

X-008 - AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE BTEX E ALDEÍDOS, PRECURSORES DE OZÔNIO, MEDIDOS NAS PROXIMIDADES DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR DE BASNGU- RJ

Debora Bonfim Neves da Silva⁽¹⁾

Bacharel em química pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Mestre em engenharia ambiental pelo Programa de pós-graduação em engenharia ambiental (PEAMB) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

Eduardo Monteiro Martins

D.Sc. em Físico Química pela UFRJ. Professor Adjunto do Depto. de Eng. Sanitária e do Meio Ambiente – Faculdade de Engenharia – UERJ

Sergio Côrrea Machado

D.Sc. em Físico Química pela UFRJ. Professor Associado do Departamento de Química e Ambiental, Faculdade de Tecnologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Endereço⁽¹⁾: Rua São Francisco Xavier, 524, Pavilhão Reitor João Lyra Filho - 5o andar - sala 5002 - bloco A - Campus Maracanã - Rio de Janeiro- RJ - CEP: 20550-900 – Brasil- e-mail: **dedabonfim@gmail.com**

RESUMO

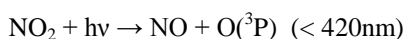
A cidade do Rio de Janeiro apresenta violações aos padrões nacionais de qualidade do ar para as concentrações de ozônio. De todas as estações de monitoramento da cidade do Rio de Janeiro a estação localizada no bairro de Bangu é a que apresentou o maior número de violações ao padrão de $160 \mu\text{g m}^{-3}$ nos anos de 2012 e 2013. Este trabalho tem o objetivo avaliar a reatividade das carbonilas e BTEX e os processos de formação de ozônio no bairro de Bangu. As concentrações de carbonilas foram mensuradas utilizando cartuchos de $\text{SiO}_2\text{-C18}$ impregnados com 2,4-DNPH e analisados com HPLC-UV. Foram utilizados cartuchos de carvão ativo e GC/MS para determinar a concentração dos BTEX. As amostras foram coletadas entre julho e setembro de 2013. A reatividade dos COVs na formação do ozônio foi feita avaliando a velocidade da reação do COV com a escala MIR. As concentrações médias obtidas foram de 19.7 e $51.9 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente para o formaldeído e acetaldeído. As concentrações médias obtidas para os BTEX foram de 1.5 , 6.7 , 1.5 , 2.6 e $1.6 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente para o benzeno, tolueno, etilbenzeno, m+p-xileno e o-xileno. Na escala de reatividade avaliada o acetaldeído foi o composto mais importante e o tolueno foi o monoaromático mais relevante.

PALAVRAS-CHAVE: Formaldeído, acetaldeído, BTEX, formação de ozônio, ozônio, MIR.

INTRODUÇÃO

Nas grandes cidades do mundo as emissões veiculares são a principal fonte de entrada dos poluentes primários na atmosfera. Com o aumento da frota veicular, a concentração dos poluentes na atmosfera vem aumentando e os danos à saúde também. Entre os poluentes emitidos por veículos, os compostos orgânicos voláteis são um grupo importante de poluentes atmosféricos, devido ao fato de alguns serem tóxicos e por participarem dos processos de formação do ozônio (Heuss et al., 2003, Tobias, 2005; Iovino, 2009). Entre outras importantes fontes dos COVs estão as fontes naturais e antropogênicas, como a evaporação de solventes, refino de petróleo, bio-decomposição de resíduos e diferentes processos industriais (Yu et al., 2008).

A química de formação do ozônio é complexa e não linear, sendo ele um poluente secundário, formado por reações com os óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs) na presença de luz solar. O processo de formação do ozônio tem início com a dissociação fotoquímica do dióxido de nitrogênio e a formação do ozônio na troposfera, sem a presença dos COVs é apresentado nas Reações 1 a 3 (Atkinson, 2000).



(1)



Quando os COVs estão presentes na atmosfera ocorre um desequilíbrio entre as etapas de formação e consumo de ozônio e consequente aumento nas concentrações de ozônio troposférico. Existem duas etapas na oxidação dos hidrocarbonetos, onde ocorre a transformação de NO para NO₂ sem o consumo de ozônio, o que favorece os processos de formação, em comparação com os processos de consumo.

Desta forma, em atmosferas com os COVs, o equilíbrio destas espécies é interrompido e os COVs reagem através de uma sequência com os radicais presentes na atmosfera. A sequência das reações dos COVs é apresentada nas Reações 4 a 7:



Os radicais (HO₂ e RO₂) reagem com o NO (Reações 5 e 8) e fazem a conversão do NO em NO₂ sem o consumo de ozônio. O ozônio formado é consumido pela Reação 3 mas, devido ao aumento da conversão de NO a NO₂, a formação de ozônio será elevada quando a taxa de fotólise do NO₂ atingir um valor máximo (Atkinson, 2000; Seinfeld, 2006).

O processo de formação de ozônio depende da relação COV/NO_x. Em razões baixas de COV/NO_x, a reação predominante será do radical OH com NO₂, removendo os radicais e retardando a formação de ozônio. Nestas condições, a diminuição na concentração dos NO_x irá favorecer a formação de ozônio, pois mais radicais OH estão disponíveis para iniciar as reações com os COVs. Por outro lado, altas razões COV/NO_x favorecem a reação com os radicais OH, acelerando o processo de formação de ozônio (Seguel et al., 2012).

Uma imensa variedade de COVs é emitida para atmosfera e cada um deles possui diferentes mecanismos de reação, dessa forma possuem contribuições individuais diferentes na formação do ozônio. O estudo da reatividade dos COVs e a sua contribuição nos processos de formação de ozônio é de fundamental importância para compreender os mecanismos e reações que ocorrem na troposfera e ajudam a formular estratégias para o controle das altas concentrações de ozônio. Vários parâmetros têm sido usados para ranquear os COVs por suas reatividades, incluindo as taxas de reação observadas, rendimento do produto e efeitos observados em misturas de COV/NO_x na presença de luz solar (Martins; 2015, Carter, 1990).

Carter utilizou mecanismos fotoquímicos de reações atmosféricas envolvidas na formação do O₃, em diferentes condições de NO_x e 39 cenários que representam áreas urbanas diferentes nos EUA (Carter, 1990, Carter, 1995). A MIR (*Maximum Incremental Reactivity*) considera condições máximas de formação de ozônio, como alto fluxo solar e condições em que a razão COV/NO_x produzem o máximo de ozônio possível, segundo a Equação 9.

$$\text{O}_3 \text{ g/COV g} = \left[\frac{\text{MM} \times \text{P}}{\text{T} \times \text{R}} \times \text{COV} \div 1000 \right] \times \text{MIR} \quad (9)$$

Outra escala de reatividade é baseada na reatividade individual do COV com radical OH. Esta escala assume que o consumo da maioria dos hidrocarbonetos é feita pelo ataque do radical OH. Esta escala não leva em conta alguns aspectos importantes do mecanismo das reações em misturas COV/NO_x na presença de luz solar e mesmo a natureza dos produtos formados mas, tem provado ser útil para prover pelo menos uma avaliação inicial das contribuições individuais dos COVs para a formação do ozônio (Darnall et al., 1976).

Independentemente da escala de reatividade escolhida, a reatividade dos hidrocarbonetos tende a seguir a seguinte ordem: [alcenos com ligações duplas internas] > [di e trimetil aromáticos, alcenos terminais] > etileno > [metil aromáticos] > [C5 e alcanos maiores] > [alcanos C2-C5] (Finlayson-Pitts e Pitts, 1997).

Diferentes regiões precisam de estudos específicos destas escalas, dado toda a complexidade envolvida na determinação das escalas, devido às grandes diferenças das concentrações encontradas, o mesmo ocorre com as relações COV/NOx (Carter, 2000).

A cidade do Rio de Janeiro possui um território de 1.224 km², com maciços montanhosos da Serra do Mar como os maciços da Tijuca, Gericoínó e da Pedra Branca, que atuam como barreira física entre a orla marítima e a parte continental. Possui uma população aproximada de 6,3 milhões de habitantes com uma densidade populacional de 5.163,8 hab km⁻² e uma frota de veículos estimada em 2.744.275 veículos (Martins et al., 2007a, Martins et al., 2007b).

Na cidade do Rio de Janeiro o monitoramento dos poluentes atmosféricos é realizado continuamente pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA) e pela Secretaria de Meio Ambiente da Cidade do Rio de Janeiro (SMAC). As estações são localizadas em áreas urbanas com predominância de emissões veiculares. Os poluentes monitorados pelas estações são o monóxido de carbono (CO), partículas inaláveis (PM₁₀), dióxido de enxofre (SO₂), dióxido e monóxido de nitrogênio (NO e NO₂) e o ozônio (O₃). Avaliando a concentrações dos poluentes regulamentados e comparando com a legislação nacional, o ozônio é o poluente que apresenta o maior número de violações aos padrões de qualidade do ar. Avaliando os dados monitorados nos anos de 2012 e 2013, o maior número de violações ocorreu nas estações de Bangu, Irajá e Campo Grande com 215, 189 e 77 violações, respectivamente. Desta forma é fundamental conhecer os processos de formação de ozônio e dos seus precursores.

Este trabalho tem como objetivo determinar a concentração de carbonilas e BTEX próximos à estação de monitoramento de Bangu, avaliar os processos de formação do ozônio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Localizado na Zona Oeste da cidade, Bangu é um dos bairros mais populosos do município do Rio de Janeiro com 244.518 habitantes e sua extensão territorial corresponde a 4.570,69 hectares. Localizado entre o Maciço da Pedra Branca e o Maciço do Mendanha é cortado por uma importante via expressa da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), a Avenida Brasil. A Figura 1 apresenta a localização da área de estudo na RMRJ.

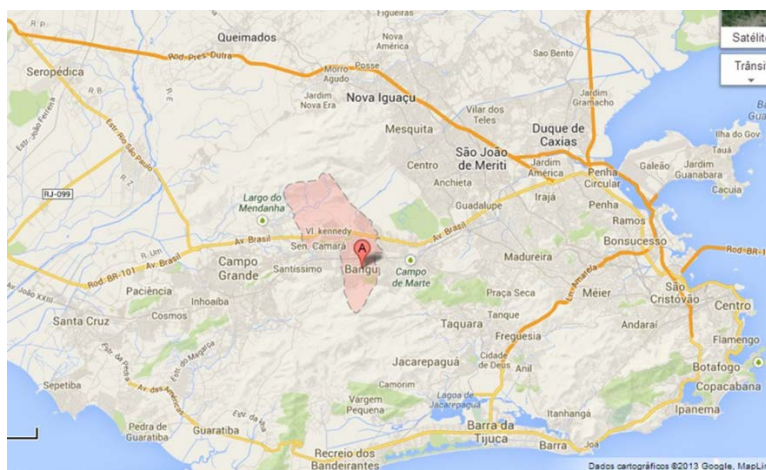


Figura 1- Mapa de parte da RMRJ e em destaque em rosa da localização bairro Bangu. Fonte: Google Earth

Foram realizadas coletas nas proximidades da estação de monitoramento automático de qualidade do ar da prefeitura do Rio de Janeiro. A estação de Bangu foi escolhida por apresentar o maior número de ultrapassagens ao padrão de qualidade do ar para ozônio durante os anos de 2012 e 2013.

As coletas das amostras dos aldeídos e BTEX foram realizadas entre julho e outubro de 2013, entre 8:00 e às 14:00 horas. As amostras foram coletadas preferencialmente nos dias com sol e sem precipitações nas 24 horas anteriores e durante a coleta.

Para amostragem e análise de aldeídos o método utilizado foi método U.S.EPA TO-11A que utiliza cartuchos de sílica revestidos de octadecil ($\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$) e impregnados com uma solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH). As amostras foram coletadas a uma vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ durante duas horas e foram coletados três cartuchos por dia. Após a coleta as amostras eram transportadas protegidas da luz e refrigeradas ao laboratório e em seguida extraídas com acetonitrila grau HPLC para balão volumétrico de 5,0 mL. A determinação das carbonilas foi realizada por cromatografia líquida em um equipamento Perkin Elmer series 200 empregando calibração externa (indicar o padrão, a faixa de calibração e o R2), sendo identificados e quantificados o formaldeído e o acetaldeído. A análise cromatográfica empregou como fase móvel água (55%) e acetonitrila (45%) em modo isocrático a $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, uma coluna C-18 Lichrospher 100, RP18 (25cm x 4,6 mm x 5 μm) a 30°C e detector UV a 365 nm.

Para a análise de BTEX foram utilizados cartuchos de carvão ativado como adsorvente (100/50 mg) a uma vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$. Após a coleta, as amostras foram levadas ao laboratório para extração e análise. A extração foi realizada com 1000 μL de diclorometano grau HPLC a baixa temperatura. Foi utilizado um cromatógrafo a gás Agilent 6890 acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5973. A coluna capilar foi DB-5 95% dimetilsiloxano com 5% de fenilmetilsiloxano, com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno (detalhar espessura do filme). O volume de injeção foi de $1,0 \mu\text{L}$ da amostra sem divisão de fluxo a 250°C , com abertura da válvula de divisão de fluxo com 0,40 min. A programação de temperatura do forno iniciou a 38°C , mantida por 4 min., aquecimento a 6°C min^{-1} até 120°C , em seguida $35^\circ\text{C min}^{-1}$ até 200°C e isoterma por 3 minutos.

RESULTADOS OBTIDOS

Avaliando os poluentes atmosféricos da rede de monitoramento da prefeitura da cidade do Rio de Janeiro foi observado que o ozônio é o único poluente que viola o padrão de qualidade do ar da resolução CONAMA 03/90. Nos anos de 2012 e 2013 ocorreram 215 violações (horárias) ao padrão de $160 \mu\text{g m}^{-3}$. As violações ocorreram em maior quantidade nos meses de verão onde a radiação solar é maior e acelera a reação de fotólise do dióxido de nitrogênio.

A Tabela 1 apresenta os valores médios obtidos para o formaldeído e acetaldeído em cada um dos horários e a razão entre formaldeído/acetaldeído. As concentrações mais altas foram de $54,63 \mu\text{g m}^{-3}$ e $152,44 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente para formaldeído e acetaldeído, obtidas no mesmo dia às 10:00 horas.

A relação entre as concentrações de formaldeído e de acetaldeído são características das emissões veiculares e dos combustíveis utilizados pela frota veicular. No Brasil e consequentemente no Rio de Janeiro, esta relação está influenciada pela utilização do etanol como combustível, como aditivo da gasolina que contribui para o aumento das concentrações de acetaldeído. O gás natural veicular, bastante utilizado na Região Metropolitana do Rio de Janeiro contribui para o aumento das concentrações de formaldeído. A razão formaldeído/acetaldeído varia em função do consumo dos combustíveis leves.

Tabela 1: Concentrações médias de formaldeído e acetaldeído obtidas no bairro de Bangu, Rio de Janeiro, entre julho e outubro de 2013.

Período	Formaldeído $\mu\text{g m}^{-3}$	Acetaldeído $\mu\text{g m}^{-3}$	Razão Formaldeído/Acetaldeído
8:00 a 10:00	14,61	48,25	0,30
10:00 a 12:00	35,63	72,31	0,49
12:00 a 14:00	10,54	36,35	0,29

As amostras de BTEX foram coletadas das 8:00 as 14:00 horas. A Tabela 2 apresenta as concentrações dos BTEX nas amostras coletadas. O benzeno e o tolueno foram quantificados em todas as amostras, sendo a maior concentração medida de benzeno foi $2,90 \mu\text{g m}^{-3}$ e a maior concentração de tolueno foi de $16,19 \mu\text{g m}^{-3}$. A relação dos compostos e o benzeno foi 3,82, 0,65, 0,68, 1,10 respectivamente para o tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno e para o o-xileno.

Tabela 2: Concentrações dos BTEX obtidas no bairro de Bangu, Rio de Janeiro, entre julho e outubro de 2013.

Amostras	$\mu\text{g m}^{-3}$				
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m+p-Xileno	o-Xileno
1	2,74	13,62	1,41	1,37	0,65
2	1,38	5,78	0,71	1,03	0,40
3	0,46	1,03	N/D	N/D	N/D
4	1,30	1,52	N/D	N/D	N/D
5	1,02	3,81	0,26	0,20	N/D
6	2,90	16,19	2,93	3,22	1,43
7	1,06	4,54	N/D	N/D	N/D
8	0,55	1,71	N/D	N/D	N/D
9	2,36	12,07	2,22	1,97	7,96

N/D: não detectado. (ou coloca isso ou informa o LQ e diz que foi abaixo do LQ).

A Tabela 3 apresenta a distribuição percentual dos BTEX obtidos neste trabalho, sendo o tolueno o composto mais abundante, representando 56,4 % do total dos BTEX e o o-xileno o segundo composto mais abundante, representando 14,4 % do total dos BTEX. Essa distribuição percentual dos BTEX está de acordo com outros trabalhos realizados na cidade do Rio de Janeiro onde as emissões veiculares são a principal fonte de emissão dos BTEX.

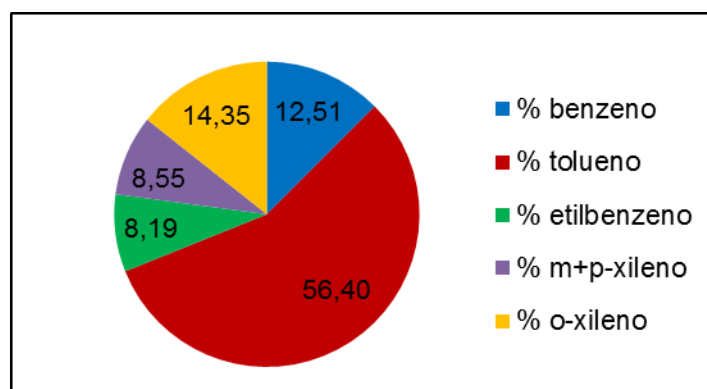


Figura 3- Distribuição percentual dos BTEX obtidas no Bairro de Bangu-RJ.

Com o intuito de avaliar quais os compostos que mais influenciam na formação do ozônio, utilizou-se a escala MIR, baseado no método descrito por CARTER (2003). É baseado em um cenário e o modelo de formação de ozônio é calculado sob condições máximas de formação: alta intensidade solar e razão COV/NO_x que produzem quantidade máxima de ozônio. A escala é dada pela multiplicação da concentração do COV ($\mu\text{g m}^{-3}$) pelo potencial MIR (*Maximum Incremental Reactivity*) e resulta em quantidade de ozônio formado por quantidade de COV adicionado à mistura. Cada COV possui um potencial diferente na formação do ozônio, em função de sua reatividade. Na Tabela 3 estão os valores correspondentes aos valores de contribuição para a formação do ozônio para os poluentes coletados em Bangu. O composto mais eficaz para a formação do ozônio na região é o acetaldeído, seguido pelo formaldeído, tolueno, m+p-xileno, o-xileno, etilbenzeno e benzeno. Vale ressaltar que, como esta escala de reatividade está baseada nas concentrações encontradas no

monitoramento, as maiores influências para a formação do ozônio são dos COV que apresentam as maiores concentrações.

Tabela 3: Reatividade dos COV da região de estudo em ordem decrescente de reatividade.

Composto	MIR
Acetaldeído	355
Formaldeído	177
Tolueno	26,6
m+p-Xileno	16,5
o-Xileno	8,88
Etilbenzeno	4,20
Benzeno	1,24

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram investigados os dados referentes aos poluentes atmosféricos legislados pelas estações automáticas de monitoramento e foram realizadas coletas *in loco* de aldeídos e BTEX, que são COV precursores na formação do ozônio. Entre todas as estações de monitoramento prefeituras da Cidade do Rio de Janeiro, a estação de Bangu foi a que apresentou um maior número de ultrapassagens.

Os resultados da caracterização da qualidade do ar da região estudada demonstraram que assim como em toda RMRJ um grande problema é referente às altas concentrações de ozônio troposférico. Dentre os aldeídos, o mais abundante foi o acetaldeído e no caso dos BTEX o mais abundante foi o tolueno.

Fazendo a avaliação da contribuição destes compostos na formação do ozônio pela escala de reatividade MIR os aldeídos são os compostos orgânicos voláteis que mais contribuem para a formação de ozônio e o benzeno devido a sua baixa reatividade é o composto com menor reatividade para formar o ozônio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDRADE, M.V.A.S., PINHEIRO, H.L.C, PEREIRA, P.A.P., ANDRADE, J.B. Atmospheric carbonyl compounds: sources, reactivity, concentration levels and toxicologic effects. *Química Nova*, 25, 1117-1131. 2002.
2. ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric environment* 34. 2063-2101. 2000.
3. CARTER, W. P. L. A detailed mechanism for the gas-phases atmospheric reactions of organic compounds, *Atmospheric Environment*, 24, 481-518. 1990.
4. CARTER, W. P. L. Computer Modeling of Environmental Chamber Studies of Maximum Incremental Reactivities of Volatile Organic Compounds, *Atmospheric Environment*, 29, 2513-2527. 1995.
5. CARTER, W. P. L.; Atkinson, R. Development and Evaluation of a Detailed Mechanism for the Atmospheric Reactions of Isoprene and NOx. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(7), 497-530. 1996.
6. CARTER, W. P. L.; Lurmann, F .W. Evaluation of a detailed gas-phase atmospheric reaction mechanism using environmental chamber data. *Atmospheric Environmental*, 25A, 2771-2806. 1991.
7. _____. Documentation Of The Saprc-99 Chemical Mechanism For Voc Reactivity Assessment. Final Report to California Air Resources Board Contract nº 92-329, and (in part) 95. 2000.
8. CORRÊA, S. M., ARBILLA, G.; MARTINS, E. M. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment*, 37(1), 23-29. 2003.
9. CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde associated with the use of natural gas as a fuel for light vehicles. *Atmospheric Environment*, 39, 4513-4518. 2005.

10. CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. A two-year of aromatic hydrocarbons monitoring at the downtown area of the city of Rio de Janeiro. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18, 539-543. 2007.
11. CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G.; MARTINS, E. M.; QUITÉRIO, S. L.; DE SOUZA G. C.; GATTI, L. V. Five-years of Formaldehyde and Acetaldehyde Monitoring in the Rio de Janeiro Downtown Area - Brazil. *Atmospheric Environment*, 44, 2302-2308. 2010.
12. CORREA, S. M.; ARBILLA G.; MARQUES M. R.C.; OLIVEIRA K.M.P.G. The impact of BTEX emissions from gas stations into the atmosphere. *Atmospheric Pollution Research*, 3, 163-169. 2012.
13. DARNALL, K.R.; LLOYD, A.C.; WINER, A.M.; PITTS, J.N. Reactivity Scale for Atmospheric Hydrocarbons Based on Reaction with Hydroxyl Radical. *Environmental. Science. Technology* 10, 692-696. 1976.
14. FINLAYSON-PITTS, B.J., AND PITTS, J.N..Tropospheric air pollution ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. *Science*, v. 276, p. 1045-1051. 1997.
15. GERY, M. W.; CROUSE, R. R.; User's Guide for Executing OZIPR, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N. C., EPA-9D2196NASA, 1990.
16. GROSJEAN, D., GROSJEAN. E; MOREIRA. L. Speciated Ambient Carbonyls in Rio de Janeiro. *Environmental Science. Technology*. 36. 1389-1385. 2002.
17. HAIR, J. F., ANDERSON, R. E., TALHANM, R. L., BLACK, W. C. Análise multivariada de dados. Porto Alegre: Bookman. 2005.
18. HEUSS, J.M., KAHLBAUM, D.F., WOLFF, G.T. Weekday/ weekend ozone differences: what can we learn from them? *Journal of the Air and Waste Management Association* 53. 772-788. 2003.
19. YU Y., WEN S., LÜ H., FENG Y., WANG X., SHENG G., FU J. Characteristics of atmospheric carbonyls and VOCsin Forest Park in South China. *Environmental Monitoring Assessment* 137, 275-285. 2008
20. MARTINS, E. M ; MACHADO, M.C; ALMEIDA, J.C. Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehiculat fleet chances in Rio de Janeiro urban area. *Chemosphere*. 67. 2096-2106. 2007.
21. MARTINS, E. M. ; RODRIGUES, F. ; MILAS, I. ; ARBILLA; BAUERFELDT, G. F., PAULA., M. Experimental and Theoretical Study of the Air Quality in a Suburban Industrial-Residential Area in Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 18, 342-351. 2007.
22. MARTINS, E. M., DE CASTRO, B. P., MACHADO, G. DE S., BAUERFELDT, G. F., FORTES, J. D. N., Assessment of the BTEX concentrations and reactivity in confined parking área in Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment*, 100, 22-26. 2015.
23. SEINFELD, J.H. AND PANDIS, S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. New York: John Wiley. 1224p. 2006.
24. SEGUEL, R.J., MORALES, R.G., LEIVA, M.A. Ozone weekend effect in Santiago, Chile. *Environmental Pollution* 162, 72-79. 2012.
25. TEIXEIRA, J. R.; SOUZA, C. V.; SODRÉ, E. D.; CORRÊA, S. M. Volatile Organic Compound Emissions from a Landfill, Plume Dispersion and the Tropospheric Ozone Modeling. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23, 496-504. 2012.
26. TOBIAS, A., SCOTTO, M. G. Prediction of extreme ozone levels in Barcelona, Spain, *Environmental Monitoring and Assesment*, 100 (1), 23-32. 2005.
27. TONNESEN, G. S; 2000; "User's Guide for Executing OZIPR Version 2.0."; Carolina do Norte; U.S.EPA.
28. U.S.EPA. Compendium Method TO-15A. Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially Prepared Canisters And Analyzed by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry, Center for Environmental Research Information, 2 ed., Cincinnati, OH 45268, EPA/625/R-96/010b. 1999.
29. U.S.EPA. 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.
30. YUAN Z, ZHONG L, LAU. A.K.H. Volatile organic compounds in the pearl River Delta: Identification of source regions and recommendations for emission-oriented monitoring strategies. *Atmospheric Environment* . 76, 162-172. 2013.
31. YU Y., WEN S., LÜ H., FENG Y., WANG X., SHENG G., FU J. Characteristics of atmospheric carbonyls and VOCsin Forest Park in South China. *Environmental Monitoring Assessment* 137, 275-285. 2008.
32. YURDAKUL S, MIHRIBAN. C, TUNCEL. G. Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability. *Atmospheric Research* 120, 298-311. 2013.