição humana. A outra medição que foi realizada simultaneamente no IPEC, ou seja, o cartucho c15B, não foi similar ao seu par no Campo. Isso implica que fatores ambientais atuaram de forma complexa na dispersão, deposição e no valor da concentração do poluente, dentro da grade horizontal bidimensional escolhida, mesmo com baixa resolução, pois esse par de medidas não se agregou em um mesmo grupo.

**Tabela 3.3:** Distribuição das medições de Formaldeído em grupos, segundo a Análise de Cluster.

<b>Grupo 1</b>	<b>Grupo 2</b>	<b>Grupo 3</b>	<b>Grupo 4</b>	<b>Grupo 5</b>
c1A	c2A	c3A	c15A	c19A
c5A	c8A	c9A		c3B
c7A	c11A	c10A		c10B
c12A	c14A	c13A		c16B
c1B	c2B	c16A		c18B
c11B	c12B	c17A		c19B
c15B	c14B	c18A		
		c5B		
		c7B		
		c8B		
		c9B		
		c13B		
		c17B		

Deve-se mencionar, que outros aspectos computacionais da Análise de Cluster, ou seja, uma variação do algoritmo de classificação em grupos, utilizando K-médias, também foi calculado para o mesmo conjunto de dados da Tabela (2.1), com vistas a comparar a sensibilidade do método hierárquico de aglomeração em explicitar valores aberrantes (atípicos), como a formação do grupo 4, que separou a

medição c15A. Assim, pode-se constatar que a escolha desses grupos, como solução final do comportamento deste poluente, foi uma organização aceitável apresentada pelo pacote de *software* estatístico.

Após esta classificação, resta validar os agrupamentos. Isso significa certificar-se de que os grupos realmente diferem entre si, isto é, que foram separados os pares segundo o cálculo das distâncias euclidianas entre os valores das concentrações medidas, e esses grupos agregaram os valores dispersos similares e dissimilares. Nesta etapa da análise, podem ser empregados vários testes estatísticos desde os univariados, para comparação de médias, até testes multivariados, por exemplo, MANOVA. O que basta verificar é se há diferença estatisticamente significativa entre os vetores média de cada grupo (BARROSO & ARTES, 2003; BISQUERRA, 2004; FREI, 2006; WILKS, 2006; OLIVEIRA, 2007).

Para um refino maior no tratamento estatístico de validação dos valores das concentrações obtidas será empregado o cálculo do coeficiente de variabilidade, CV, para cada grupo, através de uma síntese estatística. Os CV serão obtidos entre os valores das concentrações dos poluentes, depois de agrupados pela Análise de Cluster. O CV expressa a dispersão relativa desses valores. Esse coeficiente é dado pela divisão do desvio padrão pela média aritmética. Ele é expresso geralmente em porcentagem. O fato de esse coeficiente ser expresso independente das unidades de medidas adotadas representa uma vantagem para a comparação de distribuições de valores (SPIEGEL, 2004; 1974). O CV pode ser utilizado para validar estatisticamente as medições agregadas em um grupo similar, ou dissimilar. Pois os grupos que apresentam menor média aritmética e, ao mesmo tempo, maior CV expressam uma maior variabilidade relativa entre os pares de valores das concentrações que foram agregadas (OLIVEIRA, 2007).

O SPSS não possui o cálculo do CV, ou seja, dessa dispersão relativa. Mas possui um relatório de análise estatístico de síntese sumária (chamado de *case summaries*) que apresenta uma síntese com várias estatísticas, como desvio padrão, médias etc. Complementa-se, após a utilização dessa síntese, com o cálculo da dispersão relativa utilizando um *software* de planilha, como, por exemplo, *Microsoft Excel*. Os valores por grupo estão apresentados na Tabela (3.4).

**Tabela 3.4:** Síntese Sumária de validação dos agrupamentos para as medições das concentrações de Formaldeído.

<b>Grupos</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>CV</b>
1	9,58	0,61	6,41
2	12,64	1,13	8,92
3	6,62	0,73	11,07
4	18,64	,	
5	3,35	0,50	14,96

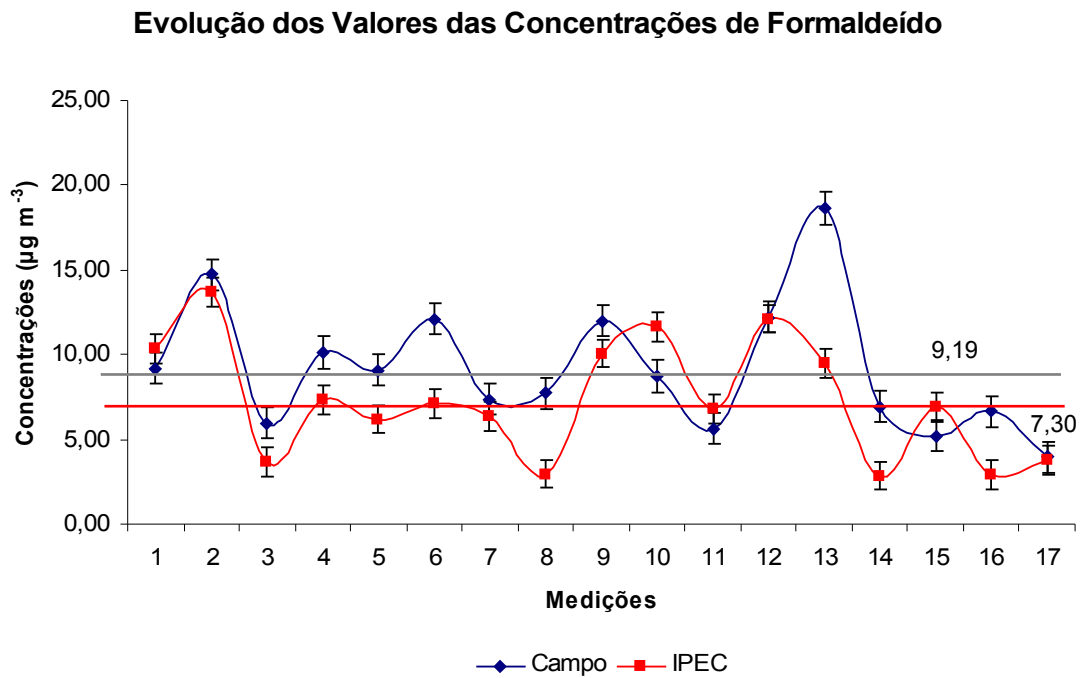
Essa medida de síntese é de fácil interpretação. Ao observar diretamente a Tabela (3.4) pode-se constatar que a menor média entre os grupos pertence ao grupo 5. Em contraste, esse grupo possui o maior coeficiente de variabilidade relativa. Isso indica que os valores das concentrações que foram agregados nesse grupo estão com maior dispersão. Isto é, maior risco de não representarem um agregado homogêneo. Pode-se considerar que os valores das concentrações neste grupo não validaram estatisticamente. Os valores das concentrações que estão agregadas nos grupos 1, 2 e 3 são as melhores representações das similaridades e dissimilaridades entre as medições simultâneas nos dois pontos. Observa-se na Tabela (3.4), a conformidade com o dendograma do Gráfico (3.2), que muitos pares de medições simultâneas permaneceram nos grupos 1, 2 e 3. Porém, os pares dentro de um grupo apresentam mais similaridades entre si do que com os pares de outro grupo.

Por exemplo, ao observar a Tabela (3.3) nota-se que no grupo 2, há pares de medidas simultâneas presentes, como o (c2A e c2B), e outras medidas que se agregaram sem pares. Assim como nos outros grupos. Porém, em 34 medições realizadas para o poluente formaldeído, nos dois pontos de amostragem, 79,4% delas validaram. Dessas, 55,5% estão no Ponto A, isto é no Campo. Dos 17 pares medidos simultaneamente nos dois pontos, 70,6% são medidas diferentes entre si. Em outras palavras, a representatividade dos pares similares não garantiu a indistinguibilidade entre as medições nos dois pontos separados por uma pequena

distância. Então, o formaldeído se comportou de forma diferente entre o Campo e o IPEC.

Outro fator relevante nas medições de formaldeído foi que a maioria das medições válidas foram as realizadas no Campo (Ponto A). Nesse ponto, a incidência direta da radiação, longe da presença de cânions, sem o pequeno bosque e da topografia (cobertura do solo) complexa, que caracterizou o Ponto B (IPEC), possivelmente, influenciaram nas medições.

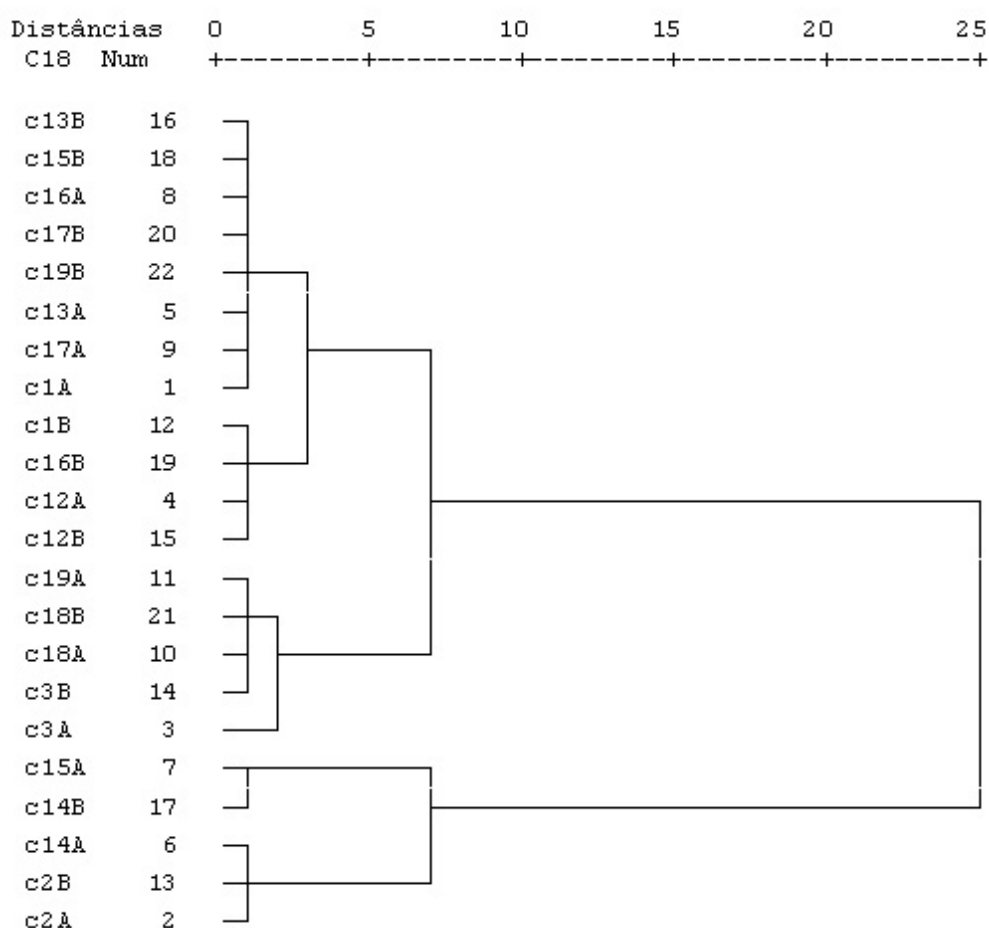
Essas análises estatísticas permitem ainda concluir que as diferenças nos valores das concentrações do formaldeído entre o Ponto A e o Ponto B, confirmadas pela Análise de Cluster, indicam uma evolução com suave decrescimento das concentrações do Campo para o IPEC, conforme visto no Gráfico (3.3).



**Gráfico 3.3:** Resultado do monitoramento de formaldeído, em  $\mu\text{g m}^{-3}$ , no Campo e no IPEC, com as barras que representam as médias comparadas. A barra superior no Campo e a inferior no IPEC.

O fato representado pelo Gráfico (3.3) vem corroborar com a Análise de Cluster e com a possível influência dos fatores ambientais discordantes entre os pontos de amostragem.

Com relação ao acetaldeído, a aplicação da Análise de Cluster aos dados obtidos para os valores das concentrações apresentados na Tabela (2.2), gerou o dendograma cujo resultado está no Gráfico (3.4). As informações sobre as associações dos pares podem ser explicadas seguindo o mesmo raciocínio da explicação dada ao caso do formaldeído. Porém, para o acetaldeído, não foram computados todos os resultados dos cartuchos C18 que foram utilizados para o formaldeído por problemas laboratoriais, das 34 medições realizadas, apenas 22 foram registradas (validadas segundo as boas práticas laboratoriais) no dendograma do acetaldeído, com as respectivas sequências de codificação, semelhante ao formaldeído, expostas no eixo vertical.



**Gráfico 3.4:** Dendograma com os pares de cartuchos c18 utilizados e seus agrupamentos, segundo os valores das concentrações de Acetaldeído.

No dendograma do Gráfico (3.4), o primeiro salto abrupto dos colchetes, e ao mesmo tempo, o primeiro maior trecho (horizontal) de colchete, está entre a distância 2,5 e 7 (c17A e c18A). Neste intervalo pode ser imaginada uma linha vertical que cruzará o dendograma em quatro pontos, isto é, cortará quatro colchetes (c17A, c18A, c15A e c2B). Então, para este poluente consideram-se 4 grupos homogêneos, que agregaram por similaridades e dissimilaridades as variáveis dos valores das concentrações de acetaldeído.

Assim, como no formaldeído, o algoritmo da Análise de Cluster, através da aplicação do SPSS, isolou as medidas atípicas e agregou as medidas que apresentavam uma certa similaridade entre si, num determinado grupo. Essas medidas que foram agregadas em grupos podem ser observadas diretamente na Tabela (3.5).

**Tabela 3.5:** Distribuição das medições de Acetaldeído em grupos, segundo a Análise de Cluster.

<b>Grupo 1</b>	<b>Grupo 2</b>	<b>Grupo 3</b>	<b>Grupo 4</b>
c1A	c2A	c3A	c15A
c12A	c14A	c18A	c14B
c13A	c2B	c19A	
c16A		c3B	
c17A		c18B	
c1B			
c12B			
c13B			
c15B			
c16B			
c17B			
c19B			

Para validar estes agrupamentos foi aplicada a Síntese Sumária com a utilização do SPSS e da planilha *Microsoft Excel*. As médias, o desvio padrão e o coeficiente de variabilidade foram calculados por grupo conforme apresentado na Tabela (3.6). O coeficiente de variabilidade, CV, mostrou que o grupo 3 apresenta



menor média dos valores das concentrações, e, ao mesmo tempo, o maior CV. Isso implica, seguindo o mesmo raciocínio feito para o formaldeído, que as medidas deste grupo não validaram.

**Tabela 3.6:** Síntese Sumária de validação dos agrupamentos para as medições das concentrações de Acetaldeído.

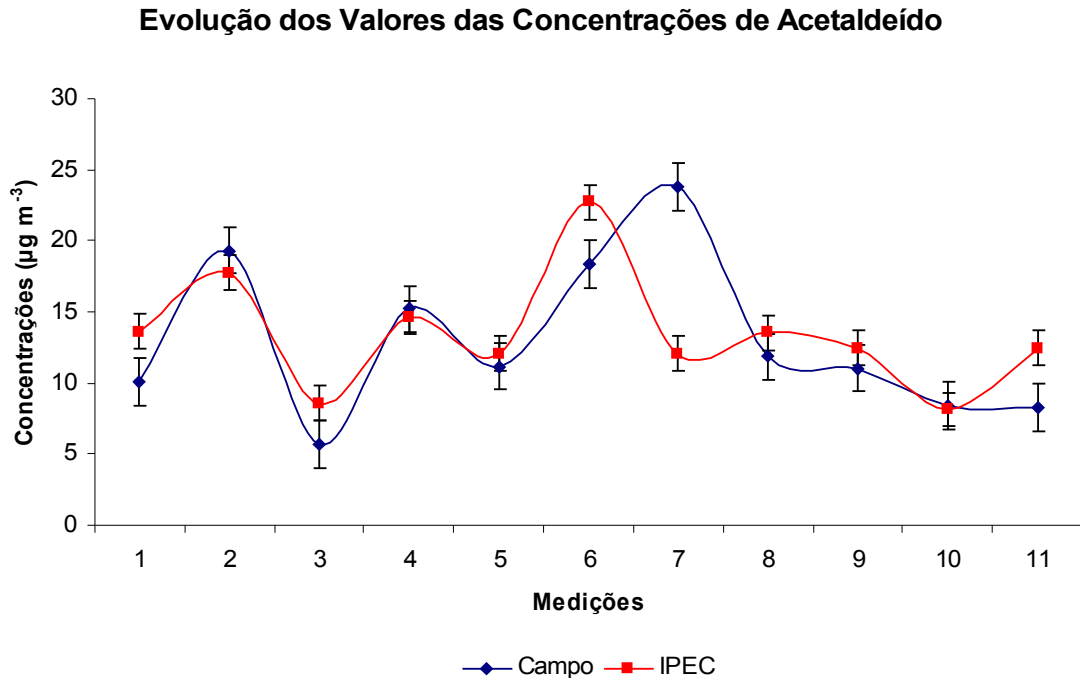
Grupos	Média	Desvio Padrão	CV
1	12,51	1,50	11,99
2	18,48	0,79	4,26
3	7,82	1,20	15,38
4	23,26	0,77	3,31

Ao observar diretamente a Tabela (3.6) pode-se notar que ficou explicitado que os valores das concentrações do grupo 3 apresentam maior dispersão relativa.

Para as 22 medições obtidas dos valores das concentrações de acetaldeído, 77,3% foram validadas pela análise estatística. As medidas válidas se distribuíram quase uniformemente entre os dois pontos de amostragem. Isso implica que o acetaldeído se comportou de forma mais homogênea que o formaldeído. Porém, dos 11 pares que foram medidos simultaneamente nos dois pontos, 45,5% puderam ser distinguíveis estatisticamente (diferentes), mesmo com a grade horizontal de baixa resolução. A evolução dos valores das concentrações do acetaldeído entre os dois pontos, apresentado no Gráfico (3.5), descreve o comportamento desse poluente.

Pode-se observar diretamente no Gráfico (3.5) que os picos, mesmo com a faixa de erro padrão para cada medida, não são coincidentes, apesar da evolução das cristas e dos vales serem parecidas, há uma diferença na frequência. As médias dos valores das concentrações foram  $13,03\mu\text{g m}^{-3}$  no Campo e  $13,45\mu\text{g m}^{-3}$  no IPEC.

Deve-se esclarecer que, a linha suave que liga os pontos que representam os pares de medições são apenas ilustrativas, pois a evolução do comportamento do poluente entre uma medição e outra, não pode ser representado por tal linha. Então, apenas as faixas de erro padrão e os respectivos valores das concentrações nos pontos são as representações mais coerentes da campanha de medições. Essa observação também é válida para o Gráfico representativo das medições dos pares do poluente formaldeído.



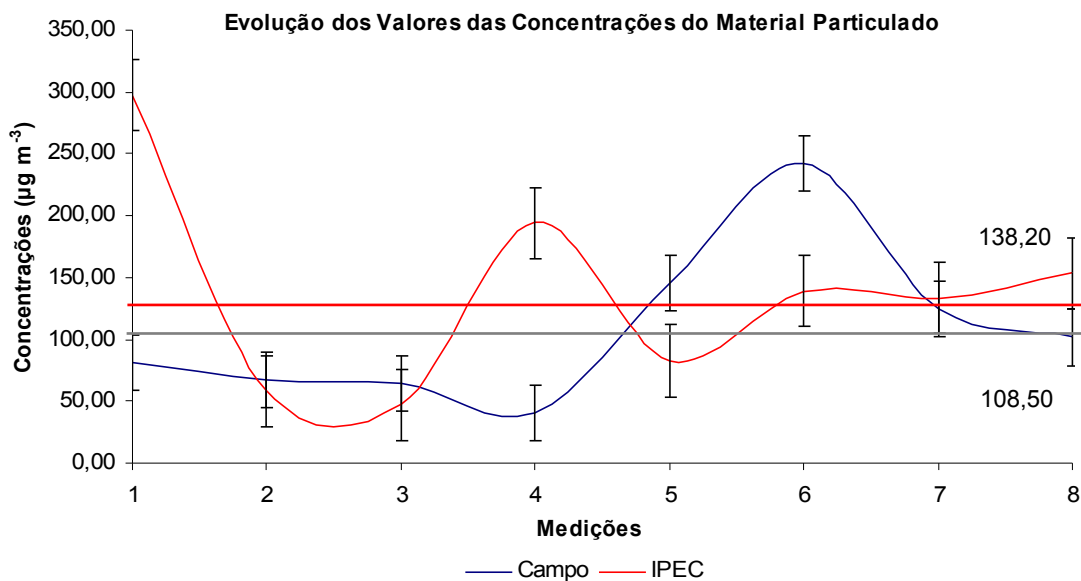
**Gráfico 3.5:** Resultado do monitoramento de acetaldeído, em  $\mu\text{g m}^{-3}$ , no Campo e no IPEC.

### 3.2 Análise dos Resultados dos Aerossóis

Observando a Tabela (2.3), no capítulo anterior, com os dados obtidos para os valores das concentrações do MP, pode-se concluir que a média aritmética dos valores das concentrações no Ponto A (Campo) é igual a  $108,50\mu\text{g m}^{-3}$  e, no Ponto B (IPEC), igual a  $138,20\mu\text{g m}^{-3}$ . Isso implica que eventos adversos que promoveram possíveis incrementos nos valores das concentrações desse poluente ocorreram de forma diferenciada entre os dois pontos de amostragem. Isso está representado no Gráfico (3.6).

Esse Gráfico apresenta a evolução das medições de MP com um comportamento diferente das medições apresentadas nos Gráficos dos outros poluentes. Neste, os picos e as cristas não coincidem. A média aritmética dos valores das concentrações no IPEC é maior que a média no Campo. Isso implica

que possivelmente os fatores discordantes entre os dois pontos de amostragem também influenciaram de alguma forma esse comportamento, mas não foram os únicos.



**Gráfico 3.6:** Resultado do monitoramento de  $MP_{10}$ , com os valores das concentrações em  $\mu g m^{-3}$ , Campo e IPEC, com as barras que representam as médias comparadas. A barra superior no IPEC e a inferior no CAMPO. Recomendação Qualidade do Ar OMS:  $50\mu g m^{-3}$ . Histórico FEEMA Bonsucesso:  $90\mu g m^{-3}$

Os valores das concentrações de MP apresentaram intensidades flutuantes características de influências de ocorrências locais, conforme pode ser visto na Tabela (3.7). Possivelmente, os eventos adversos locais, isto é, próximos aos equipamentos amostradores, foram ocasionados por processos de varrição, que provocam ressuspensão, obras eventuais na Av. Brasil e no IPEC etc. Os valores máximo e mínimo foram consequência desses eventos adversos.

Outro aspecto relevante dessas medições é que esses valores de concentrações estão acima da média apresentada como resultado do monitoramento regional da FEEMA (atual INEA) conforme apresentado na Base Teórica deste estudo.

Mais uma vez, isso mostra a importância das medições locais, isto é, em ambiente intraurbano, pois fatos que ocorrem em pequena escala geográfica, mesmo em curto período, se destacam nas medições. Além disso, eventos como esses, que causam saltos abruptos nos valores das concentrações, impactam a saúde das pessoas e dos ecossistemas.

**Tabela 3.7:** Valores Estatísticos obtidos da Tabela 2.3

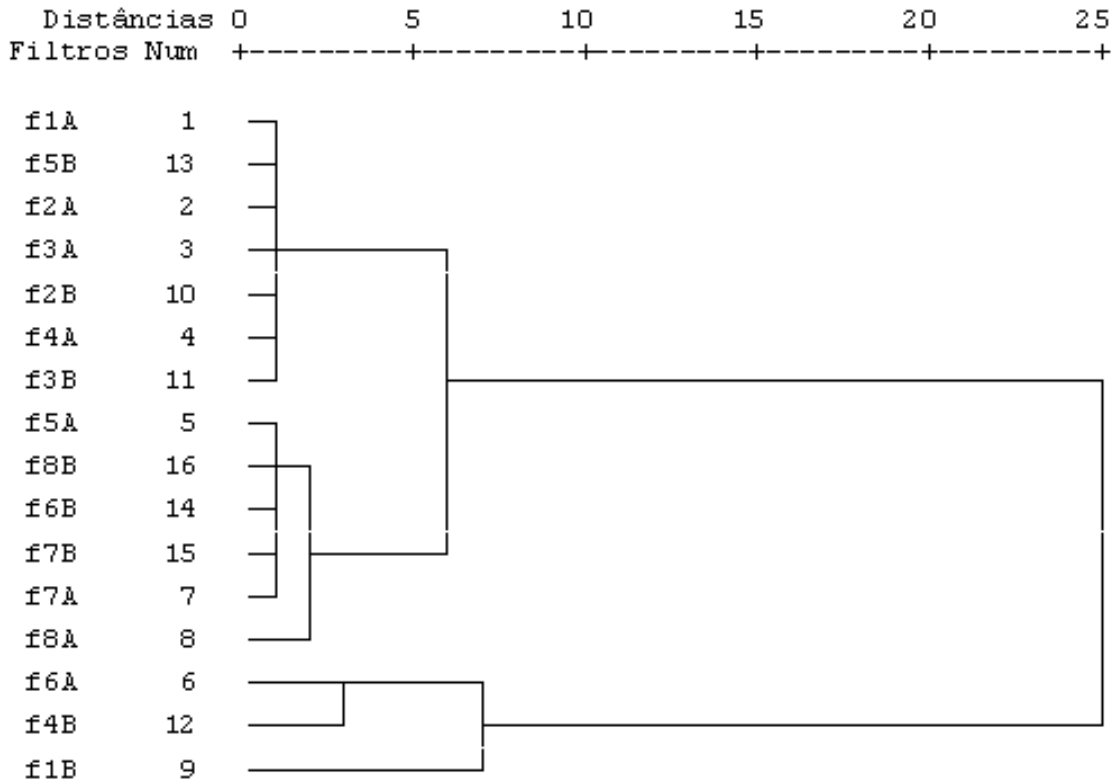
<b>Grandeza</b>	<b>Ponto A (Campo)</b>	<b>Ponto B (IPEC)</b>
Max ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	242,02	297,04
Min ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	40,86	47,53
Média ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	108,50	138,20
Desvio Padrão	63,81	81,31

Como interessa saber a distância euclidiana entre os pares medidos simultaneamente (as variáveis são os valores das concentrações), que é uma forma de correlação, não como as correlações de Spearman ou Pearson, que suas correlações não são baseadas em dispersões de variáveis, se utilizou a Análise de Cluster pelo fato de sua estratégia de correlação ser alicerçada em dispersões de pares de variáveis, que podem ser agrupadas por similaridade ou dissimilaridade. Essa interpretação mais refinada dos dados obtidos nos pontos de amostragem tem o objetivo de encontrar padrões nas medições, por este motivo, também é chamada de mineração de dados.

O dendograma com 16 medições, extraído com o SPSS e o PAST, com os valores das concentrações dos MP está representado no Gráfico (3.7). O eixo das ordenadas é graduado conforme a codificação dos filtros, expressa na Tabela (2.3). O eixo das abscissas é graduado com as distâncias que expressam similaridade ou dissimilaridade, na qual os grupos homogêneos foram formados.

Ao observar diretamente o dendograma do MP pode-se verificar que os colchetes que primeiro apresentam saltos mais abruptos estão entre as distâncias 2 e 6 do eixo horizontal. Neste intervalo traça-se uma linha imaginária vertical e constata-se o cruzamento em 4 colchetes. Pode-se observar, também, que

aparecem isoladas as medidas f6A e f1B, ou seja, o filtro utilizado na sexta medição no Campo e o filtro utilizado na primeira medição no IPEC, pois apresentam comportamentos atípicos nos valores das suas concentrações (Tabela 3.3).



**Gráfico 3.7:** Dendrograma com os pares de filtros utilizados e seus agrupamentos, segundo os valores das concentrações de Particulados.

Semelhante a apresentação do dendrograma do formaldeído, os pares de amostras f1A e f5B se agrupam, inicialmente, por similaridade. Seguindo o raciocínio, as medidas f3A e f7B, e as medidas f6A e f1B formam grandes grupos. Aplicando o pacote de *software* estatístico mais uma vez, e informando o número de grupos, uma classificação dada pelo algoritmo interno do *software* agrega as medidas e as distribui em 4 grupos. Isso pode ser observado na Tabela (3.8).

Na Tabela (3.8) pode-se observar diretamente que pares medidos simultaneamente raramente se agregaram dentro de um grupo. Esse comportamento atípico do MP entre os pontos de amostragem está corroborando com o Gráfico (3.6). No grupo 3 observa-se que existem dois pares que foram

medidos simultaneamente, o f7A e f7B, e o f8A e f8B. Conforme a interpretação dada no caso do formaldeído e do acetaldeído, a Tabela (3.8) apresenta, também, medição isolada representada pelo grupo 2, f1B, cujo par medido simultaneamente, naquele dia, f1A, encontra-se noutro grupo.

**Tabela 3.8:** Distribuição das medições de MP<sub>10</sub> em grupos, segundo a Análise de Cluster.

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
f6A	f1B	f5A	f1A
f4B		f7A	f2A
		f8A	f3A
		f6B	f4A
		f7B	f2B
		f8B	f3B
			f5B

Isso indica que algumas medidas apresentam diferenças significativas entre os dois pontos de amostragem, mesmo com grade horizontal bidimensional de baixa resolução.

O arranjo experimental para as medições de MP, ou seja, os manuseios dos amostradores, dos filtros e da balança analítica para pesagem etc., foram validados, assim como nas medições dos CC, segundo as boas práticas laboratoriais.

Para validar estatisticamente os dados foi utilizado a Síntese Sumária da mesma forma como foi utilizada para os outros poluentes. As médias e os desvio padrão foram calculados por grupo, e o cálculo do coeficiente de variabilidade foi empregado para um exame mais minucioso do comportamento das dispersões relativas entre as variáveis. Conforme apresentado na Tabela (3.9).

Observa-se diretamente na Tabela (3.9) que o grupo 4 apresenta a menor média e o maior coeficiente de variabilidade, ou de dispersão. Isso implica que este grupo, mesmo constando medições cujas distâncias euclidianas foram unitárias, está com a sua validação comprometida, ou seja, alta dispersão relativa entre as variáveis. Por outro lado, os grupos 3 e 1 apresentaram apenas dois pares similares, que foram medidos simultaneamente.

**Tabela 3.9:** Síntese Sumária de validação dos agrupamentos para as medições das concentrações de MP<sub>10</sub>.

<b>Grupos</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>CV</b>
1	218,06	33,89	15,54
2	297,04		
3	133,01	18,31	13,77
4	63,20	15,77	24,95

Entretanto, das 16 medidas realizadas para esse poluente, nos dois pontos de amostragem, 50% estão validadas pela Síntese Sumária. Isto é, apresentam baixa dispersão relativa entre as variáveis. Esse fato implica diretamente que 50% das distâncias euclidianas entre duas variáveis medidas, nos pontos de amostragem, estão passíveis de se agregarem por homogeneidade. Além disso, em os 8 pares de medições simultâneas apenas 25% foram indistinguíveis. Isso implica que esse poluente apresentou 75% das medições dos valores das concentrações diferentes entre os dois pontos. Outro fato é que as medidas válidas, ou as não válidas estão distribuídas igualmente entre os pontos.

### **3.3 Considerações Finais**

O esperado como resultado dessas medições era a indistingüibilidade entre os valores das concentrações desses poluentes entre os dois pontos de amostragem, pois a proximidade entre esses pontos induzia a essa verificação. Porém, o que ocorreu foi que os pares medidos, mesmo simultaneamente, apresentaram, em sua maioria, os valores das concentrações com diferenças estatisticamente significativas entre si. Isso pode implicar numa correlação com os fatores ambientais que estavam diferenciados nos dois pontos de amostragem, dentro da célula escolhida (malha unitária da grade horizontal). No IPEC havia presença de cânions urbanos, proximidade do bosque, incidência indireta da radiação solar, distância de aproximadamente 400m da rodovia, maior presença de

transeuntes, construções formando barreiras com a direção dos ventos predominantes e cobertura do solo, em sua maioria, de concreto. No ponto de amostragem do Campo de futebol, o inverso.

O formaldeído apresentou mais medidas válidas no Campo do que no IPEC. Isso indica que no IPEC, a diferença entre os fatores ambientais atuou na intensidade da concentração desse poluente. Além disso, tal variação apresentou uma redução no valor médio das concentrações entre o Campo e o IPEC. Possivelmente, fenômenos como turbulências, vórtices e gradientes de forças verticais, que são conseqüências das interações da massa de ar com a topografia complexa, como barreiras físicas, e biogênicas, influenciaram nessa redução. Por outro lado, outro fator relevante para tais diferenças nos valores das concentrações desse poluente é a sua formação por vias fotoquímicas, que ocorreram nos horários de coleta das amostras, pois no ponto de amostragem do Campo da FIOCRUZ, a incidência da radiação solar era direta.

O acetaldeído apresentou os valores médios das concentrações semelhantes, tanto para as medições realizadas no Campo quanto para as realizadas no IPEC. As quantidades de medições válidas entre o Campo e o IPEC também foram próximas. Isso indica que esse poluente se comportou de forma mais homogênea que o formaldeído. Portanto, como esse poluente também é formado por vias fotoquímicas, outros fatores mais complexos atuaram na sua formação, entre os pontos de amostragem.

O Material Particulado não apresentou uma coerência com relação à intensidade de suas concentrações no ar, tanto frente às barreiras físicas próximas quanto em campo aberto. Pois aconteceram picos de altas concentrações, e de baixas, independente do ponto de amostragem. Isso indica que formação, dispersão, deposição e intensidade das concentrações desse poluente é dependente de fatores complexos localizados próximos aos amostradores, não apenas os relativos aos fatores ambientais diferenciados na célula da grade horizontal. Por exemplo, fatores como o incremento de atividades que causam ressuspensão (dependência da cobertura do solo) de particulados, como obras próximas, varrição etc., inclusive, o quantitativo de veículos na rodovia próxima, em que as suas velocidades e os seus



pesos implicam diretamente nos desgastes dos pneus, que causam, também, intensa ressuspensão.

Outro fato sobre o comportamento desse poluente foi que o valor médio das concentrações estava maior no IPEC do que no Campo. O inverso do que aconteceu com o formaldeído. Isso pode ser explicado pelo fato de ter acontecido intensas varrições nas ruas entre os cânions durante algumas medições, bem como obras próximas e barreiras físicas construídas impedindo a chegada dos ventos predominantes. Porém, tais barreiras contribuem não só amplificando fenômenos de turbulências e vórtices, que causam redução, ou dispersão, de poluentes, mas também na estagnação da massa de ar num local específico.

Em princípio, esses dados agrupados são expressões de movimento da massa de ar que dependem de fenômenos relacionados à instabilidade atmosférica. Porém, o método estatístico de Análise de Cluster pode dar boas aproximações para interpretação das relações entre as variações das concentrações e os fatores ambientais considerados diferenciados dentro da grade horizontal, entre os dois pontos de amostragem. Esse método explicitou as variações entre os pares de valores das concentrações medidos simultaneamente. Esta aplicação foi sensível a ponto de detectar variações nos valores das concentrações dos poluentes mesmo em pequena escala geográfica, ou seja, na grade horizontal bidimensional de baixa resolução. Fato que possivelmente não seria revelado se aplicadas outras técnicas estatísticas de correlação que não lidam com dispersão de variáveis e padrões de similaridade.

Deve-se mencionar que, no Brasil, há mais ações de controle da poluição atmosférica via programas de inspeções, por exemplo, PROCONVE e VIGIAR, do que via legislação. Os estudos das concentrações de gases traço, como formaldeído e acetaldeído, em ambientes externos, estão ocorrendo progressivamente desde a década de 80, do século passado, e consagrados internacionalmente. Isso é motivo suficiente para que constem em legislação possíveis limites para a tolerância humana com relação aos valores dessas concentrações, inclusive, como parte do programa de “pactuação” de metas do VIGIAR/SUS.

Por outro lado, as variações nos valores das concentrações dos três poluentes, em pequena escala geográfica, isto é, em ambiente intraurbano,

apresentou períodos em que tais valores foram elevados com relação as recomendações internacionais. Isso é motivo suficiente para focalizar estudos de análise do risco em saúde ambiental (ecossistemas) e em pequenas coortes de pessoas que frequentam tais localidades. Estudos como por exemplo, subcrônicos de baixas doses, seja *slope factor* (carcinogenicidade), ou tóxico-sistêmico. Mas que investigue a partir de que altura da curva dose-resposta, para cada um desses poluentes, os eventos, de fato, são críticos. Essa necessidade se agrava porque o ambiente intraurbano é considerado muito próximo de postos de trabalho e de moradias. Além disso, estas localidades podem sediar pessoas imunocomprometidas (por exemplo, pátios de hospitais etc.).

Deve-se mencionar, também, que há necessidade de ampliação da rede regional de monitoramento da qualidade do ar, pois com o quantitativo e a distribuição atual das estações, as variações significativas que ocorrem em pequenas escalas geográfica (intraurbano) não estão sendo contempladas. Esse fato causa impacto direto na qualidade de estudos epidemiológicos de pequenas coortes de pessoas, nas adaptações de pequenas populações para conviver em situações alarmantes de altas concentrações de poluentes e na modelagem de biodiversidade localizada.

## Conclusão

Toda conclusão, mesmo alicerçada em observação, é uma aproximação da realidade. Assim, sem pretender esgotar o tema aqui tratado, se observou que a aplicação da Análise de Cluster à qualidade do ar em ambiente intraurbano aponta a necessidade de complementações. Essa modelagem matemática contribuiu com a investigação das correlações entre poluentes suspensos no ar e os fatores ambientais intervenientes, através da escolha da resolução de uma grade horizontal.

A conclusão que pode ser obtida da observação direta da análise dos resultados, com relação à eficiência da resolução da grade horizontal, ou seja, o tamanho da malha escolhida (célula unitária), é a constatação de que mesmo com baixa resolução se verificou tendências de variações nos valores das concentrações, que foram medidas simultaneamente nos dois pontos de amostragem, para os três poluentes. Há uma certa eficiência na resolução da grade horizontal escolhida, pois a acurácia dos resultados, dada pela metodologia estatística de Análise de Cluster, mostrou padrões de similaridades e dissimilaridades entre os pares medidos.

Com relação às concentrações monitoradas, o formaldeído comportou-se de forma diferente entre o Campo da FIOCRUZ e o IPEC. Das 34 medições realizadas, 70,6% apresentaram diferenças significativas nos valores das concentrações. Dessas medições, a maioria validada pelo tratamento estatístico foram as realizadas no Campo, sob incidência direta da radiação solar. De fato, a presença da geometria complexa formada por cânions, bosque e o tipo de cobertura do solo, em torno do IPEC, influenciaram na intensidade das concentrações desse poluente, inclusive, as médias dos valores das concentrações foram diferentes:  $7,30\mu\text{g m}^{-3}$  no IPEC e  $9,19\mu\text{g m}^{-3}$  no Campo.

O acetaldeído apresentou, no seu monitoramento, 45,5% de medições com diferenças significativas entre os valores das concentrações medidas nos dois pontos. Comportou-se, esse poluente, de forma mais homogênea que o formaldeído, pois as médias não apresentaram diferenças na primeira casa decimal.

O material particulado se comportou diferente dos poluentes gasosos. A média geral dos valores das concentrações do MP<sub>10</sub> no IPEC foi maior do que a média no Campo, respectivamente, 138,20µg m<sup>-3</sup> e 108,50µg m<sup>-3</sup>. Dentre as medidas realizadas, 75% apresentaram diferenças estatísticas significativas nos valores das concentrações entre os dois pontos de amostragem, mesmo com baixa resolução da grade horizontal e com medidas simultânea. Este poluente apresentou uma certa dependência com relação aos fatores ambientais diferenciados na célula e, também, com eventos adversos localizados próximos aos amostradores que contribuíram, ora para intensificar, ora para reduzir, a intensidade de suas concentrações. Por fim, esse poluente apresentou não só sensibilidade aos fenômenos locais, como também aos relativos à topografia complexa.

Efetivamente, o impacto dessas variações é dependente da escala geográfica utilizada, isto é, da geometria complexa do local onde se encontram os equipamentos amostradores de volume de ar. Tal geometria influenciou tanto os valores das concentrações dos poluentes gasosos, por serem provenientes de reações fotoquímicas, quanto os valores das concentrações dos particulados. Além disso, outros eventos adversos localizados contribuíram nas variações das concentrações do MP (como por exemplo, varrições em solo coberto por concreto e maior presença de transeuntes). Contudo, todos esses fatores ambientais atuaram nas variações dos quantitativos desses poluentes do ar, amplificando, ou reduzindo, seus níveis de concentrações.

Os valores das concentrações do formaldeído estavam próximos aos níveis de alerta, segundo as recomendações da NIOSH. As concentrações de MP estavam acima dos níveis de alerta recomendados pela CONAMA e pela Organização Mundial da Saúde. Inclusive, o comportamento desse poluente frente aos eventos adversos localizados dificultará o cumprimento da redução gradativa que o VIGIAR pactuou para o MP, segundo o seu último relatório.

Outro aspecto que deve ser mencionado, já que as medições foram na área externa do Centro Hospitalar do IPEC, na FIOCRUZ, é que o conhecimento dos impactos das variações nos valores das concentrações localizadas na frente da sua infraestrutura construída, poderá dar suporte às decisões gerenciais com relação aos contratos de climatização artificial, construção de novos pavilhões, revisão das

estratégias de isolamento de pacientes imunocomprometidos, posicionamento de câmeras de fluxo laminar, condutos de filtros HEPA, enfim, nas demais questões relativas às interações entre os seus ambientes externo e interno, segundo os comportamentos diferenciados dos poluentes particulados e gasosos.

Como perspectivas, este trabalho aponta a necessidade de utilização de simuladores numéricos aplicados junto com a Análise de Cluster para comparações com medições reais de particulados e gases traço em pequena escala geográfica, pois a variabilidade da intensidade dos valores das concentrações desses poluentes se relaciona intrinsecamente não só com fenômenos de turbulência, vórtices etc., proveniente das interações entre os fatores ambientais e a massa de ar com presença de poluentes, mas também com os aspectos sinóticos da atmosfera.

Outra perspectiva para direcionar este estudo num futuro próximo é a utilização de técnicas como, por exemplo, PIXE, ou outra que seja possível investigar a composição elementar dos aerossóis particulados, principalmente próximos aos pontos de amostragem, pelo fato da possibilidade da presença marcante de metais de transição, pois esses têm mais de um estado de valência, podendo formar muitos compostos, inclusive, poliaromáticos.

Além disso, no caso da proximidade de centro hospitalar, uma investigação da contribuição do MP na transmissão aérea de bioaerossóis patogênicos, presentes nesses particulados, entre dois pontos de amostragem próximos, também será relevante.

Outra perspectiva relevante é variar a resolução da grade horizontal para aferir mais tendências de variações nas concentrações dos poluentes.

Finalmente, para o ambiente intraurbano da FIOCRUZ, com todo seu complexo tecnológico e infraestrutura já instalados, é necessário minimizar impactos de poluentes atmosféricos oriundos de fontes próximas. Então, visto que barreiras físicas influenciam na variação dos valores das concentrações desses poluentes, ainda falta responder à seguinte questão: a construção de uma barreira sonora instalada em pontos estratégicos entre a rodovia e o campus da FIOCRUZ, pode, além de reduzir os ruídos, intervir no transporte, na redução dos valores das concentrações e na deposição de poluentes atmosféricos em determinados pontos no interior do campus?

## REFERÊNCIAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13.412. Rio de Janeiro, 1995.

\_\_\_\_\_. NBR 9.547. Rio de Janeiro, 1997.

ABRANTES, R. & ASSUNÇÃO, J. V. ; HIRAI, E. Y. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo diesel. **Saúde Pública**, v. 39, n. 3, p. 479-85, 2005.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859-870, 2005.

ANDRADE, M. F. “Aerossóis atmosféricos”. Instituto de Astronomia e Geofísica da USP, 2008. Disponível em: < <http://www.dca.iag.usp.br/www/material/mftandra/> >. Acessado em: 15 de outubro de 2008.

AQUINO NETO, F. R. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

ARBILLA, G. & OLIVEIRA, K. M. P. G. Otimização de um mecanismo fotoquímico para a simulação da atmosfera urbana brasileira. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p. 790–800, 1999.

ARTAXO, P. E., et al. Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazônica**, v. 35, n. 2, p. 185 – 196, 2005.

ASTM – D. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – 2896 e 2996. Method for evaluation of air assay media by the monodisperse DOP (dioctyl phthalate) smoke tests.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman; 2002

BALDAUF, R. et al. Impacts of noise barriers on near-road air quality. Doi 10.1016. **Atmospheric Environment**, 2008.

BARCELLOS, C. et al (Org.). **Território, ambiente e saúde**. Organizado por Ary Carvalho de Miranda, Cristovam Barcellos, Josino Costa Moreira et al. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2008.

BARROSO, L. P. & ARTES, R. Análise Multivariada. Em: 48ª Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria e ao 10ª SEAGRO: Simpósio de Estatística Aplicada à Experimentação Agronômica. **Anais...** São Paulo: Departamento de Estatística da USP, 2003.

BAÜMER, D.VOGEL, B. FIEDLER, F. A new parameterisation of motorway-induced turbulence and its application in a numerical model. **Atmospheric Environment**, n 39, p. 5750–5759, 2005.

BIRAL, A. R. **Radiações ionizantes para médicos, físicos e leigos**. Florianópolis: Insular, 2002.

BISQUERRA, R. **Introdução à estatística: enfoque informático com o pacote estatístico SPSS**. Trad. Fátima Murad. Porto Alegre: Artmed, 2004.

BOÇON, F. T. **Modelagem matemática do escoamento e da dispersão de poluentes na microescala atmosférica**. [Dissertação de Mestrado]. Pósgraduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis; 1998.

BORGES, A. S. **Impacto do refinamento da grade horizontal do modelo fotoquímico CIT nas estimativas de concentrações de poluentes atmosféricos.** [Dissertação de Mestrado]. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, USP. 2003.

BRASIL. Lei 11.097. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário oficial da União**, 2005 B.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Nº 003. **Determinação de padrões de qualidade do ar para poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle no País**; 1990.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Qualidade Ambiental nos Assentamentos Humanos. **Qualidade do Ar e Efeitos na Saúde da População do Município do Rio de Janeiro.** Relatório de Conclusão. Programa AreS-Rio. 2005 A.

BRIBLECOMBE, P. & STURGES, K. History of atmospheric environment. **Atmospheric Environment**, v. 43, Issue 1 – selected pp. 1-218, 2009. - Fifty Years of Endeavour.

BRILHANTE, O. M. & CALDAS, L. Q. **Gestão e avaliação de risco em saúde ambiental.** Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 1999.

BROWN, T. L. et al. **Química: a ciência central.** 9ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall; 2005.

CASTANHO, A. D. A. **A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo.** [Dissertação de Mestrado]. Instituto de Física da Universidade de São Paulo. São Paulo; 1999.



CAVALCANTE, R. M. et al. Determination of carbonyl compounds in air and cancer risk assessment in an academic institute in Fortaleza, Brazil. **Atmospheric Environment**, n. 40, p. 5701–5711, 2006.

COLTRI, P. P. **Anais** XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Florianópolis, Brasil, 21-26 abril 2007, INPE, p. 5151-5157, 2007.

CONPET. Programa nacional da racionalização do uso de derivados de petróleo e do gás natural – CONPET. Disponível em: < <http://www.conpet.gov.br/> >. Acessado em: 24 Jan 2008.

CORRÊA, S. M. & ARBILLA, G. F. Atualização do Mecanismo Químico SAPRC para Modelagem da Atmosfera da Cidade do Rio de Janeiro. **Anais**. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG; 2005, a.

\_\_\_\_\_. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, doi:10.1016/j.atmosenv, 2007.

\_\_\_\_\_. Formaldehyde and acetaldehyde associated with the use of natural gas as a fuel for light vehicles. **Atmospheric Environment**; n. 39, p. 4513–4518, 2005 b.

CORRÊA, SM et al. Especificação de COVs para a cidade do Rio de Janeiro. Em: 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **Anais...** Poços de Caldas, MG; 2003 a.

\_\_\_\_\_. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**; n. 37, p. 23–29, 2003 b.

De ANDRADE, J. B. et al. Compostos Carbonílicos Atmosféricos. Fontes, Reatividade, Níveis de Concentração e Efeitos Toxicológico. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1117-1131, 2002.

DOCKERY, D.W. Z. & POPE III C.A. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *J. Air ; Waste Management Association*, n. 56, p.709–742, 2006.

DOCKERY, D.W. et al. An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England Journal of Medicine*. 329, 1753–1759, 1993.

FEEMA. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. RIO DE JANEIRO. Secretaria Estadual de Meio Ambiente. **Relatório anual de qualidade do ar**, Rio de Janeiro, RJ; 2007.

FENGER, J. Air pollution in the last 50 years – From local to global. *Atmospheric Environment*, v. 43, Issue 1 – selected pp. 1-218, 2009. - Fifty Years of Endeavour

FERRAZ, M. Alerta no ar do Rio de Janeiro. *Ciência Hoje*; n. 39, p. 46-47, 2006.

FERREIRA, A. G. **Meteorologia prática**. São Paulo: Oficina de Textos, 2006.

FREI, F. **Introdução à análise de agrupamentos: teoria e prática**. São Paulo: Editora UNESP, 2006.

FREITAS, S R et al. Emissões de queimadas em ecossistemas da América do Sul **Estudos Avançados**, n. 19, v. 53, 2005.

FRONDIZI, C. A. **Monitoramento da qualidade do ar: Teoria e Prática**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

GERAQUE, E.A. Perigo no Ar: **Revista Scientific American Brasil**, São Paulo, ano 5, n. 54, p. 86-90, nov. 2006.

GOLDSCHMIDT, R. & PASSOS, E. M. **Data mining: um guia prático**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.

GOMES, A. G. & VARRIALE, M. C. **Modelagem de ecossistemas: uma introdução**. 2ª ed. Santa Maria: Ed. UFSM, 2004.

HAIR, Jr., J. F. et al. **Análise multivariada de dados**. Trad. Adonai Schlup Sant'Anna e Anselmo Chaves Neto. 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2005.

HOEK, G. et al. A review of land-use regression models to assess spatial variation of outdoor air pollution. **Atmospheric Environment**, n. 42, p. 7561-7578, 2008.

IARC (International Agency for Research on Cancer). **Formaldehyde, 2 – Butoxyethanol and 1 tert-Butoxy-2-propanol**. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, v. 88, 2004.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <  
[http://www.inmet.gov.br/html/prev\\_clima\\_tempo/modelo/mbar/index\\_p.html](http://www.inmet.gov.br/html/prev_clima_tempo/modelo/mbar/index_p.html) >.  
Acessado em: 20 out 2008.

IPP. Instituto Municipal de Urbanismo Pereira Passos. Diretoria de Informações Geográficas. **Índice de Desenvolvimento Social – Comparando as Realidades Microurbanas da Cidade do Rio de Janeiro**. Abril, 2008.

IRIS. Integrated Risk Information System. Disponível em < <http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm> >. Acessado em 10 de novembro de 2008.

ISNARD, A. A. **Investigação computacional do escoamento e da dispersão de poluentes atmosféricos sobre topografias complexas**. [Tese de Doutorado]. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

IZIQUE, C. & MARQUES, F. Caminhos da mudança. **Revista Pesquisa FAPESP**. n. 130, p.26-34, dez 2006.

JIMENES-HORRNERO, F. J. et al. Description of pollutant dispersion in an urban street canyon using a two-dimensional lattice model. **Atmospheric Environment**, n. 41, p. 221 – 226, 2007.

KINGHAM, S. et al. Spatial variations in the concentrations of trac-related pollutants in indoor and outdoor air in Hudders"eld, England. **Atmospheric Environment**, n. 34, p. 905 – 916, 2000.

LAPAT – Laboratório de Análise de Processos Atmosféricos. Departamento de Ciências Atmosféricas. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. Universidade de São Paulo. Disponível em: < <http://www.lapat.iag.usp.br/> >. Acessado em 28 de Janeiro de 2008.

LENZI, E. & FAVERO, L. O. B. Introdução à química da atmosfera: ciência, vida e sobreviv~encia. Rio de janeiro: LTC, 2009.

LI, Xian-Xiang et al. Recent progress in CFD modelling of wind field and pollutant transport in street canyons. **Atmospheric Environment**. n 40, p. 5640–5658, 2006.

LORENZ, E. N. Climate predictability. In: The Physical Basis of Climate and Climate Modelling, **GARP Publication Series**, v. 16, WMO 132–136, 1975.

\_\_\_\_\_. Deterministic nonperiodic flow. **Journal of the Atmospheric Sciences**, 20, 130–141, 1963.

\_\_\_\_\_. Empirical orthogonal functions and statistical weather prediction. Science Report 1, **Statistical Forecasting Project**, Department of Meteorology, MIT (NTIS AD 110268), 1956.

\_\_\_\_\_. Predictability—A problem partly solved. Proceedings, Seminar on Predictability, v. 1., 1–18. ECMWF, Reading, UK, 1996.

LOUREIRO, L. N. **Panorama sobre emissões atmosféricas. Estudo de caso: avaliação do inventário emissões atmosféricas para fontes móveis.** [Dissertação de Mestrado]. Rio de Janeiro: COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2005.

LUNA, A. S. **Química analítica ambiental.** Rio de Janeiro: EdUERJ, 2003.

MADSEN, C. Modeling the intra-urban variability of outdoor traffic pollution in Oslo, Norway—A GA2LEN project. **Atmospheric Environment**, n. 41, p. 7500–7511, 2007.

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental Chemistry.** 2ª ed. Boca Raton: CRC Press LLC; 2001.

MARQUES, F. Clima de união. **Revista Pesquisa FAPESP.** n. 15, p. 17-23, set 2008.

MARTINS, E. M. **Estudo teórico-experimental de poluentes atmosféricos primários e secundários no bairro da Tijuca, Praça Saens Peña, Rio de Janeiro.** Tese de Doutorado em Físico Química, UFRJ, IQ, 2006.

MARTINS, E. M. **Impacto do uso de etanol na formação de formaldeído e acetaldeído na atmosfera do Rio de Janeiro.** Dissertação de Mestrado em Físico Química, UFRJ, IQ, 2001.

MARTINS, E. M. & ARBILLA, G. Computer modeling study of ethanol and aldehyde reactivities in Rio de Janeiro urban air. **Atmospheric Environment**, n. 37, p. 1715–1722, 2003.

MENDONÇA, F. & DANNI-OLIVEIRA, I. M. **Climatologia: noções básicas e climas do Brasil**. São Paulo: Oficina de Textos, 2007.

MENSINK, C. et al. Examples of scale interactions in local, urban, and regional air quality modelling. **Atmospheric Research**, n. 89, p. 351–357, 2008.

MIRANDA, T. & TOMAZ, E. Characterization of urban aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil. **Atmospheric Research**, n. 87p. 147–157, 2008.

MORAES, N. O. **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**. v. 28, n. 2, p. 116-138, 2005.

MORICONI, L. Desafios da turbulência. **Ciência Hoje**; v. 43, n. 253, p. 38-44, 2006.

NIOSH. National Institute for Occupational Safety and Health – CDC/NIOSH. **Manual of Analytical Methods (NMAM) Nº 2016**. Collection of methods for sampling and analysis of contaminants in workplace air, and in the blood and urine of workers who are occupationally exposed. Disponível em: , <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/2016.pdf> >. Acessado em 10 de jan. 2009.

OLIVEIRA, F. E. M. **SPSS básico para análise de dados**. Rio de Janeiro: Ed. Ciência Moderna Ltda., 2007.

OPAS – Organização Pan-Americana da Saúde. Organização Mundial da Saúde. **Mudanças climáticas e ambientais e seus efeitos na saúde: cenários e incertezas para o Brasil**. Ministério da Saúde e Fundação Oswaldo Cruz; 2008. Série Saúde Ambiental 1.

PANG, X. & MU, Y. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air. **Atmospheric Environment**, n. 40, p. 6313–6320, 2006.

PARAJARA, F. Poluição mata mais que Aids e trânsito juntos em São Paulo. **O Globo**, São Paulo, 14 de outubro de 2008.

PAST. Palaeontological Statistics. Software Paleontological Museum of University of Oslo. Disponível em: < <http://folk.uio.no/ohammer/past/> >. Acessado em: dez 2008.

PESTANO, A. F. As faces da nuvem de poeira: Natureza em Cuba. **Revista Com Ciência Ambiental**, São Paulo, ano 1, n. 4, p. 34-35, outubro 2006..

PINHEIRO, H.L.C. & JESUS, D.S. Importância do monitoramento de formaldeído em ambientes hospitalares utilizando o reagente fluoral “P” e detecção espectrofluorimétrica. Em: I Congresso Nacional de ABDEH – **Anais...IV** Seminário de Engenharia Clínica; 2004.

PIRES, D. O. **Inventário de emissões atmosféricas de fontes estacionárias e sua contribuição para poluição do ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. Dissertação de Mestrado, COPPE, UFRJ, 2005.

PIXE – Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: < <http://www.if.ufrgs.br/pixe/index.htm> >. Acessado em: 28 de jan. 2008.

PROCONVE. Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores. Ministério do Meio Ambiente dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. 2ª ed. Brasília: IBAMA; 1998.

PROSPERO, J.M., et al. Interhemispheric transport of viable fungi and bacteria from Africa to the Caribbean with soil dust, **Aerobiologia**, v. 20, n. 4, 2004.

QUITÉRIO, S. L. Evaluation of levels, sources and distribution of airborne trace metals in seven districts of the Baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, n. 39, p. 3503–3512, 2005.

\_\_\_\_\_. Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period. **Atmospheric Environment**, n. 38 p. 321–331, 2004.

RAMOS, R. Diesel veicular provoca 3 mil mortes por ano em São Paulo. **Gazeta Mercantil**, São Paulo, 5 set. 2008.

RICKLEFS, R. E. **Economia da natureza**. 5<sup>a</sup> ed. Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 2003.

RISHOLM-SUNDMAN, M et al. Formaldehyde emission— comparison of different standard methods. **Atmospheric Environment**, n. 41, p. 3193–3202, 2007.

ROMERO, T. Revisão necessária. **Boletim da Agência FAPESP**. Disponível em: < <http://www.agencia.fapesp.br/materia/9336/especiais/revisao-necessaria.htm> >. Acessado em 15 out 2008.

SEINFELD JH & PANDIS SN. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. EUA, New Jersey: 2<sup>a</sup> ed. Wiley-Interscience; 2006.

SILVA, L. I. D. et al. Traffic and catalytic converter – Related atmospheric contamination in the metropolitan region of the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere**, n. 71, p. 677–684, 2008.

SKOOG, D. A. **princípios de análise instrumental**. Trad. Ignez Caracelli, et al. 5<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.



SMARGIASSI, A et al. Small-scale spatial variability of particle concentrations and traffic Levels in Montreal: a pilot study. **Science of the Total Environment**, n. 338, p, 243– 251, 2005.

SODRÉ, E. D. & CORRÊA, S. M. Principais carbonilas no ar de locais públicos no Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 249-253, 2008.

SOLAZZO, E. et al. Improved parameterisation for the numerical modelling of air pollution within an urban street canyon. **Environmental Modelling & Software**, n. 24, p. 381–388, 2009.

SOLAZZO, E. et al. Modelling wind flow and vehicle-induced turbulence in urban streets. **Atmospheric Environment.**, n 42 p. 4918–4931, 2008.

SOMASUS. Sistema de Apoio à Elaboração de Projetos de Investimento em Infra-estrutura em Saúde. Ministério da Saúde – Brasil. < <http://www.saude.gov.br/somasus> >. Acessado em 25/Jan/2008.

SPIEGEL, M. R. **Estatística**. Trad. Pedro Cosentino. São Paulo: McGraw-Hill, 1974.

\_\_\_\_\_. **Teoria e problemas de probabilidade e estatística**. Trad. Sara landa Corra Carmona. 2ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

SPSS. Base Applications Guide. **Statistical Package for the Social Sciences**. SPSS Inc., 1998.

TASEIKO, O. V. et al. Air pollution dispersion within urban street canyons. **Atmospheric Environment**, n. 43, p. 245–252, 2009.

THEURER, W. Typical building arrangements for urban air pollution modelling. **Atmospheric Environment**, n. 33, p. 4057–4066, 1999.

TRIGUEIRO, A. **Mundo sustentável: abrindo espaço na mídia para um planeta em transformação**. São Paulo: Globo, 2007.

U.S. EPA. US Environmental Protection Agency. Clean Air Act. Disponível em: < <http://www.epa.gov/air/caa/index.html> >. Acessado em: 24 Jan 2008.

\_\_\_\_\_. US Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulations. Title 40, Part 58. Ambient Air Quality Surveillance, Final Rule Federal Register, v. 58, n. 28, February - 1993.

\_\_\_\_\_. US Environmental Protection Agency, Compendium Method TO-11A. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). EPA-625/R-96/010b. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, 1997.

\_\_\_\_\_. US Environmental Protection Agency, 1992 A. Guidelines for Exposure Assessment. Office of Research Development, Office of Health and Environmental Assessment, EPA 6000Z-92/001, Washington, DC.

\_\_\_\_\_. US Environmental Protection Agency (US EPA), 1992 B. Guidelines for Exposure Assessment— Federal Register - 4129-5.

\_\_\_\_\_. US Environmental Protection Agency (US EPA). Guidelines for Carcinogen Risk Assessment — Federal Register – 51:33991-34025, 1986.

VARDOULAKIS, S. & KASSOMENOS, P. Sources and factors affecting PM<sub>10</sub> levels in two European cities: Implications for local air quality management. **Atmospheric Environment**, n. 42, p. 3949–3963, 2008.

VIGIAR. Vigilância em Saúde Ambiental Relacionada à Qualidade do Ar Ministério da Saúde VIGIAR. Secretaria de Vigilância em Saúde. Relatório Final – Reunião de Avaliação das Metas 2006 e Pactuação de Ações para 2007. Brasília: 2007.

WANG, B. LEE, S.C. HO, K.F. Characteristics of carbonyls: Concentrations and source strengths for indoor and outdoor residential microenvironments in China. **Atmospheric Environment**, n. 41, p. 2851–2861, 2007.

WHEELER, A. J. et al. Intra-urban variability of air pollution in Windsor, Ontario—Measurement and modeling for human exposure assessment. **Environmental Research**, n. 106, p. 7-16, 2008.

WILKS, D.S. **Statistical Methods in the Atmospheric Sciences**. 2<sup>a</sup> Ed. USA: Elsevier, 2006.

WHO. World Health Organization. **WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**. Summary of risk assessment Global update 2005. Geneva, Switzerland, 2006.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)