

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

***Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do
município de Paulínia.***

**Kelly Roberta de Palma Sousa
Autora**

**Prof. Dr. Edson Tomaz
Orientador**

**Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.**

Campinas – São Paulo

Julho/2002

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL**

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	UNICAMP So85e
V	EX
TOMBO BC/	51701
PROC.	16-837-02
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	27-12-02
Nº CPD	

CM00176929-2

81B ID 271555

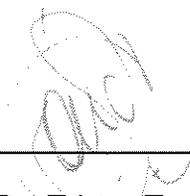
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

So85e Sousa, Kelly Roberta de Palma
Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes
no ar do município de Paulínia. / Kelly Roberta de Palma
Sousa.--Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Edson Tomaz.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Compostos orgânicos voláteis – Paulínia (SP). 2.
Hidrocarbonetos – Paulínia (SP). 3. Ar – Análise –
Paulínia (SP). 4. Ar – Amostragem – Paulínia (SP). 5.
Gases – Absorção e adsorção. I. Tomaz, Edson. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

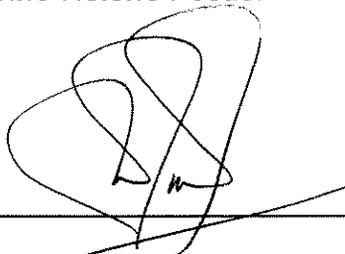
Dissertação de Mestrado defendida por Kelly Roberta de Palma Sousa e aprovada em 15 de julho de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Edson Tomaz



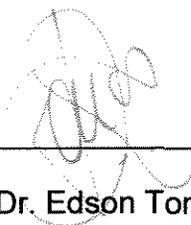
Prof.ª Dr.ª Anne Hélène Fostier



Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

814757418

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentada por Kelly Roberta de Palma Sousa e aprovada pela banca examinadora em 15 de julho de 2002.



Prof. Dr. Edson Tomaz

A minha mãe pelo exemplo de vida.
Ao Ricardo pelo apoio, incentivo e amor.

Agradecimentos

A Deus por me permitir viver com saúde, guiando e protegendo meus caminhos.

Com respeito e admiração ao meu orientador prof. Dr. Edson Tomaz por me confiar o desenvolvimento desse trabalho e pela constante valorização de meus esforços. Por estar sempre pronto e não medir esforços para auxiliar. Pela orientação e incentivo em todas as etapas do trabalho e, sobretudo pela compreensão e amizade.

Com carinho ao Ricardo pelo apoio emocional, atenção, amor, dedicação e estímulo que muito me auxiliaram em todos os momentos, além das sugestões e idéias que me ajudaram a realizar um trabalho melhor.

Aos meus familiares, em especial ao meu pai (Roberto), minha irmã (Patrícia), meu irmão (Beto), a Maria Elisa, ao meu avô, a minha avó e aos meus sobrinhos, pelo carinho, compreensão e apoio.

Aos queridos amigos do laboratório LPDTA, Ana Claudia, Daniela, Luci, Jorge e Rose, pela amizade, sugestões e colaborações que foram de grande importância para o desenvolvimento do trabalho.

A FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - pelo apoio financeiro com o financiamento do Projeto de Pesquisa (processo n° 99/10938-7) e a concessão da bolsa de estudo (processo n°99/10915-7).

Ao Ministério Público do Estado de São Paulo, em especial ao Dr. Luis Fernando Rossetto, promotor de justiça, pelo apoio e incentivo.

Aos moradores e as empresas da cidade de Paulínia, especialmente a Rhodia, ao Sr Oswaldo, a Nélida, ao Dr. Alpheu, a Brasilina e aos policiais do posto rodoviário, pela prontidão em ajudar e constante atenção, colaborando e possibilitando a realização desse trabalho.

A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, principalmente ao Jesuíno, Maria Helena, Patrícia, Lúcia, Viviane e Carlos, pelo auxílio e colaboração que tornaram possíveis as amostragens realizadas na cidade de São Paulo.

Ao prof. Dr. Wilson Jardim e a prof^a Dr^a Anne Hélène pelas valiosas sugestões e idéias.

A Prefeitura Municipal de Paulínia pelo apoio logístico e acolhimento na cidade.

“Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará assim uma máquina utilizável e não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto”.

Albert Einstein.

Resumo

Paulínia, localizada no estado de São Paulo, possui um importante centro industrial, e suas indústrias representam a maior fonte de emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) para a atmosfera. Esses compostos podem apresentar efeitos adversos na saúde humana e no meio ambiente, além de exercerem papel importante na formação de oxidantes fotoquímicos, como o ozônio. O estudo desenvolvido representa a primeira experiência em Paulínia para medida e identificação de COV e teve como objetivo principal a caracterização da atmosfera, a partir da identificação dos principais hidrocarbonetos presentes, e da medida de suas concentrações. O trabalho foi realizado em duas etapas, a primeira para identificação dos principais compostos presentes e conhecimento inicial da atmosfera. A segunda parte foi dividida em duas campanhas, sendo a primeira realizada no verão e a segunda nos meses de inverno e início da primavera, ambas tiveram como objetivo medir as concentrações das espécies presentes e avaliar a variação temporal e espacial. Para a caracterização do ar e a medida das concentrações ambientais de uma ampla gama de COV presentes, um método analítico foi empregado, o qual consiste em adsorção dos compostos em resina Tenax TA (específica para hidrocarbonetos), dessorção térmica sem criogenia, separação em cromatografia gasosa empregando coluna capilar, identificação em espectrometria de massa e quantificação com auxílio do detector de ionização em chama (DIC) e calibração externa. Os resultados obtidos nesse estudo identificam os pontos mais críticos dentre os estudados, as principais fontes de contribuição de COV e os principais hidrocarbonetos presentes como sendo o benzeno, n-heptano, tolueno, etilbenzeno, xilenos, isopropilbenzeno e trimetilbenzeno. Os valores de concentração dos COV obtidos durante o período de amostragem variam de muitas ordens de grandeza, dependendo do período do dia e do local, e seus valores encontram-se na faixa de 3,2 a 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0,9 a 38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0,3 a 3,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0,9 a 49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0,3 a 25,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 0,3 a 1,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para benzeno, tolueno, etilbenzeno, p+m xileno, isopropilbenzeno e trimetilbenzeno, respectivamente.

Palavras-chave: compostos orgânicos voláteis, hidrocarbonetos, amostragem e análise do ar, sólidos adsorventes.

Abstract

Paulínia, in the São Paulo state, has an important industrial complex and its industries are the major source of VOC to atmosphere. These compounds can cause several adverse environmental and health effects and they play an important role in the photochemical oxidants formation, as ozone. The study developed represents the first attempt to identify and measure ambient VOC in Paulínia and it has had as a major objective the atmosphere characterization, with the identification of the main hydrocarbons existents and the measures of the their concentration in the atmosphere. The work was performed in two parts, the first one for identification of the most important VOC existents. The second one, divided in two campaigns, one in summer time and another in winter and spring time, both to measuring the VOC concentration and to evaluate the spatial and seasonal variation. For the comprehensive characterization of the atmosphere and ambient air concentration measures of a broad spectrum of VOC existents, an analytical method was used, consisting in adsorption on resin Tenax TA, thermal desorption without criofocusing, capillary gas chromatographic separation, mass spectrography identification and flame ionization detector (FID) for concentration measure. The results of this study show the critical points among the studied, the main VOC sources and the main hydrocarbons existents, being benzene, n-heptane, toluene, ethylbenzene, xylenes, isopropylbenzene and trimethylbenzene. The values of VOC concentration obtained during all sampling period vary in a wide range depending on the day period and local, this values are in a range of 3,2 a 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0,9 a 38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0,3 a 3,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0,9 a 49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0,3 a 25,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 0,3 a 1,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ to benzene, toluene, ethylbenzene, p+m xylene, isopropylbenzene e trimethylbenzene, respectively.

Sumário

Páginas iniciais

Folha de aprovação _____	iii
Folha versão final _____	v
Dedicatória _____	vii
Agradecimentos _____	ix
Epígrafe _____	xiii
Resumo _____	xv
Abstract _____	xvii
Sumário _____	xix
Lista de figuras _____	xxv
Lista de tabelas _____	xxix
Nomenclatura _____	xxx
Capítulo I: Introdução _____	1
I) Introdução _____	3
I.1) Área de estudo _____	4
I.2) Objetivos _____	6
Capítulo II: Revisão da literatura _____	9
II) Revisão da literatura _____	11
II.1) Definição de compostos orgânicos voláteis _____	12
II.2) Fontes de compostos orgânicos voláteis _____	13
II.3) Características e propriedades físicas e químicas dos COV _____	15
II.3.1) Benzeno _____	15
II.3.2) Heptano _____	15
II.3.3) Tolueno _____	15
II.3.4) Etilbenzeno _____	16
II.3.5) Xileno _____	16
II.3.6) Isopropilbenzeno (cumeno) _____	17
II.3.7) 1,2,4 Trimetilbenzeno (TMB) - pseudocumeno _____	17
II.3.8) Decano _____	17

II.4) Amostragem de COV	18
II.5) Determinações analíticas	26
II.6) Estudos sobre COV reportados na literatura	31
II.7) Dispersão atmosférica	36
II.7.1) Fontes características	36
II.7.2) Considerações topográficas que afetam a dispersão	36
Obstruções	37
Áreas livres de obstruções	37
II.7.3) Condições meteorológicas	37
Turbulência	37
Direção do vento	37
Distância fonte-receptor na direção do vento	37
Velocidade do vento	38
Estabilidade atmosférica	38
Altura de mistura	39
Umidade	39
Radiação solar	39
II.8) Reatividade fotoquímica	39
Capítulo III: Métodos Experimentais	45
III) Métodos experimentais	47
III.1) Amostradores	47
III.2) Condicionamento de tubos	48
III.3) Locais e estratégia de amostragem	50
III.4) Métodos de análise	55
III.4.1) Sistema de injeção	55
III.4.2) Sistema de análise	57
III.4.3) Calibração	60

III.4.4) Sistema de aquisição e processamento de dados	64
III.5) Medida de dados complementares	64
Capítulo IV: Resultados e discussões dos resultados	67
IV) Resultados e discussão	69
IV.1) Primeira etapa	69
IV.2) Segunda etapa	75
Resultados da campanha 1:	77
Resultados da campanha 2:	85
Local A	85
Local B	95
Local C	105
Local D	111
Local E	121
Local F	131
Local G	143
Análise global dos resultados	149
Capítulo V: Conclusões e sugestões para próximos trabalhos	157
V) Conclusões	159
V.1) Sugestões para trabalhos futuros	163
Capítulo VI: Referências Bibliográficas	165
Anexos	
Anexo A (mapa etapa 1)	171
Anexo B (curvas analíticas)	175
Anexo C (mapa etapa 2)	181
Anexo D (tabelas de resultados)	185

Lista de figuras

Figura 1: Mapa da região metropolitana de Campinas	5
Figura 2: Esquema de um cromatográfico gasoso	27
Figura 3: Diagrama de blocos – componentes de um EM	28
Figura 4: Tubos amostradores	47
Figura 5: Amostrador seqüencial de tubos – STS 25	48
Figura 6: Modo de condicionamento de tubo	49
Figura 7: Suporte e amostradores – durante campanha de amostragem	54
Figura 8: Primeira dessorção do tubo no modo divisão única	56
Figura 9: Segunda dessorção do tubo no modo divisão única	56
Figura 10: Dessorvedor térmico automático (ATD 400)	57
Figura 11: Sistema de análise (foto LPDTA)	58
Figura 12: Injetor projetado para injeção dos padrões	63
Figura 13: Cromatogramas típicos obtidos	71
Figura 14: Rosas dos ventos para os períodos de 29 de maio a 04 de julho	72
Figura 15: Cromatograma típico	76
Figuras 16 a 19: Dados de concentração e direção e velocidade de vento obtidos no período de 15 a 19 de janeiro de 2001	77
Figura 20: Variação temporal dos principais compostos encontrados (local A)	81
Figura 21: Perfil de temperatura e umidade relativa no período estudado	81
Figuras 22 a 29: Dados de concentração e direção e velocidade de vento obtidos no período de 13 a 20 de julho de 2001	85
Figura 30: Variação temporal dos principais compostos encontrados (local A)	94
Figura 31: Perfil de temperatura e umidade relativa no período estudado	94
Figuras 32 a 38: Dados de concentração e direção e velocidade de vento obtidos no período de 24 a 31 de julho de 2001	95
Figura 39: Variação temporal dos principais compostos encontrados (local B)	102
Figura 40: Perfil de temperatura e umidade relativa no período estudado	102
Figuras 41 a 44: Dados de concentração e direção e velocidade de vento obtidos no período de 03 a 10 de agosto de 2001	105
Figura 45: Variação temporal dos principais compostos encontrados (local C)	109
Figura 46: Perfil de temperatura e umidade relativa no período estudado	109

Figuras 47 a 54: Dados de concentração e direção e velocidade de vento obtidos no período de 14 a 21 de agosto de 2001	111
Figura 55: Variação temporal dos principais compostos encontrados (local D)	119
Figura 56: Perfil de temperatura e umidade relativa no período estudado	120
Figuras 57 a 64: Dados de concentração e direção e velocidade de vento obtidos no período de 24 a 31 de agosto de 2001	121
Figura 65: Variação temporal dos principais compostos encontrados (local E)	129
Figura 66: Perfil de temperatura e umidade relativa no período estudado	129
Figuras 67 a 76: Dados de concentração e direção e velocidade de vento obtidos no período de 04 a 06 e 10 a 17 de setembro de 2001	131
Figura 77: Variação temporal dos principais compostos encontrados (local F)	141
Figura 78: Perfil de temperatura e umidade relativa no período estudado	141
Figuras 79 a 85: Dados de concentração e direção e velocidade de vento obtidos no período de 24 a 30 de setembro de 2001	143
Figura 86: Variação temporal dos principais compostos encontrados (local G)	146
Figura 87: Dados de ozônio, COV e radiação solar (jan/01)	152
Figura 88: Dados de ozônio, COV e radiação solar (jul/01)	153
Figura 89: Níveis de alguns COV em centros urbanos	155

Lista de tabelas

Tabela 1: Propriedades químicas e físicas dos COV	17
Tabela 2: Guia para seleção do sólido adsorvente	19
Tabela 3: Valores de SSV em litros a 20°C para alguns compostos amostrados em tubos PE preenchidos com resina Tenax TA	22
Tabela 4: Reatividade relativa dos hidrocarbonetos com radical OH [·]	41
Tabela 5: Valores de PFOF para algumas espécies estudadas	42
Tabela 6: Locais de amostragem	52
Tabela 7: Dados de amostragem da campanha 2	53
Tabela 8: Concentrações limites para ambiente de trabalho	61
Tabela 9: Compostos mais importantes identificados na primeira etapa	69
Tabela 10: Concentrações médias e máximas dos períodos de amostragem para cada local	149
Tabela 11: Razão entre as concentrações de benzeno e tolueno (B:T) para os diferentes centros urbanos	156

Nomenclatura

Termos em inglês

Bags = bolsas coletoras

Breakthrough = ponto de ruptura

Canister = recipiente de aço inox de geralmente 3L utilizado para coletas de ar total.

Chemical ionization = ionização química

Electron ionization = ionização eletrônica

Full scan = varredura completa

Multitube = tubo multiadsorvente (preenchido com mais de um adsorvente)

Safe sampling volume = volume de amostragem seguro

Sequential tube sample = amostrador de tubo sequencial

Single split = uma única divisão

Split = divisão do fluxo de gás

Split in = divisão antes do trap de concentração do ATD

Split out = divisão depois do trap de concentração do ATD

Time-weighted = período longo de amostragem

Trap = coletor

Uptake rate = taxa de adsorção

VOC= volatile organic compound

Whole air = ar total

Abreviações e siglas

CI = chemical ionization

CLAE= cromatografia líquida de alta resolução

COV = composto orgânico volátil

DIC= detector por ionização em chama

DFI= detector de foto ionização

DTA= dessorvedor térmico automático

CG = cromatografia gasosa

EI = electron ionization

EM = espectrometria de massa

FOR = ajuste direto

FID = flame ionization detector

HPLC = high precision liquid chromatography

IPEN = Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

LPDTA= Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais

LD = limite de detecção do método

MM = massa molecular

mV = milivolt

ng= nanograma

nm= nanômetro

PE = Perkin Elmer

PFOF = Potencial de formação de ozônio fotoquímico

PID = photoionization detector

ppb = partes por bilhão

ppm = partes por milhão

REV = ajuste reverso

SSV = safe sampling volume

STS = sequential tube sampler

TcNav = Turbochrom Navegador (software de cromatografia)

TIC = Total Ion Current

TMB = trimetilbenzeno

tr = tempo de retenção

TWA = time weighted average

UV = ultravioleta

µg = micrograma

Capítulo I: Introdução

1) Introdução

Compostos Orgânicos Voláteis (COV) são uma importante classe de poluentes do ar, encontrados normalmente na atmosfera no nível do solo principalmente em centros urbanos e industriais.

O estudo do comportamento desempenhado por esses compostos na química atmosférica somente iniciou-se na década de 40, quando Haagen-Smit pesquisou o *smog* em Los Angeles¹. Este pesquisador identificou o mecanismo básico da oxidação de hidrocarbonetos, na presença de luz solar e óxidos de nitrogênio, para a formação de ozônio e outros oxidantes atmosféricos, como exemplo, nitrato de peroxiacetila, carbonilas e aerossóis secundários, os quais representam um dos maiores problemas de poluição nos grandes centros urbanos e áreas industriais. Este trabalho impulsionou o estudo de outros problemas atmosféricos ainda sem origem aparente, tais como o da névoa associada às regiões florestais, hoje em dia atribuída a partículas aerossóis resultantes da oxidação de isopreno e terpenos, compostos orgânicos liberados por plantas e árvores em geral.

Embora a relação entre as concentrações atmosféricas de hidrocarbonetos e de óxidos de nitrogênio e à dos oxidantes fotoquímicos produzidos ainda não seja bem compreendida, sabe-se que um caminho efetivo para reduzir a ocorrência de *smog* é alguma maneira de controle da emissão de hidrocarbonetos.

Os compostos orgânicos têm recebido atenção não somente como precursores de oxidantes fotoquímicos, mas também devido à toxicidade que muitos apresentam, como é o caso do benzeno, tolueno, 1,3 butadieno e hidrocarbonetos clorados -exemplificam Grosjean et al².

Devido a estes fatores, é de grande importância a identificação de COV e a medida de suas concentrações no ar ambiente, para que seja feita uma caracterização da região de estudo e que possam ser propostas medidas de redução e/ou controle.

I.1) Área de estudo

A cidade de Paulínia, localizada na região de Campinas, está situada a 110 km da cidade de São Paulo e possui 51.326 habitantes, segundo os dados do censo IBGE de 2000³.

Paulínia possui um parque industrial expressivo e complexo, com indústrias de grande porte especialmente no setor químico e petroquímico, apresentando um potencial de crescimento muito grande em função de sua localização estratégica dentro do estado, devido à presença da refinaria (REPLAN), proximidade a rodovias que facilitam o escoamento de produtos e matéria prima, além da proximidade do mercado consumidor.

Na região de estudo as principais fontes de emissão de COV para a atmosfera são as indústrias, sendo estas provenientes de:

- * emissões de caldeira e fornos de aquecimento que utilizam óleo combustível,
- * perdas por evaporação de tanques de armazenamento de matéria prima e produtos,
- * perdas por evaporação das estações de tratamento de efluentes,
- * emissões fugitivas de processos: através de válvulas, flanges, selos, bombas.

Devido à importância da qualidade do ar para as condições de saúde e bem estar da população, sendo que os efeitos causados por COV afetam a qualidade do ar, faz-se necessário identificar, quantificar e avaliar a distribuição desses.

Dados sobre os compostos orgânicos voláteis e suas concentrações ambientais são disponíveis para diversas cidades do mundo, inclusive em duas cidades brasileiras (São Paulo e Porto Alegre), mas para a atmosfera de Paulínia não existiam dados reportados anteriormente a esse estudo.

A figura 1, mapa da região metropolitana de Campinas, mostra a localização de Paulínia (área de estudo).

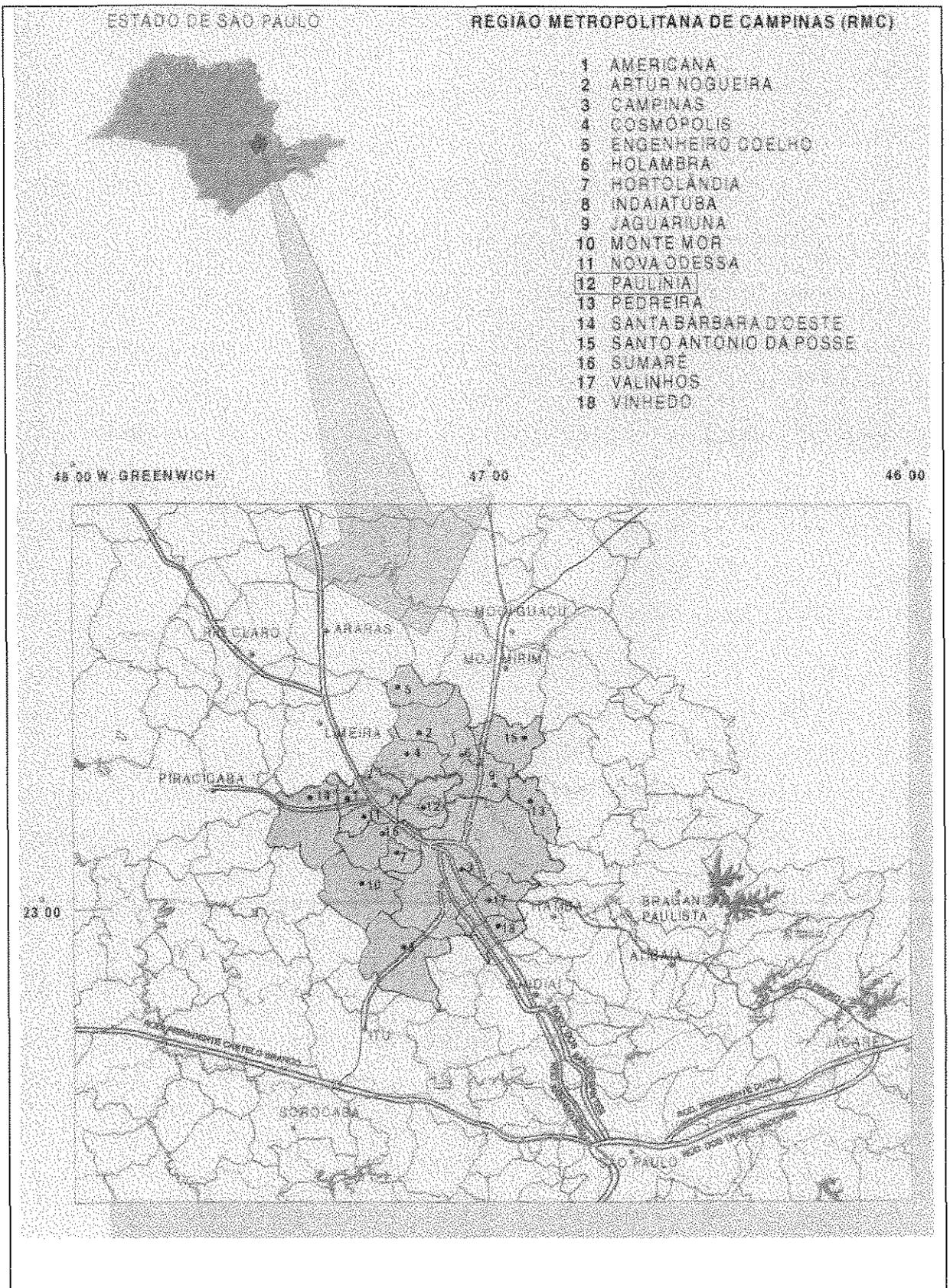


Figura 1: Mapa da região metropolitana de Campinas onde está situada Paulínia.

I.2) Objetivos

O principal objetivo do trabalho é fazer uma avaliação qualitativa e quantitativa dos COV presentes na atmosfera da cidade de Paulínia. Essa avaliação consiste em:

- Estudar hidrocarbonetos na faixa de C_6 a C_{12} presentes na atmosfera.
- Identificar e quantificar as principais espécies presentes.
- Avaliar a variação desses compostos no espaço e no tempo.

O trabalho de pesquisa realizado foi o primeiro a ser desenvolvido sobre compostos orgânicos voláteis na região de estudo, trazendo assim informações importantes sobre as concentrações e a distribuição dos COV presentes.

O presente trabalho enfoca principalmente os hidrocarbonetos devido sua reatividade para formação de oxidantes fotoquímicos, e para isto foram selecionados os métodos de amostragem e de análise específicos para esta classe de compostos orgânicos.

No capítulo 2 do trabalho encontram-se descritos os conceitos importantes para o embasamento teórico do trabalho, e o levantamento de técnicas de amostragem e métodos analíticos empregados para compostos orgânicos voláteis, suas características, aplicabilidade e demais informações necessárias para o desenvolvimento experimental do trabalho. Além disso, descreve alguns trabalhos similares reportados na literatura, servindo como base para discussão dos resultados.

O capítulo 3, traz todo procedimento experimental utilizado para realização das amostragens, como os critérios de escolha do local, equipamentos utilizados e parâmetros empregados; e o procedimento para análise das amostras, tais como, sistema analítico empregado, parâmetros de construção dos métodos e informações para o processamento dos dados.

O capítulo 4 apresenta todos os resultados obtidos nas duas etapas do trabalho, tais como os compostos identificados e as concentrações que estavam presentes na atmosfera no período de estudo, além dos dados meteorológicos

obtidos da estação de monitoramento móvel do LPDTA, os quais são importantes para interpretação dos dados.

O capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas no estudo dos COV no município de Paulínia e sugestões para próximos trabalhos.

O tema escolhido para desenvolvimento do trabalho, está inserido em um tema global, a poluição do ar, sendo um problema ambiental não somente de grandes centros urbanos, ou centros industriais, visto que áreas remotas podem sofrer influências do ar poluído transportado de uma região para outra.

Segundo Artaxo⁴, a poluição atmosférica da cidade de São Paulo pode ser transportada a longas distâncias, e quando impulsionadas por ventos intensos podem atingir distâncias de até 400 km, nem mesmo refúgios verdes nas proximidades da metrópole, como a Serra da Cantareira, escapam desse problema. Os gases poluentes necessitam de um tempo para reagir e se transformar em poluentes secundários, como o ozônio, sendo assim quando as reações se completam, esses podem estar distantes de suas fontes de emissão.

O trabalho desenvolvido como tema de dissertação de mestrado vem como uma contribuição para ser somada às outras que já foram realizadas e muitas outras em andamento, e também como um incentivo para trabalhos futuros.

Capítulo II: Revisão da literatura

II) Revisão da literatura

Existe um grande número de compostos orgânicos voláteis presentes em áreas urbanas, industriais e rurais que cobrem uma ampla faixa de volatilidade, polaridade e concentração, tipicamente variando da ordem de pptv a ppbv⁵.

Devido à complexidade da mistura de COV presente no ar e a baixas concentrações que muitas vezes se encontram, a determinação destes compostos requer técnicas de amostragem adequadas e específicas, e instrumentos de análise de alta resolução.

A utilidade de qualquer medida da qualidade do ar dependerá da exatidão na determinação dos poluentes coletados e o grau com que o coletor de amostras é representativo da concentração no espaço e no tempo.

Desta forma a amostragem torna-se uma etapa determinante do trabalho, sendo muito importante definir o local e a técnica utilizada para a coleta, para que se obtenham resultados representativos da atmosfera em estudo.

Instrumentos de leitura discreta usados para coletar dados de poluição atmosférica são adequados quando se sabe exatamente o local das emissões e se deseja fazer um monitoramento contínuo da qualidade do ar. Um bom exemplo deste equipamento é o PE Photovac, que corresponde a um cromatógrafo portátil equipado com um detector sensível DFI (detector de fotoionização) que é empregado para análise instantânea e sistemática de alguns COV selecionados. Este equipamento gera valores pontuais e médios de níveis de COV para cada período de operação e cada componente⁶.

Entretanto estudos mais detalhados da poluição do ar requerem dados de concentração média por longo período (*time-weighted*) para cada COV, tais informações específicas são preferidas devido ao perfil dos poluentes do ar em dada atmosfera variar consideravelmente no tempo e de acordo com as condições regionais, como por exemplo, variação na direção dos ventos, o ciclo de atividades industriais da região e variação da radiação incidente, a qual está relacionada a sazonalidade.

A toxicidade dos diferentes COV também varia de muitas ordens de magnitude. Sendo assim fica difícil fazer um estudo preciso do potencial de efeitos adversos à saúde humana, por exemplo, sem conhecer os dados de concentração para os compostos individualmente⁵.

II.1) Definição de compostos orgânicos voláteis

A definição dos compostos orgânicos considerados voláteis é ainda motivo de discussões por parte da comunidade científica de um modo geral e muitas conceituações estão atualmente em uso.

Rigorosamente falando, o termo COV se refere àqueles compostos orgânicos que estão presentes na atmosfera como gases, embora sejam líquidos ou sólidos sob condições normais de temperatura e pressão, ou seja, para tais compostos, a 20°C, sua pressão de vapor está compreendida entre 1 e 760mmHg. No entanto, tal definição é muito restrita e, atualmente, os órgãos internacionais de proteção ambiental têm adotado o procedimento de defini-los em função de seus efeitos sobre a atmosfera e a biosfera. Duas das definições mais conhecidas são apresentadas a seguir:

Segundo a U.S.EPA¹:

“Compostos Orgânicos Voláteis são quaisquer compostos que contenham carbono que participam de reações fotoquímicas na atmosfera, excluindo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbeto ou carbonatos metálicos e carbonato de amônio.”

Segundo o UK Plan for VOC Control¹ (Plano para controle de COV do Reino Unido) estas substâncias são definidas como:

“Uma grande família de compostos contendo carbono, os quais foram emitidos ou evaporados na atmosfera e podem participar de reações fotoquímicas no ar.”

Como uma definição geral considera-se COV qualquer composto orgânico presente na atmosfera excluindo o carbono elementar, o monóxido de carbono e o dióxido de carbono. Ela é deliberadamente ampla a fim de abranger compostos gasosos contendo carbono, bem como compostos semi-voláteis, os quais encontram-se geralmente adsorvidos em material particulado suspenso.

II.2) Fontes de compostos orgânicos voláteis

Os compostos orgânicos voláteis estão presentes na atmosfera tanto como um resultado da atividade humana quanto de fontes naturais. Dentre as atividades antrópicas que provocam emissões de COV podem ser destacadas a exaustão de veículos, o uso de solventes, emissões fugitivas e descargas em processos industriais, refino de óleo, armazenagem e distribuição de petróleo e gás natural, aterros de resíduos, agricultura, entre outras. Emissões a partir de plantas, árvores, animais, incêndios naturais em florestas, além de processos anaeróbios em áreas alagadas são fontes naturais de COV.

A seguir estão descritos alguns detalhes importantes sobre a origem de cada uma dessas fontes.

Fontes Antrópicas de COV

Dentre as principais atividades realizadas pelo homem e que emitem COV para a atmosfera merecem ser destacadas o uso de solventes, as atividades inerentes ao refino de petróleo e a produção de produtos químicos, além das emissões decorrentes de processos de combustão, como é o caso da queima de combustíveis fósseis em veículos a motor.

Os solventes orgânicos incluem hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, compostos clorados e compostos oxigenados tais como cetonas, álcoois, ésteres, etc. Sua grande aplicação está na formulação de materiais para revestimento, tais como tintas, adesivos e vernizes, onde a evaporação do solvente após sua aplicação é um aspecto essencial de sua função. Mesmo em ambientes confinados onde as emissões são geralmente contidas em sistemas apropriados e descarregadas na atmosfera através de chaminés, uma parte delas não é contida devido a processos como manuseio e estocagem de materiais, lavagem de equipamentos, entre outros, os quais vão dar origem às "*emissões fugitivas*". O

uso de solventes também é importante em processos industriais como a extração de óleos naturais a partir de sementes, a fabricação de produtos farmacêuticos, a limpeza de materiais plásticos e metálicos e lavagem a seco de tecidos. Destaca-se ainda sua aplicação na formulação de produtos de bens de consumo, como exemplos, cosméticos e produtos aerossóis.

O refino e a distribuição de petróleo são umas das maiores fontes de emissão em muitos países. A queima e a descarga de gases em instalações de produção, além do desprendimento de vapor durante a alimentação do óleo cru em tanques são as maiores fontes. Em plantas químicas e refinarias podem ocorrer emissões em procedimentos como os de armazenagem de material volátil, descargas e queimas no processo, a partir de correntes efluentes, emissões fugitivas em válvulas, bombas, flanges, etc. Somam-se ainda outras atividades onde ocorrem emissões, durante a alimentação de caminhões-tanque, enchimento de tanques de estocagem e durante o reabastecimento de veículos. Os compostos emitidos a partir da indústria do petróleo são predominantemente hidrocarbonetos alifáticos, enquanto processos químicos emitem todas as classes de COV.

As emissões provocadas por veículos acontecem devido à combustão incompleta de combustíveis e perdas de combustível antes do processo de combustão (emissões evaporativas). Processos de combustão emitem hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, além de algumas espécies oxigenadas.

Fontes Biogênicas de COV

Isopreno (C_5H_8) e monoterpenos ($C_{10}H_{16}$, Careno, α - pineno, β - pineno, entre outros) são consideradas as espécies mais importantes de hidrocarbonetos gerados naturalmente e que participam da formação do ozônio troposférico, embora outros compostos orgânicos de origem natural incluindo ácidos, álcoois, ésteres e cetonas também sejam emitidos.

Tais compostos originam-se da atividade metabólica de alguns vegetais. As principais espécies que emitem isopreno são as *árvores decíduas* e as principais emissoras de monoterpenos são as *coníferas*.

Vários estudos têm identificado os fatores que afetam a emissão de isopreno e monoterpenos pelas plantas, entre os que exercem maior influência estão a temperatura das folhas e a intensidade da luz.

II. 3) Características e propriedades físicas e químicas dos COV^{7,8}

Serão apresentadas algumas características e as propriedades químicas e físicas das espécies de COV estudadas nesse trabalho.

II.3.1) Benzeno

Benzeno é um líquido incolor com odor levemente doce. Ele é muito volátil, pouco solúvel em água e altamente inflamável.

Algumas indústrias utilizam benzeno como matéria prima para fabricação de plásticos, resinas, nylon e fibras sintéticas, além de ser utilizado para fabricação de algumas borrachas e lubrificantes.

Fontes naturais de benzeno incluem vulcões e incêndios em florestas. O benzeno também é encontrado no petróleo, gasolina e na fumaça de cigarro.

É considerado carcinogênico, sendo que exposições por longos períodos (1 ano ou mais) a altas concentrações de benzeno no ar podem causar leucemia. Inalar benzeno a níveis muito altos pode levar a morte, enquanto altos níveis podem provocar desmaios, dores de cabeça, tremores e inconsciência.

II.3.2) Heptano

Heptano é um líquido incolor com odor parecido ao da gasolina e é inflamável. É utilizado como solvente e em processos de refinamento do petróleo.

Pode causar irritações nos olhos nariz e garganta, perda de apetite e náuseas. Exposições por períodos prolongados podem afetar o sistema nervoso.

II.3.3) Tolueno

Tolueno é um líquido incolor com odor irritante e é inflamável. É produzido durante o processo de destilação do petróleo, e é utilizado para fabricação de tintas, solventes comerciais, ceras, laques, adesivos e borrachas. Também utilizado na fabricação de alguns produtos como ácido benzóico, fenol e nitrotolueno.

Tolueno afeta principalmente o cérebro. Prolongadas exposições resultam em depressão do sistema nervoso central. Baixas a moderadas concentrações no ar por longo período de exposição podem causar cansaço, confusão mental, fraqueza, perda de memória, náuseas, perda de apetite e perda da audição. Exposições repetidas em altos níveis podem causar prejuízos permanentes para o cérebro e a fala, problemas de visão e audição, além da perda da coordenação motora, podendo causar também perda de memória e decréscimo na habilidade mental. A inalação de tolueno em níveis muito altos, mesmo por curto período, pode causar inconsciência e até levar a morte.

II.3.4) Etilbenzeno

Etilbenzeno é um líquido incolor com odor parecido ao da gasolina e é inflamável. Tem ocorrência natural no petróleo, e é encontrado em produtos manufaturados como tintas, tintas para impressão e inseticidas. Utilizado para fabricação de acetato de celulose, estireno e borracha sintética.

Exposições a baixos níveis de etilbenzeno e por curto período podem causar irritação nos olhos e garganta, exposições em níveis mais altos podem causar efeitos mais drásticos como desmaio. Nenhum estudo reporta morte de pessoas pela exposição desse composto. Prejudica diretamente os rins e o fígado.

II.3.5) Xileno

Xileno é um líquido incolor e inflamável.

Possui três isômeros, sendo o meta-xileno o isômero predominantemente encontrado no xileno comercial.

Ocorre naturalmente no petróleo e é formado em incêndios florestais, sendo utilizado na fabricação de tintas, vernizes e borracha. Utilizado também como solvente e como matéria prima para produção de ácido benzóico, anidrido ftálico e ácido tereftálico.

Esse composto afeta o cérebro. Exposições em altos níveis por períodos longos (1 ano) ou curtos (15 dias ou menos), podem causar dores de cabeça, perda de coordenação muscular e desmaios, podendo causar também irritações nos olhos, nariz e garganta, dificuldade de respiração, problemas pulmonares, perturbações na memória e dores de estômago. Pode causar inconsciência e até morte por exposições em níveis muito altos.

II.3.6) Isopropilbenzeno (cumeno)

Cumeno é um líquido incolor e inflamável. Componente da gasolina, também é utilizado para produção de fenol, acetofenona e metilestireno.

Os sintomas de superexposição são irritações nos olhos e mucosas, dores de cabeça, narcoses e coma.

II.3.7) 1,2,4 Trimetilbenzeno (TMB) - pseudocumeno

Pseudocumeno é um líquido incolor, utilizado para fabricação de perfumes e resinas, e por oxidação forma o anidrido trimetílico.

Exposições a doses altas podem causar depressão e irritação respiratória.

II.3.8) Decano

Decano é um líquido incolor e inflamável. É utilizado em sínteses orgânicas, como solvente, na fabricação de produtos parafínicos, na indústria de borracha e no processamento de papel, além de ser constituinte da gasolina.

Esse composto causa irritação aos olhos, mucosas e ao trato respiratório superior. Exposições a níveis altos podem causar efeito anestésico, dificuldade de respiração, dores de cabeça e desmaios.

Na tabela 1 encontram-se as propriedades químicas e físicas dos compostos orgânicos descritos nesse item.

Tabela 1: Propriedades químicas e físicas dos COV ⁸

Composto	fórmula	MM (g/mol)	PE (°C)	P _{vapor} (mmHg)	TWA (ppm) ACGIH
Benzeno	C ₆ H ₆	78,11	80,1	95,25 a 25°C	5
n-heptano	C ₇ H ₁₆	100,2	97 - 98,4	45,67 a 25°C	400
Tolueno	C ₇ H ₈	92,14	110,6	28,42 a 25°C	100
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106,15	136,2	9,60 a 25°C	100
p-xileno	C ₈ H ₁₀	106,15	137 -138	8,93 a 25°C	100
m-xileno	C ₈ H ₁₀	106,15	139,3	8,48 a 25°C	100
o-xileno	C ₈ H ₁₀	106,15	144,4	6,60 a 25°C	100
isopropilbenzeno	C ₉ H ₁₂	120,19	152-153	4,57 a 25°C	50
1,2,4 TMB	C ₉ H ₁₂	120,19	169,3	2,25 a 25°C	25
1,3,5 TMB	C ₉ H ₁₂	120,19	164,7	2,48 a 25°C	25
n-decano	C ₁₀ H ₂₂	142,28	173	1,28 a 25°C	-

II.4) Amostragem de COV

Inúmeros métodos distintos são utilizados para amostragem de vapores ou gases presentes no ar. Cada método tem sua própria faixa de aplicação e é importante que uma técnica apropriada seja usada para um determinado objetivo.

A amostragem dos componentes gasosos pode variar de métodos projetados para coleta de somente um poluente específico ou uma classe de compostos, ou aqueles projetados para coletar todos os poluentes. Essencialmente, todos os poluentes podem ser removidos de uma amostra de ar criogenicamente pelo resfriamento ou liquefação do ar em coletores mantendo uma baixa temperatura. Absorção em solventes, tal como por borbulhamento de um gás através de um líquido, pode ser usada para coletar poluentes gasosos. Adsorção, em que um gás é adsorvido na superfície de um sólido, é particularmente útil para coleta de amostras que serão analisadas por cromatografia gasosa – CG⁹.

As duas principais técnicas usadas para determinação de COV são baseadas em amostragem do ar total (*whole air*), e em adsorção dos gases em sólido adsorvente.

- Técnicas de amostragem do ar total : envolvem a coleta direta e o isolamento dos gases em recipiente impermeável, e geralmente requerem equipamentos simples. Esta técnica é limitada àqueles constituintes gasosos para os quais são disponíveis técnicas analíticas sensíveis, ou àqueles que estão presentes em altas concentrações na atmosfera na região de análise. É aplicável para hidrocarbonetos leves, não sendo aplicada a compostos menos voláteis devido à sua possível perda por adsorção nas paredes do recipiente coletor. Métodos de coleta de ar total empregados atualmente utilizam *canister* de aço inox ou bolsas (*bags*) inertes como coletores ⁵.

- Técnicas de amostragem em sólido adsorvente: envolvem a passagem do ar em sólidos para que haja o contato e a adsorção dos constituintes de interesse. Nesta técnica é muito comum a amostragem ser feita por bombeamento de ar (amostragem ativa) através de um tubo preenchido com adsorvente(s) seguido por dessorção térmica. É o método mais usado para amostragem de COV presentes a

baixas concentrações no ar. Adsorventes apropriados devem ser utilizados para amostragem dos diferentes compostos para assegurar não somente a coleta mas também sua subsequente dessorção completa para análise.

Existe um grande número de sólidos sendo utilizados para este fim e os resultados são reportados na literatura ^{10,11}. O adsorvente mais comumente usado para hidrocarbonetos é a resina Tenax, a qual possui uma propriedade desejável de não reter significantes quantidades de água, mas sua capacidade de adsorção de hidrocarbonetos leves (contendo menos de 6C) é baixa.

A tabela 2 apresenta vários adsorventes e suas respectivas características, tais como, área superficial e temperatura máxima a qual pode ser submetido.

Tabela 2: Guia para seleção do sólido adsorvente

Adsorvente	Faixa de volatilidade do analito	T máxima (°C)	Área superficial específica (m ² /g)	Exemplos de analitos
Tenax TA	PE 100 à 400°C n-C ₇ a n-C ₂₆	350	35	Aromáticos, exceto benzeno. Compostos apolares (PE>100°) e polares menos voláteis (PE>150°)
Tenax GR	PE 100 à 450°C n-C ₇ a n-C ₃₀	350	35	Alquil benzenos, PAHs e PCBs
Chromosorb 102	PE 50° a 200°C	250	350	Compostos oxigenados e halogenados menos voláteis que cloreto de metileno.
Chromosorb106	PE 50° a 200°C	250	750	Hidrocarbonetos na faixa de C ₅ -C ₁₂ , também é adequada para compostos oxigenados.
CarbotrapC Carbotrap CarbosieveIII	n-C ₃ a n-C ₁₂	400	-	Hidrocarbonetos e compostos halogenados.
Spherocarb	-30° a 150°C n-C ₃ a n-C ₈	>400	1200	Compostos muito polares, oxido de etileno, compostos contendo enxofre, também para compostos polares como metanol e acetona
Carbotrap CarbopackB Anasorb GCB1	n-C ₄ a n-C ₁₄	>400	100	Ampla faixa de COV: cetonas, álcoois, aldeídos(PE>75°C) e todos os apolares dentro da faixa de volatilidade especificada.
Porapak Q	50° a 200°C n-C ₅ a n-C ₁₂	250	550	Ampla faixa de COV incluindo oxigenados.
Porapak N	50° a 150°C n-C ₅ a n-C ₈	180	300	Acetonitrila, propionitrila, piridina e álcoois voláteis.

* tradução parcial da Tabela1 do método TO17 ¹² da EPA.

As vantagens da utilização de tubos adsorventes incluem seu pequeno tamanho e peso facilitando o manuseio e transporte, a ampla faixa de adsorventes existentes permitindo a escolha do mais adequado aos compostos de interesse, existência de sistemas de dessorção térmica disponíveis no mercado e a possibilidade de controlar a adsorção de água escolhendo adsorventes hidrofóbicos.

Dessa forma, o tamanho e a ampla faixa para escolha dos adsorventes, torna o monitoramento com sólidos uma técnica atrativa para estudos da exposição de pessoas aos compostos orgânicos e a utilização em redes de monitoramento para estabelecer as tendências desses compostos.

Estas duas técnicas de coleta foram utilizadas por Zielinska et al.¹³ num trabalho que teve por objetivo estudar a atmosfera de Baltimore e Pensilvânia (EUA), em áreas de tráfego intenso, detectando os compostos orgânicos. Aproximadamente 260 compostos orgânicos voláteis, na faixa de 2 a 20 carbonos ($C_2 - C_{20}$), emitidos por veículos foram identificados e quantificados neste estudo. As amostras de ar foram coletadas em túneis de estradas com alto fluxo de caminhões e carros utilizando *canister* (técnica ar total) para coleta dos hidrocarbonetos leves C_2-C_{12} e tubos contendo Tenax TA para compostos C_8-C_{20} .

Esse estudo mostrou que hidrocarbonetos na faixa de C_{10} a C_{20} são componentes importantes emitidos por veículos a diesel, eles representam aproximadamente a metade do total das emissões, e por isso amostragem utilizando sólido Tenax torna-se necessária quando estudos são realizados para conhecer a influência destas fontes nas concentrações atmosféricas destes compostos.

Uma outra maneira de amostrar uma ampla faixa de compostos orgânicos com diferentes volatilidades é utilizar uma combinação de mais de um adsorvente no leito de amostragem contido no tubo, que são conhecidos como tubos empacotados com multiadsorventes, os chamados *multbed tubes*, os quais são preenchidos com diversos adsorventes em ordem crescente de capacidade de adsorção. Tubos *Air Toxics* são um exemplo destes, os quais são preenchidos com as resinas Carbo-pack B e Carbo-sieve SIII ou Carboxen.

A capacidade de adsorção do sólido está relacionada à afinidade destes sólidos com os compostos de interesse. Essa capacidade de adsorção geralmente é relativa a sua área superficial, e como uma regra geral, adsorventes com área superficial menor que 50 m²/g são ditos de baixa capacidade, os com área variando entre 100 e 500 m²/g são de capacidade intermediária, e são considerados com alta capacidade os com área superficial próxima a 1000 m²/g.

A amostragem dos poluentes em sólidos adsorventes pode ser realizada de forma ativa ou passiva. Amostragem ativa, hoje em dia a mais utilizada, é realizada pelo bombeamento de ar através do tubo amostrador.

Um sistema de bombeamento com vazão constante é essencial para o monitoramento do ar e este deve ser capaz de operar dentro de uma faixa de vazão de 10 a 200 mL/min, esta faixa é estabelecida levando-se em conta as dimensões do tubo. Vazões de ar acima de 200 mL/min só são recomendadas para amostragem instantânea (máximo 10 min) e vazões acima de 10 mL/min são geralmente utilizadas para minimizar erros devido a difusão dos COV no tubo.

Para tubos padrão Perkin Elmer (PE) com diâmetro externo de 6mm (1/4 polegada), a vazão de ar teórica ótima é de 50 mL/min, entretanto variações neste valor podem ocorrer e são dependentes de alguns fatores, como o volume seguro de amostragem (*safe sampling volume* – SSV), o qual representa um volume máximo de amostragem que não ocorrerá o ponto de ruptura ou quebra (*breakthrough*) de um certo composto, e este é calculado como sendo 2/3 do volume do ponto de ruptura, que é o volume de ar contendo uma concentração constante de um analito o qual pode passar através do tubo adsorvente eluindo por este sem ficar retido¹². Além deste fator, o tempo de coleta também é importante, coletas por um longo período devem ter suas vazões ajustadas de modo a assegurar que o SSV não exceda durante o período de amostragem.

Dentro das limitações da faixa de vazão e SSV, o volume de ar coletado deve ser maximizado para possibilitar que analitos presentes em concentrações muito baixas (traços), sejam amostrados em quantidade detectável pelo sistema de análise.

O valor de SSV varia de acordo com o composto a ser amostrado e da resina a ser empregada, sendo que alguns desses valores já foram estudados e calculados, e são encontrados na literatura.

A tabela 3 mostra alguns desses valores para compostos amostrados em resina Tenax TA.

Tabela 3: Valores de SSV em litros a 20°C para alguns compostos em tubos PE preenchidos com resina Tenax TA¹²

Composto	SSV* (L)	Composto	SSV* (L)
Benzeno	6	1,3,5-trimetilbenzeno	1800
n-heptano	17	n-decano	2100
Tolueno	38	n-undecano	12000
n-octano	700	Acetato de etila	3,6
Etilbenzeno	180	Acetato de butila	85
Xilenos	300	Anidrido maleíco	88
Isopropilbenzeno	480	Anilina	220
n-propilbenzeno	850	Nitrobenzeno	14000
n-nonano	700	Fenol	240

*valores gerados pela UK Health and Safety Executive em tubos de aço inox de 6mm com leite simples, em ambiente de trabalho na faixa de ppb a poucos ppm.

Após estabelecida a vazão de ar de acordo com o SSV dos compostos de interesse e o tempo de coleta, esta deve ser ajustada no sistema de bombeamento, utilizando um medidor de vazão, antes do início da coleta e ao término desta, para certificar-se que esta permanece constante durante todo período de amostragem.

Existem diversos sistemas de bombeamento empregados para coleta de ar, entre eles estão as bombas portáteis, amostradores seqüenciais e bombas de monitoramento pessoal, as quais são muito utilizadas para estudos em ambiente de trabalho.

Um amostrador sequencial automático pode ser utilizado para amostragem de um tubo a cada intervalo de tempo programado, um exemplo deste sistema é o amostrador de tubo sequencial da Perkin Elmer, STS 25 (*sequential tube sampler*), o qual consiste em uma caixa portátil a prova d'água, projetado para amostragem sequencial de ar em uma série de até 24 tubos, um de cada vez, por um período de tempo previamente programado e vazão ajustável. Este é aplicado para monitoramento do ar quando o objetivo é avaliar a variação temporal dos poluentes na atmosfera.

Moschandreas¹⁴ estudou 42 compostos considerados tóxicos e nesse trabalho comparou a eficiência do STS 25 frente a uma bomba portátil e um *canister* em ambiente interno e externo. Concluiu que os resultados correlacionam-se bem, exceto para os compostos com baixa volatilidade amostrados em *canister*.

Concluindo, um monitoramento de ar com sistema de bombeamento efetivo, requer cuidado na seleção do material adsorvente para prevenir ultrapassar o ponto de ruptura dos compostos de interesse durante a amostragem e garantir 100% de eficiência na dessorção durante análise.

Além da amostragem em sólidos adsorventes ser realizada de forma ativa, pode ser realizada de forma passiva, sendo a difusão dos compostos através do sólido a responsável pelo processo de amostragem.

Amostragem passiva tem sido a muito tempo utilizada como uma alternativa para a amostragem ativa em saúde ocupacional para determinar a concentração de compostos orgânicos voláteis em ambiente de trabalho. Este tipo de amostragem tem muitas vantagens como simplicidade de coleta e menor custo por unidade. Mas por outro lado, sua aplicação em monitoramento ambiental é mais complexa devido as menores concentrações em que se encontram os poluentes em questão, e a principal questão a ser levantada é se o “modelo de difusão em zona estagnada” da amostragem difusiva pode ser aplicado sob condições ambientais¹⁵.

Nos últimos anos a amostragem passiva tem sido utilizada para medidas em ar ambiente, especialmente ambientes urbanos¹⁶. Encontram-se na literatura

estudos mais recentes que empregam tubos preenchidos com Tenax TA para o monitoramento do ar ambiente a baixas concentrações de compostos orgânicos usando amostragem passiva.

Roche et al¹⁷ tiveram como objetivo estudar o comportamento de tubos Tenax TA na amostragem passiva de compostos orgânicos a baixas concentrações e conhecer suas “taxas de adsorção” (*uptake rate*) pelo sólido empregado. Para isto alguns compostos aromáticos e alcanos lineares foram estudados em uma câmara de vidro ($V=200$ L), onde concentrações conhecidas destes compostos foram introduzidas, concentrações variando de 30 a 140 ppb, a temperatura foi mantida a 25°C, pressão igualada a ambiente, e umidade relativa variável. Tubos Tenax TA foram introduzidos dentro da câmara e a concentração de vapor destes compostos foi controlada pelo bombeamento do ar interno para um tubo Tenax TA na parte externa desta. Ambos os tubos (passivo e ativo) foram analisados pela mesma técnica. Os resultados de taxa de adsorção obtidos, comparados aos calculados pelo coeficiente de difusão e dimensões do tubo apresentaram-se próximos para a maioria dos compostos estudados. Observaram que a taxa experimental e teórica seguem uma relação linear, embora isto seja válido somente para uma faixa de dose de exposição (concentração da atmosfera x tempo de amostragem). Concluíram então que a doses de exposição muito baixas (abaixo de 40ppm.min) o uso de tubos amostradores difusivos torna-se tarefa complicada para quantificação, principalmente para compostos mais voláteis, como é o caso do benzeno e hexano, devido à rápida diminuição da taxa de adsorção, a qual fica constante acima desta dose de exposição.

Tendo estes dados, alguns fatores devem ser levados em conta como prováveis responsáveis pela dificuldade da utilização de amostragem passiva para ar ambiente, entre eles, a velocidade do vento e a conseqüente turbulência do ar que podem afetar a eficácia da amostragem passiva, bem como os efeitos da radiação, temperatura e umidade relativa do ar, além da dificuldade de correlação ou comparação dos valores obtidos por amostragem ativa e a correspondente passiva.

Quando o objetivo do estudo é a identificação de compostos presentes em uma determinada atmosfera, a amostragem passiva pode ser empregada com

vantagens, as quais além do custo, não necessita energia e pode cobrir simultaneamente uma ampla área de amostragem.

A amostragem é uma etapa fundamental e para que os dados obtidos sejam confiáveis deve-se eliminar todo tipo de interferente que possa ocorrer no processo ou conhecê-los para a compreensão dos resultados.

Na amostragem empregando sólidos adsorventes alguns pontos devem ser conhecidos sobre os interferentes, segundo a EPA¹²:

- * para eliminar ou minimizar os interferentes ou mesmo evitar remanescentes no tubo amostrador, condições severas de condicionamento e cuidados na armazenagem devem ser realizados. O condicionamento do tubo deve ser feito em condições de temperatura, vazão de gás arraste e tempo maiores que as requeridas para análise,

- * típicas faixas de interferentes para tubo de 6 mm de diâmetro e 89 mm de comprimento para resina Tenax é de 0,1 ng, para Cromossorb estes níveis atingem cerca de 10 ng. Entretanto estes tipos de sólidos podem ser utilizados para monitoramento do ar mesmo a baixas concentrações, faixa de ppb se for empregado detector espectrômetro de massa ou se o teste em branco do tubo demonstrar que os interferentes não interferem analiticamente sobre os compostos de interesse,

- * algumas variedades de carvão tem metais os quais podem catalisar a degradação de alguns compostos orgânicos durante a etapa de dessorção térmica a elevadas temperaturas produzindo então interferentes e resultando na baixa detecção do analito,

- * benzaldeído, fenol e acetofenona foram relatados como possíveis interferentes da resina Tenax, pois podem ser formados durante amostragem via oxidação do polímero em atmosfera com altas concentrações de O₃ (100 a 500 ppb). Para eliminar estes interferentes, lavador de ozônio deve ser utilizado para amostragem com tubos Tenax quando amostrando analitos a baixos níveis e concentrações apreciáveis de O₃,

- * para eliminar a interferência da água durante amostragem recomenda-se o uso de adsorventes hidrofóbicos, quando isto não é possível usualmente trabalha-se

com divisão (*split*), quando grandes quantidades de amostra são coletadas, ou faz-se uma purga passando ar puro, seco e inerte pelo final do tubo amostrador antes da análise.

Uma outra importante questão a ser levada em conta sobre amostragem é onde amostrar e qual deve ser a duração desta amostragem, a estratégia de amostragem depende da proposta de estudo. Por exemplo, se o objetivo é descobrir se o ar poluído em ambiente fechado contribui para causar problemas de saúde, a amostragem deve ser feita em condições tais que permitam a detecção de picos de concentração aos quais o ocupante está exposto. Isto significa que a amostragem deve ser feita no local, em certa hora do dia, por uma certa duração e sob condições ambientais que levam aos máximos níveis do poluente.

Além da preocupação em empregar uma técnica de amostragem adequada aos objetivos, a qual seja representativa da atmosfera em estudo, deve ser empregada uma técnica de análise apropriada.

II.5) Determinações analíticas

Um dos métodos analíticos mais utilizados para análise de amostras de ar é a cromatografia gasosa (CG) de alta resolução, a qual emprega coluna capilar de sílica fundida com diâmetro interno de 320 μm ou menor e a espessura de filme de sua fase estacionária de 5 μm ou menor.

A cromatografia gasosa é uma técnica que permite a separação de componentes de uma mistura pela passagem destes através da coluna cromatográfica, os quais eluem seqüencialmente e atingem o detector. É então uma técnica muito utilizada para separar e quantificar produtos diversos, inclusive poluentes do ar, podendo também ser usada como técnica de identificação, principalmente quando acoplada a um espectrômetro de massa (EM) ou um outro detector qualitativo¹⁸.

Muitos detectores são empregados em CG, o detector por ionização em chama (DIC) é tradicionalmente considerado um detector altamente não seletivo (universal), e pode responder a quase todos os compostos orgânicos voláteis. Os compostos eluem na coluna e ao atingirem o DIC são queimados na chama,

ocorrendo à formação de íons, os quais são coletados por um eletrodo. A corrente gerada é convertida em voltagem, amplificada e captada pelo registrador. A magnitude do sinal é proporcional ao número de átomos de carbono e hidrogênio presentes na molécula, sendo diminuída pelo processo de captura de elétrons envolvendo grupos eletronegativos formados na combustão. O resultado é expresso por um cromatograma, no qual a resposta do detector é plotada versus o tempo de retenção, tempo que o composto leva para eluir pela coluna em condições específicas.

Uma das vantagens do DIC é que o fator de resposta para hidrocarbonetos pode ser prescrito pelo número de átomos de carbono presentes na molécula. Então a concentração de todos hidrocarbonetos pode ser determinada a partir da calibração com apenas um único hidrocarboneto.

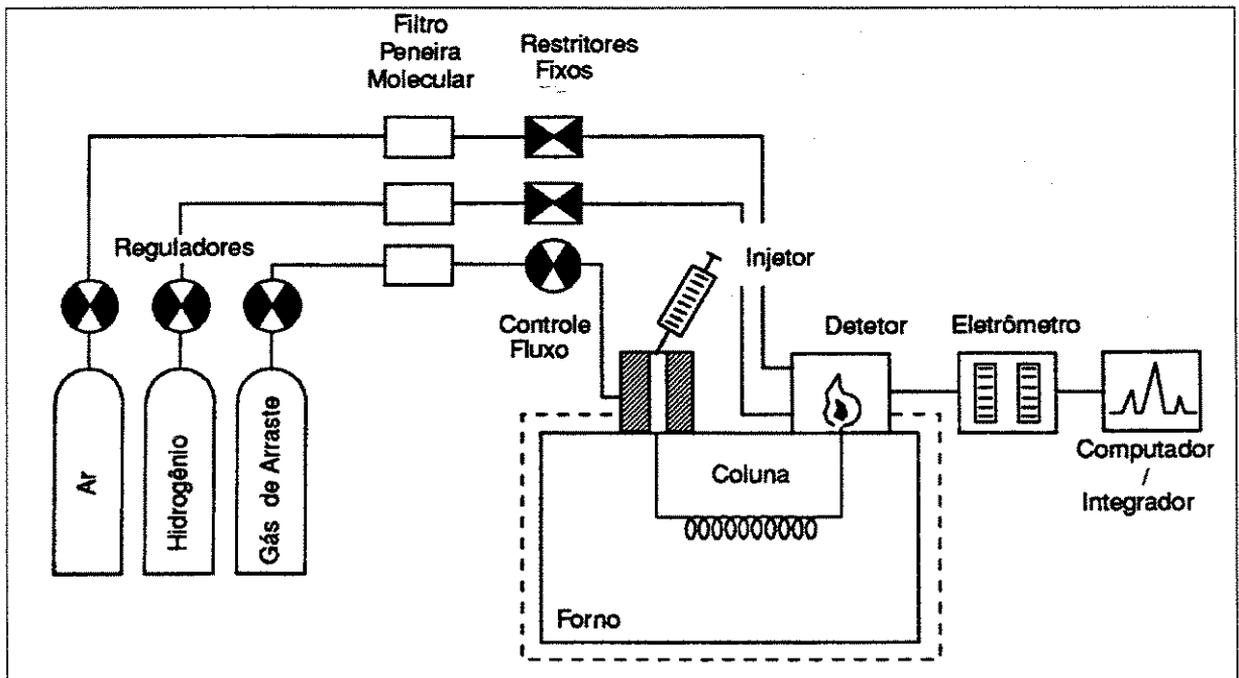


Figura 2 : Esquema de um cromatógrafo gasoso

O EM é um instrumento de análise no qual, de um modo geral, íons são analisados de acordo com sua razão massa/carga (m/z) e o número de íons é determinado eletronicamente. Este consiste basicamente de uma fonte de íons, que pode ser de impacto eletrônico (electron ionization- EI) ou ionização química (chemical ionization- CI), um analisador de massa e um detector.

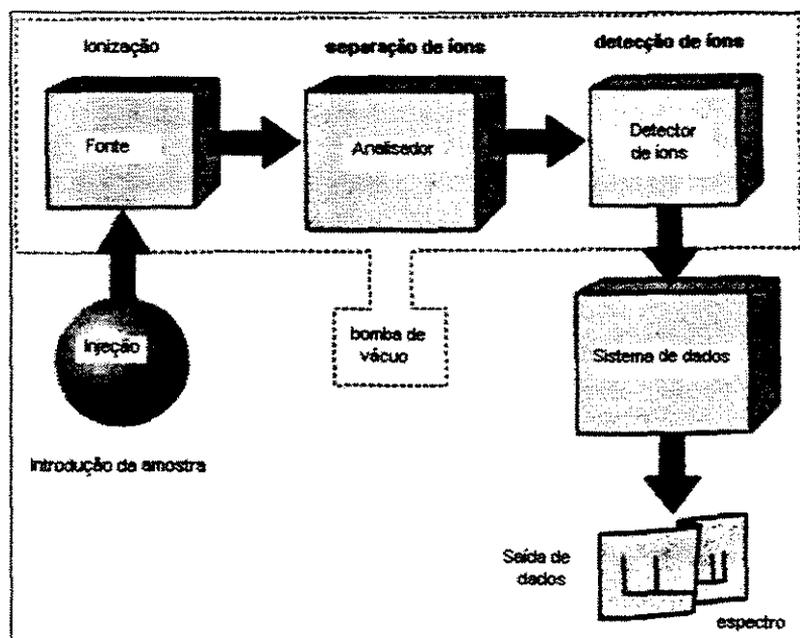


Figura 3: Diagrama de blocos - componentes de um EM¹⁹.

A espectrometria de massa é uma técnica utilizada para identificar compostos desconhecidos, quantificar os compostos já identificados, e também elucidar a estrutura e as propriedades químicas das moléculas. Compostos podem ser analisados mesmo em mínimas quantidades, geralmente a concentrações da ordem de ppt.

O princípio de funcionamento desta é que uma amostra, que pode ser sólida, líquida ou gasosa, é introduzida em uma câmara de vácuo através de um injetor e ionizada na fonte de íon.

Os íons, que estão na fase gasosa, são classificados no analisador de massa de acordo com sua razão massa/carga (m/z), e são coletados pelo detector. No detector, os íons geram um sinal elétrico que é proporcional ao número de íons. O sistema de dados grava estes sinais e então os converte no espectro de massa.

Os processos que ocorrem no espectrômetro de massa são: ionização, separação dos íons e detecção.

No processo de análise de massa, uma mistura de espécies iônicas são separadas de acordo com suas razões m/z e moléculas neutras são separadas de

acordo com suas massas atômicas agregadas. É importante salientar que o termo análise de massas se refere ao modo de separação das massas.

A utilização do EM permite a identificação de um composto pela análise de seu espectro de massa (gráfico de relação m/z versus abundância dos íons), mas não é capaz de separar uma mistura, e se esta for analisada, o resultado é uma complexa sobreposição de espectros dos componentes presentes na mistura.

O uso de um espectrômetro de massa acoplado ao cromatógrafo a gás (CG-EM) permite uma identificação positiva de quase todos os compostos orgânicos, pois une as propriedades de separação do CG com as de determinação da estrutura do composto obtida pelo EM.

Desta forma a combinação destas técnicas analíticas, CG-EM, torna-se uma ferramenta poderosa para análise qualitativa e quantitativa de misturas complexas de uma grande variedade de fontes.

O emprego desta técnica de análise (CG-EM) só se tornou possível quando um EM foi projetado especialmente para atender os requisitos para acoplamento a um cromatógrafo a gás de alta resolução²⁰, visto que os equipamentos operam em diferentes pressões. Cromatógrafo a uma pressão positiva com vazão de 1 a 3 mL/min para colunas capilares e o EM opera em sistema de vácuo de 10^{-5} torr para EI e 10^{-4} torr para CI.

Para uma análise quantitativa, muito cuidado deve ser tomado em todas as etapas para evitar erros. Após a obtenção do cromatograma, faz-se a integração dos sinais, a qual tem por finalidade transformar a intensidade do sinal emitido pelo detector em uma medida relacionada com a quantidade da substância analisada na amostra. A integração dos sinais pode ser feita pela altura do pico ou pela área do pico.

As medidas obtidas na integração podem ser relacionadas com a concentração da substância na amostra através dos seguintes métodos¹⁴:

* normalização: compara a área obtida no cromatograma com a porcentagem de composição na mistura.

$$\%S = \frac{\text{área}S}{\text{áreatotal}} \times 100$$

Este só é válido quando a resposta do detector é idêntica para todos os compostos de interesse.

* fator de resposta: quando a resposta do detector difere de composto para composto, é necessário corrigir a equação acima usando o fator de resposta.

$$fs = \frac{\%S_{\text{conhecida}}}{\%S_{\text{observada}}}$$

* calibração externa: este método compara a área da substância a ser quantificada na amostra, com as áreas obtidas desta mesma substância em soluções padrão de concentrações conhecidas. Para esta, várias soluções devem ser preparadas, obtêm-se os cromatogramas destas e monta-se uma curva analítica, que corresponde a um gráfico que relaciona área com a concentração. Utilizando esta curva obtêm-se a concentração da substância na amostra.

* padronização interna: este método consiste em adicionar uma quantidade conhecida de uma substância padrão na amostra a ser analisada, e relacionar às áreas obtidas. Este é o método menos sensível a erros e portanto o melhor para quantificação, porém é inviável para certos tipos de amostras, como por exemplo amostras gasosas.

Para injeção de amostras coletadas em tubos adsorventes, normalmente é empregado sistema de dessorção térmica.

A dessorção térmica é uma técnica que extrai voláteis de uma matriz não volátil pelo aquecimento desta e pela passagem de gás inerte. Os voláteis extraídos vão subsequentemente para um coletor (*trap*) resfriado do qual são transferidos para a coluna cromatográfica em uma banda estreita, é uma técnica que permite a injeção direta de amostras coletadas em tubos adsorventes ou *canisters*.

Os métodos de amostragem e análise citados até o momento são mais específicos para hidrocarbonetos, sendo que para compostos carbonilados (aldeídos e cetonas), utilizam-se tubos amostradores de sílica gel (C₁₈ Sep-Pak) impregnados com 2,4 dinitrofenilhidrazina (DNPH) como uma técnica de

amostragem do ar. Amostras de ar, normalmente 10 a 100L são coletados, ocorrem reações formando hidrazona, as quais são eluídas com acetonitrila, e a análise é feita por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizando detector UV¹³.

II.6) Estudos sobre COV reportados na literatura

Na literatura encontram-se trabalhos referentes à determinação de COV em diferentes regiões e com propósitos distintos, os quais utilizam diferenciadas técnicas de amostragem. Todos os trabalhos reportam-se a métodos analíticos que empregam cromatografia gasosa de alta resolução utilizando diferentes detectores, embora os mais comumente empregados são DIC e EM. Sendo este o método analítico para determinação de COV recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – US EPA¹².

Grob e Grob²¹ em 1971 já utilizaram esta técnica analítica (CG-EM) para estudar os compostos orgânicos na faixa de C₆-C₂₀ presentes na atmosfera de Zurique (Suíça), empregando filtros de carvão para amostragem dos compostos e dissulfeto de carbono para extração dos mesmos.

Seguidos por Ioffe et al²², em trabalho realizado poucos anos mais tarde, que utilizaram a mesma técnica de análise, mas com um avanço no método de amostragem. Empregaram sólidos adsorventes, carbocromo e polisorbamida, com alta estabilidade para coletar as amostras, e utilizaram dessorção térmica não mais extração com solvente para remoção dos compostos.

Um estudo conduzido na cidade de Berlim²³ é um exemplo que reporta a atmosfera sob a influência de diversas fontes poluidoras e utiliza duas técnicas de amostragem para hidrocarbonetos, ar total (utilizando bolsas) e adsorção em sólido (utilizando tubo multiadsorventes), os quais foram analisados por CG/DIC, além de empregar cartucho DNHP para coletar aldeídos e cetonas os quais foram analisados por CLAE/UV. Neste as medidas de COV foram feitas durante três campanhas, sendo a primeira um teste compreendendo um período de três dias consecutivos, e as demais (definitivas), de sete dias consecutivos cada. Estas campanhas foram realizadas nos meses de verão (junho, julho e agosto), e

estavam focadas no estudo de COV na faixa de C_1 a C_{14} incluindo aldeídos e cetonas.

Esse estudo teve como objetivo fornecer informações sobre a variação espacial e temporal na concentração de COV na região de estudo, bem como a contribuição das variadas fontes para essas concentrações. Para o primeiro propósito, três locais foram escolhidos para amostragem, uma rua da cidade próxima a uma estrada principal, uma área residencial e uma área rural. Para o segundo, utilizou frequência de amostragem para tubos adsorventes de duas horas em quatro períodos do dia, sendo assim quatro amostras foram coletadas simultaneamente nos períodos de 2h às 4h, 6h às 8h, 13h às 15h e 17h às 19h. Estes períodos cobriram partes do dia com diferentes intensidades das fontes e condições de dispersão. Para obter um perfil das fontes poluidoras, amostras foram coletadas em locais como túneis, estacionamentos e oficinas de tinturaria.

Como resultados da variação espacial os autores reportaram ser visível a diferença nas concentrações dos COV, as quais são menores na área rural para a maioria dos compostos, com exceção do isopreno, que tem origem principalmente em fontes biogênicas, mas também pode ser proveniente de emissões veiculares, o que pode ser observado por um aumento em sua concentração no período diurno próximo à rodovia. Já para os compostos carbonilados, a diferença entre as concentrações nos três locais é menor, pois embora suas emissões sejam provenientes de veículos, também são formados por reações fotoquímicas na atmosfera, causando assim uma maior uniformidade na atmosfera. Também constataram que as emissões veiculares nas áreas urbanas contribuem com 80 a 90% das concentrações de hidrocarbonetos não metanos e aproximadamente com 60% na área rural.

Segundo Durana⁶, o uso das duas técnicas de amostragem, ar total e adsorção em sólido, é essencial para monitoramento da qualidade do ar e controle de COV. Em um trabalho conduzido na área urbana de Bilbao, cidade ao norte da Espanha, empregou-se tubos Tenax TA para amostragem de COV e posterior análise em laboratório, sendo as amostras injetadas por dessorção térmica e analisadas em sistema CG-EM. Também foram feitas análises em campo utilizando amostragem instantânea do ar e análise em um cromatógrafo portátil

com detector de foto ionização (DFI). Esta última técnica fornece valores pontuais (a cada meia hora) e médios dos níveis de COV presentes no ar da região de análise, enquanto que a primeira, devido ao período de amostragem (24h e 8h), implica numa amostragem a qual é representativa do período como um todo, sendo útil para identificação dos analitos presentes. Como resultado obtiveram que a composição qualitativa da mistura de COV permaneceu constante em todos os períodos de amostragem, entretanto, variações na concentração ao longo do período foram observadas. Nesta mistura foram identificados 29 compostos, sendo reportados como mais abundantes o tolueno, xilenos, benzeno, etilbenzeno, metilbenzeno, metiletilbenzeno e 1,2,4 trimetilbenzeno. Os resultados foram similares em ambas as técnicas para a maioria dos compostos.

Dados obtidos na atmosfera de Porto Alegre², refletem a influência das emissões veiculares na qualidade do ar. A cidade de Porto Alegre possui cerca de 600.000 veículos na área metropolitana, sendo 74% veículos a gasolina (mistura de 85% de gasolina e 15% de metil-tercbutil-eter- MTBE), 17% veículos a álcool (>95%) e 9% a diesel (caminhões e ônibus). Neste trabalho 150 compostos foram identificados utilizando SUMMA *canister* para amostragem e sistema de análise CG/DIC e/ou CG/EM. Destes compostos, incluindo alcanos, alcenos, aromáticos, aromáticos bicíclicos, álcoois, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos halogenados, além de CO, CO₂, acetileno, MTBE, fenol, ácido acético, acetonitrila entre outros, os mais abundantes, depois de CO, CO₂ e CH₄, são: acetileno, MTBE, etanol, propano, butano, pentano, isopentano, hexano, etileno, propeno, benzeno, tolueno, etilbenzeno e m+p xileno.

Um trabalho realizado por Gee e Sollars²⁴ nos anos de 95 e 96 objetivou a medida dos níveis de COV em algumas cidades da América Latina, incluindo São Paulo, e da Ásia. Esse compreendeu a curtos períodos de amostragem (uma semana em cada cidade) utilizando bolsas e tubos adsorventes (CarpopackB e Carbosieve SIII), no qual 18 COV foram identificados e suas concentrações determinadas.

As concentrações médias obtidas na cidade de São Paulo foram de 11,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 16,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 28,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 6,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 18,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 6,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para n-hetano, benzeno, tolueno, etilbenzeno, p+m xileno e o-xileno, respectivamente. De um

modo geral, concluiu-se com esse trabalho que os níveis de COV tendem a ser mais altos nas cidades asiáticas estudadas, Bangkok e Manila.

Outro estudo da atmosfera de São Paulo foi realizado pela US EPA em conjunto com a Cetesb²⁵, a escolha do local se deu por ser São Paulo uma cidade que representa um grande centro urbano tendo os veículos como principais fontes de poluição atmosférica, e as estimativas indicam que 40% do volume total de combustíveis é etanol, o que está sendo uma tendência em combustíveis nos grandes centros urbanos dos EUA, como exemplo, Los Angeles. Dessa forma, o objetivo do trabalho foi estudar o ar ambiente de São Paulo, para identificar e quantificar as espécies orgânicas presentes e associá-las com as emissões evaporativas e exaustivas dos combustíveis, tentando compreender o potencial de causas de danos por exposição na saúde humana. As amostras foram coletadas em seis pontos empregando as técnicas ar total e adsorção em sólidos, utilizando SUMMA *canister* e resina *Air Toxics*.

Os resultados desse trabalho mostram que os níveis de etanol, metanol, 1 e 2 propanol e aldeídos de C₄ a C₉ apresentam-se acima dos encontrados em grandes centros urbanos dos EUA, isso é devido a diferença na proporção da utilização de álcool como combustível, que é de 40% no Brasil e 3% nos EUA. Entretanto, quando comparados os níveis de compostos aromáticos e alcanos de C₄ a C₁₁ observa-se que as concentrações são similares ou ligeiramente maiores que as obtidas nas grandes cidades dos EUA, como Los Angeles. Essas concentrações obtidas apresentaram-se na faixa de 0,9 a 11,0 ppb_v para benzeno, 4,4 a 13,7 ppb_v para tolueno, 0,8 a 3,1 ppb_v para etilbenzeno, 1,6 a 10,8 ppb_v para p+m xileno, 0,5 a 4,1 ppb_v para o-xileno e 0,3 a 1,5 ppb_v para n-heptano.

Além desses dois trabalhos realizados na cidade de São Paulo, existem outros em andamento. Um deles em desenvolvimento por pesquisadores do Instituto de Química da USP em conjunto com o IPEN²⁶ sobre emissões veiculares em túneis da cidade de São Paulo, visando caracterizar esse tipo de emissão para a compreensão da contribuição das fontes veiculares na poluição do ar urbano. Nesse trabalho utilizam tubos com Tenax e carvão grafitizante para a coleta de COV e análise por dessorção térmica e cromatografia gasosa, tubos de vidro com solução básica para coleta específica de ácidos carboxílicos e análise por

cromatografia de íons, e cartuchos de sílica com derivatizante para coleta de compostos carbonilados e análise em CLAE.

Medidas dos gases de exaustão de veículos reportadas na literatura indicam a razão entre as concentrações de benzeno e tolueno (B:T) numa faixa de 0,25 a 0,50²⁴. Esse dado é muito útil para identificar as principais fontes de poluição atmosférica de um determinado local, sendo que valores de razão B:T dentro dessa faixa, indicam que as fontes veiculares são as de maior importância para a região sendo estudada.

A capital do Irã, Teerã, com 12 milhões de habitantes, enfrenta grandes problemas de poluição atmosférica provenientes de fontes veiculares, como em outros centros urbanos. Para estudar COV²⁷ presentes no ar foram utilizados para coleta tubos adsorventes recheados com a resina Carbotrap e as análises foram feitas em sistema CG/EM com injeção por dessorção térmica. As amostras foram coletadas de forma ativa, por 30-45 minutos e fluxo de 80 mL/min, em 8 locais distribuídos ao norte e ao sul da cidade, sendo esses classificados de acordo com o fluxo de veículos entre médio e intenso.

O trabalho foi compreendido entre os anos de 1997 e 1998, sendo a amostragem feita, em sua maioria, durante os dias da semana e em períodos entre as 7 horas da manhã e 7 horas da noite, resultando um total de 70 amostras. Nas amostras foram identificadas 45 espécies de COV, sendo que seis dessas foram quantificadas (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno). As concentrações médias obtidas em Teerã foram de 127,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 201,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 58,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 110,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 57,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para benzeno, tolueno, etilbenzeno, m+p xileno e o-xileno, respectivamente.

Balach et al.¹⁶ utilizaram amostragem ativa e passiva em sólidos adsorventes para determinação da concentração atmosférica do benzeno em Freiburg, na Alemanha. Para esse estudo tubos difusivos PE foram expostos ao ar por períodos de 7 dias, simultaneamente a esta coleta, amostras foram coletadas através de bombeamento de ar para o tubo empregando um sistema automático de amostragem seqüencial (modelo STS 25), por períodos de 12 h/tubo durante uma semana, totalizando 14 tubos/semana. Para análise das amostras utilizaram

o sistema ATD 400 acoplado a um CG – Autosystem PE- utilizando DIC como detector. As concentrações obtidas apresentaram-se na faixa de 2,5 a 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no inverno e 3 a 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no verão.

Os níveis de concentração das espécies orgânicas estudadas em diversas cidades do mundo apresentam-se variáveis. Essas variações são devidas a diversos fatores, tais como, fontes com características diferenciadas, topografia local e condições meteorológicas distintas, influenciando a dispersão dos poluentes na atmosfera e resultando em níveis variados.

II.7) Dispersão atmosférica ^{28,29}

Os fatores que afetam o transporte, diluição e dispersão dos poluentes no ar podem ser classificados em termos de emissões características, condições meteorológicas, topografia e estruturas antrópicas.

II.7.1) Fontes características

Na região de estudo, as emissões de COV são provenientes principalmente de emissões de caldeira e fornos de aquecimento que utilizam óleo combustível, perdas por evaporação de tanques de armazenamento de matéria prima e produtos, na alimentação de caminhões tanque e das estações de tratamento de efluentes, e emissões fugitivas de processos, através de válvulas, flanges, selos e bombas, além de alguma contribuição de fontes veiculares.

A maioria das fontes são fontes fixas e com emissão a temperatura ambiente. As emissões por evaporação são relacionadas a temperatura, as quais serão aumentadas com aumento dessa.

II.7.2) Considerações topográficas que afetam a dispersão

A topografia do terreno afeta o caminho no qual o poluente é difundido e distribuído dentro do meio receptor. Em geral, existem duas categorias que precisam ser consideradas: obstruções e áreas livres de obstruções.

A topografia é responsável pela variação na concentração dos poluentes em um determinado local que apresenta mesmas condições meteorológicas.

Obstruções

A presença de montanhas, prédios e outras estruturas afetam a trajetória dos poluentes, tendendo acumular altas concentrações.

Áreas livres de obstruções

A presença de planícies e áreas rurais ajudam a dispersão dos poluentes na atmosfera.

II.7.3) Condições meteorológicas

As concentrações dos poluentes no ar são influenciadas diretamente pelas condições meteorológicas locais. Parâmetros como direção e velocidade do vento, estabilidade atmosférica, turbulência atmosférica, umidade, temperatura e radiação solar são importantes nas condições locais que determinam os níveis de concentração medidos, influenciando assim a qualidade do ar.

Turbulência

A turbulência é a propriedade física do ar que governa a dispersão e diluição dos contaminantes. O movimento médio do ar indica a transferência de poluentes de uma região para outra e a flutuação turbulenta determina a diluição dos mesmos, enquanto se deslocam no ar.

Direção do vento

A direção do vento determina a direção na qual os contaminantes irão se mover na atmosfera.

Distância fonte-receptor na direção do vento

Quanto maior a distância entre a fonte e o receptor, maior é o volume de ar disponível para a diluição dos contaminantes antes de atingir o receptor, e portanto, menor a concentração.

Velocidade do vento

De um modo geral, quanto maior a velocidade do vento, menor será a concentração local do poluente.

Estabilidade atmosférica

A estabilidade se refere a tendência da atmosfera resistir ou propagar movimentos verticais. A estabilidade está relacionada com a velocidade do vento e com as mudanças de temperatura na direção vertical chamado de "gradiente adiabático". Usualmente utiliza-se somente esse gradiente como indicador da estabilidade, a qual é dividida em 3 categorias:

- Neutra: quando o perfil térmico não resiste nem promove o mecanismo de turbulência.
- Estável: quando o perfil térmico inibe a turbulência, a temperatura diminui pouco com um grande aumento na altura – subadiabática, o que não favorece o deslocamento vertical. Existem dois casos de atmosfera estável, quando não ocorre mudança na temperatura com elevação (isotérmica) ou quando o processo de decréscimo da temperatura com a elevação é interrompido (inversão térmica), a qual é a forma mais severa de estabilidade. Na atmosfera estável, esse fenômeno de inversão térmica, no qual, a temperatura aumenta com a elevação e causa o episódio de poluição do ar, sendo este similar a uma "tampa" na atmosfera que restringe o volume de ar e resulta em maior concentração das substâncias.
- Instável: nessa o movimento vertical é promovido pelo perfil térmico, onde a temperatura cai muito com pequena variação na altura. Quanto maior a instabilidade da atmosfera, maior a sua capacidade de diluição dos poluentes.

A dispersão da poluição depende dos processos naturais de mistura em diversas escalas do movimento, espacial e temporal.

Nos meses de verão, na parte da tarde, a transferência de calor da superfície do solo para a atmosfera estabelece a formação de correntes convectivas que provocam intensa mistura na vertical, formando uma camada cuja extensão depende da temperatura inicial, podendo atingir alturas elevadas. Na

latitude do estado de São Paulo, a intensa insolação neste período tende a expandir o volume de ar disponível para a diluição dos poluentes na troposfera inferior.

Já nos meses de inverno esse processo é inibido devido à excessiva estabilidade atmosférica e menor é a altura da camada de mistura, o que faz com que piore a qualidade do ar.

Altura de mistura

É a altura (medida em metros) da camada de inversão térmica.

Umidade

Algumas substâncias químicas são solúveis no vapor de água, levando a concentrações reduzidas na atmosfera. Além disso, alta umidade relativa pode bloquear o aquecimento solar da superfície, prolongando o tempo de inversão térmica.

Radiação solar

A variação na intensidade de radiação solar influencia principalmente as reações fotoquímicas na atmosfera levando a formação de poluentes secundários.

II.8) Reatividade fotoquímica^{30,31}

As reações fotoquímicas são consideradas um processo de perda e/ou redução de algumas espécies de COV, levando a diminuição de seus níveis encontrados no ar. Embora nesse processo possa resultar a formação de outras espécies poluentes, os poluentes secundários. Essas reações, como já mencionadas, são influenciadas pela intensidade de radiação solar e dependem da estrutura química dos compostos reagentes.

O estudo das reações químicas e fotoquímicas que ocorrem na atmosfera é complexo, um dos primeiros obstáculos é que as substâncias envolvidas estão geralmente presentes a baixas concentrações, então a detecção e análise dos produtos dessas reações é muito difícil. Além disso, simular as condições atmosféricas em laboratório é complicado devido a diversas interferências, tal

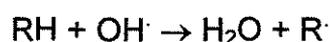
como adsorção de espécies nas paredes do recipiente. Reações que requerem um terceiro corpo para absorver o excesso de energia, ocorrem lentamente na atmosfera, onde existe uma escassez desse terceiro corpo, mas pode ocorrer rapidamente no recipiente, cujas paredes absorvem energia, servindo assim como catalisador para algumas reações.

A reatividade fotoquímica de hidrocarbonetos no processo de formação de poluentes secundários é uma importante consideração na compreensão de processos e no desenvolvimento de estratégias de controle. É importante conhecer as espécies mais reativas para que sua liberação seja minimizada.

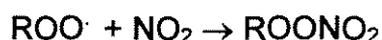
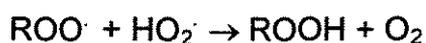
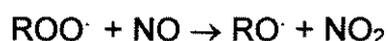
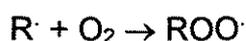
Cada espécie de COV, entretanto, apresenta efeito diferenciado na produção de poluentes secundários. As reações fotoquímicas as quais produzem ozônio, por exemplo, procedem a uma taxa que é dependente da estrutura da espécie envolvida.

As principais transformações químicas de COV na atmosfera são processos de fotólise, reações com radical hidroxila (OH \cdot), reações com radical NO $_3\cdot$ e reações com O $_3$. Em alcanos e compostos aromáticos as reações com radical OH \cdot são as dominantes.

A reação com OH \cdot em alcanos acontece pela abstração de 1 átomo de H da ligação C-H, como por exemplo:



O radical alquila formado reage rapidamente com O $_2$ formando o radical peroxialquila ROO \cdot , o qual reage na troposfera com NO, NO $_2$, HO $_2\cdot$ e com ele mesmo.



O benzeno e os benzenos alquil substituídos, tais como, tolueno, xilenos, etilbenzeno e trimetilbenzeno reagem com radical hidroxila pela abstração de um átomo de H da ligação C-H (como nos alcanos) e pela adição do OH[·] no anel aromático. Os radicais formados pela adição do OH[·] ao anel tem tempo de vida curto (0,2 a 0,3 s a T ambiente) devido a decomposição térmica, e os radicais formados pela abstração do H da ligação C-H reagem de maneira similar aos radicais alquilas, exemplificados acima.

A reatividade fotoquímica de COV pode ser expressa com base em sua interação com radicais hidroxilas (OH[·]), a partir do conhecimento da constante da reação (k_{OH}). Metano é o menos reativo dos hidrocarbonetos, apresentando tempo de meia vida para reação com radicais hidroxilas maior que 10 dias, sendo considerado com reatividade igual a 1.

A reatividade dos hidrocarbonetos pode ser dividida em cinco classes, em relação a suas taxas de reação com OH[·], as quais são apresentadas na tabela 4 .

Tabela 4: Reatividade relativa dos hidrocarbonetos com radical OH[·] ³¹

Classe de reatividade	Faixa de reatividade*	t meia vida na atmosfera	Compostos em ordem crescente de reatividade
I	<10	> 10 dias	Metano
II	10 - 100	24h – 10 dias	Acetileno e etano
III	100 – 1.000	2,4 –24h	Benzeno, propano, butano, isopentano, tolueno, isopropilbz, hexano, etilbenzeno
IV	1.000 – 10.000	15min – 24h	p-xileno, o-xileno, m-xileno, 1,2,3 trimetilbz, propeno, 1,2,4 trimetilbz, 1,3,5 trimetilbenzeno, B pineno, 1,3 butadieno
V	> 10.000	<15min	2metil2buteno, d-limoneno

* Baseada na reatividade de 1 para metano na reação com OH[·]

A medida do potencial das espécies em reagir fotoquimicamente e levar a oxidantes fotoquímicos é complexa e tem sido alvo de esforços de centros de pesquisa e departamentos de políticas de controle da poluição do mundo todo. Na Inglaterra, o departamento de Meio Ambiente desenvolveu ferramentas de modelagem incorporando conceitos e processos de reações químicas de como as espécies de COV são levadas a formação de ozônio.

Na tabela 5 são apresentados dados do potencial de formação de ozônio fotoquímico (PFOF) para algumas espécies de COV avaliadas por estudos realizados em Londres utilizando um modelo matemático. Esse modelo considera uma massa de ar proveniente de áreas fortemente industrializadas, o percurso dessa massa é seguido por 4 a 6 dias, e em inúmeras corridas sucessivas, espécies de COV são removidas, uma de cada vez, do inventário. Após cada corrida a mudança nos níveis de ozônio é medida. Isso dá a medida da contribuição de cada espécie para a formação do ozônio ao longo da trajetória.

Tabela 5: Valores de PFOF para algumas espécies estudadas³⁰

Compostos	Valores de PFOF*	Compostos	Valores de PFOF*
Metano	3	Benzeno	13
n-pentano	19	Tolueno	41
isopentano	12	o-xileno	41
n-hexano	10	m-xileno	78
n-heptano	13	p-xileno	63
n-octano	12	Etilbenzeno	35
n-nonano	10	isopropilbenzeno	35
n-decano	8	1,2,3 trimetilbz	75
Etileno	100	1,2,4 trimetilbz	86
Propileno	75	1,3,5 trimetilbz	74

* Os valores de PFOF são relativos ao composto etileno, o qual apresenta o maior potencial, considerado 100.

Os dados apresentados na tabela 5 são relativos e calculados com base nas condições locais estudadas, como as concentrações e condições meteorológicas típicas da região de Londres.

Capítulo III: Métodos Experimentais

III) Métodos experimentais

Este capítulo traz informações importantes para a compreensão do tema e descreve todos os procedimentos utilizados na realização do trabalho experimental, desde a escolha dos amostradores e locais de amostragem, toda etapa de preparação dos tubos e cuidados na amostragem, até o processamento dos dados obtidos em cada amostra.

III.1) Amostradores

A opção por sólidos adsorventes como técnica de amostragem dos compostos orgânicos voláteis presentes no ar ambiente se deu por diversos fatores, entre os mais importantes estão a necessidade de uma técnica que promova amostragem de grandes volumes e a pré-concentração das espécies para possibilitar suas medidas a baixas concentrações; o custo benefício que proporciona, sendo que podem ser reutilizados até cem vezes sem que seja necessária a troca do adsorvente; a facilidade de limpeza visto que os tubos após análise estão limpos e prontos para reuso; o único instrumento necessário para amostragem é uma bomba (isto no caso de amostragem ativa), além de serem pequenos, de fácil manuseio e transporte.

Foram escolhidos para utilização tubos de adsorção da Perkin Elmer empacotados com sólido adsorvente Tenax TA (óxido de 2,6 difenilfenileno). São tubos PE padrão de 6 mm de diâmetro externo, 89 mm de comprimento, previamente empacotados (6 cm de leito) e condicionados.

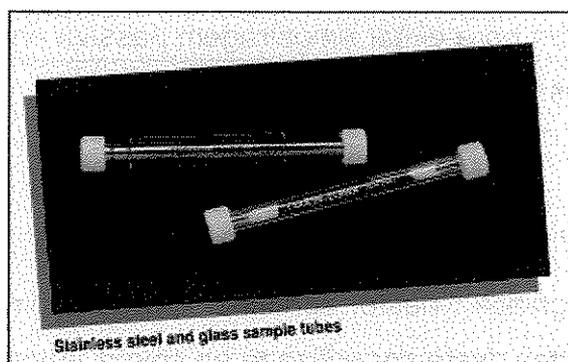


Figura 4: Tubos amostradores PE.

A técnica de coleta empregada na primeira etapa do trabalho foi amostragem passiva, e em uma etapa seguinte amostradores ativos foram empregados. Para a segunda foi necessário a utilização de bombas para sucção do ar a ser amostrado, cuja vazão recomendada deve estar na faixa de 5 a 200mL/min.

O bombeamento de ar para os tubos foi feito por meio de bombas portáteis a bateria com vazão na faixa de 30 a 35 mL/min por períodos de 3 a 24h (dependendo do local), e de um amostrador sequencial de tubo (funcionando com bateria 12V ou na rede elétrica), o STS25, com vazão de 30 a 50 mL/min por períodos de 3 a 6h.

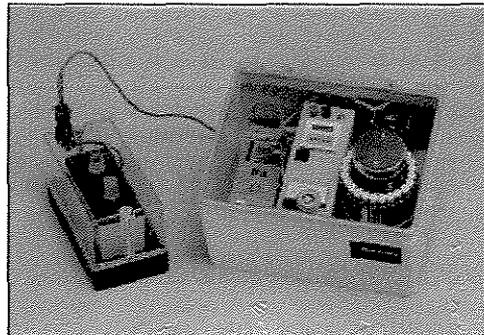


Figura 5: Amostrador sequencial de tubo (STS25) da Perkin Elmer.

O amostrador STS25 é utilizado para amostragem sequencial de ar em série de até 24 tubos, é composto por um carrossel que comporta até 24 tubos, uma bomba e um dispositivo para ajuste do tempo de amostragem.

Durante todo tempo de amostragem os tubos são equipados com uma tampa contendo um capilar por onde é feita a sucção do ar para o tubo. Essa tampa é utilizada também para evitar amostragem passiva enquanto os tubos não estão sendo amostrados.

III.2) Condicionamento de tubos

Condicionar significa, neste contexto, remover impurezas e voláteis adsorvidos no sólido antes deste ser utilizado na coleta. Após análise, o tubo está pronto para reuso, pois a etapa de dessorção deve ser realizada em determinadas condições que proporcionem a remoção dos compostos. O condicionamento é

Os parâmetros utilizados para o condicionamento de tubos Tenax TA foram: temperatura do forno 320°C mantida por 60 minutos e vazão de hélio 5.0 (White Martins) de 100 mL/min, as divisões (*splits*) não são acionadas neste modo, mas a divisão antes do coletor (*split in*) foi ajustada para 80 mL/min, para permitir que após dessorção o sistema seja purgado por esta saída.

III.3) Locais e estratégia de amostragem

Para a primeira etapa do trabalho, a qual teve um caráter exploratório da atmosfera em estudo, sete locais foram escolhidos para os primeiros testes - amostragem passiva - sendo seis desses localizados em regiões limites às indústrias e um no centro da cidade (vide mapa anexo A).

Os tubos Tenax TA foram instalados em residências a uma altura de 2m do solo e a amostragem nesta fase preliminar compreendeu a períodos de sete a 25 dias, durante os meses de maio, junho e julho de 2000.

Cada local de amostragem recebeu 3 tubos, dos quais 2 eram retirados e substituídos por novos tubos ao final do primeiro período (7 dias) e o terceiro permanecia para completar o período todo da amostragem (de 7 a 25 dias). Desta forma, sempre havia sobreposição dos períodos de amostragem em tubos diferentes o que seria válido para observar variações temporais.

Numa segunda etapa (campanhas 1 e 2), amostragem ativa foi empregada simultaneamente a passiva, com intuito de obter as concentrações das espécies presentes.

Para obtenção de resultados confiáveis em amostragem ativa, é fundamental conhecer exatamente o volume amostrado. Desta forma, deve-se assegurar que a vazão de ar para amostragem foi calibrada em uma faixa que inclui a utilizada para coleta, e esta deve ser verificada antes e depois da coleta.

Com o sistema STS25 até 24 tubos podem ser colocados no sequenciador, para seu funcionamento devem ser ajustadas as vazões de ar com um medidor de vazão (utilizou-se o *digital flowmeter* PE) e o tempo de amostragem para cada tubo.

O tempo e a vazão foram definidos inicialmente levando-se em conta o SSV do benzeno (6L – vide tabela 3), que é um dos compostos de interesse, freqüentemente presente na atmosfera em estudo, que tem o menor SSV. Dessa forma para vazões de em média 33,5 mL/min, o tempo de 3h foi empregado, sendo assim um volume de aproximadamente 6,0 L foi amostrado e o SSV do benzeno não foi excedido.

Após testes em campo, verificou-se que o volume de coleta poderia ser aumentado, dessa forma trabalhou-se com vazões variando na faixa de 33 a 45mL/min e tempo de amostragem de 3 e/ou 6h, coletando assim um volume total de 6 a 16,2 L de ar.

Duas campanhas de amostragem foram realizadas, campanha 1 em janeiro de 2001 (interrompida) e campanha 2 nos meses de julho a setembro de 2001. Para realização dessas campanhas sete locais foram escolhidos para amostragem, 6 na cidade de Paulínia e 1 na cidade de São Paulo.

O critério de escolha dos locais de amostragem em Paulínia foi pela proximidade à área industrial. Delimitou-se uma região englobando as principais fontes e ao redor dessa 5 locais (A a E) de coleta foram distribuídos visando estudar a área de influência dessas fontes. O local A representa o mesmo ponto de amostragem do local 2 da primeira etapa do trabalho. Um sexto local (F) foi escolhido em uma área central da cidade (bairro residencial), mais afastado das fontes industriais.

O sétimo local de coleta (G) foi localizado na principal marginal da cidade de São Paulo, marginal Tietê, local com tráfego intenso de veículos leves e caminhões. Esse local foi determinado para comparação entre duas cidades com fontes de poluição atmosférica tipicamente diferentes, Paulínia tendo como principais fontes as indústrias e São Paulo (no ponto amostrado) tendo como principais fontes os veículos.

Tabela 6: Locais de amostragem

Locais	descrição	Localização (coordenadas UTM)	Período de amostragem (2001)
A	Área de chácaras e cultivos	E: 282130 N: 7481475	Campanha 1: 15 a 18 de janeiro. Campanha 2: 13 a 20 de julho.
B	Posto policial (ao lado de uma rodovia de tráfego intenso)	E: 279936 N: 7486399	Campanha 2: 24 a 31 de julho.
C	Bairro residencial	E: 276573 N: 7484239	Campanha 2: 3 a 10 de agosto.
D	Bairro residencial	E: 279190 N: 7481673	Campanha 2: 14 a 21 de agosto.
E	Área rural	E: 284392 N: 7481067	Campanha 2: 24 a 31 de agosto.
F	Bairro residencial	E: 278787 N: 7480099	Campanha 2: 4 a 6 e 10 a 17 de agosto.
G	Marginal Tietê (SP)	-	Campanha 2: 4 a 9 de setembro.

Na campanha 1, somente realizada no ponto A, 32 amostras foram coletadas de forma ativa utilizando STS25, por um período de 4 dias, nos intervalos de tempo compreendidos entre 10-13h, 13-16h, 16-19h, 19-22h, 22-1h, 1-4h, 4-7h e 7-10h, empregando-se uma vazão de 33,5 mL/min, coletando assim um volume de 6,03 L por amostra. Além dessas 4 amostras foram coletados de forma passiva, totalizando 36 tubos amostrados neste período.

A estratégia de amostragem empregada na campanha 2 foi amostragem com STS25 por períodos de 7 dias (exceção ao local G - 6 dias), com amostragem contínua de 8 ou 4 tubos por dia (3h ou 6h de amostragem/tubo), empregando vazões de ar na faixa de 34 a 45 mL/min, dados apresentados na tabela 7.

Simultaneamente a amostragem ativa, 4 tubos passivos foram coletados em cada local, sendo o tempo de amostragem correspondente ao período total da amostragem ativa, sendo esses para análise qualitativa empregando o sistema CG-EM para a confirmação dos compostos presentes.

Tabela 7: Dados de amostragem da campanha 2

Local de amostragem	Tempo amostragem (h/tubo)	Intervalos de amostragem	Vazão empregada (mL/min)	N° amostras ativas (total)	N° amostras passivas (total)
A	6	16 às 22 22 às 4 4 às 10 10 às 16	34	28	4
B	3 (até amostra 16) e 6 (amostra 17 até 36)	11 às 14 14 às 17 17 às 20 20 às 23 23 às 2 2 às 5 5 às 8 8 às 11	34	36	4
C	6	10 às 16 16 às 22 22 às 4 4 às 10	34,5	28	4
D	6	16 às 22 22 às 4 4 às 10 10 às 16	34,5 e 45,5	28	4
E	6	17 às 23 23 às 5 5 às 11 11 às 17	45	28	4
F	6	12 às 18 18 às 0 0 às 6 6 às 12	44	36	4
G	6	16 às 22 22 às 4 4 às 10 10 às 16	45	24	4

O amostrador foi colocado em cada ponto de amostragem sobre um suporte, ficando a uma altura de aproximadamente 1,5 m do solo e ao ar livre. Esses pontos de amostragem, residências ou estabelecimentos industriais e/ou comerciais, foram escolhidos de acordo com os critérios anteriormente citados, mas a amostragem só se tornou possível devido a colaboração dos moradores de Paulínia.

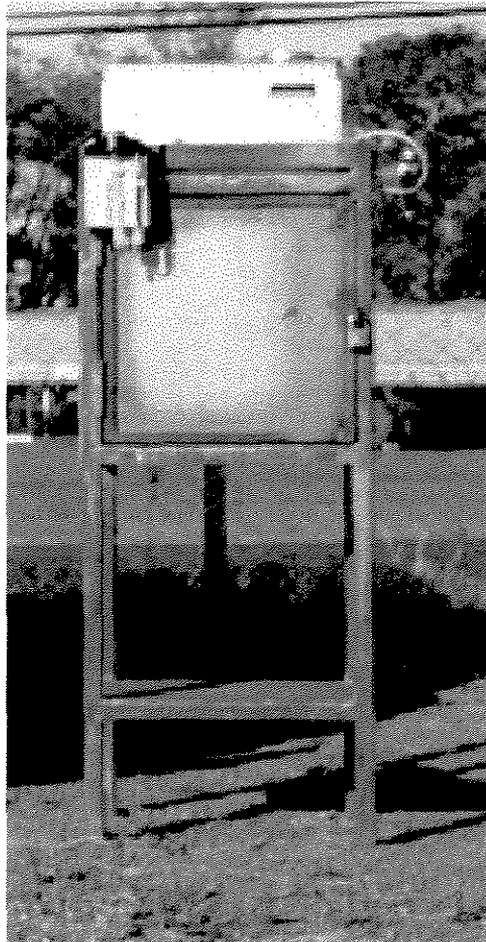


Figura 7: Suporte e amostradores, STS25 e bomba portátil, durante amostragem no local B.

Os locais foram visitados e as pessoas foram questionadas sobre a possibilidade de serem colocados os equipamentos de amostragem em suas residências ou estabelecimentos comerciais/industriais. Também foram feitas observações quanto a qualquer interferente que o local pudesse apresentar, como uma construção nova ou recentemente pintada, ou estar nas vizinhanças de um posto de gasolina, entre outras.

Durante as campanhas de amostragem, foram realizados brancos de campo, os quais consistem em tubos extras que são levados até o local da amostragem, abertos e fechados imediatamente, e analisados.

III.4) Métodos de análise

As amostras coletadas tanto de forma passiva quanto ativa em Tenax TA foram injetadas no sistema de análise por dessorção térmica com método de pré concentração que não emprega criogenia, onde foram separadas na coluna cromatográfica, identificadas com um espectrômetro de massa e quantificadas com DIC.

III.4.1) Sistema de injeção

O equipamento utilizado foi um dessorvedor térmico automático (DTA), modelo PE ATD 400, o qual compreende um sistema de carrossel que pode trabalhar com até 50 amostras. O princípio de funcionamento, totalmente automático, é levar um tubo de cada vez, destampar e selar com uma vazão de gás, então faz-se um teste de vazamento para assegurar que o tubo foi corretamente selado, após isto faz-se uma purga com gás inerte (neste caso o hélio) a temperatura ambiente para remover oxigênio- etapa de preparação. O tubo amostrador é então aquecido a uma temperatura pré-selecionada (dependente do recheio do tubo), por um tempo pré-fixado com fluxo de gás inerte para a extração dos voláteis, os quais são concentrados em um coletor resfriado eletronicamente por um sistema peltier, antes de serem transferidos para a coluna cromatográfica através da linha de transferência- etapa da primeira dessorção. O coletor é então aquecido a uma velocidade de 40°C/s, o que assegura que os compostos sejam transferidos para o cromatógrafo suficientemente rápido para que haja compatibilidade com a cromatografia de alta resolução- etapa de segunda dessorção. Este modo de dessorção é chamado dessorção em dois estágios.

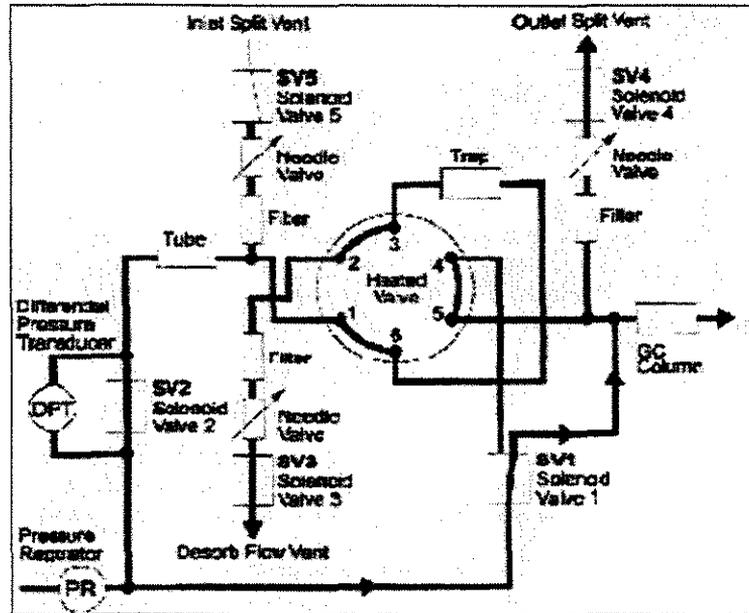


Figura 8: Primeira dessorção do tubo no modo divisão única - *single split* (figura extraída do manual do usuário do ATD 400)³².

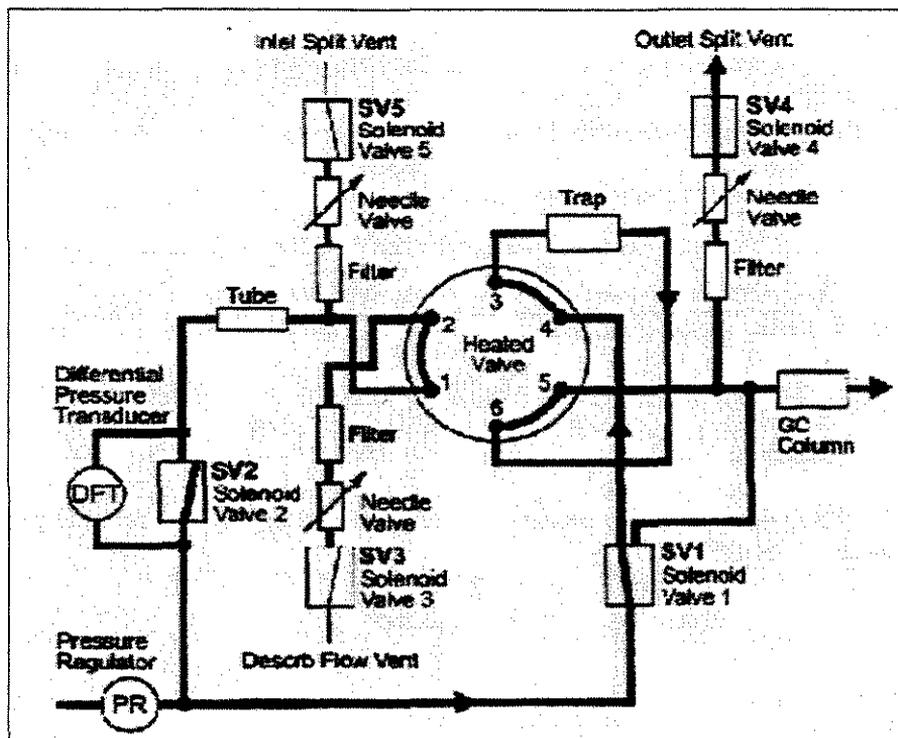


Figura 9: Segunda dessorção no modo divisão única - *single split* (figura extraída do manual do usuário do ATD 400)³².

Os parâmetros de dessorção utilizados foram os seguintes: temperatura de dessorção 300°C mantida por 30 minutos, com o coletor de concentração preenchido com Tenax TA mantido a -30°C e uma vazão de hélio 5.0 (99,999% de pureza – White Martins) de 60 mL/min. Após ter completado o ciclo de dessorção a temperatura é aumentada a 300°C numa velocidade de 40°C/s, neste momento a amostra é injetada na coluna cromatográfica através de uma linha de transferência (coluna de sílica sem fase) aquecida a 200°C. O coletor é mantido a 300°C por 10 min e é purgado com hélio para evitar que compostos fiquem retidos e interfiram na análise seguinte.

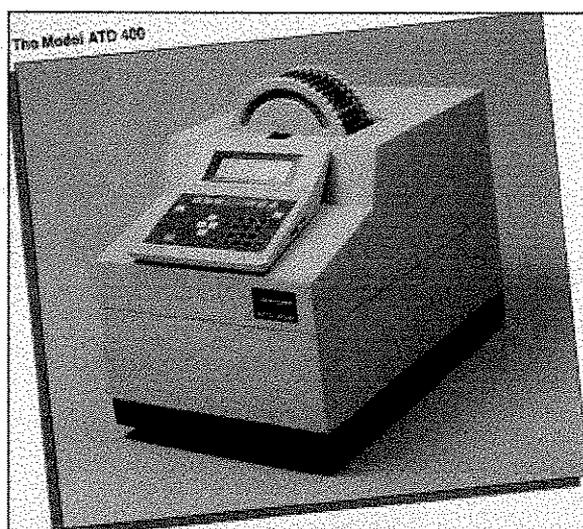


Figura 10: Dessorvedor térmico automático (ATD 400)

III.4.2) Sistema de análise

As análises dos tubos coletados de forma passiva (primeira etapa) e ativa (segunda etapa) foram feitas em até 2 dias após término da amostragem. Parte das amostras coletadas de forma passiva (segunda etapa) foram armazenadas por um período de até 30 dias, para posterior análise qualitativa utilizando o EM.

Para transferência e análise das amostras coletadas, o ATD 400 foi acoplado a um cromatógrafo gasoso (CG), modelo PE AutoSystem XL, via uma linha aquecida. O CG foi equipado com um DIC e acoplado a um espectrômetro de massa (PE TurboMass) e o gás de arraste empregado foi o hélio 5.0 (White Martins).

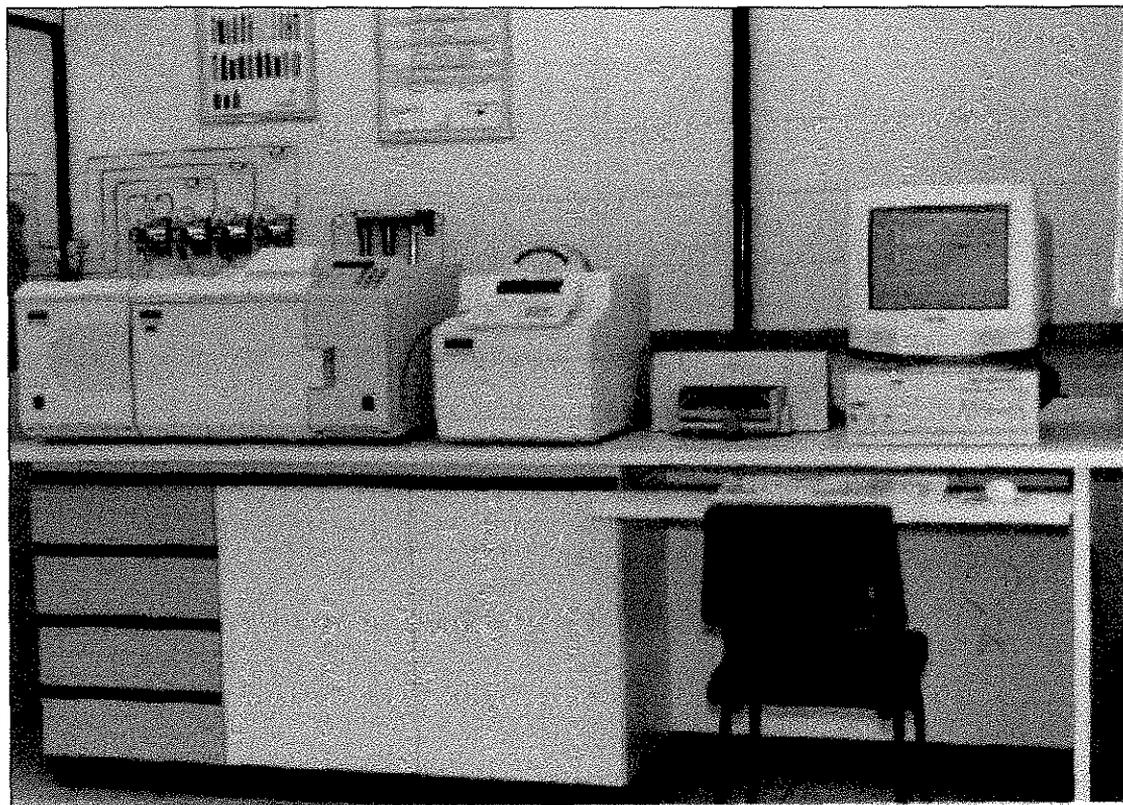


Figura 11: Sistema de análise composto por ATD400, CG Autosystem e EM Turbomass (foto do LPDTA)

A separação dos compostos foi possível utilizando uma coluna capilar apolar com filme líquido, PE 5MS (5% fenil)-metilpolisiloxano, com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro externo e 0,5 μm de espessura de filme (PE 5MS - 30mx0,25mmx0,5 μm), e vazão de gás de arraste de aproximadamente 1,5mL/min. Foi empregada temperatura programada sendo a temperatura inicial de 40°C com taxa de aquecimento de 5°C/min até 120°C, a partir desta, taxa de aquecimento de 20°C/min até 240°C mantida por 7 minutos. Alguns testes foram realizados em condições cromatográficas diferentes, sendo estas: temperatura inicial de 40°C mantido por 2 minutos, com taxa de aquecimento de 5°C/min até 120°C mantida por 2 minutos e nova taxa de aquecimento de 20°C/min até 240° (1min).

Os compostos foram identificados utilizando o EM operando no modo *full scan* entre m/z (relação massa/carga) 40 a 250, ou seja entre dois valores e para todas as relações m/z encontradas neste intervalo.

O resultado da análise ao final da corrida no CG/EM é dado por um cromatograma da corrente iônica total, o qual mostra a eluição de todos os compostos da mistura. Este é expresso em um gráfico da corrente iônica total (TIC) versus o tempo de retenção do composto na coluna. Esta TIC é a somatória da corrente gerada por todos os compostos presentes. Além disso são obtidos espectros de massa para cada pico identificado.

Depois de obtido um bom espectro de massa para cada componente, a identificação é realizada através da análise do espectro de massa e pela pesquisa na biblioteca NIST. Esta biblioteca contém mais de 65.000 espectros de compostos puros, os quais são comparados aos dados obtidos, gerando uma lista dos compostos mais prováveis.

A identificação utilizando a biblioteca é realizada pela comparação do espectro obtido na análise, com os espectros de compostos puros contidos no banco de dados da biblioteca. Essa comparação resulta em uma listagem dos compostos mais prováveis, ou seja, os que mais se aproximam do composto desconhecido, a qual apresenta além dos nomes, uma classificação em porcentagem dos compostos que mais se ajustaram a pesquisa, a qual é expressa por dois tipos de valores: ajuste direto (FOR) e ajuste reverso (REV), sendo o valor máximo para esses igual a 100, o que representa um ajuste perfeito entre o espectro obtido e o contido na biblioteca³³.

O valor do ajuste direto mostra a probabilidade do espectro obtido na análise ser uma substância pura contida na biblioteca, qualquer pico que esteja presente no espectro obtido mas não estiver presente no espectro contido na biblioteca decresce esse valor, do mesmo modo, qualquer pico presente no espectro da biblioteca e não estiver presente no espectro pesquisado, decresce esse valor.

O valor do ajuste reverso mostra a probabilidade do espectro obtido conter na biblioteca. Neste caso, o espectro obtido pode ser de uma substância pura ou de uma mistura de compostos. Qualquer pico presente no espectro da biblioteca mas não presente no espectro pesquisado, decresce esse valor, embora o contrário não altere esse valor.

Dessa forma, uma listagem com os compostos mais prováveis é apresentada, e para a confirmação da identidade do composto de interesse é importante o estudo do espectro obtido pela análise dos fragmentos, e a real possibilidade de ser esse a espécie indicada pela biblioteca.

Os compostos foram quantificados utilizando o DIC através de curvas analíticas traçadas para 3 compostos: benzeno, tolueno e n-hexano. Sendo que o benzeno foi tido como composto referência.

O resultado da análise ao final da corrida no CG/DIC é expresso por um gráfico do sinal do detector (mV) versus o tempo de retenção (min) de cada composto - cromatograma. O sinal do detector é integrado e relacionado com a quantidade de massa através das curvas analíticas traçadas, as quais estão compreendidas na faixa de 8 a 800ng para o benzeno, 10 a 800 ng para o tolueno e 6 a 300ng para o n-hexano.

III.4.3) Calibração

Como em todo sistema analítico a calibração é essencial para a quantificação de amostras.

O primeiro passo para a quantificação é traçar uma curva analítica pela introdução de padrões, injetando quantidades conhecidas do analito de interesse utilizando um procedimento que mais se aproxima do modo de introdução de amostra.

Visto que a mistura de COV na atmosfera é complexa e a obtenção de compostos puros para preparação dos padrões é muitas vezes uma tarefa difícil, algumas substâncias foram selecionadas para traçar a curva - calibração externa, sendo estas: benzeno (PA Merck), tolueno (PA Merck) e n-hexano (PA Merck). O benzeno foi utilizado como composto referência.

Preparo das soluções:

Para preparar as soluções deve-se conhecer a faixa de massa das substâncias que serão amostradas, a qual dependerá da concentração atmosférica destas espécies, do tempo e da vazão empregados na amostragem.

Como é muito difícil conhecer as concentrações em que as espécies se encontram na atmosfera, na literatura³⁴ recomenda-se assumir que estas espécies estarão presentes em 1/10 de sua concentração limite permitida para ambiente de trabalho. Na tabela 8 são mostrados alguns exemplos de compostos e suas concentrações limites para ambiente de trabalho.

Tabela 8: Concentrações limites para ambiente de trabalho

Composto	Limite para ambiente de trabalho*	Concentração do ar ambiente (10^a parte)
Benzeno (C ₆ H ₆) PM 78	1ppm _v (OSHA)	100ppb _v 5 a 25ppb _v (reportados pela EPA como concentração ambiente)
Tolueno (C ₇ H ₈) PM 92	200ppm _v (OSHA) 100ppm _v (NIOSH) 50ppm _v (ACGIH)	20ppm _v 10ppm _v 5ppm _v
Xileno (C ₈ H ₁₀) PM 106	100ppm _v (OSHA, NIOSH e ACGIH).	10ppm _v
Etilbenzeno (C ₈ H ₁₀) PM 106	100ppm _v (NIOSH)	10ppm _v
Nitrobenzeno (C ₆ H ₅ NO ₂) PM 123	1ppm _v (OSHA)	100ppb _v >1ppb _v (reportado pela ASDR como conc. ambiente)
Hexano (C ₆ H ₁₄) PM 86	500ppm _v (OSHA) 50ppm _v (NIOSH)	50ppm _v 5ppm _v

* dados obtidos pela ATSDR³⁵ (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).

Como tal situação de concentração nem sempre é observada, foram utilizados para base de cálculos as concentrações que foram obtidas em trabalhos reportados na literatura^{2,5,10,13}. Estas concentrações estão na faixa de 0,8 a 8ppb

para benzeno, 0,3 a 12 ppb_v, para tolueno, 0,6 a 10 ppb_v, para xilenos e 0,3 a 10 ppb_v, para o hexano.

Para calcular a faixa de massa de cada composto a ser amostrada em tais concentrações ambientais foram consideradas as médias da temperatura (20°C) e da pressão (0,937 atm) local.

Uma solução de aproximadamente 2 mg/mL de cada composto (benzeno, tolueno) foi preparada em solvente metanol. Este solvente foi escolhido por não ficar retido na resina Tenax TA e ser mais volátil que os componentes de interesse.

Uma série de diluições foi realizada utilizando balões volumétricos calibrados, para que as soluções abrangessem a faixa de massa esperada ser encontrada durante a amostragem de ar para as espécies utilizadas no padrão.

Outra solução foi preparada com concentração de aproximadamente 0,6mg/mL de n-hexano em metanol. Mais uma vez, uma série de diluições foi realizada utilizando balões calibrados, para que as soluções abrangessem a faixa de massa esperada ser encontrada durante a amostragem de ar para as espécies utilizadas no padrão.

Sistema de injeção das soluções nos tubos – preparação dos padrões:

A curva foi construída utilizando tubos adsorventes padrões preparados no laboratório.

Esses tubos foram preparados introduzindo 0,1 µL das soluções padrão em uma das extremidades do tubo utilizando um injetor, semelhante ao de coluna empacotada (projetado no laboratório – figura 12), e uma seringa de 1 µL. Este injetor foi mantido a temperatura ambiente e com vazão de gás inerte (nitrogênio 5.0) de 100 mL/min.

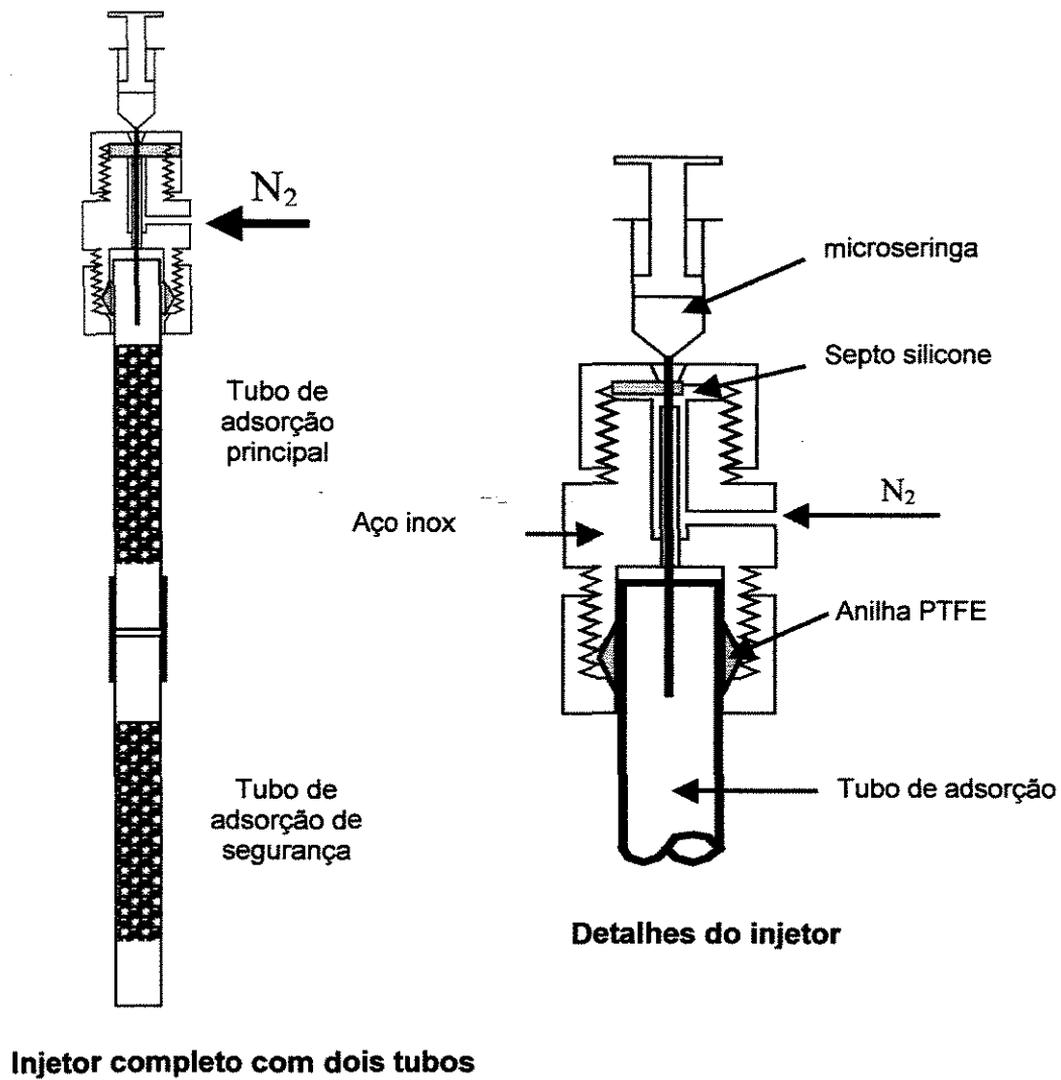


Figura 12: Injetor projetado para preparação de padrões.

O solvente e os analitos devem vaporizar e passar pelo leito de adsorção na fase vapor. A solução deve ser preparada em solvente que não fique retido no sólido, ou seja, que passe através do tubo enquanto os analitos são quantitativamente retidos. O tubo não deve ser desconectado do injetor até que o solvente tenha sido totalmente eliminado. Após diversos testes este tempo foi estipulado para 5 minutos. Para assegurar que nenhum componente de interesse tenha se perdido durante este processo, um tubo foi conectado em série ao tubo de injeção e foi realizada a análise de ambos.

Este método de introdução de líquidos no tubo adsorvente via injetor é considerada a melhor aproximação para introdução de padrões líquidos em tubos, isto é, da maneira que mais se aproxima do processo de coleta de ar utilizado.

III.4.4) Sistema de aquisição e processamento de dados

Quando trabalha-se com o EM, todos os aspectos do instrumento e os dados de aquisição são controlados por um cartão processador³³. Este consiste em três processadores, um que controla o instrumento, comunica com o sistema de dados e organiza as aquisições, outro que controla a aquisição, e ainda um que é responsável para processar a saída do sinal analógico, detecção de picos, separação e então a produção do pico e informações de intensidade. Sendo o software TurboMass utilizado para a interface do usuário com o sistema.

Para análises realizadas no DIC, o software utilizado foi o Turbochrom Navigator (TcNav), pelo qual podem ser controlados os parâmetros do instrumento, a aquisição de dados, bem como o processamento e o reprocessamento dos dados.

III.5) Medida de dados complementares^{36,37}

Dados de concentração de ozônio (O₃), da radiação solar, de umidade, da direção e da velocidade de ventos foram utilizados no presente trabalho para complementar e auxiliar a interpretação dos resultados de concentração de COV obtidos em Paulínia.

Esses dados foram obtidos da estação móvel de monitoramento da qualidade do ar do LPDTA a qual estava localizada na cidade de Paulínia durante o período de desenvolvimento desse trabalho.

Um analisador fotométrico de UV (O_3 41M) foi empregado para coleta dos dados de concentração do O_3 no ar ambiente. Esse analisador é equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio e usa como princípio de medição a detecção da absorção da luz UV pelo O_3 .

O espectro de absorção do O_3 é em $\lambda = 253,7\text{nm}$, que corresponde a principal linha de emissão do mercúrio.

A radiação solar foi medida empregando um radiômetro (C102R-GLB), tendo o princípio de medida fotovoltaica usando um elemento de silicone.

Para a medida da velocidade e da direção do vento foram utilizados anemômetros, tacho-anemometer (C500S) e gônio-anemometer (C500D), e para a medida da umidade relativa do ar foi empregado um higrôtermômetro modelo C502TH, o qual mede a temperatura e a umidade relativa do ar.

Capítulo IV: Resultados e discussões dos resultados

IV) Resultados e discussão

IV.1) Primeira etapa

Na primeira etapa do trabalho, dados sobre a atmosfera de Paulínia foram coletados utilizando amostragem passiva em sete locais diferentes, seis desses em áreas próximas as indústrias e um no centro da cidade. Essa etapa foi realizada nos meses de maio, junho e julho de 2000.

Os resultados obtidos mostram o perfil qualitativo, identificando os compostos presentes na atmosfera em estudo. A identificação das espécies foi feita pela pesquisa na biblioteca NIST e a confirmação pela interpretação e análise de seus espectros de massa.

Os compostos mais importantes identificados nessa etapa estão apresentados na tabela 9, estando o tolueno presente em todas as amostras, independente de período de amostragem e/ou condições de dispersão.

Tabela 9: Compostos mais importantes identificados nessa etapa

Composto	Peso molecular (PM)	Ponto de ebulição PE (°C)	tr (min)	Probabilidade* (%REV)
Benzeno	78	80,1	5,42	70,9
Ciclohexano	84	81,0	5,49	81,8
Tolueno	92	110,6	8,10	76,3
p+m-xileno	106	137-138	11,50	87,4
Isopropilbenzeno	120	152-153	13,40	80,1

* probabilidade indicada pela pesquisa na biblioteca NIST.

Os compostos citados na tabela 9 foram identificados como os mais prováveis, tanto pela pesquisa na biblioteca e análise dos espectros, como com a investigação das atividades industriais na região e a coerência de se encontrar tais compostos.

A análise dos espectros de uma determinada substância exige mecanismo de raciocínio, bem como o conhecimento da estrutura da molécula para identificação dos prováveis “pontos de quebra”.

Na técnica de impacto eletrônico utilizada, a fragmentação é iniciada pelo impacto de elétrons na substância na fase vapor, formando o íon molecular (M^+). Apenas parte da energia necessária para a fragmentação é transmitida como resultado do impacto. O importante é a instabilidade do cátion radical formado (íon molecular) para a fragmentação da espécie. Se o íon molecular for estável ou a quebra deste levar a espécies menos estáveis, este aparece com maior intensidade, ou seja, pouca fragmentação ocorrerá.

Como exemplo, estudou-se a fragmentação do ciclohexano, pelo seu espectro obtido nas análises. Ciclohexano (PM=84) é um hidrocarboneto saturado cíclico, a fragmentação do anel caracteriza-se pela perda de 2 átomos de carbono, exemplo C_2H_4 , o que leva ao pico base em $m/z = 56$ ($C_4H_8^+$). Outro pico intenso e característico é o pico $m/z = 41$, o qual corresponde ao fragmento $C_3H_5^+$, que é um fragmento típico da série de clivagem (C_nH_{2n-1}) da ligação C-C para hidrocarbonetos ramificados.

Um ponto importante que pode ser comentado para os espectros do xileno é a ocorrência do pico intenso com m/z 91, o qual é típico de anel benzênico com cadeia lateral alquilada. Este é o cátion tropílio ($C_7H_7^+$) formado pela perda de um radical CH_3 . O pico m/z 65 ($C_5H_5^+$) característico representa a eliminação da molécula neutra de acetileno (C_2H_2) pela clivagem e rearranjo do íon tropílio.

Para ilustração, são apresentados na figura 13, na forma de cromatogramas TIC versus tempo de retenção (tr), os resultados obtidos em uma amostra de cada local de amostragem.

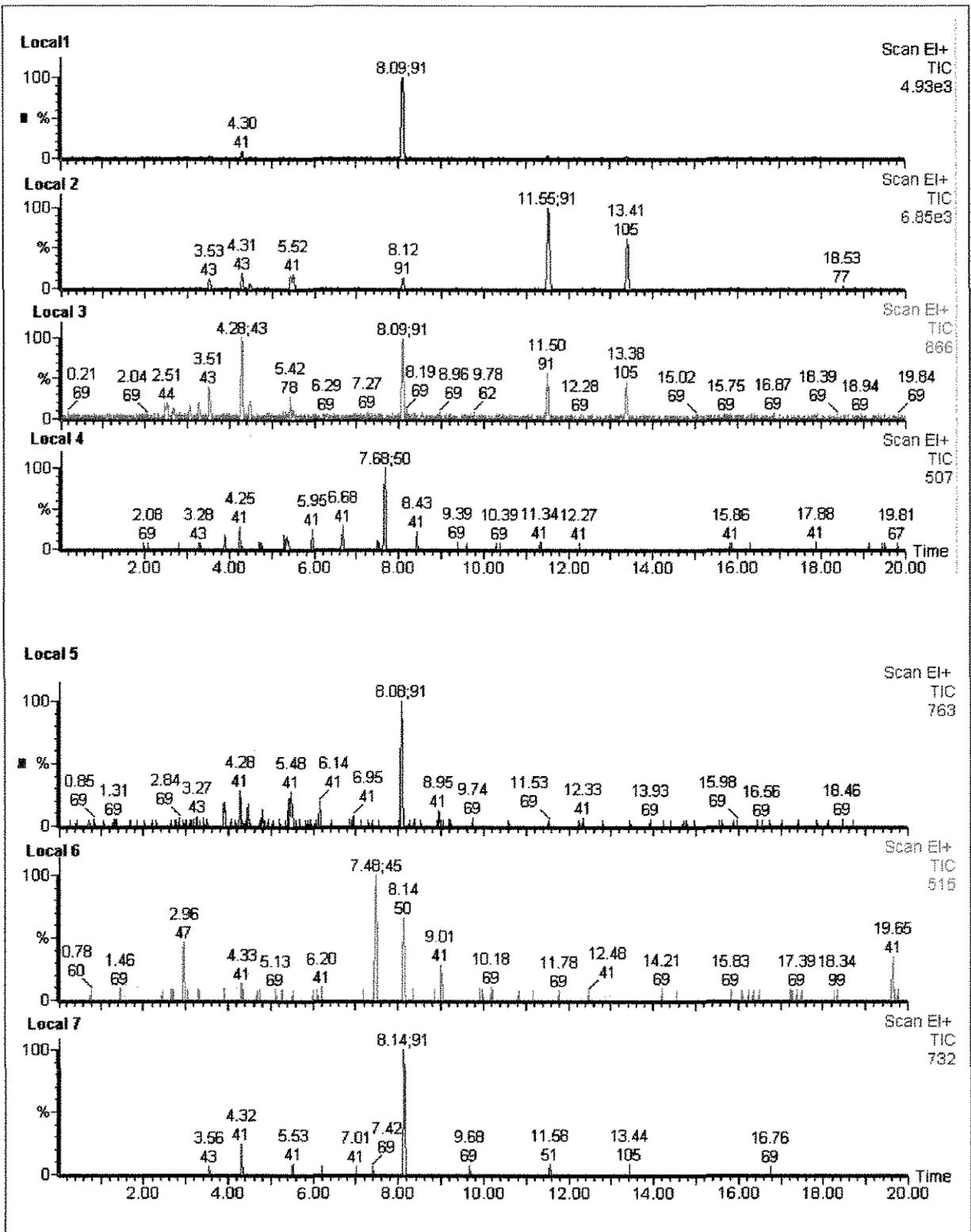


Figura 13: Cromatogramas típicos obtidos nesse período de amostragem para cada local.

Analisando os resultados obtidos nos diferentes locais, em relação às suas posições geográficas e localização das fontes, pôde-se observar que os locais 2, 3 e 7, a sudoeste e a sul das principais fontes poluidoras (vide mapa anexo A), em períodos onde poucos compostos foram detectados, menor influência das fontes sofreram estes locais devido a condições de dispersão com relação a direção de ventos. O quadro muda quando aumenta a frequência de ventos na direção norte e nordeste (das fontes para os locais), e mais compostos são detectados, o que foi observado a partir do dia 5 de junho.

A análise dos resultados com relação a localização dos pontos de coleta e influência das fontes poluidoras pôde ser feita com o auxílio das rosas dos ventos para os períodos em questão, as quais são apresentadas na figura 14.

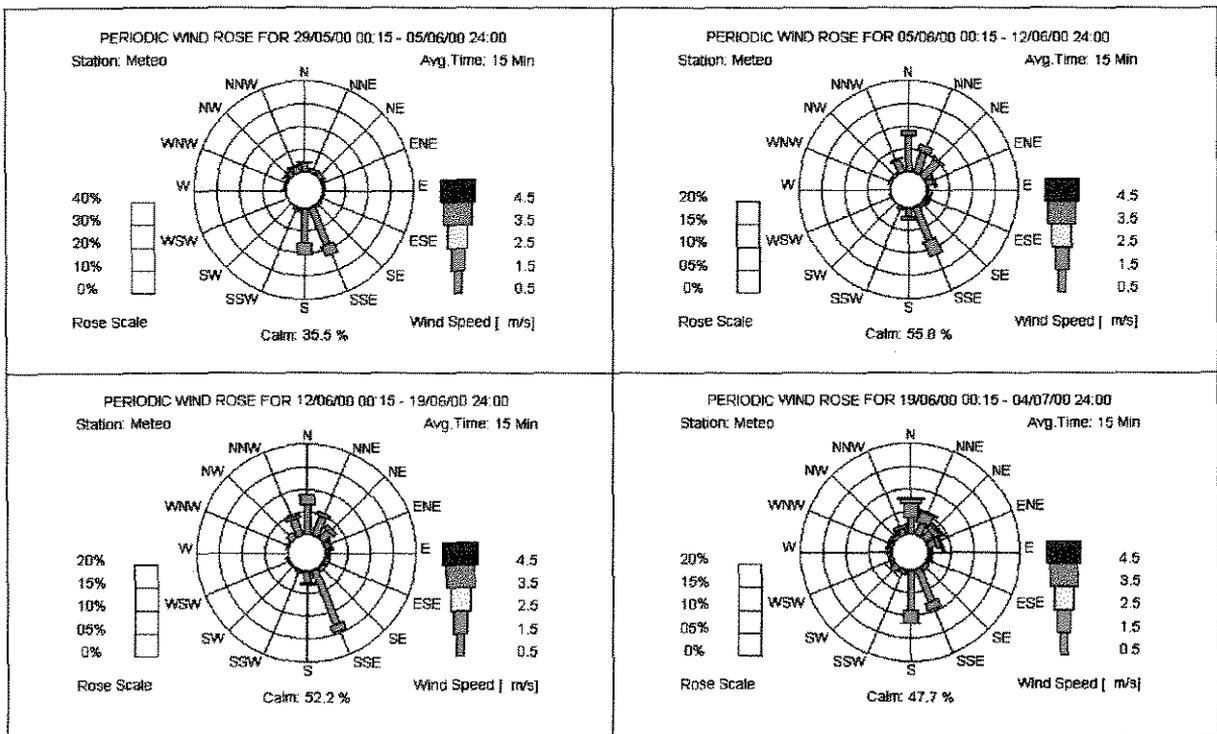


Figura 14: Rosas dos ventos para o período de 29 de maio a 04 de julho.

Os dados meteorológicos utilizados no presente trabalho foram obtidos da estação móvel de monitoramento da qualidade do ar do LPDTA, localizada em Paulínia.

Dois locais de amostragem (2 e 3), apresentaram-se como os que mais sofreram influências das fontes de poluição atmosférica no período de estudo, embora em diferentes proporções, sendo o local 3 menos atingido por estar mais distante das fontes. Essa relação “quantitativa” foi feita com relação à abundância dos íons detectados no sistema, representados pela corrente iônica total (TIC). Embora essa não possa ser relacionada diretamente a uma concentração atmosférica, ela indica a tendência em obtenção de maiores ou menores valores, o que está relacionada a quantidade amostrada e posteriormente injetada no sistema de análise.

Para os demais locais de amostragem pouca correlação com a direção e velocidade dos ventos pôde ser feita. É importante ressaltar que a dispersão dos COV não segue uma regra, a análise de sua variação temporal e espacial é complexa e muitos fatores devem ser levados em consideração.

Essa primeira etapa foi importante para o conhecimento preliminar da atmosfera, escolha dos locais de estudo e aprimoramento das técnicas empregadas para amostragem e análise, tal como, desenvolvimento de métodos e procedimentos analíticos, ajuste de parâmetros de coleta e análise, e preparação de padrões e curvas analíticas a partir dos compostos mais importantes identificados nessa etapa.

IV.2) Segunda etapa

A segunda etapa do trabalho (campanhas 1 e 2), teve como objetivo a obtenção de dados sobre a variação espacial e temporal das concentrações de espécies orgânicas encontradas no ar ambiente, utilizando o STS25 em 7 locais de amostragem, bem como uma posterior qualificação com o EM para confirmação da identidade das espécies encontradas.

Muitas espécies foram identificadas na atmosfera de Paulínia, embora a maioria dessas apresentaram-se em concentrações muito baixas, abaixo do limite de detecção do método (LD) de 8 ng estabelecido para o benzeno (obtido através da curva e com base em cálculos estatísticos), dificultando sua identificação.

Os compostos identificados no ar da cidade de Paulínia nessa etapa foram: benzeno*, ciclohexano, n-heptano, metilciclohexano, tolueno*, n-octano, etilbenzeno, orto-meta e para xilenos*, n-nonano, isopropilbenzeno (cumeno), os isômeros 1,3,5 e 1,2,4 trimetilbenzeno e n-decano. A identificação desses compostos foi realizada com análise das amostras coletadas de forma passiva, em sistema CG/EM, com auxílio da biblioteca NIST e estudo dos espectros obtidos, sendo que algumas espécies, aquelas assinaladas com asterisco, foram confirmadas com a injeção dos compostos puros.

A composição qualitativa da mistura de COV presente na atmosfera de estudo, foi praticamente constante para todos os locais e períodos de amostragem. Entretanto, observou-se variações significativas nas concentrações dessas espécies.

Paulínia tem as indústrias como principais fontes de COV, as quais são de grande porte e trabalham continuamente, o que significa emissões contínuas de poluentes, ou seja, todos os dias da semana e, noite e dia as emissões não são cessadas, salvo casos de manutenções e/ou problemas. Sendo assim, as variações encontradas nas concentrações dos poluentes em diferentes horas do dia e locais devem-se principalmente às condições meteorológicas locais, à topografia local e à distância entre as fontes e os locais de amostragem.

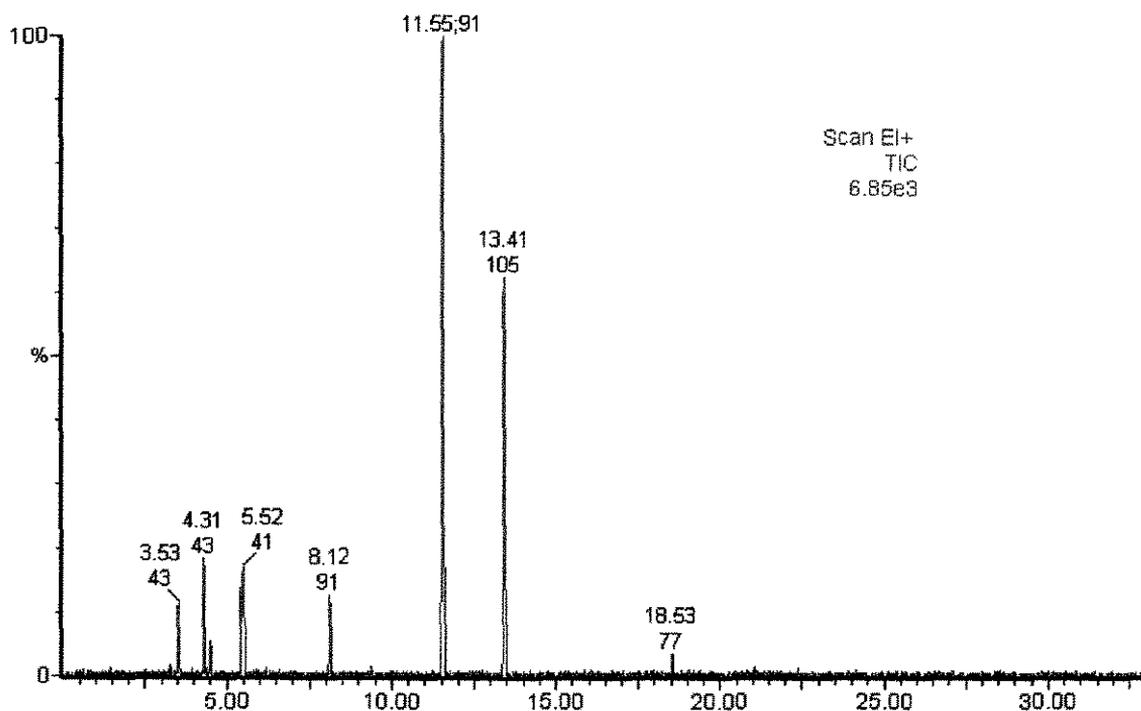


Figura 15: Cromatograma típico obtido pela análise de uma amostra de ar coletada em Paulínia.

A figura 15 traz um cromatograma típico obtido nas análises de amostras coletadas em Paulínia.

A variação espacial, ou seja, nos diferentes locais, e a temporal, dia-noite e sazonal, puderam ser observadas pela análise quantitativa das amostras, da qual os resultados são apresentados a seguir em forma de gráficos de barras, sendo que os dados de concentração encontram-se em anexo (anexo D).

Medidas de concentração das espécies que foram mais baixas que o limite de detecção do método, foram assumidas como sendo a metade desse limite, a qual variou de aproximadamente 0,3 a 0,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

As curvas analíticas utilizadas no trabalho encontram-se em anexo (anexo B). Para os cálculos da faixa de massa, a qual foram traçadas as curvas, foram utilizados os parâmetros mostrados na seção III.3.4- calibração.

Resultados da campanha 1:

Essa foi realizada somente para o primeiro ponto de amostragem (local A), na qual 32 amostras foram coletadas de forma ativa em intervalos de três horas com início no dia 15 de janeiro às 10h e término dia 19 de janeiro às 10h. Além dessas, 4 amostras foram coletadas de forma passiva, totalizando 36 amostras nesse período de amostragem. A temperatura média no período foi de 27°C e ocorrências de chuvas foram registradas.

Os resultados obtidos nessa campanha são apresentados a seguir na forma de gráficos de barras por dia e período de amostragem, além dos dados de direção e velocidades de ventos (rosa dos ventos) associados a cada período.

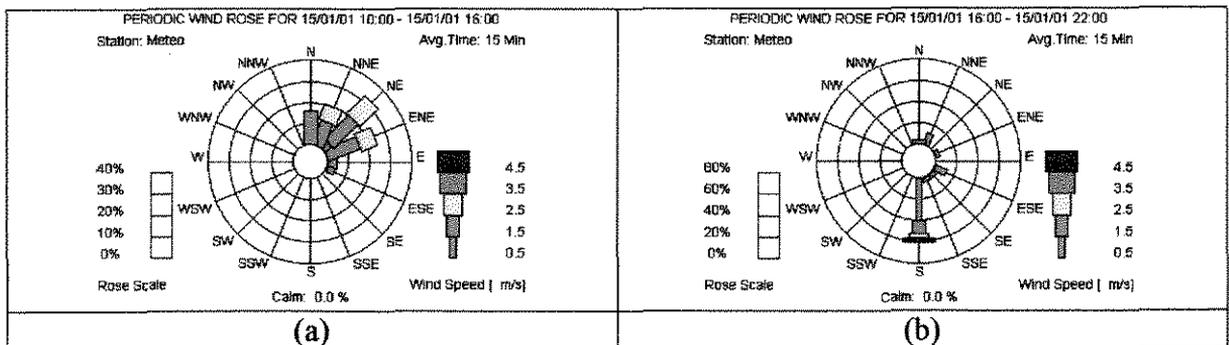
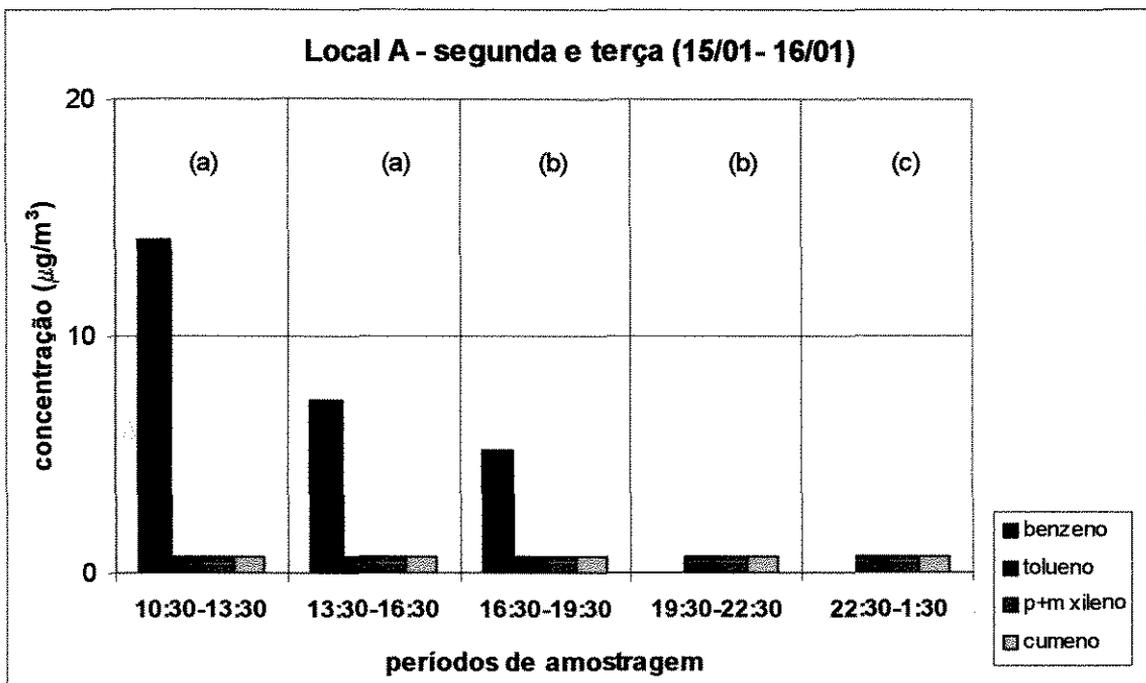


Figura 16: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de vento obtidos no período.

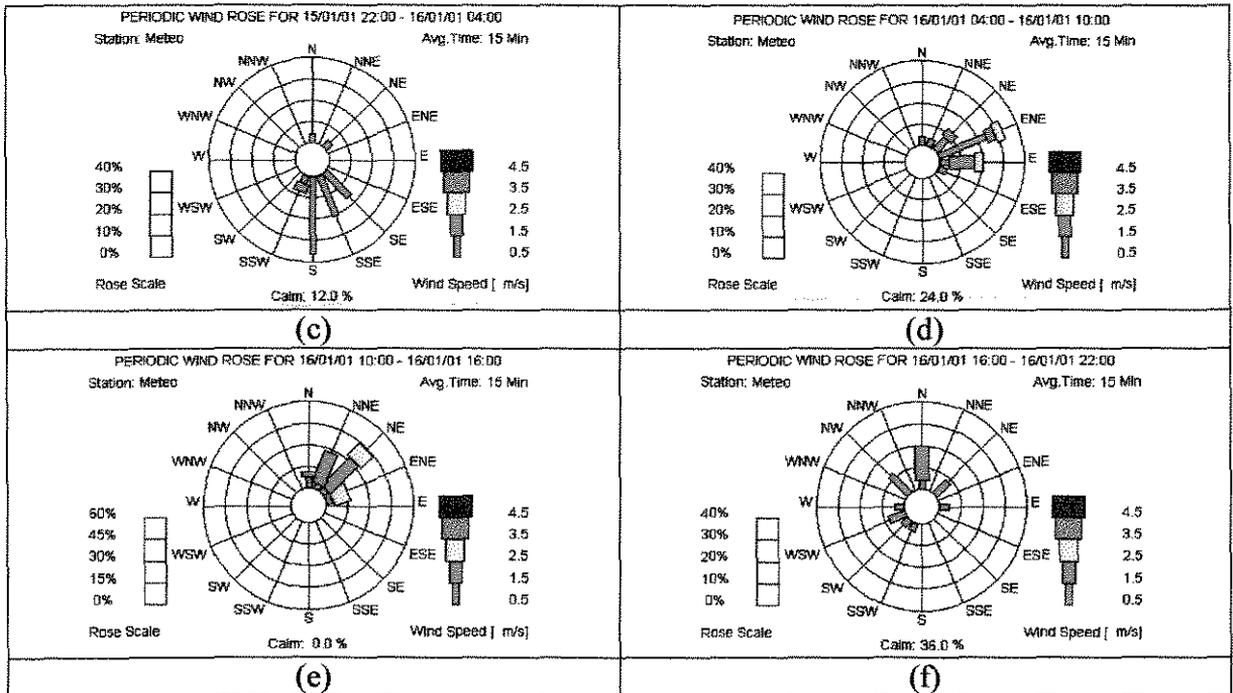
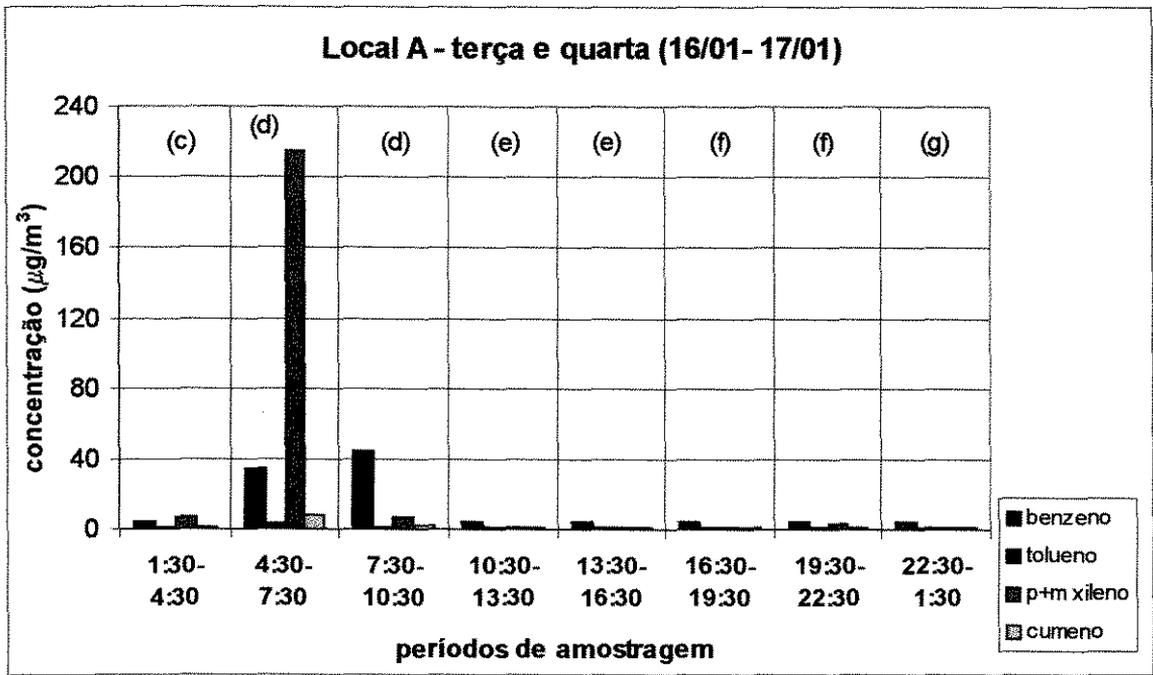


Figura 17: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de vento obtidos no período.

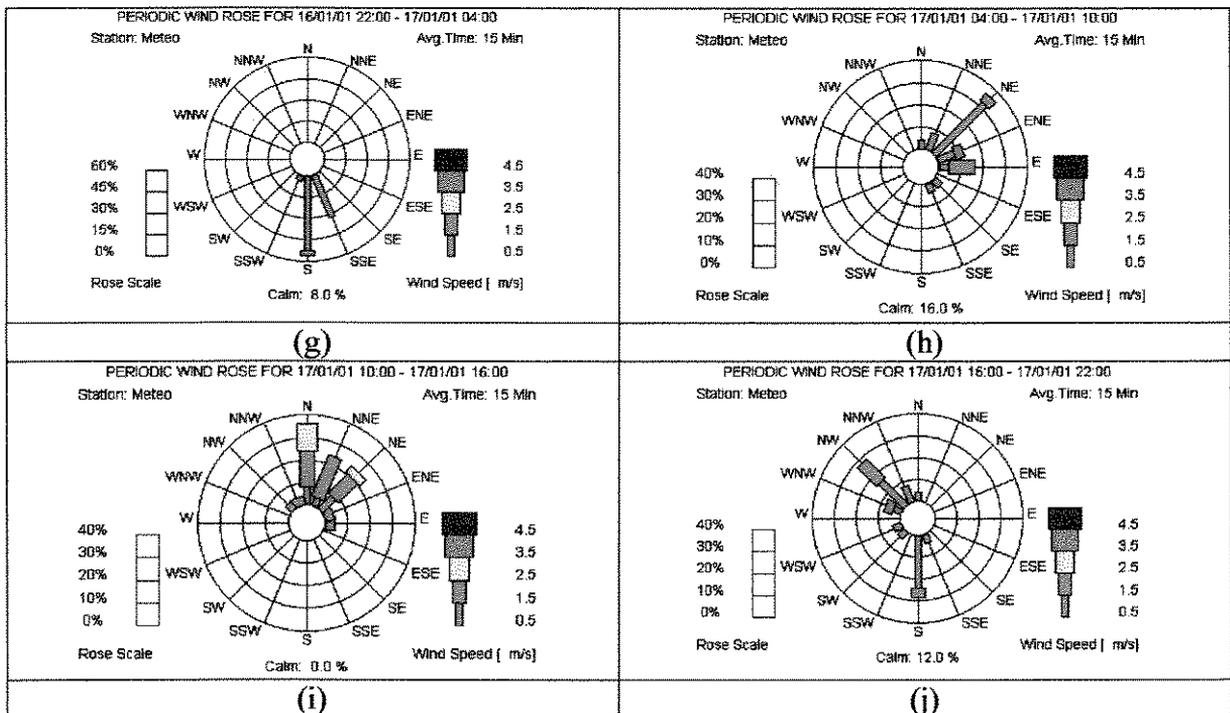
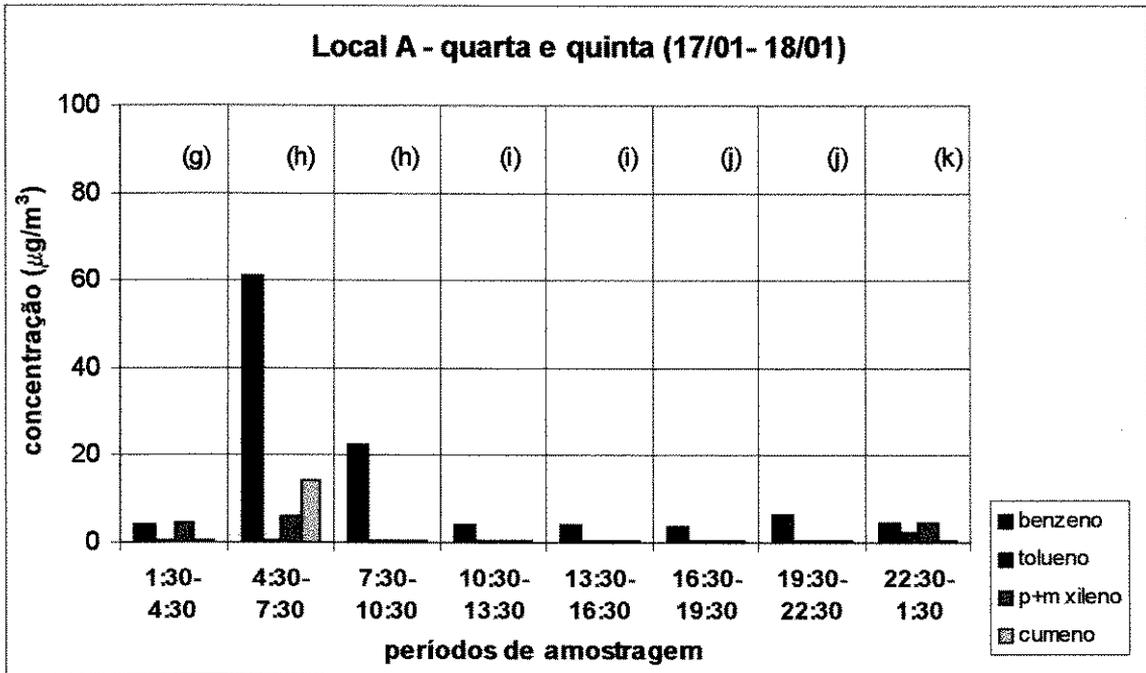


Figura 18: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de vento obtidos no período.

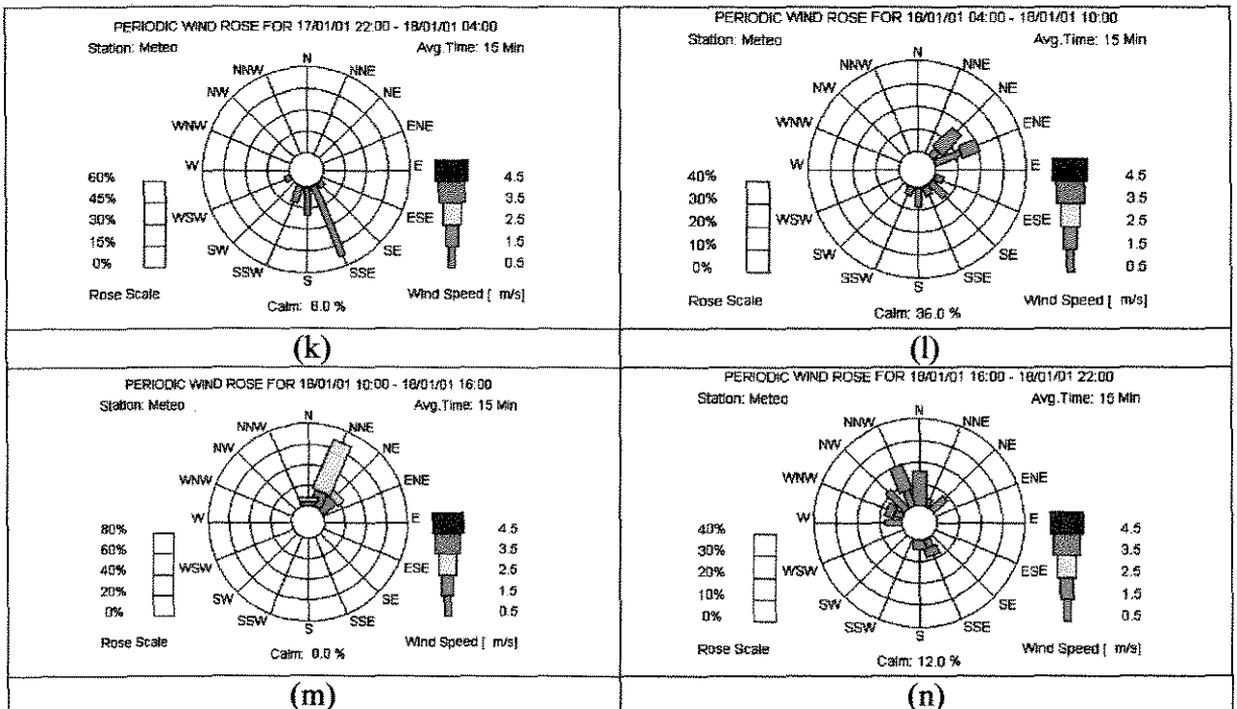
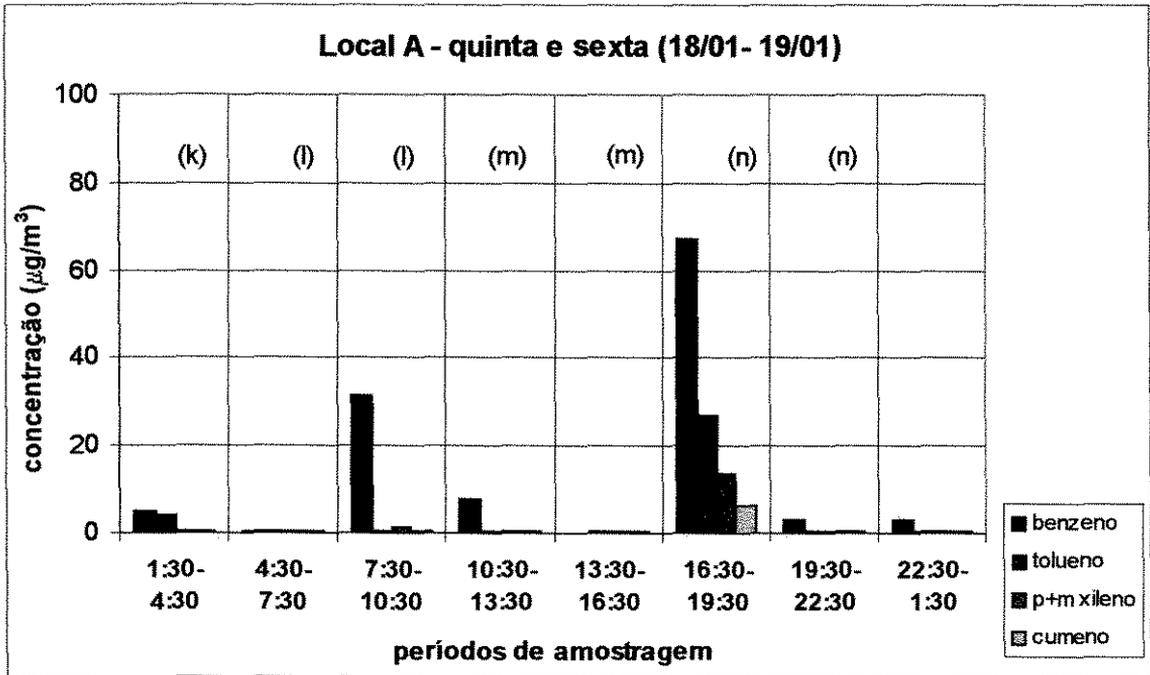


Figura 19: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de vento obtidos no período.

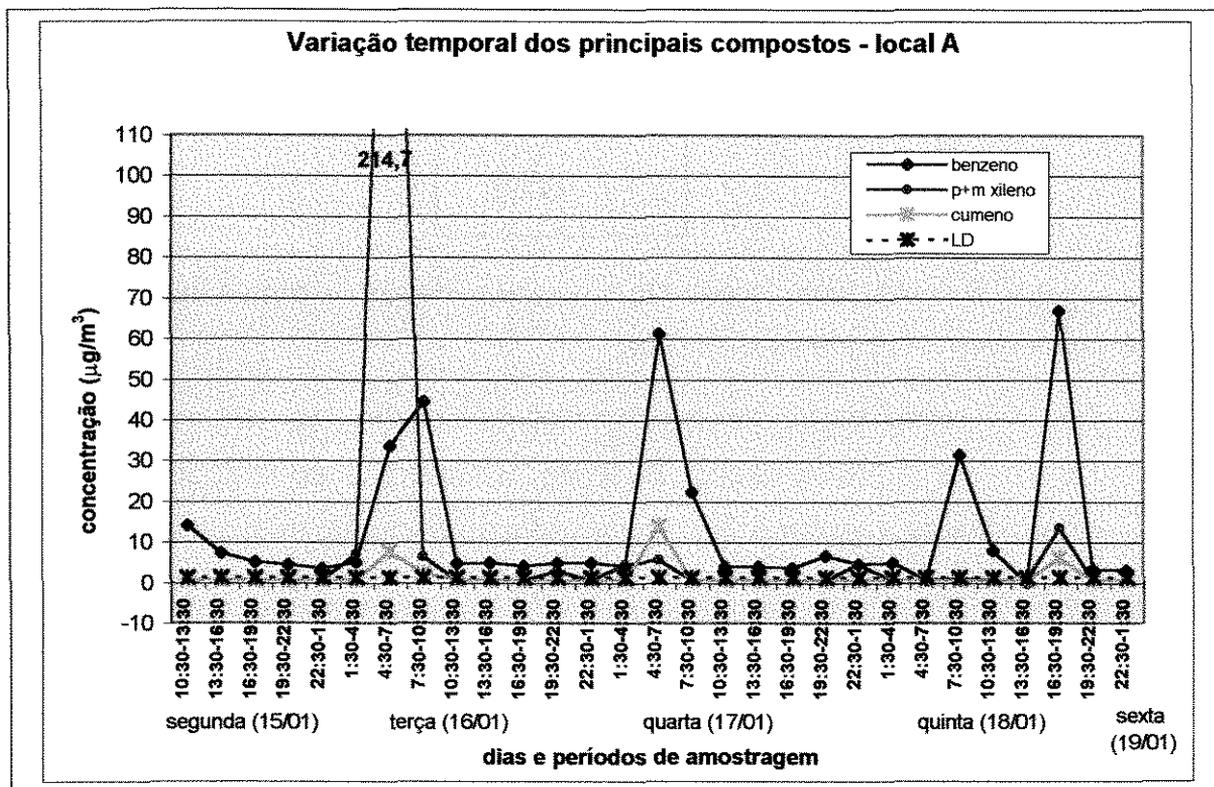


Figura 20: Variação temporal dos principais compostos encontrados.

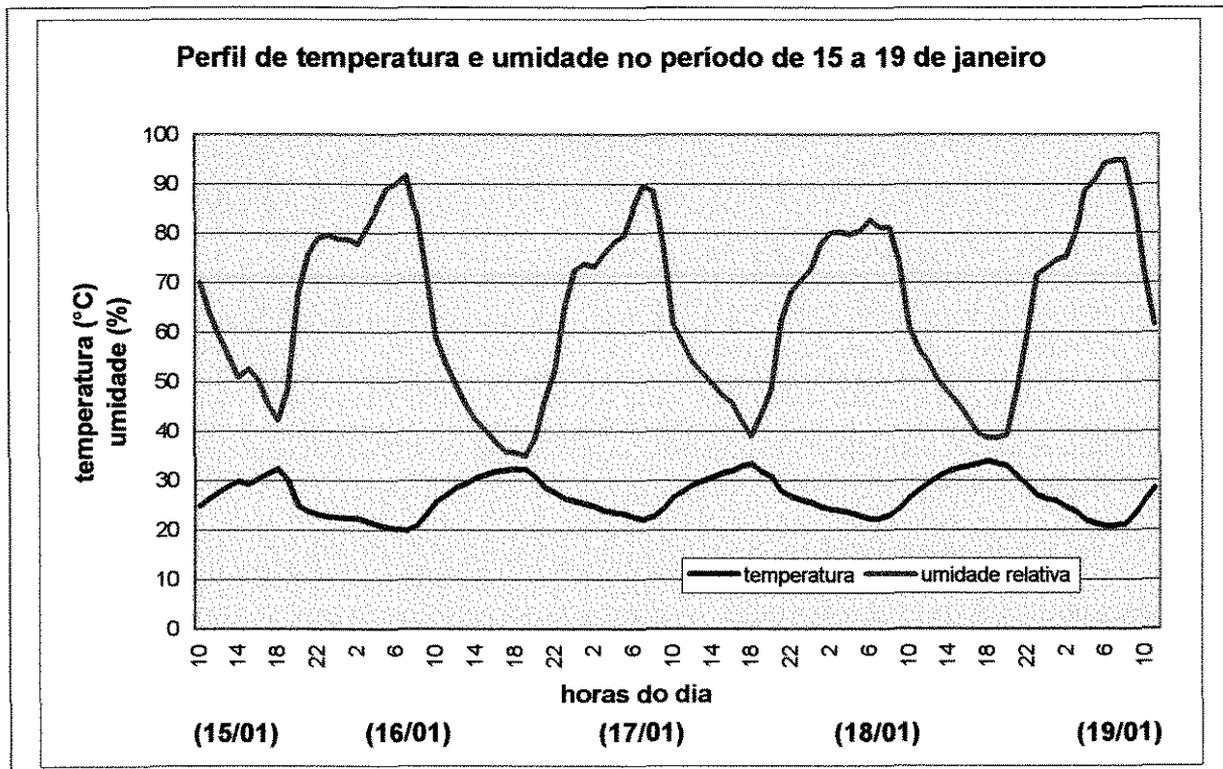


Figura 21: Perfil de temperatura e umidade relativa no período estudado.



O local A é um ponto localizado nas proximidades de fontes industriais, e está em uma área de chácaras e cultivos.

De um modo geral, as concentrações atmosféricas da maioria dos compostos apresentaram-se abaixo do limite de detecção do método (LD), em todos os períodos de amostragem, com exceção ao benzeno, m+p xileno, tolueno e cumeno.

Durante essa semana de amostragem, puderam ser destacados três períodos mais críticos, ou seja, que apresentaram maiores níveis de poluição (ver figura 20). O primeiro, dia 16 das 4h30 às 7h30, no qual m+p xileno apresentaram um valor de concentração acima do faixa máxima de trabalho ($165 \mu\text{g}/\text{m}^3$), dia 17 também das 4h30 às 7h30, no qual benzeno e cumeno apresentaram as concentrações de $61,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $14,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$; e dia 18 das 16h30 às 19h30, no qual benzeno apresentou a maior concentração obtida na semana ($67,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Nessas três situações ocorreram ventos vindos de norte e nordeste sendo a ocorrência de calmaria de 12 a 24%.

Observando as figuras 16 a 19, nota-se que em períodos que predominam ventos de sul, as concentrações dos poluentes apresentam níveis mais baixos, o que pode ser explicado pela localização desse ponto, o qual está a sul e sudoeste das principais fontes.

Níveis baixos também são encontrados nos períodos entre 10h e 16h, independente da direção de vento, o que pode estar relacionado ao período do dia com maior incidência de radiação solar favorecendo as reações fotoquímicas e melhores condições de dispersão. Observando as rosas dos ventos, nota-se que esses períodos apresentam 0% de calmaria, indicando condição favorável à dispersão.

Devido às massas coletadas estarem abaixo do limite de detecção, um novo teste foi realizado no mesmo local (ponto A), nos dias 30 e 31/01 e 01/02/01, dobrando-se o volume de coleta (12L).

Os resultados obtidos com esse teste são apresentados na tabela D.2 do anexo D. Como muitos compostos continuaram apresentando níveis abaixo do limite do método, foram focados para estudo somente as espécies presentes em maiores níveis.

Resultados da campanha 2:

Essa campanha foi realizada em julho, agosto e setembro de 2001, meses de inverno e início da primavera.

Durante as coletas no mês de julho as temperaturas médias dos períodos de amostragem foram de 17 e 19°C, em agosto de 20 e 21°C e em setembro de 20°C.

A campanha 2 pode ser concluída, sendo realizada em 7 locais, 6 em Paulínia (A, B, C, D, E, F), vide mapa em anexo C, e um na cidade de São Paulo (local G). Os resultados são apresentados a seguir por local e período.

Local A: Amostragem realizada no período de 13 a 20 de julho

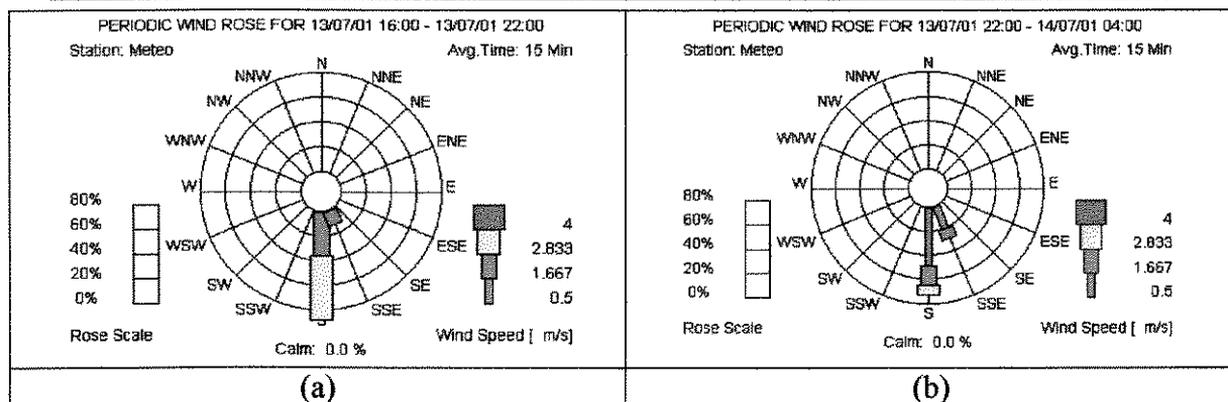
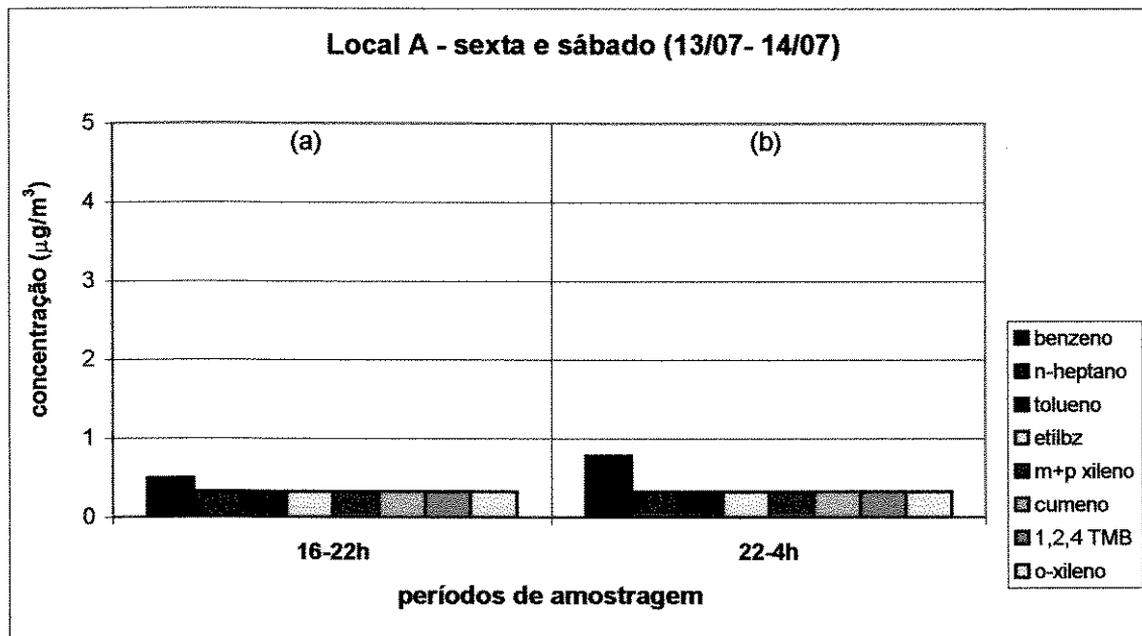


Figura 22: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de vento obtidos no período.

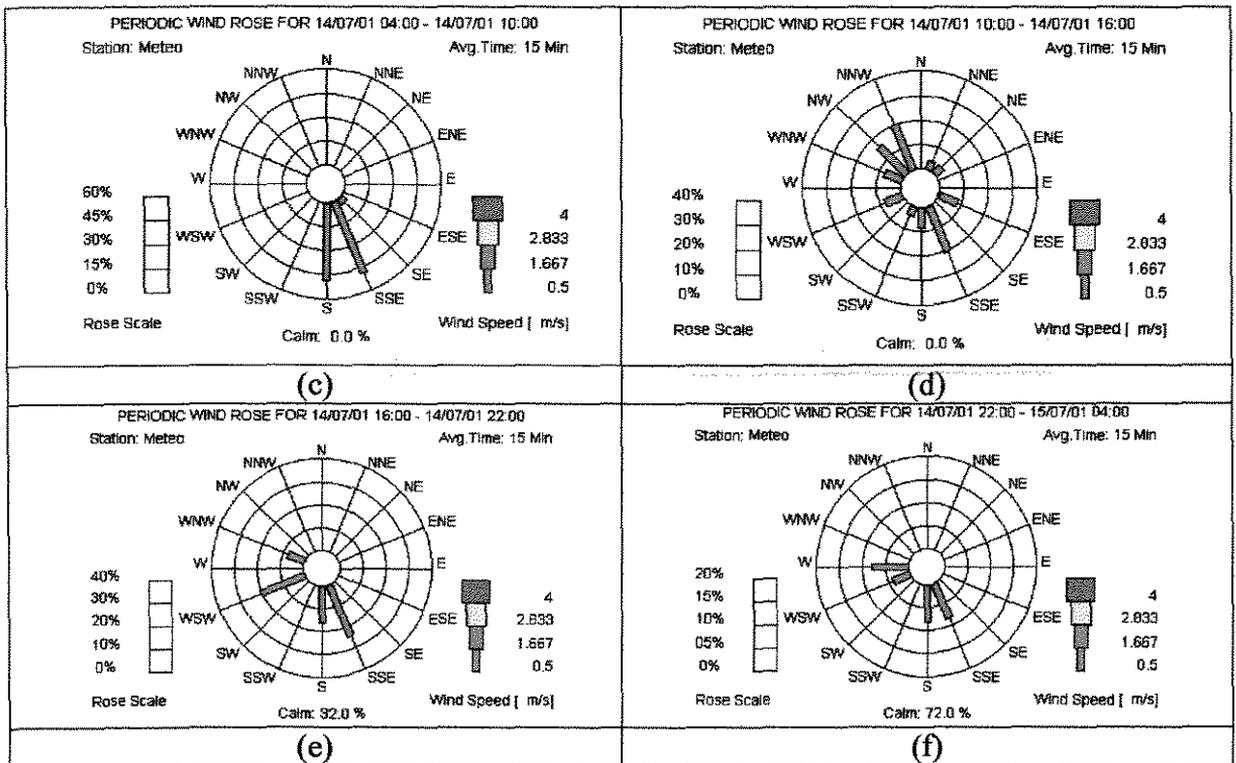
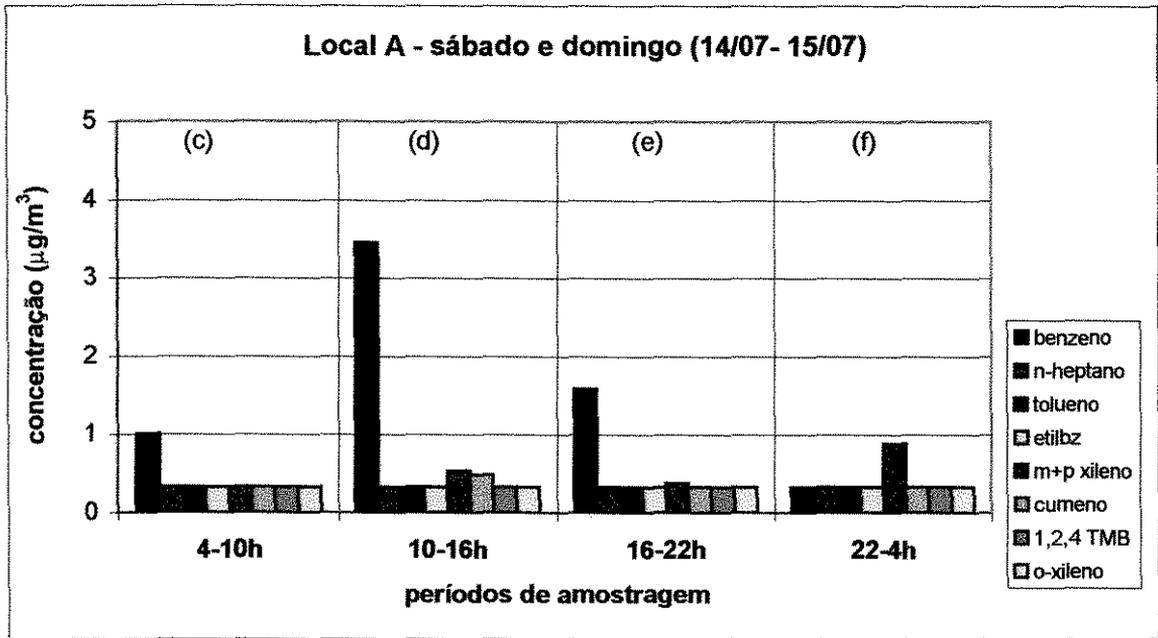


Figura 23: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

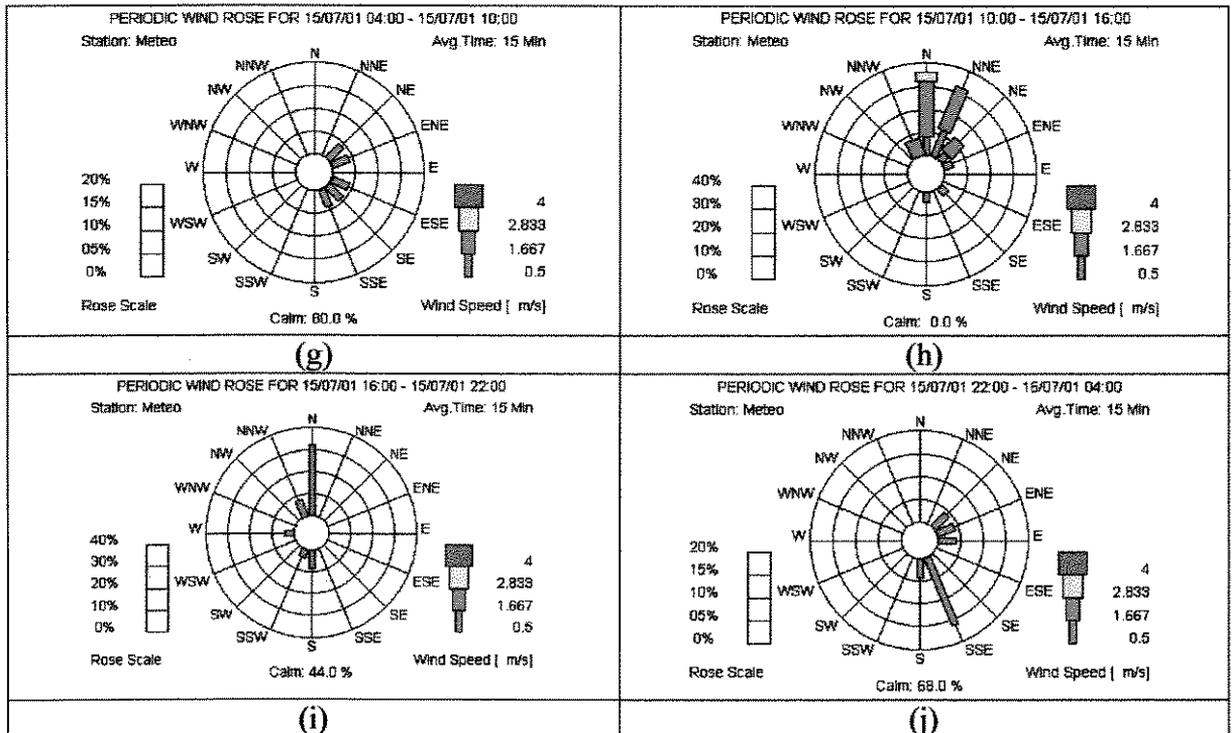
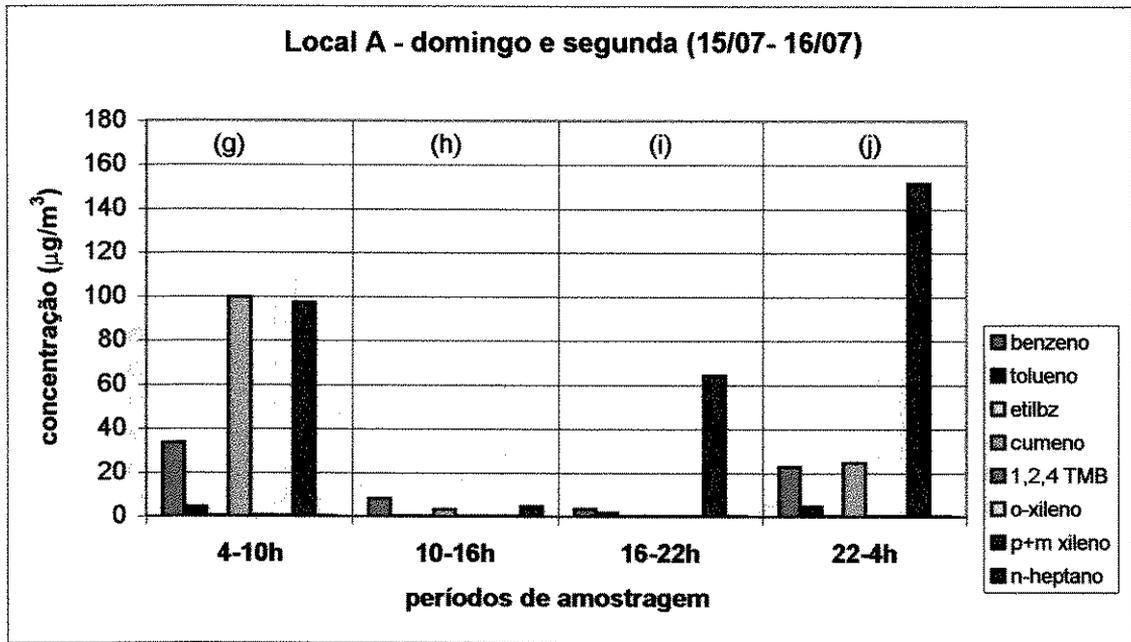


Figura 24: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de vento obtidos no período.

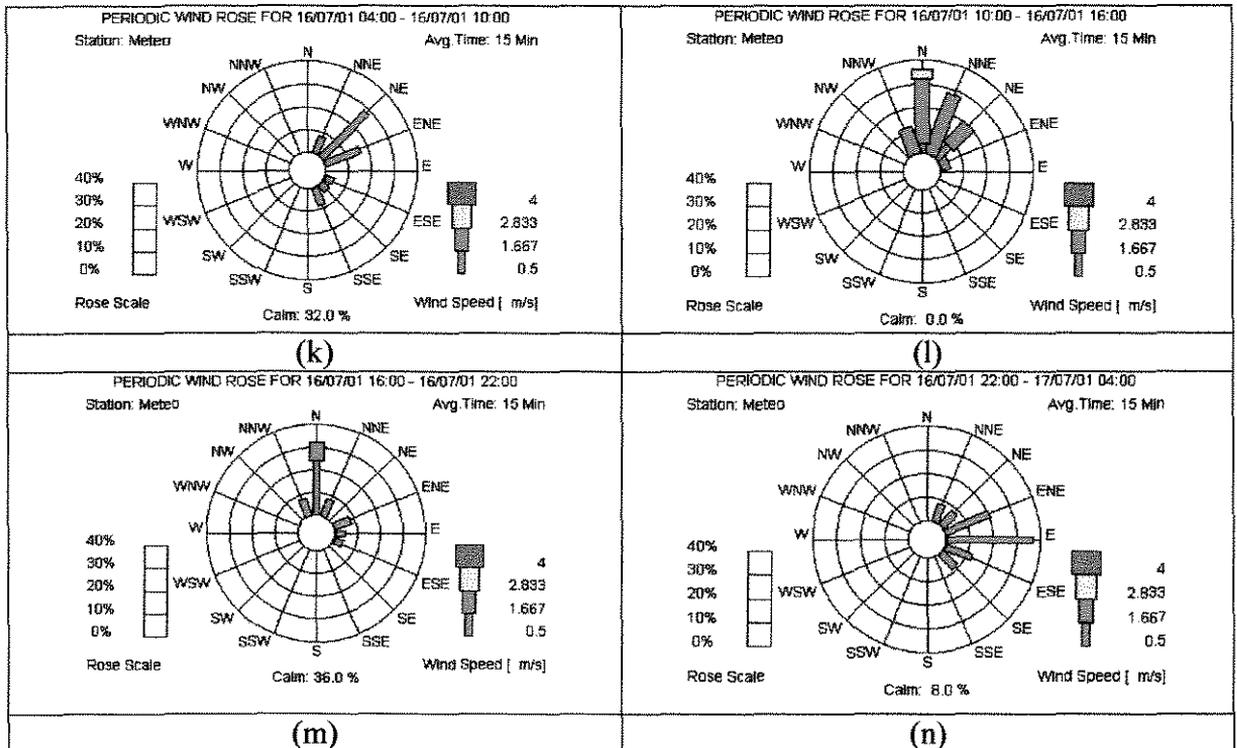
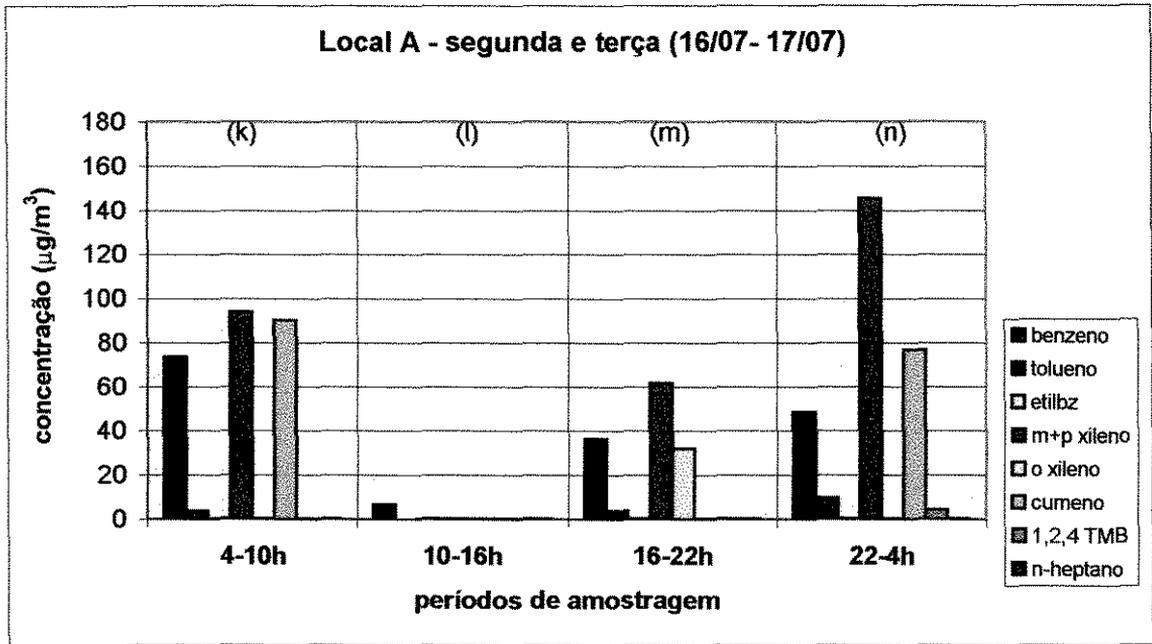


Figura 25: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

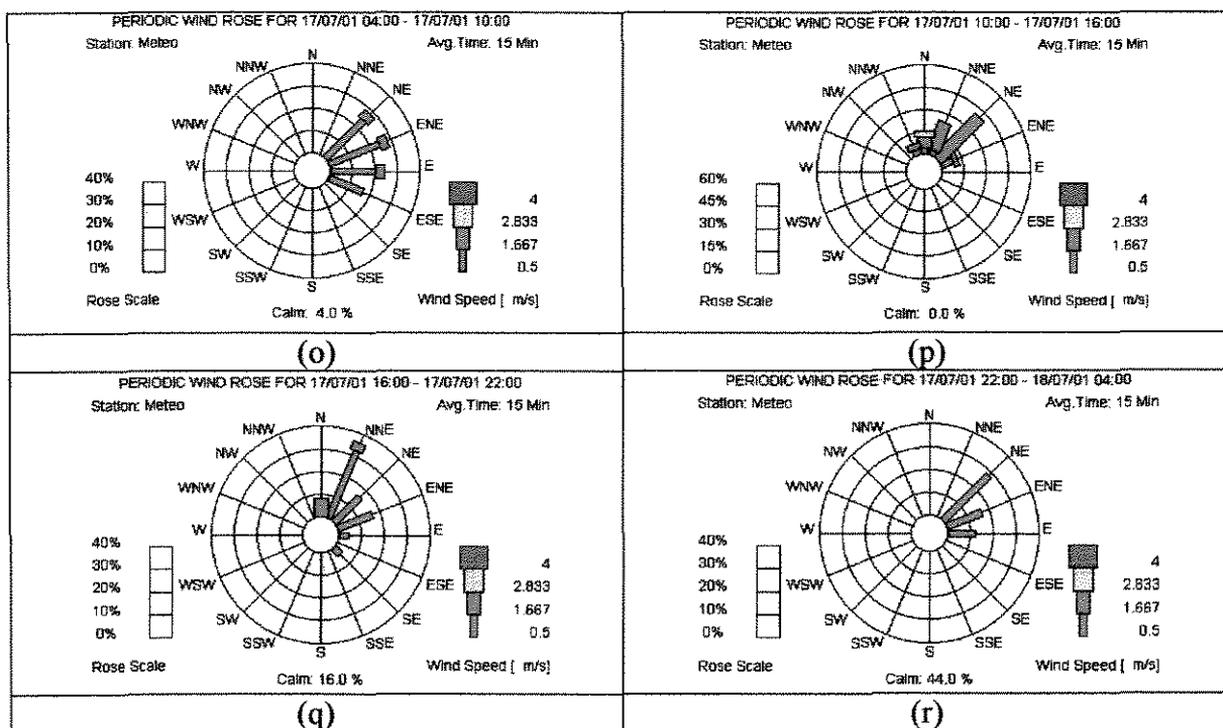
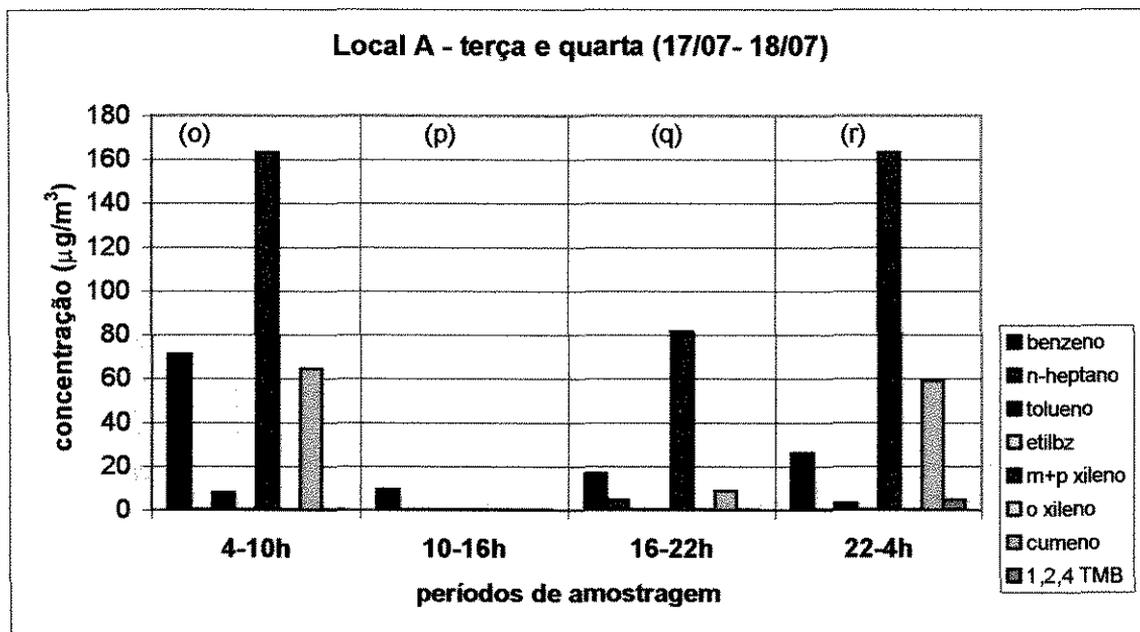


Figura 26: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de vento obtidos no período.

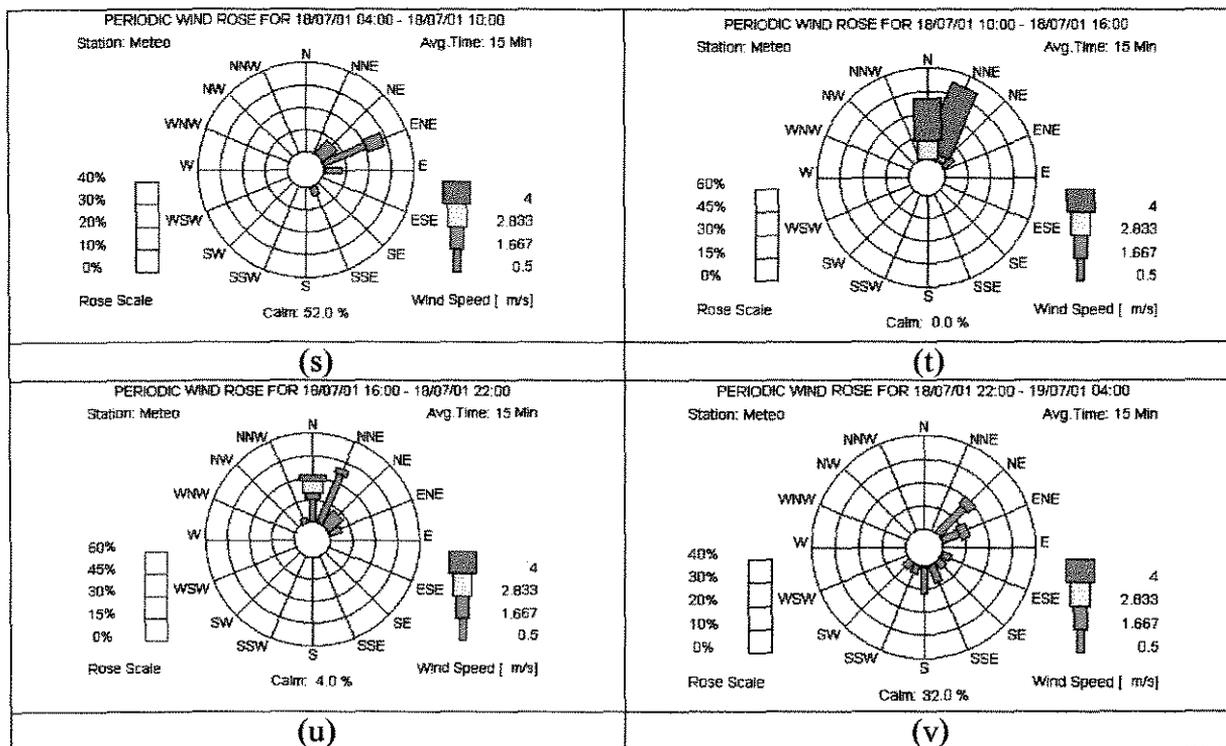
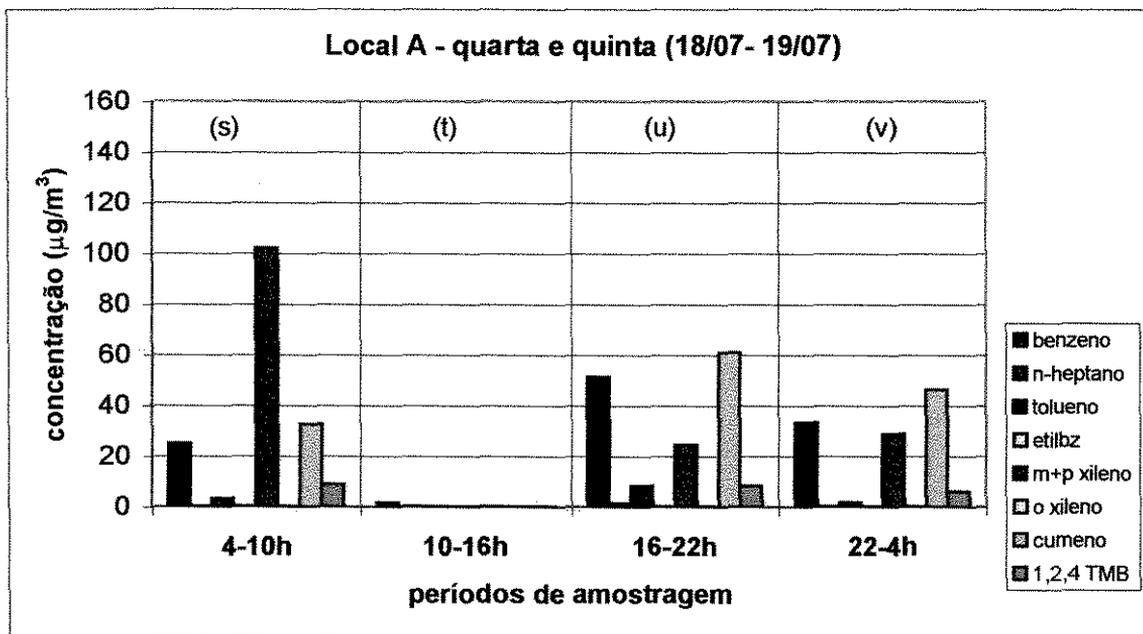


Figura 27: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de vento obtidos no período.

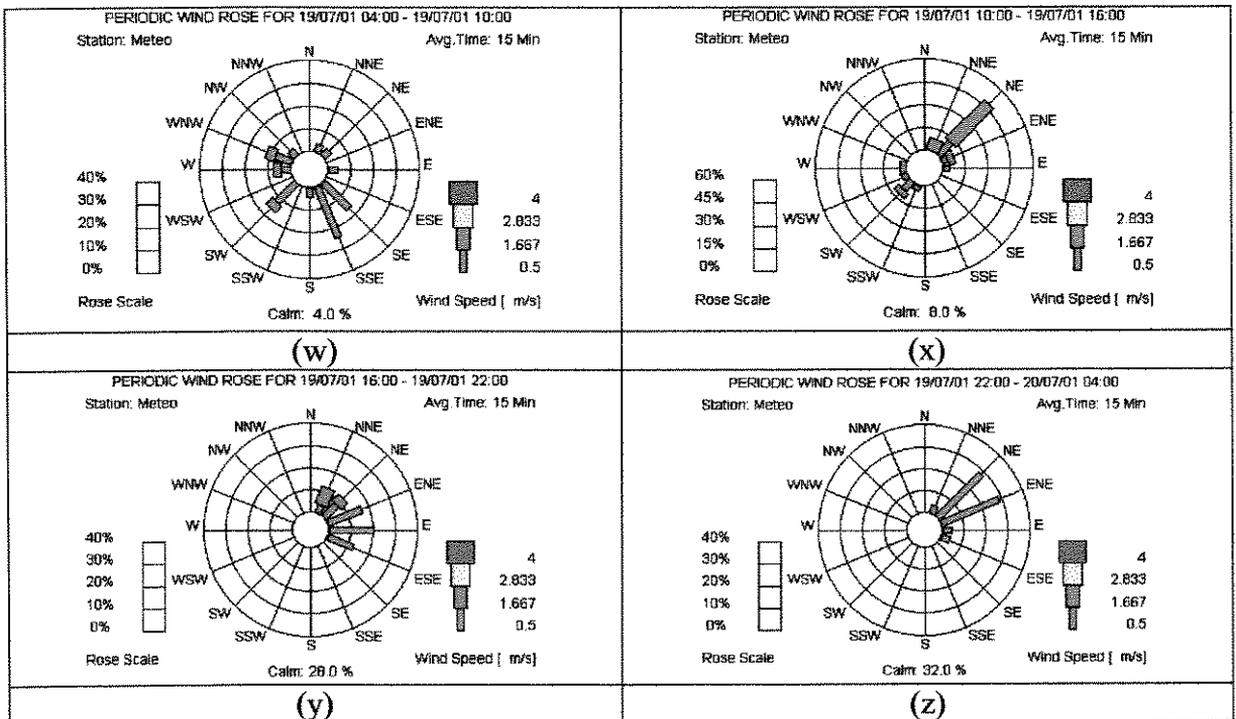
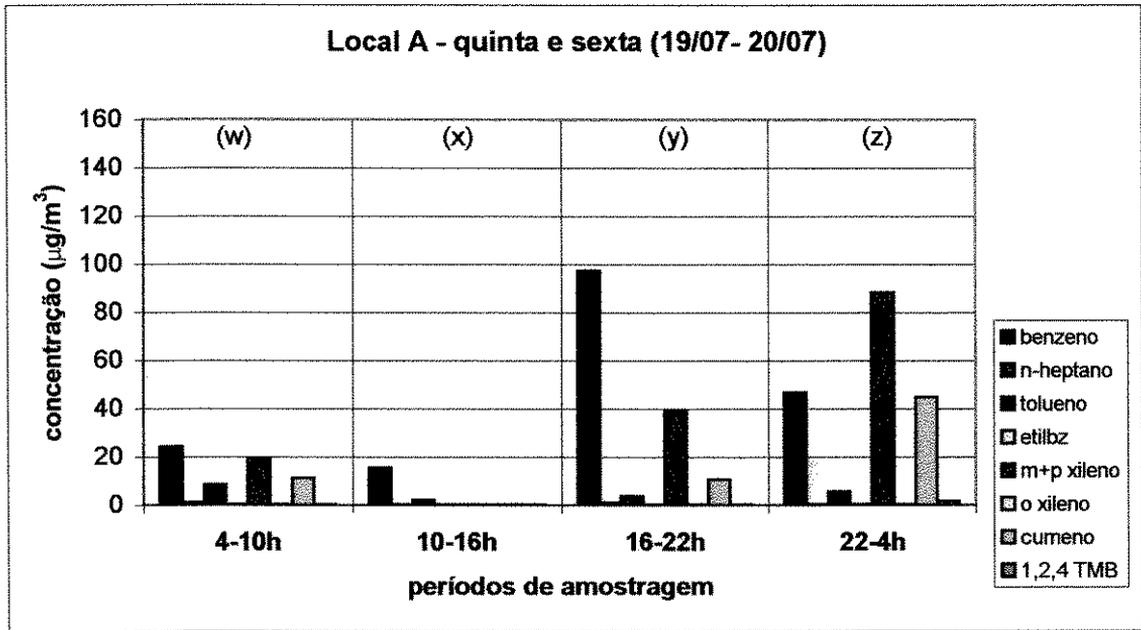


Figura 28: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

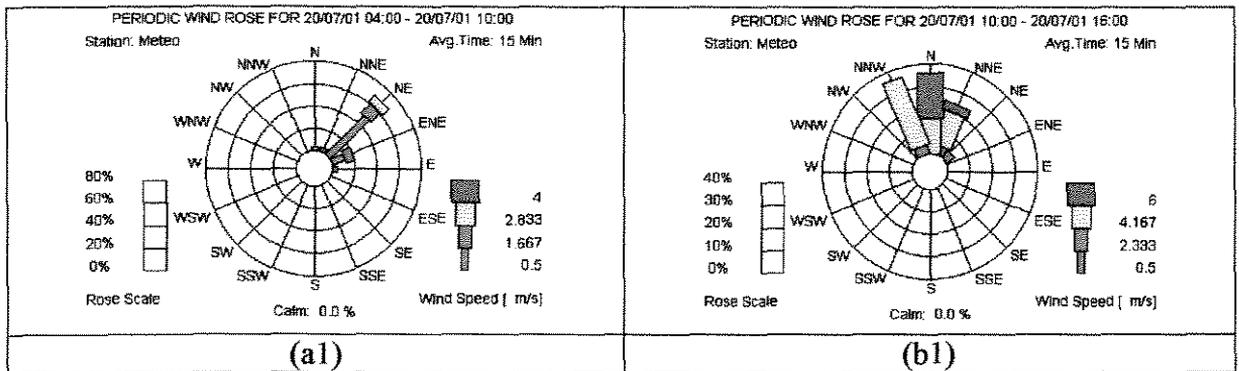
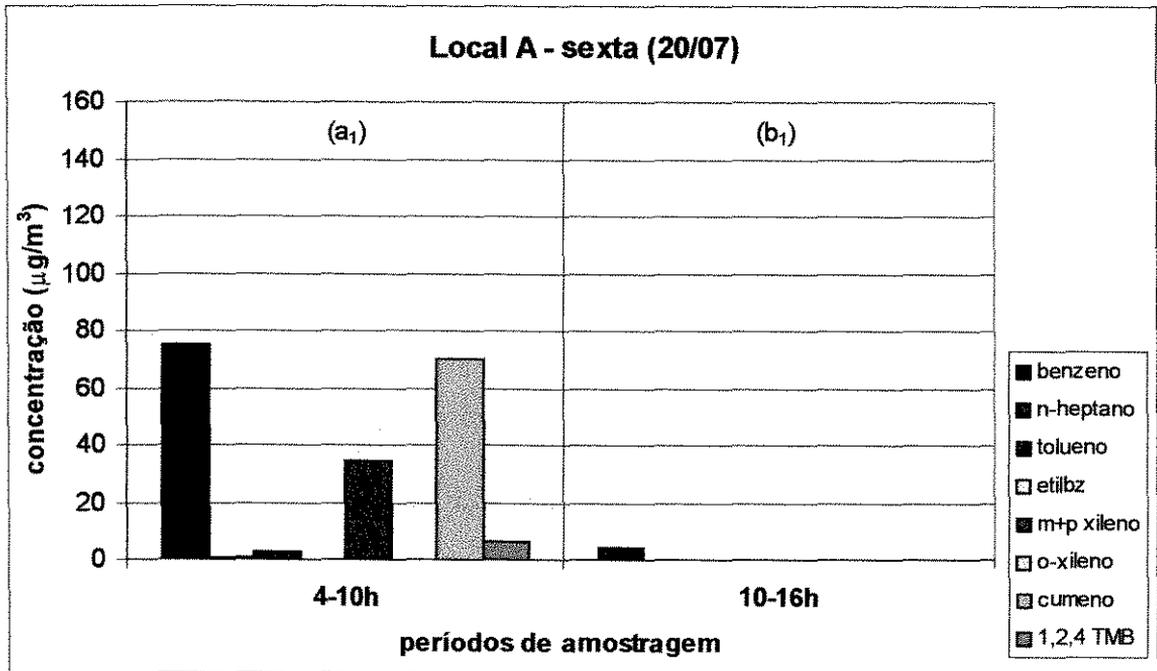


Figura 29: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

Para esse local e período os compostos mais abundantes foram benzeno, m+p xileno e cumeno, repetindo os resultados obtidos na campanha 1, mostrando coerência com as atividades industriais próximas ao local, as quais possuem fontes de emissão desses compostos.

Nesse período de amostragem não foram registradas ocorrências de chuvas, embora a umidade relativa do ar atingiu valores maiores do que 90% durante as madrugadas dos dias 14 e 15 de julho. Os dias foram ensolarados e quentes, atingido T_{max} de 30°C nos dias 18 e 20, o que contribui para a dispersão dos poluentes.

Com análise das figuras 22 a 29, nota-se claramente que as concentrações dos poluentes aparecem mais baixas durante o período de amostragem de 10h às 16h, independente de fatores como direção e velocidade de ventos, embora observa-se 0% de calmaria em todos esses intervalos (exceto no dia 17/07), o que favorece a dispersão reduzindo os níveis de poluição. Outra consideração para ocorrência de menores concentrações nesse período é o fato de que nessas horas do dia a radiação solar é maior, intensificando as reações fotoquímicas. Além disso, a instabilidade atmosférica nesse período também é maior, favorecendo a dispersão dos poluentes.

Contrariamente aos resultados obtidos, esperava-se encontrar maiores concentrações atmosféricas no período de 10h às 16h, horas mais quentes do dia, assumindo-se que muitas fontes contribuintes para a emissão de COV são perdas por evaporação em tanques de armazenamento e em estações de tratamento de efluentes, as quais são intensificadas nos horários mais quentes do dia, que coincidem com o período amostrado.

De acordo com os resultados obtidos, nota-se que embora algumas emissões de COV sejam intensificadas no período estudado de 10h às 16h, a maior incidência de radiação solar e as melhores condições de dispersão “compensam” esse fator, levando a menores concentrações no período.

Na figura 30 observa-se que nos primeiros dias de amostragem (13 e 14 de julho), intervalo que predominaram ventos de sul e sudeste, as concentrações atmosféricas dos poluentes em estudo permaneceram baixas. Fato tal que muda a partir do dia 15, quando aumentam as frequências de ventos provenientes de norte e nordeste (ventos das fontes para o local de amostragem – vide mapa anexo C).

Assim sendo, a compreensão dos resultados obtidos é complexa, as concentrações de COV na atmosfera são dependentes de diversos fatores, desde as características das fontes até as variações na radiação solar incidente, na direção e velocidade de ventos e na estabilidade atmosférica.

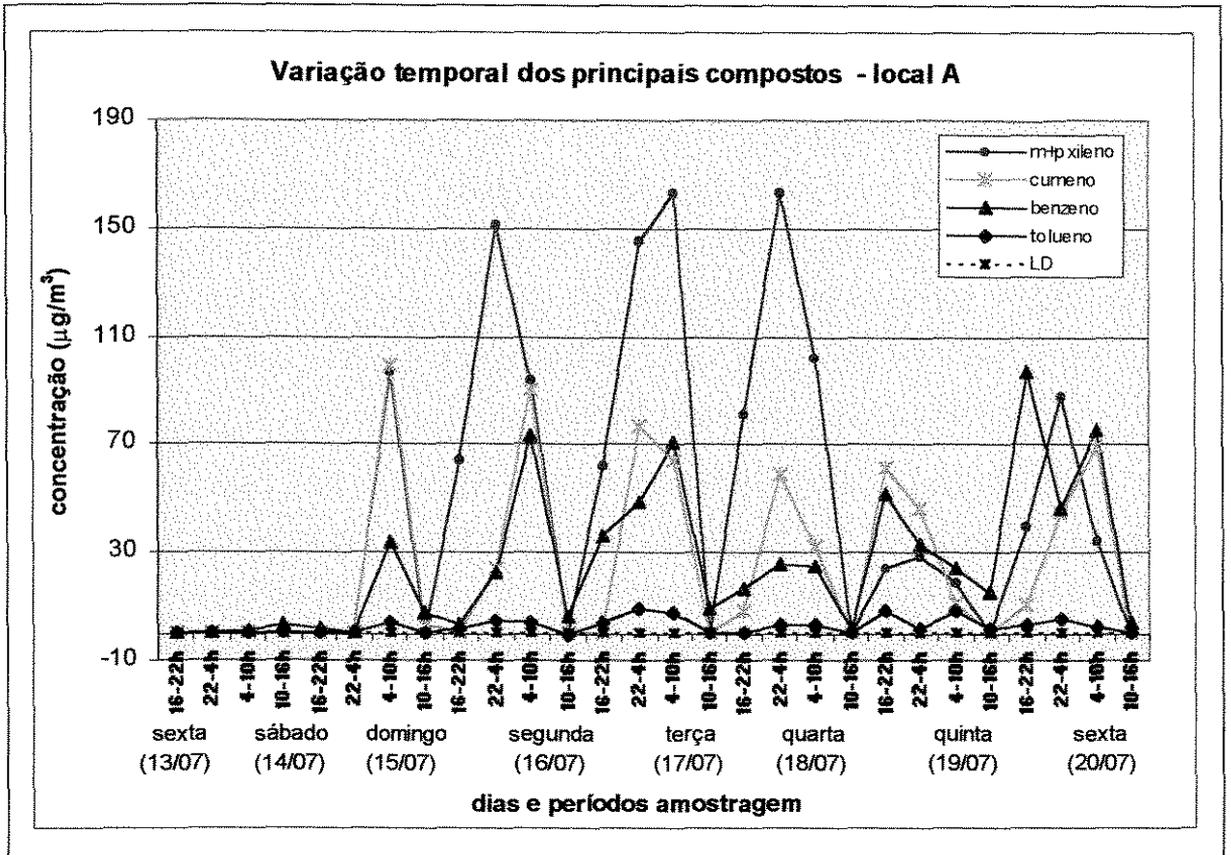


Figura 30: Variação temporal dos principais compostos encontrados.

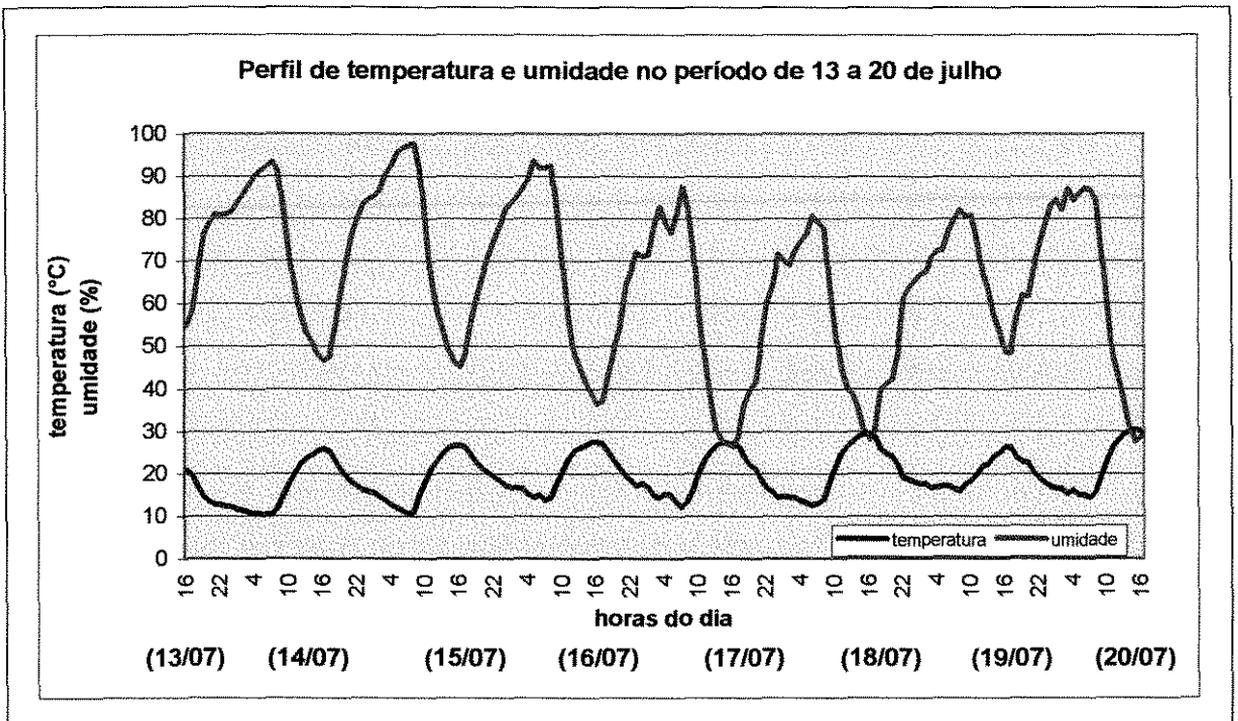


Figura 31: Perfil de temperatura e umidade no período estudado.

Local B: Amostragem realizada de 24 a 31 de julho

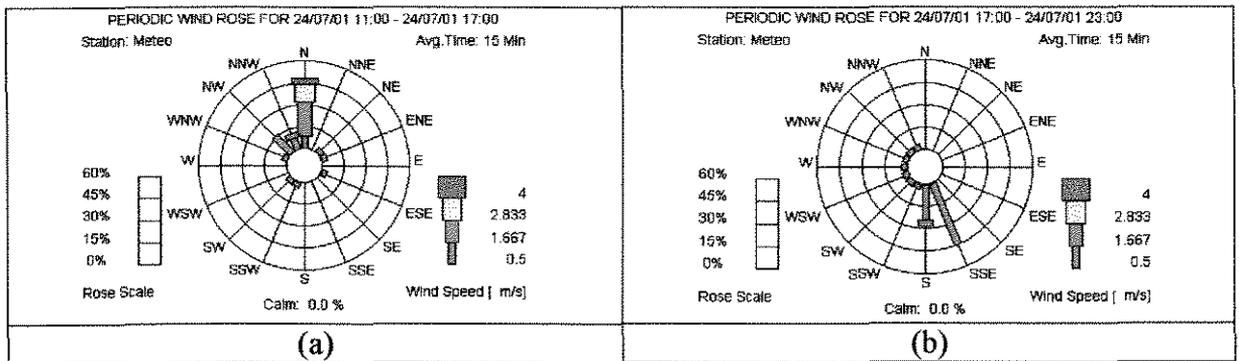
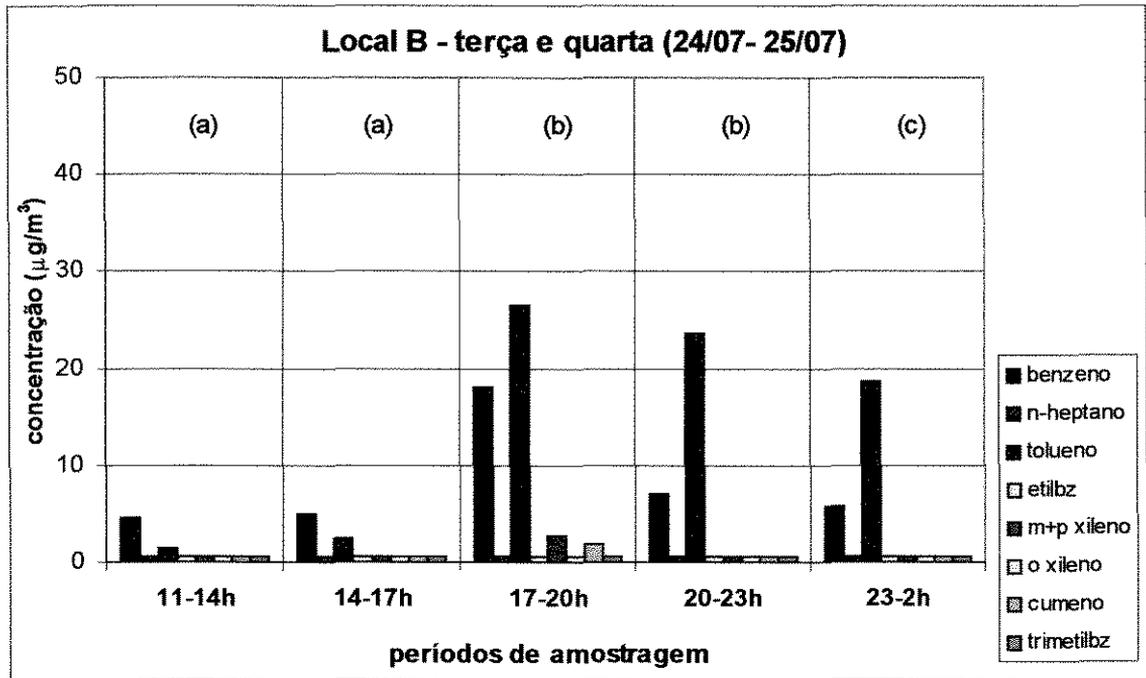


Figura 32: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

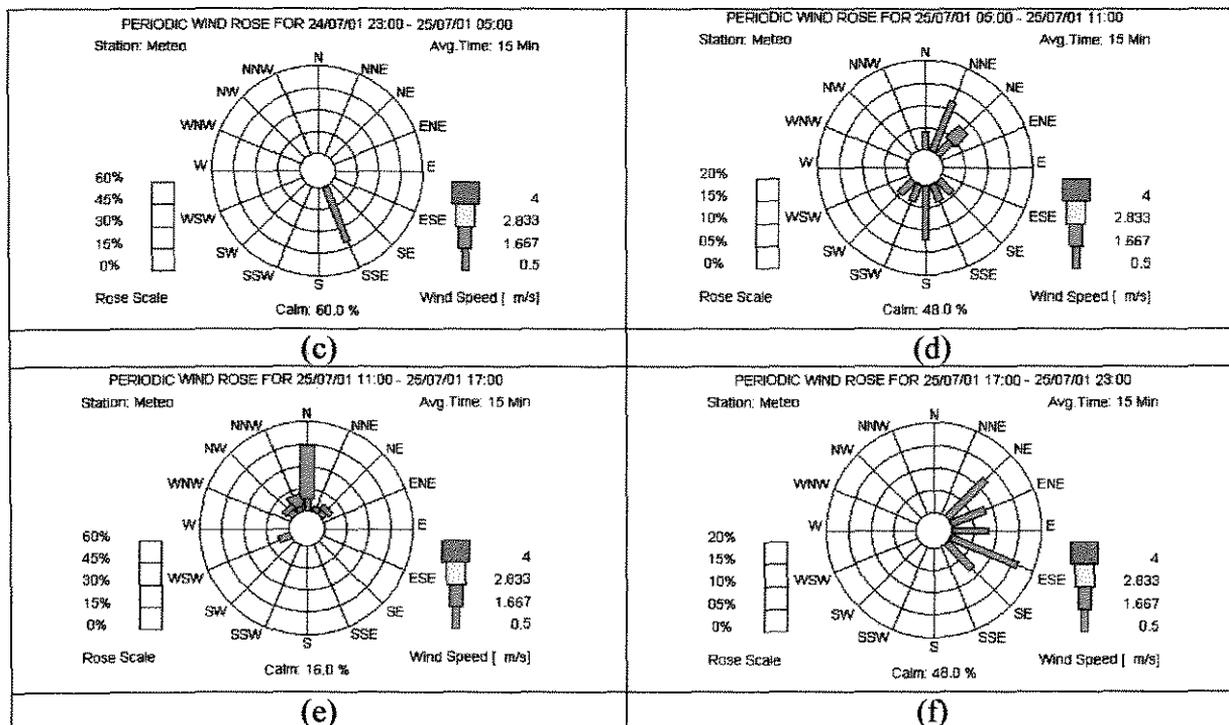
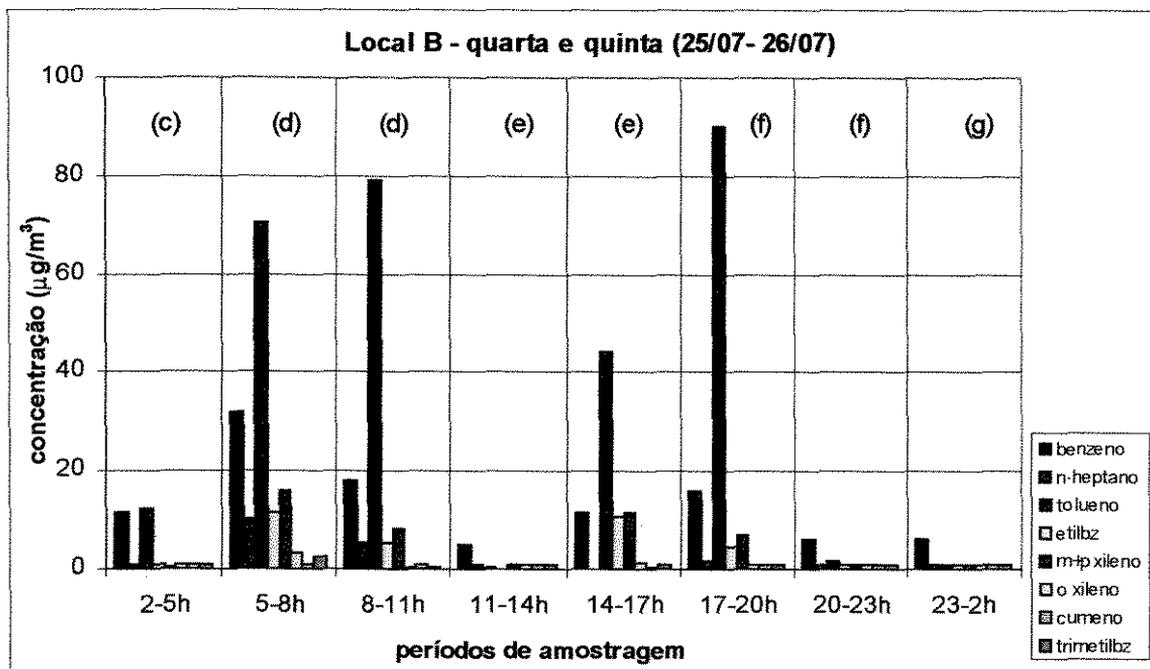


Figura 33: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

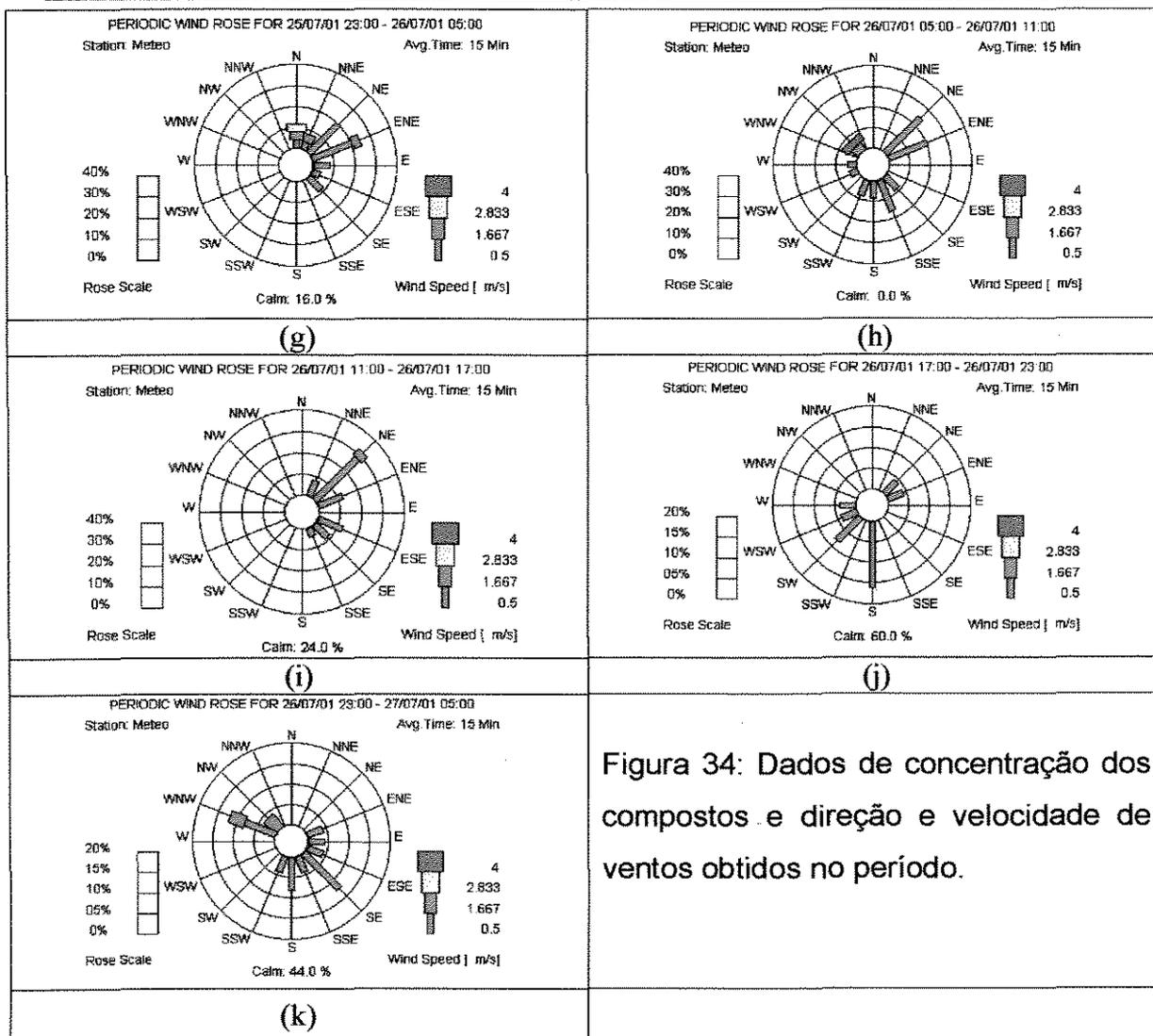
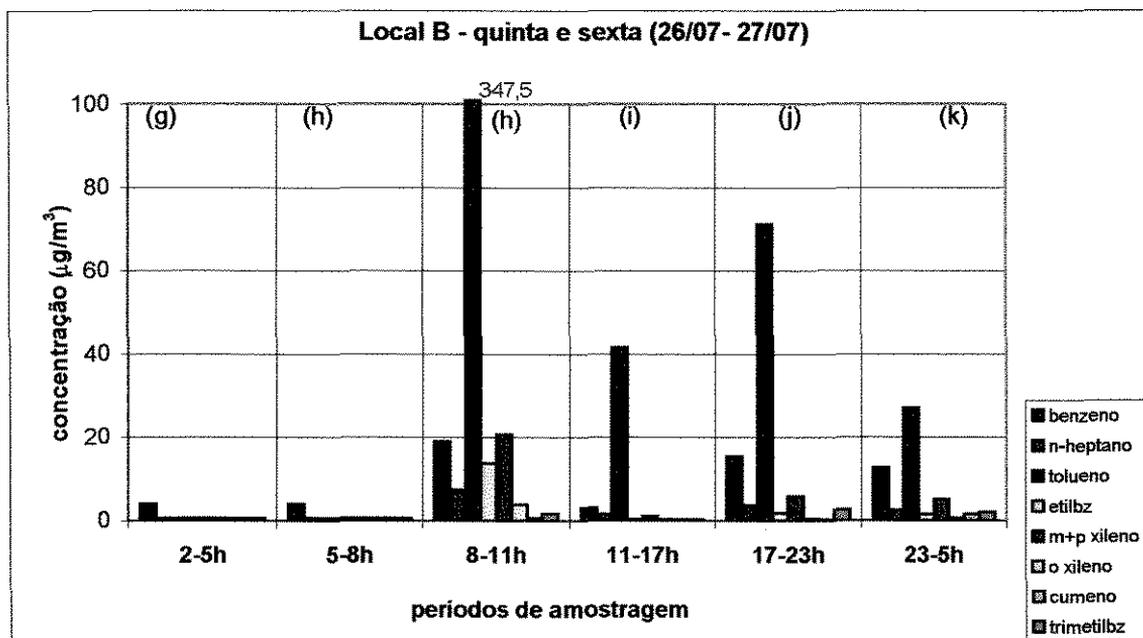


Figura 34: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

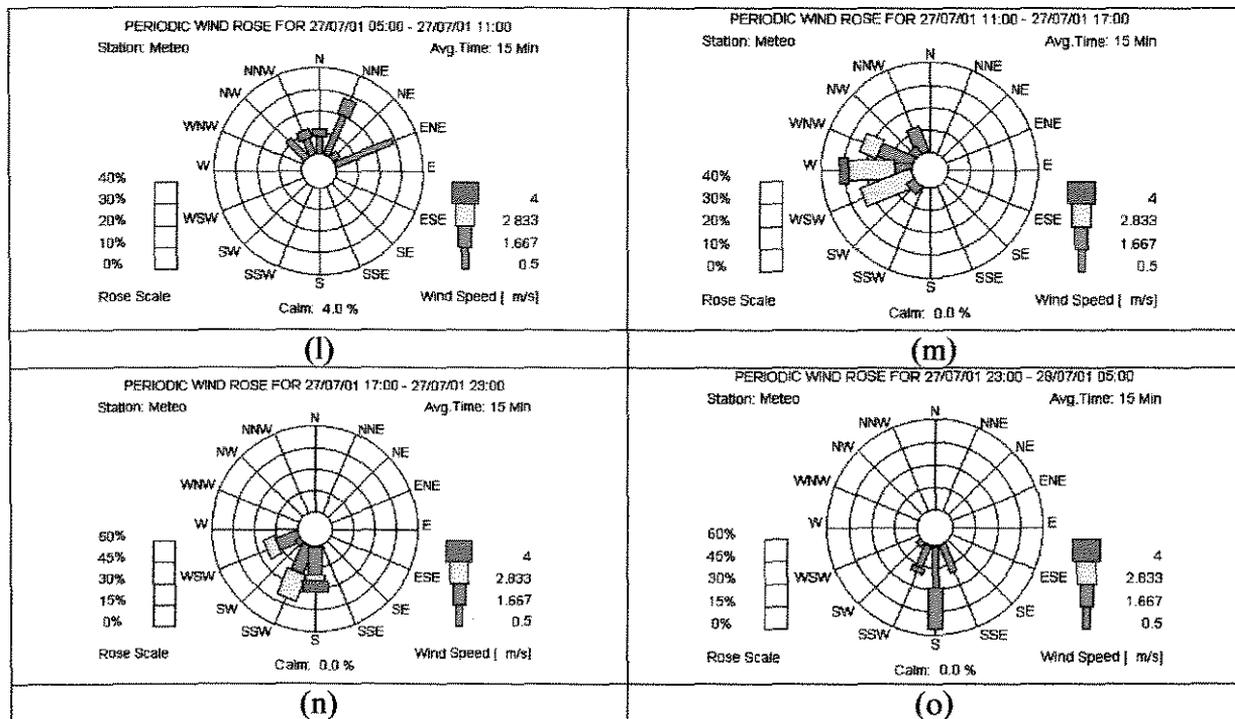
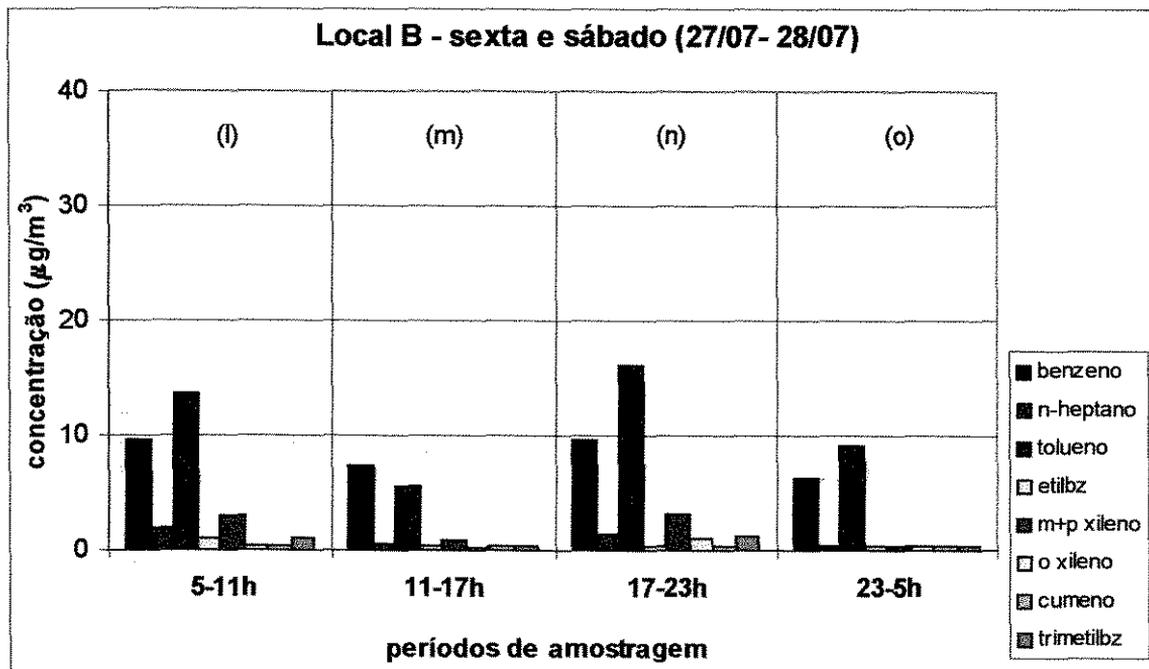


Figura 35: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

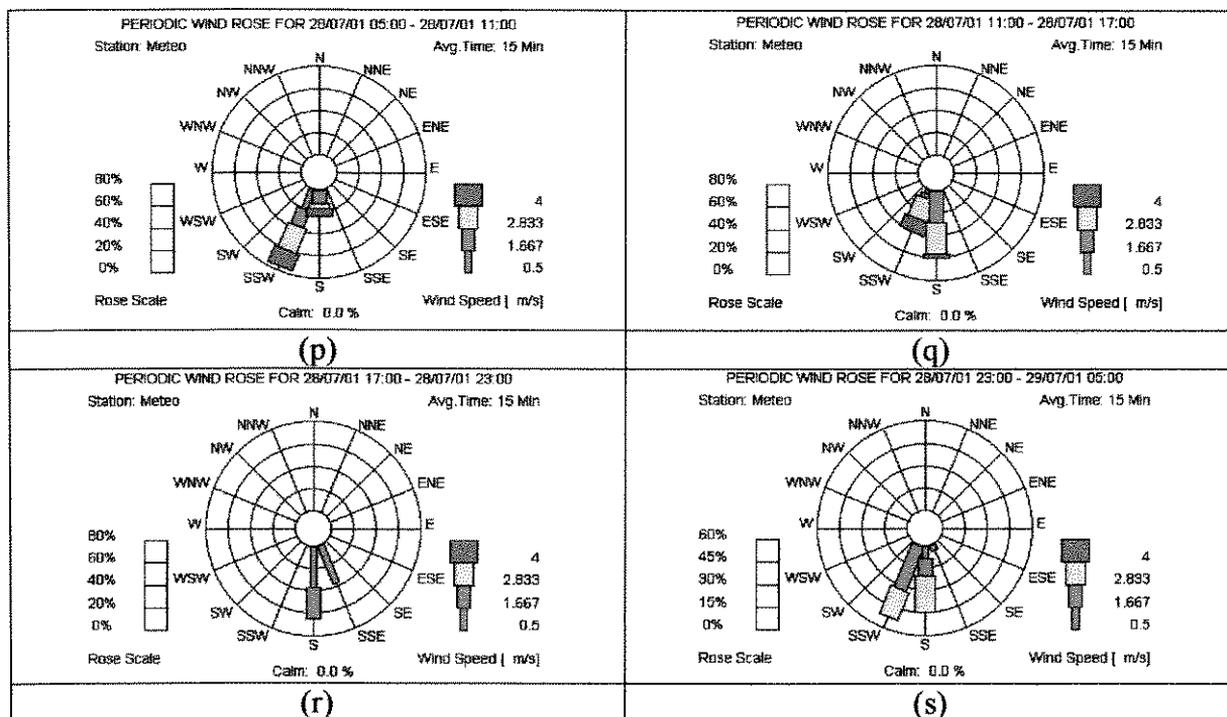
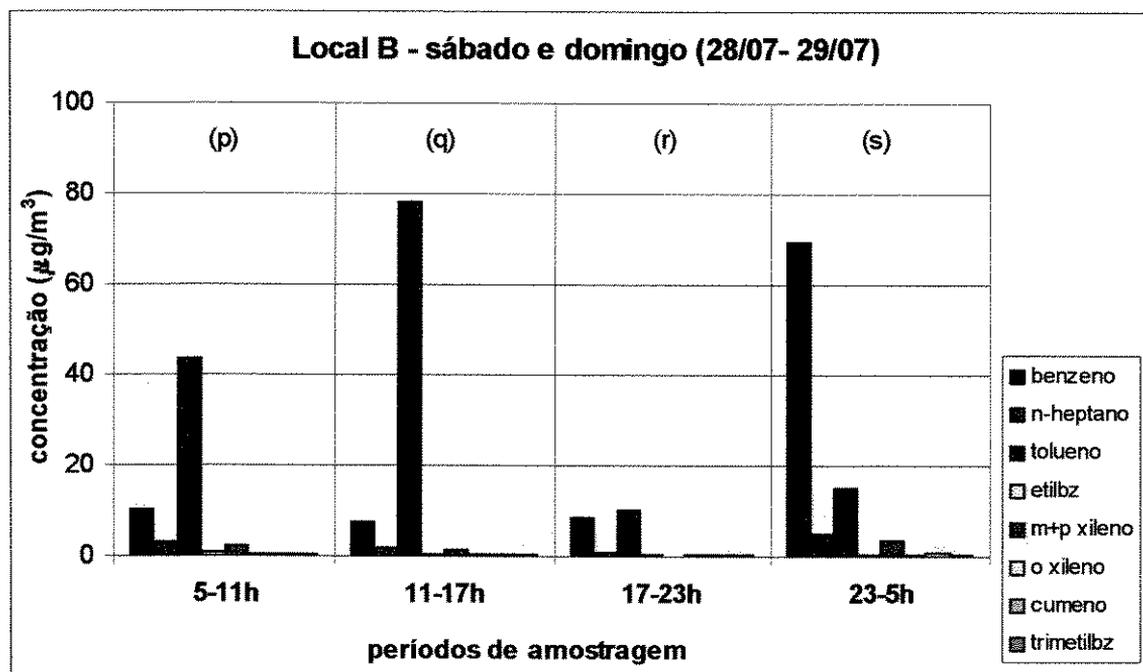


Figura 36: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

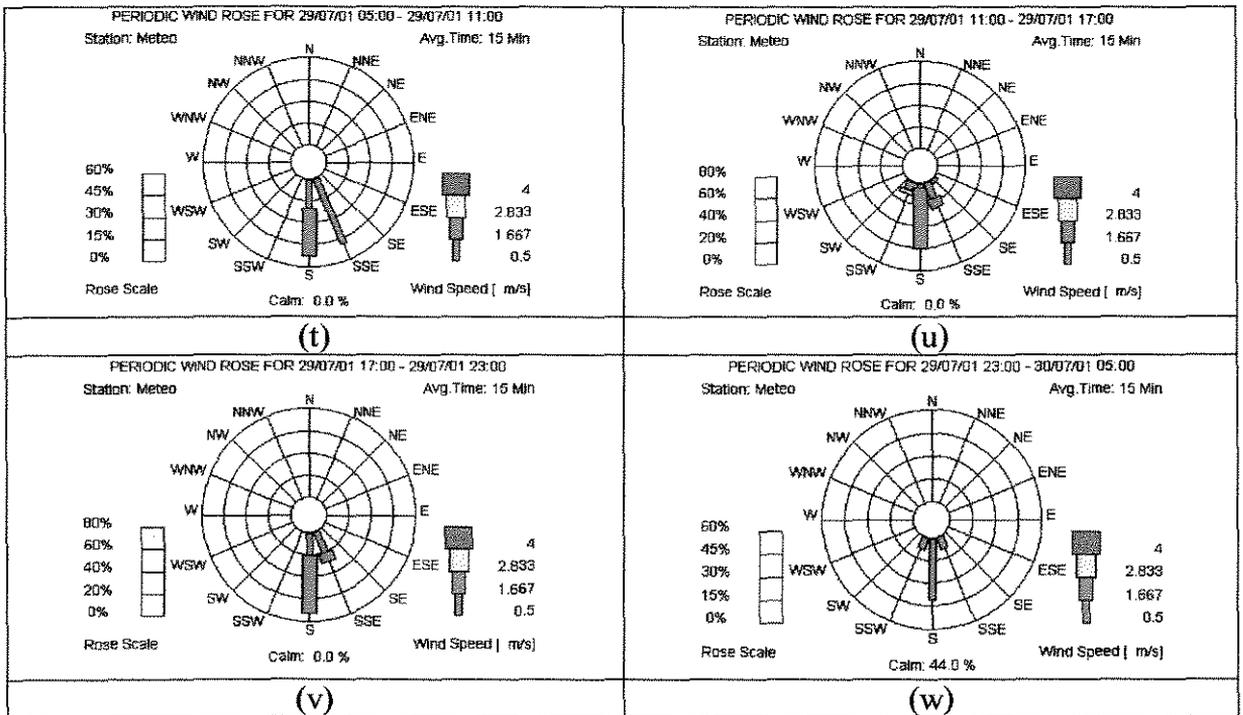
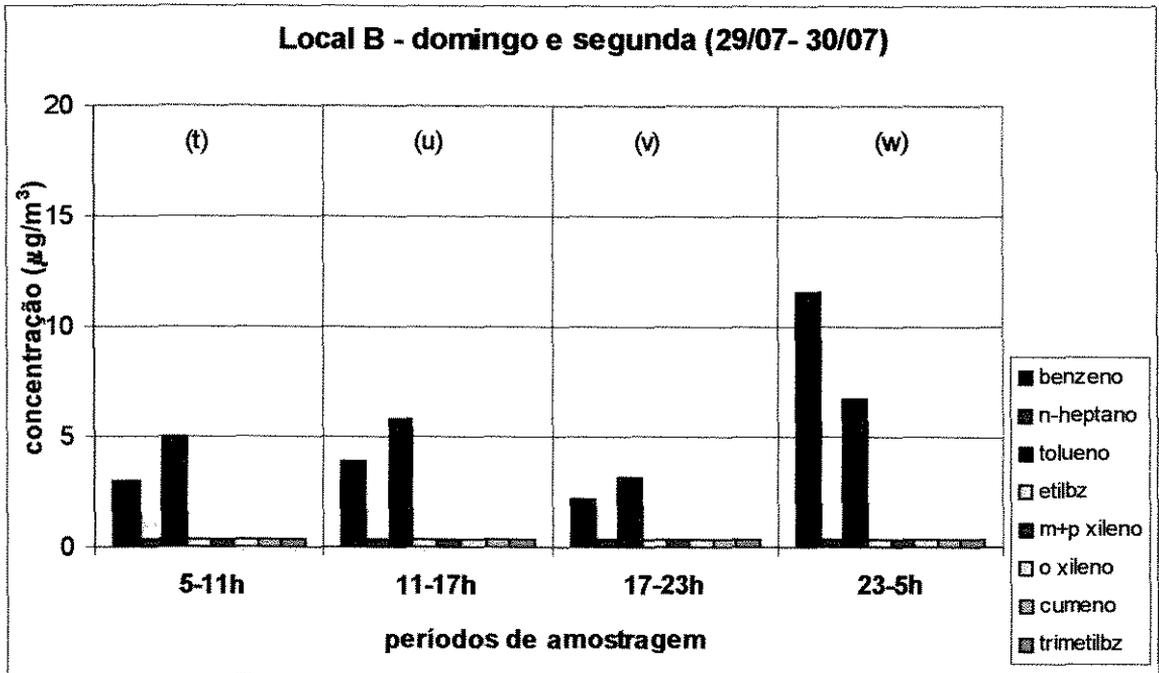


Figura 37: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

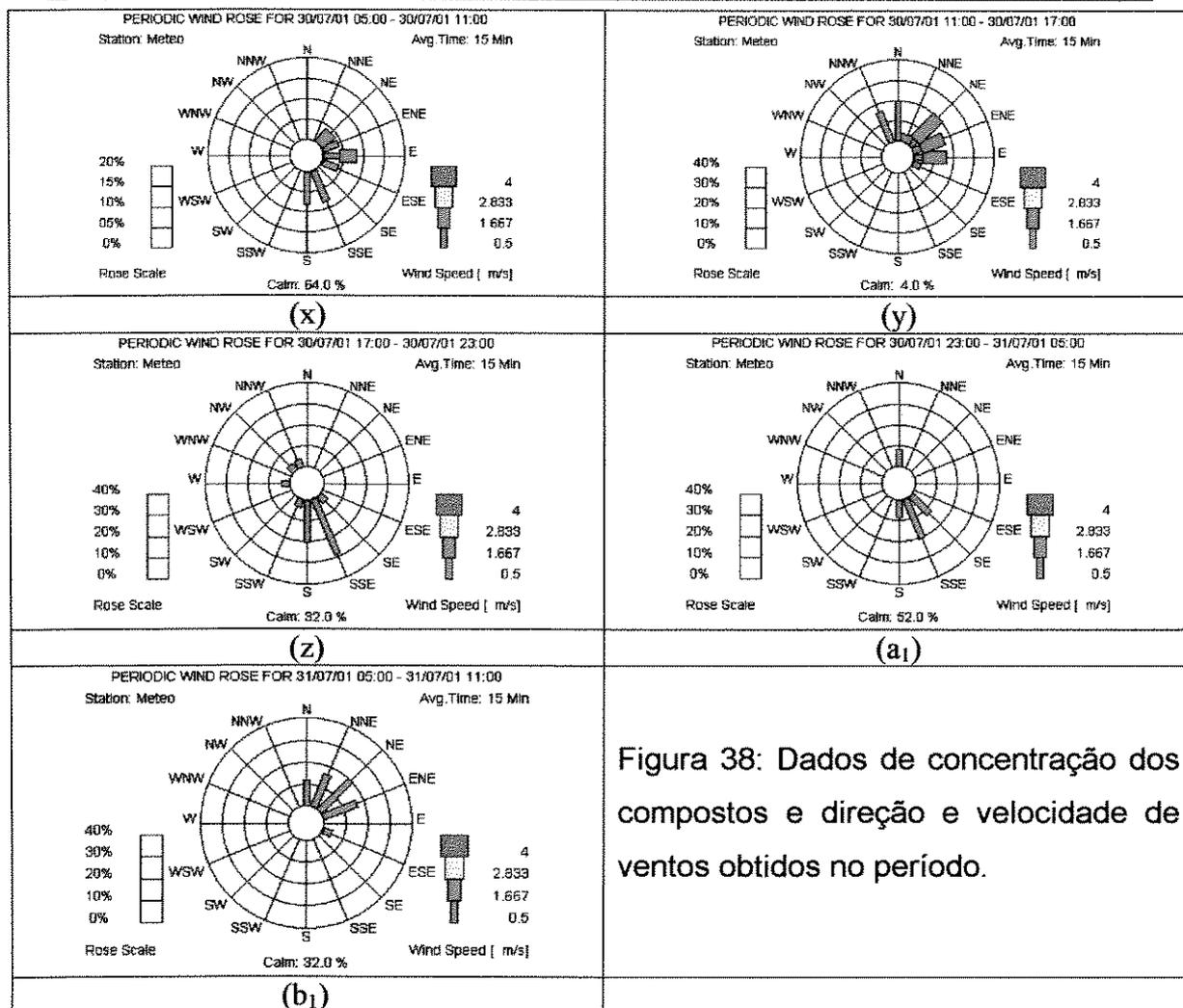
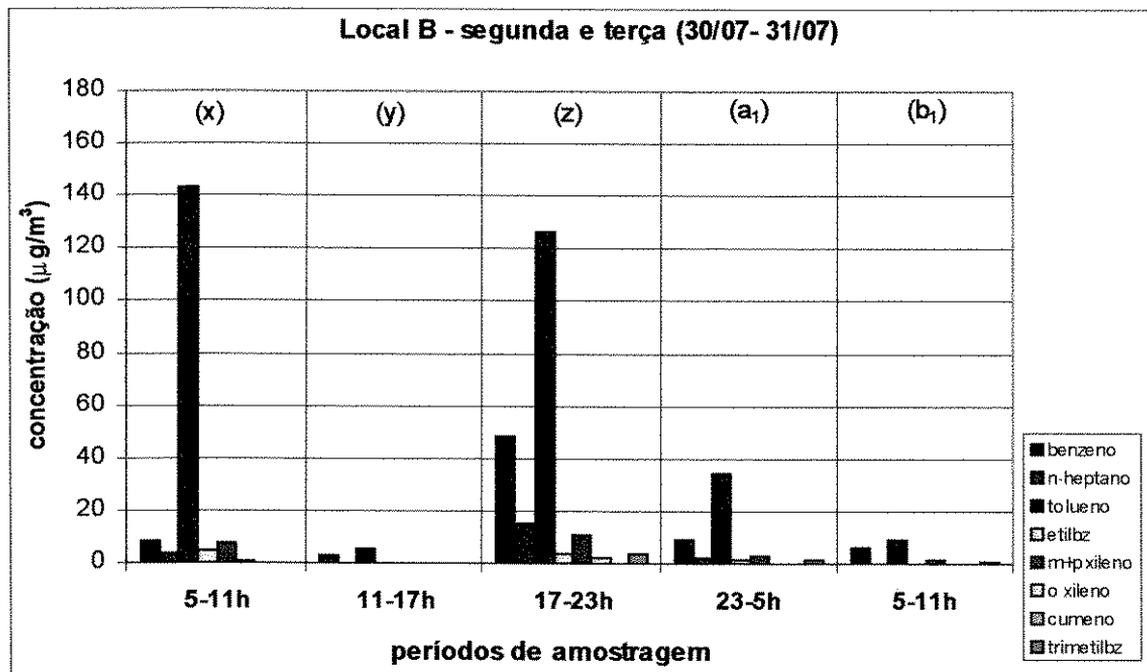


Figura 38: Dados de concentração dos compostos e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

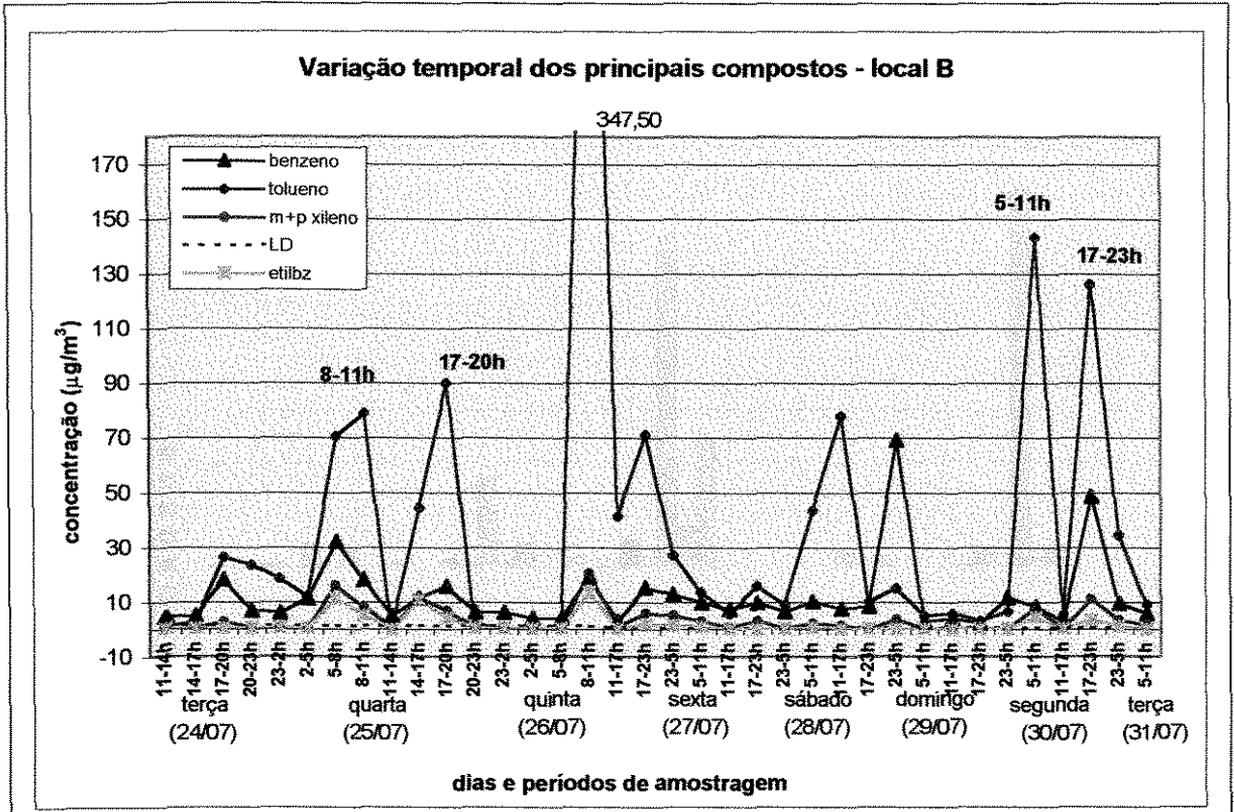


Figura 39: Variação temporal dos principais compostos encontrados.

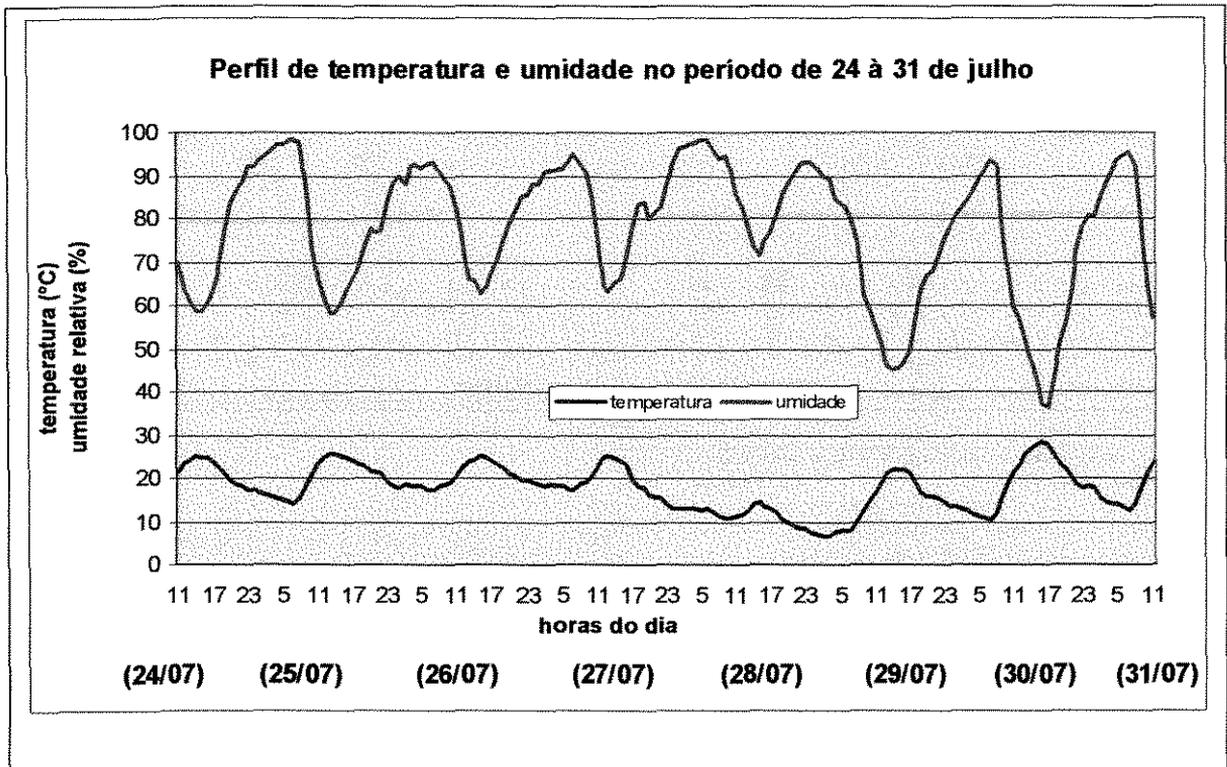


Figura 40: Perfil de temperatura e umidade no período estudado.



O local B está situado a norte e noroeste das principais fontes industriais, estando nas proximidades das distribuidoras de gás e combustível. As características topográficas do local representam um platô sem obstruções, o que facilita a dispersão dos poluentes.

Estando localizado em um posto policial na rodovia pode sofrer influência direta de fontes veiculares, o que pode ser confirmado pelos resultados, os quais apresentaram o tolueno como o composto mais abundante para esse período, seguido do benzeno. A influência de fontes veiculares, as quais apresentaram-se como a principal fonte de COV no local, pode ser analisada com base na razão entre as concentrações médias (tabela 10) de benzeno e tolueno (B:T), a qual é igual a 0,3 e está dentro da faixa estabelecida para emissões veiculares.

Observa-se que esse ponto de amostragem não assume o mesmo perfil definido de variação diurna/noturna como apresentou o local A durante as duas campanhas de amostragem, podendo ser mais um fator comprovando a importância das fontes veiculares, as quais não apresentam emissões constantes e são dependentes da intensidade do fluxo veicular. Analisando a figura 39, nota-se que no domingo as concentrações dos poluentes permaneceram baixas, o que pode indicar uma diminuição das fontes de emissão.

Visto que as fontes industriais de COV da região são constantes, não apresentando variações durante os dias da semana, exceto para alguma manutenção nos processos ou problemas de vazamentos, ou ainda algumas sendo intensificadas pelo aumento da temperatura favorecendo as emissões por evaporação, a variação nas concentrações obtidas nesse período estudado pode realmente ser devido a uma redução no tráfego de veículos aos domingos.

Local C: Amostragem realizada no período de 03 a 10 de agosto

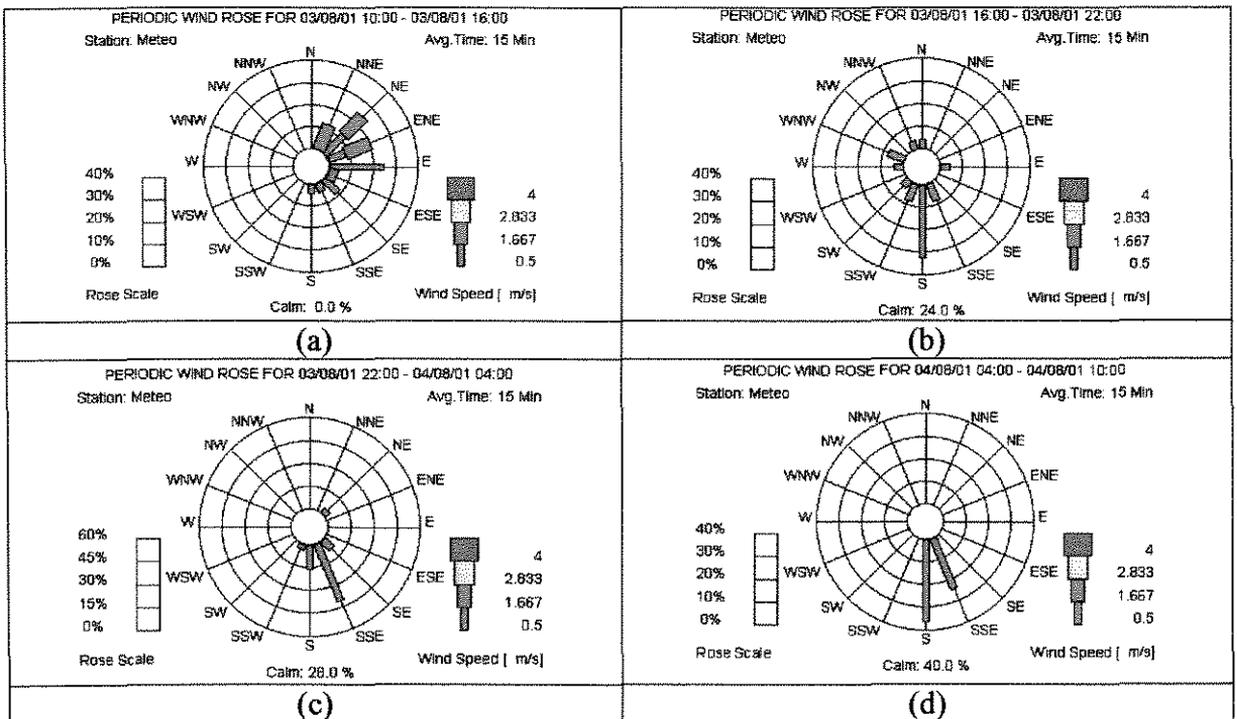
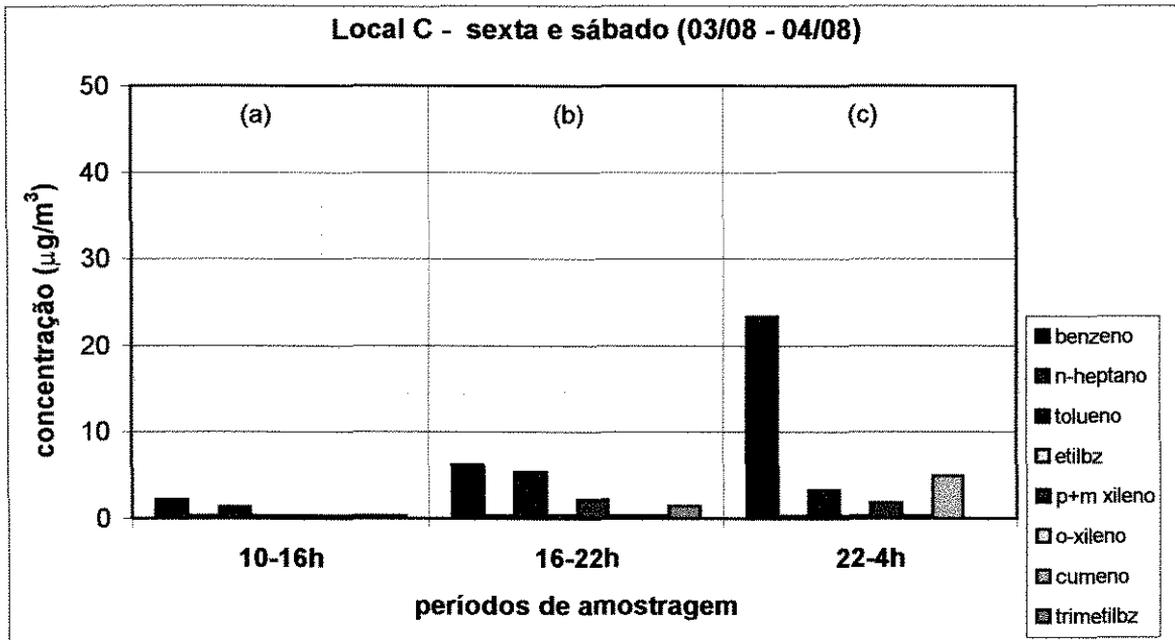


Figura 41: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

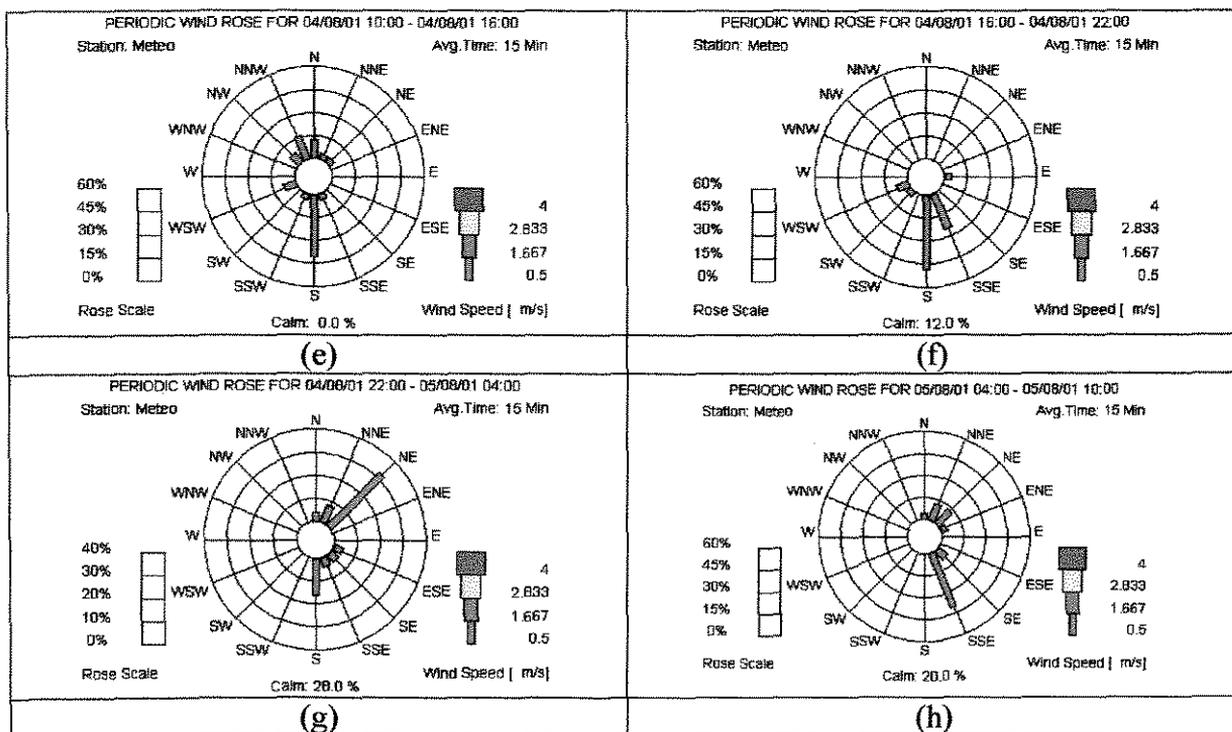
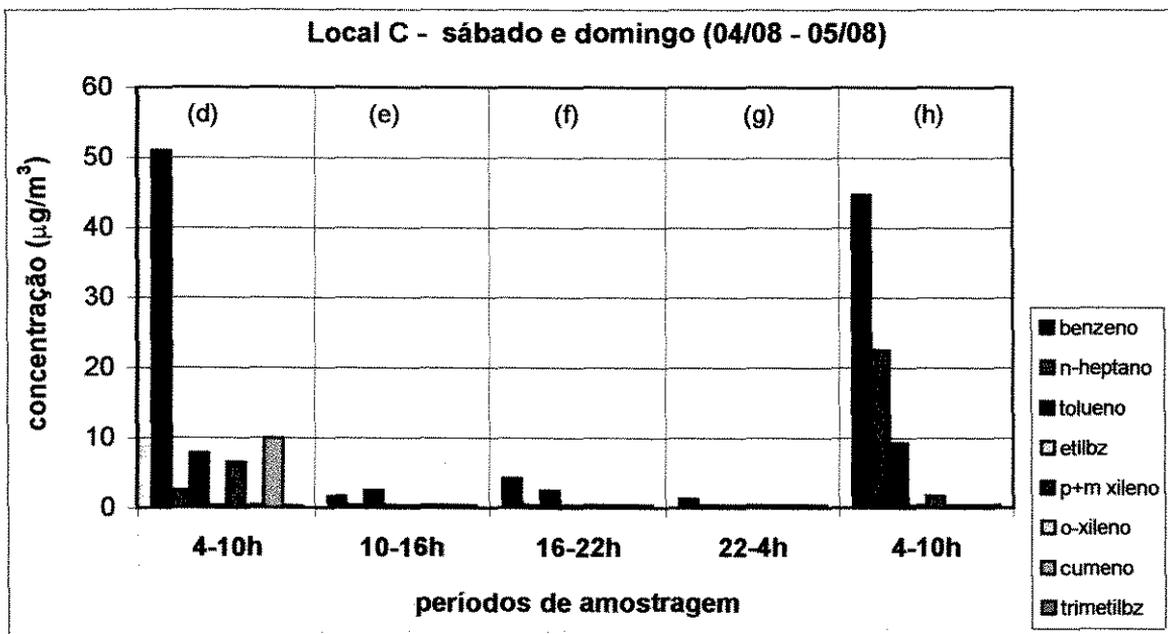


Figura 42: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

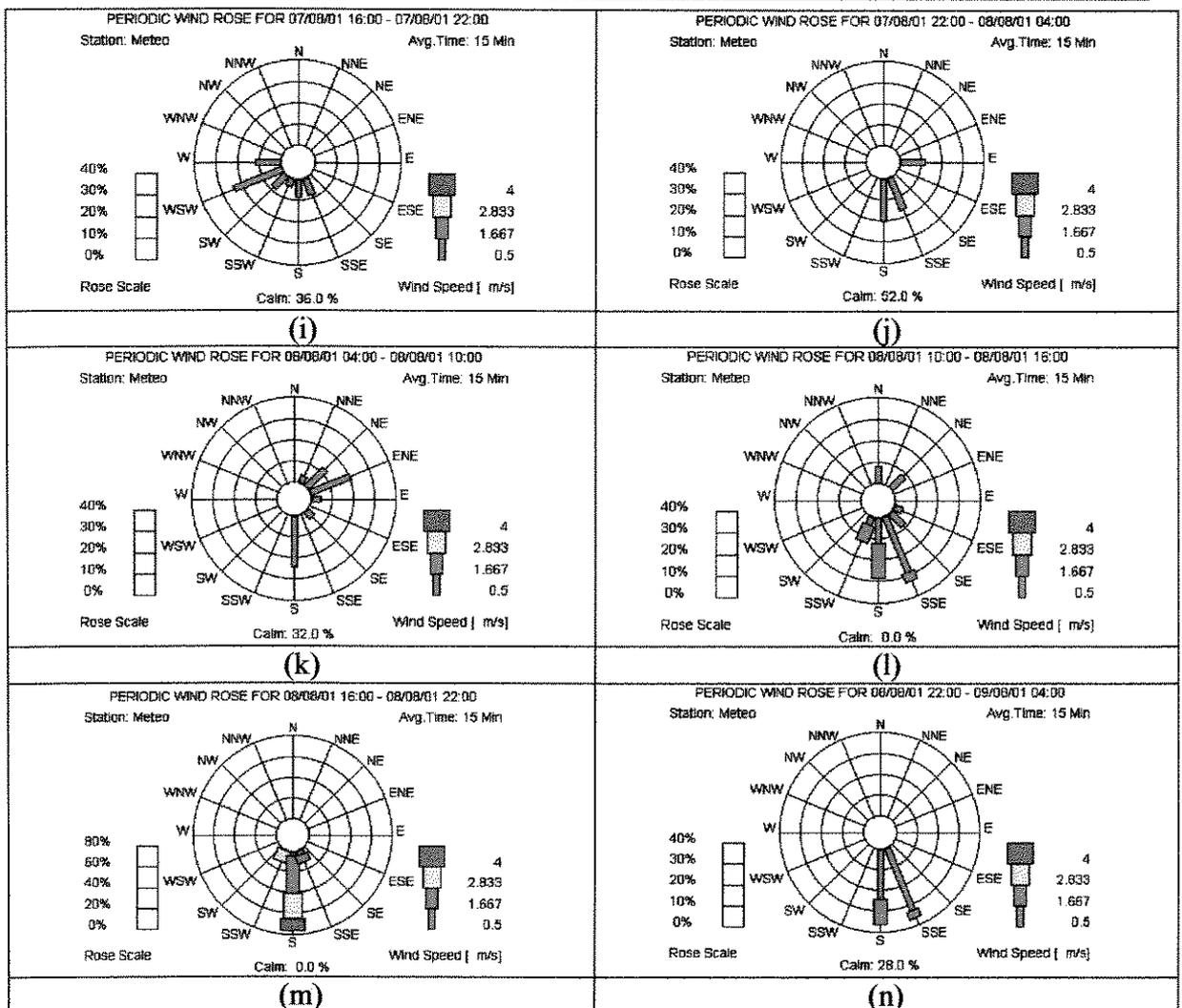
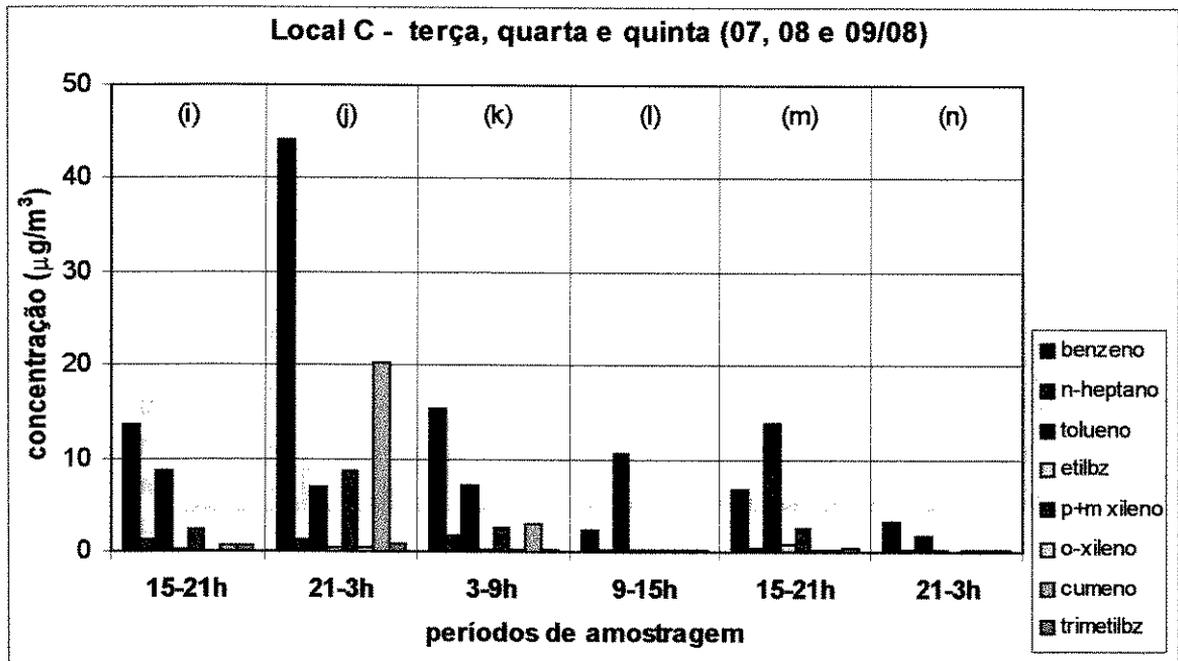


Figura 43: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

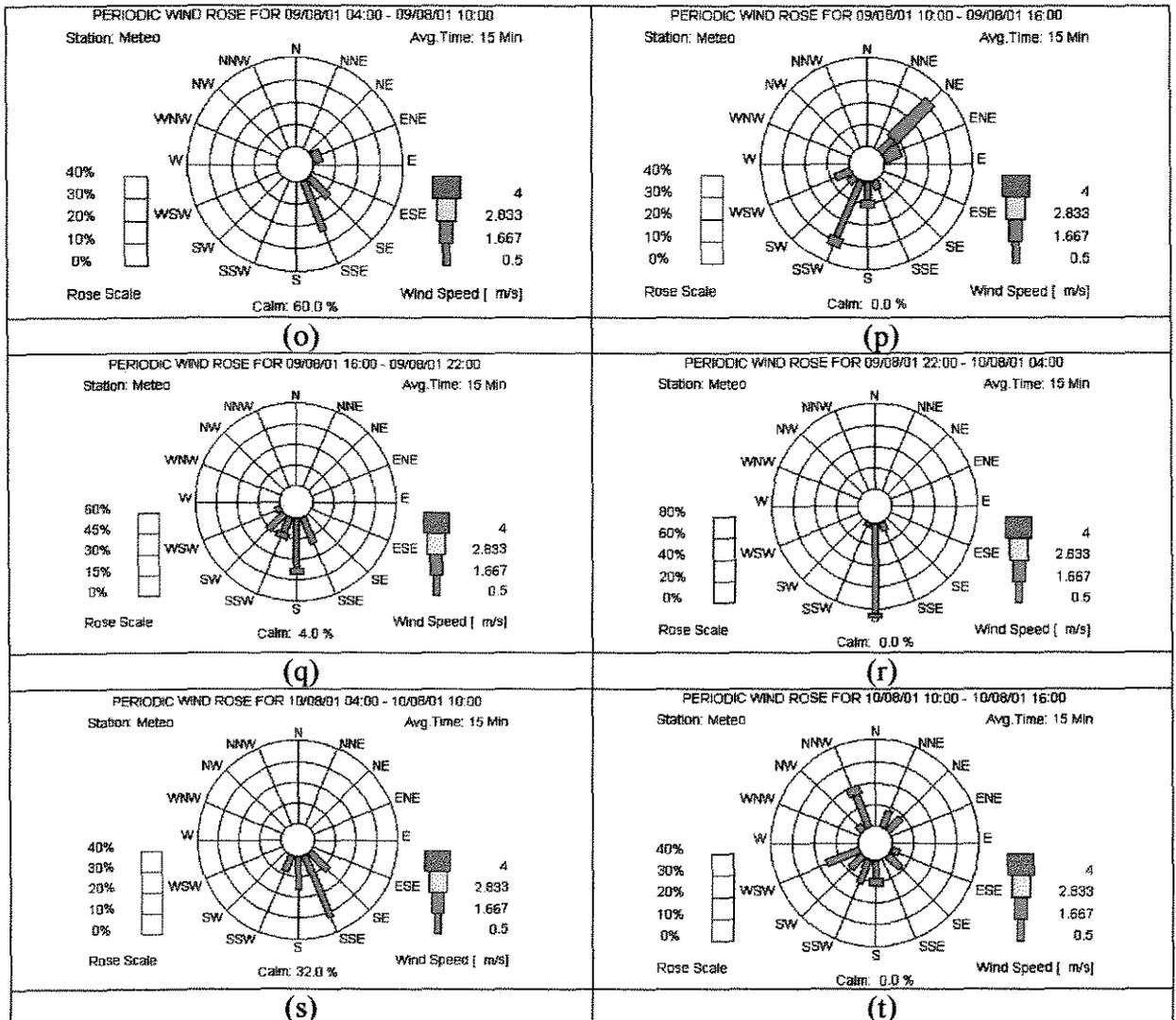
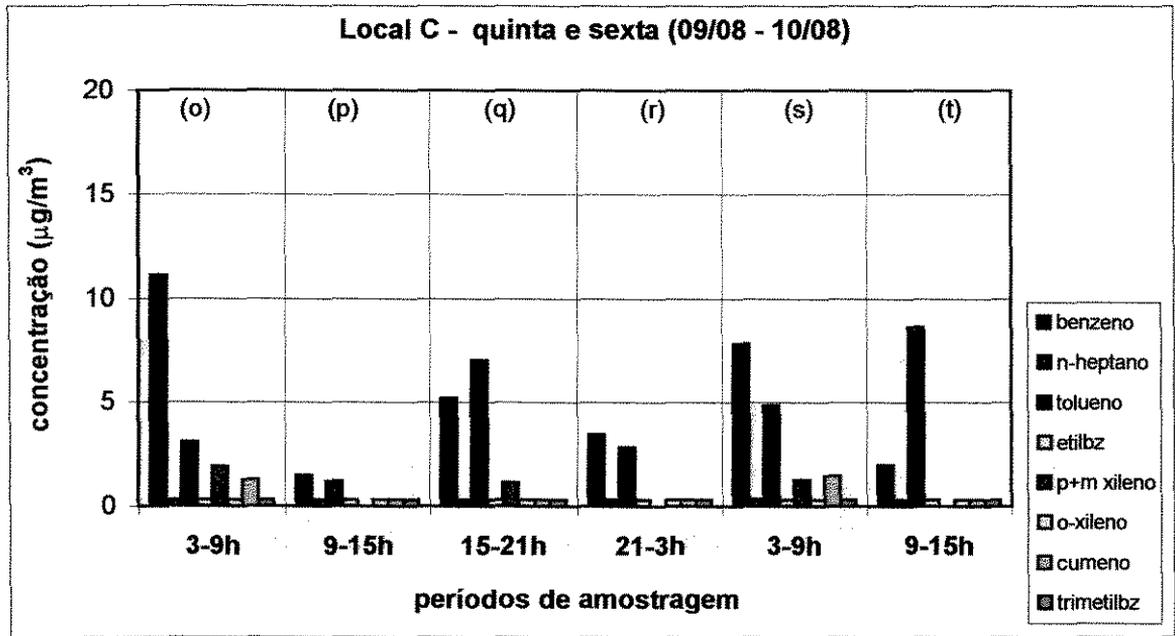


Figura 44: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

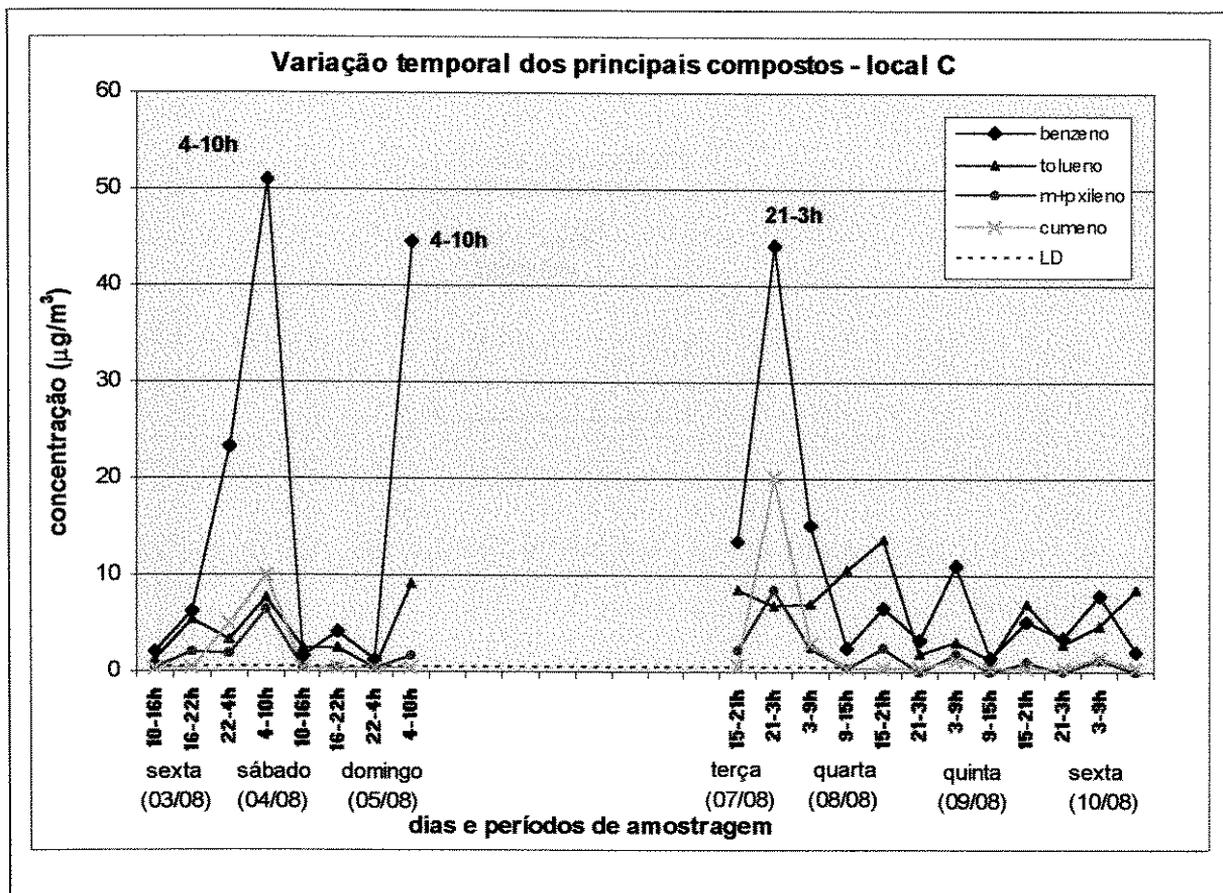


Figura 45: Variação temporal dos principais compostos encontrados.

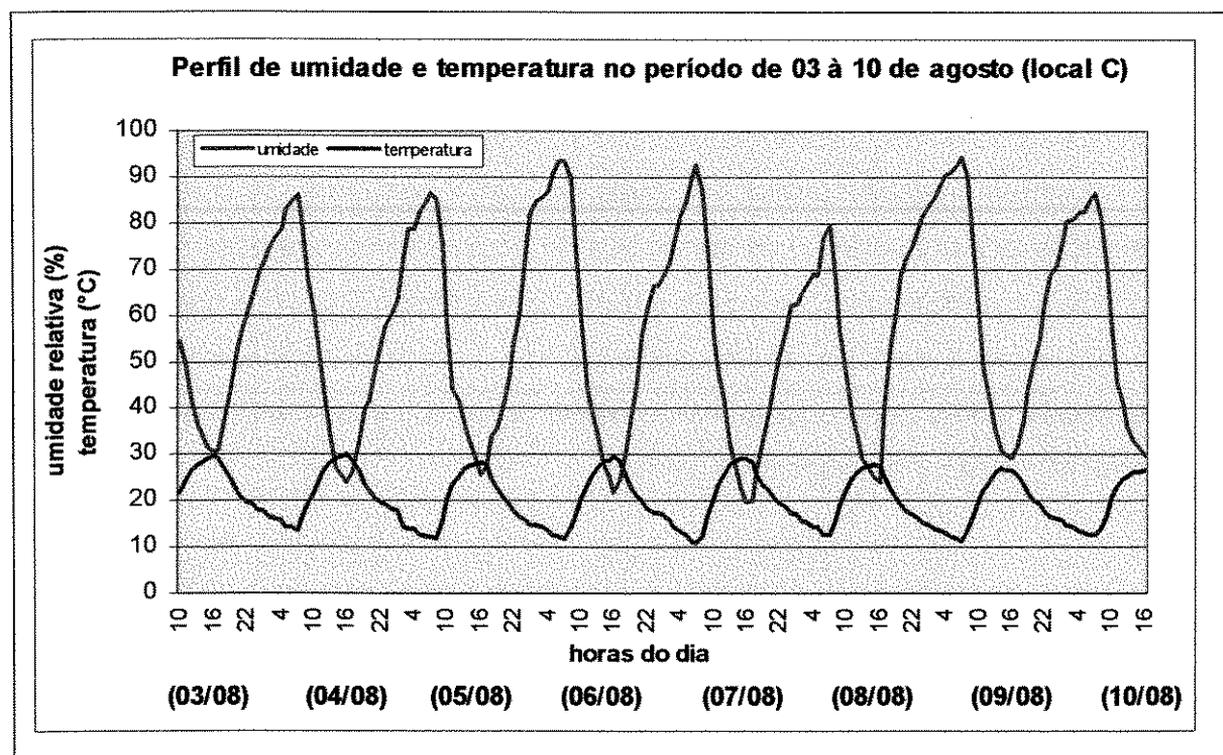


Figura 46: Perfil de temperatura e umidade no período estudado.



O local C está localizado em um bairro residencial, nas proximidades de fontes industriais.

Durante amostragem os dias foram ensolarados e quentes, atingindo T_{\max} de 30° nos dias 3 e 4. Não houveram ocorrências de chuvas.

Nesse local e período de amostragem benzeno foi o composto mais abundante, os demais seguiram o mesmo perfil, embora em níveis mais baixos.

Pode-se observar na figura 45 a variação temporal (dia/noite), embora menos pronunciada que no local A (campanhas 1 e 2), apresentando as maiores concentrações durante a madrugada e as primeiras horas da manhã e as menores concentrações no período da tarde.

Embora poucas correlações puderam ser feitas entre as concentrações atmosféricas dos poluentes e as condições de dispersão com relação à direção e velocidade de ventos, situações mais críticas foram observadas nos dias 4 e 5 das 4h às 10h e dia 7 das 21h às 3h, períodos com ventos predominantes de sul e sudeste (das fontes para o local – vide mapa anexo C) e com alta frequência de calmaria, 40, 20 e 52%, respectivamente.

Local D: Amostragem realizada no período de 14 a 21 de agosto

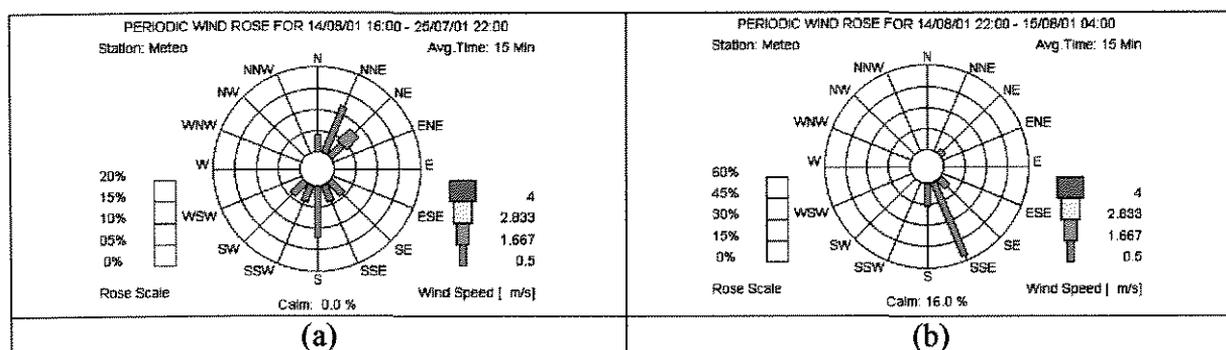
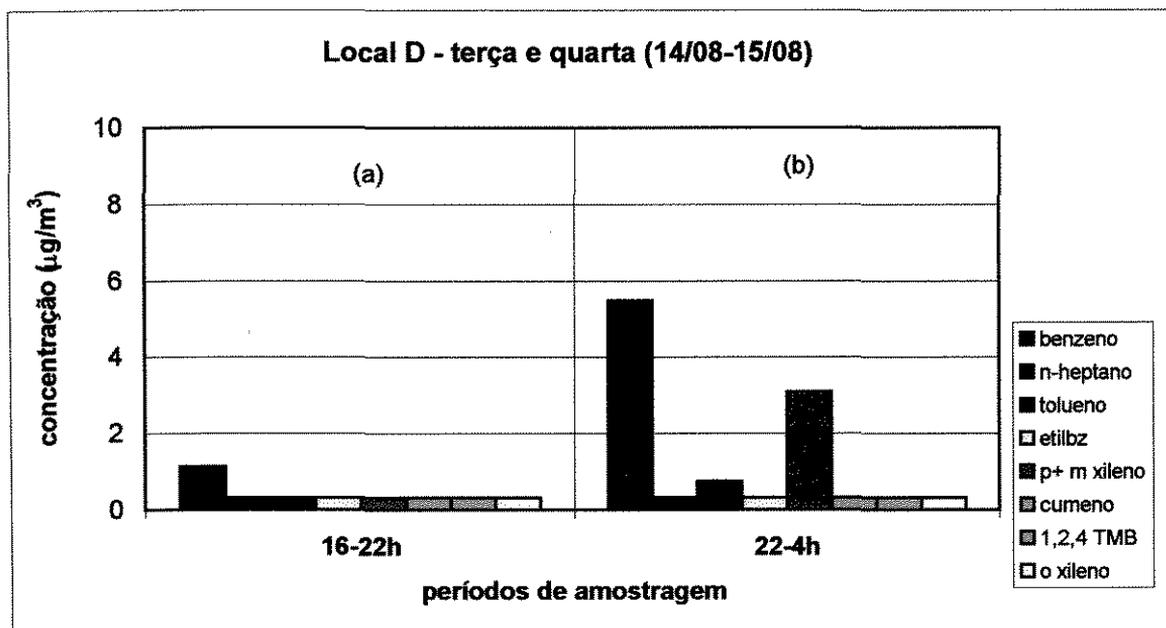


Figura 47. Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

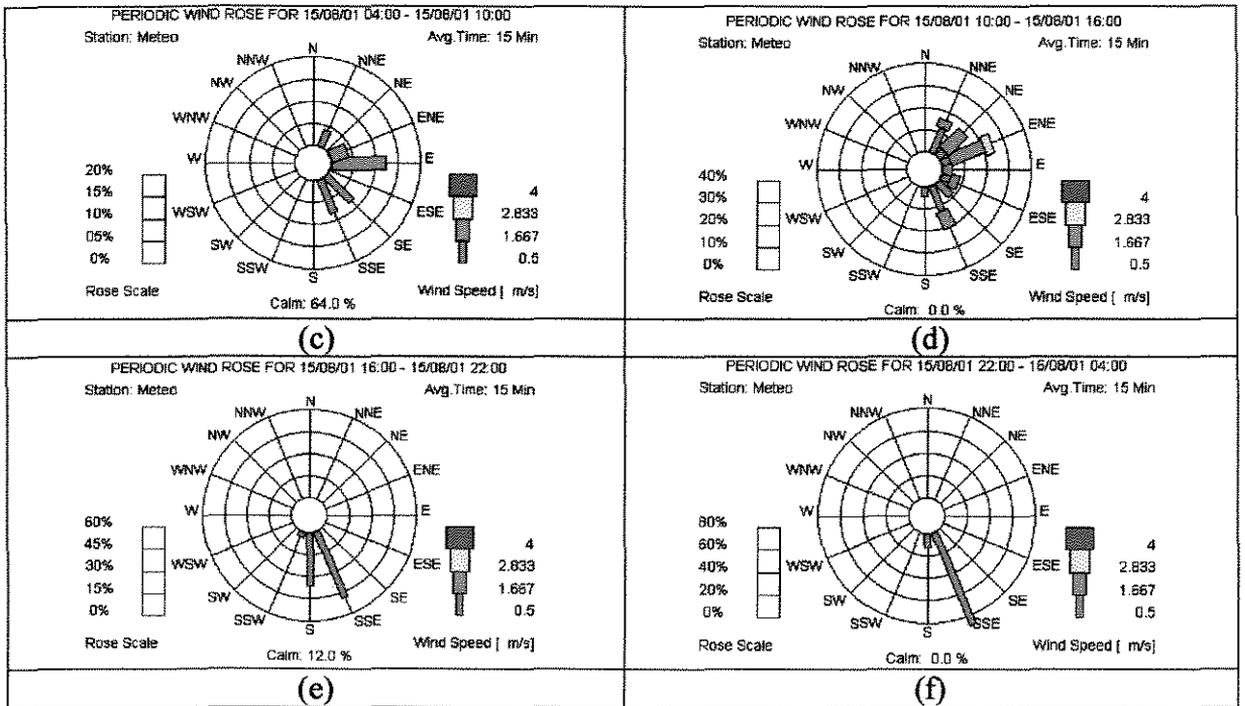
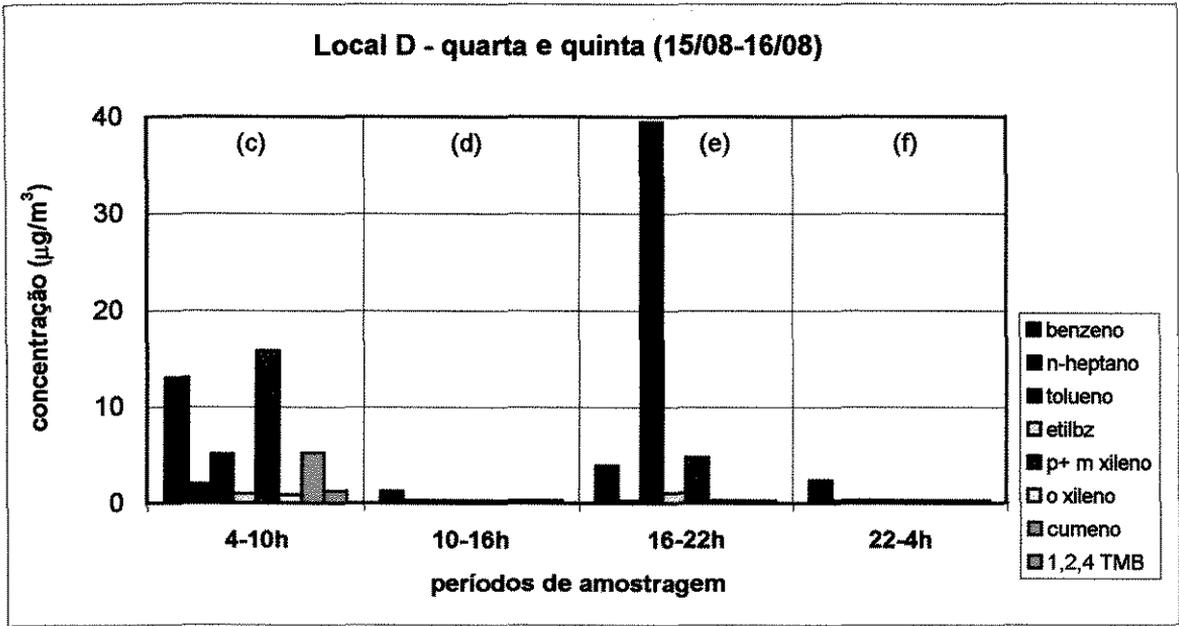


Figura 48. Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

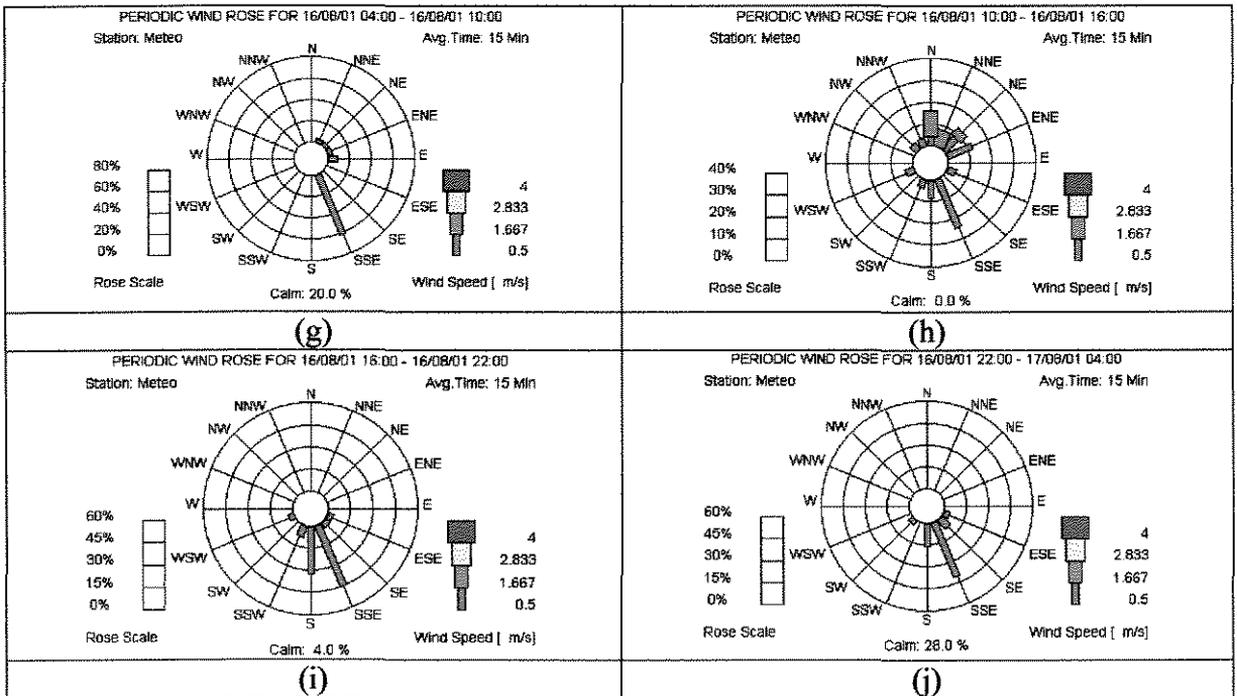
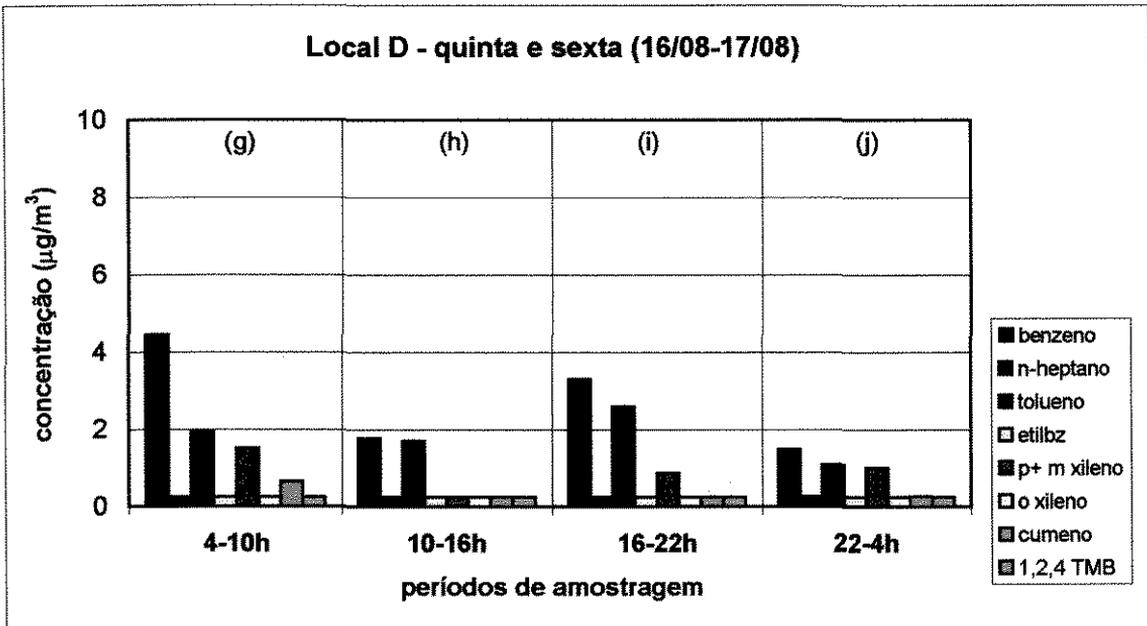


Figura 49. Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

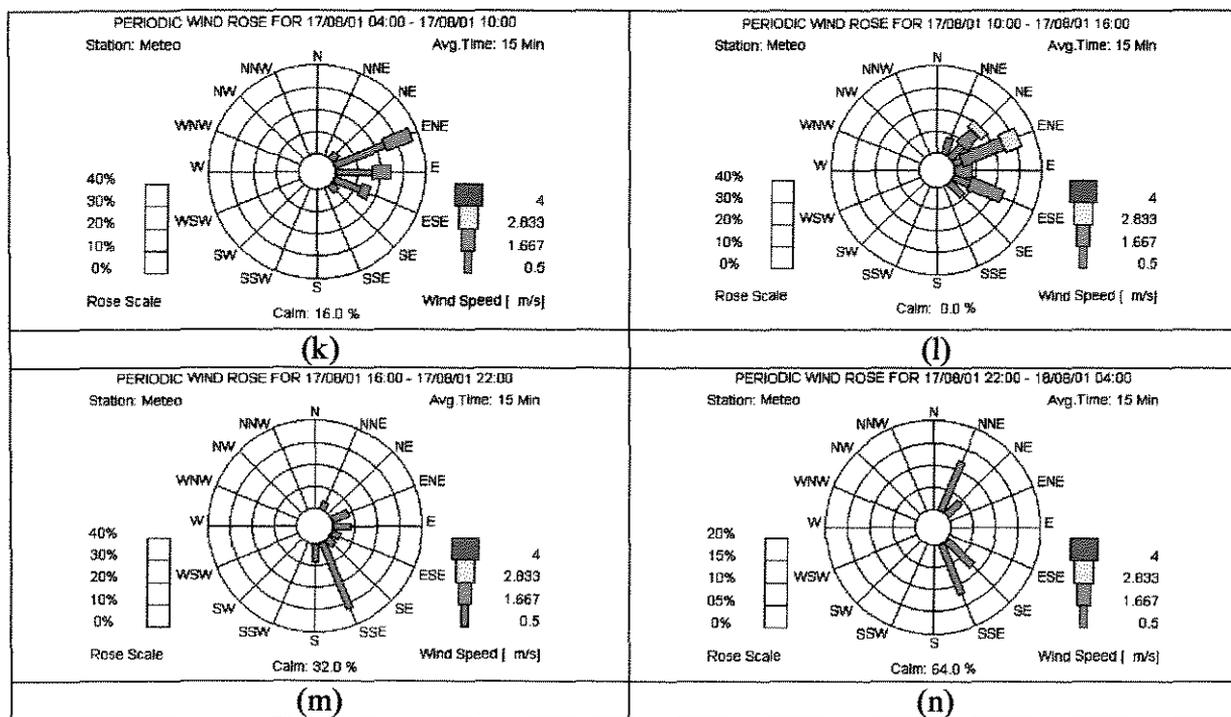
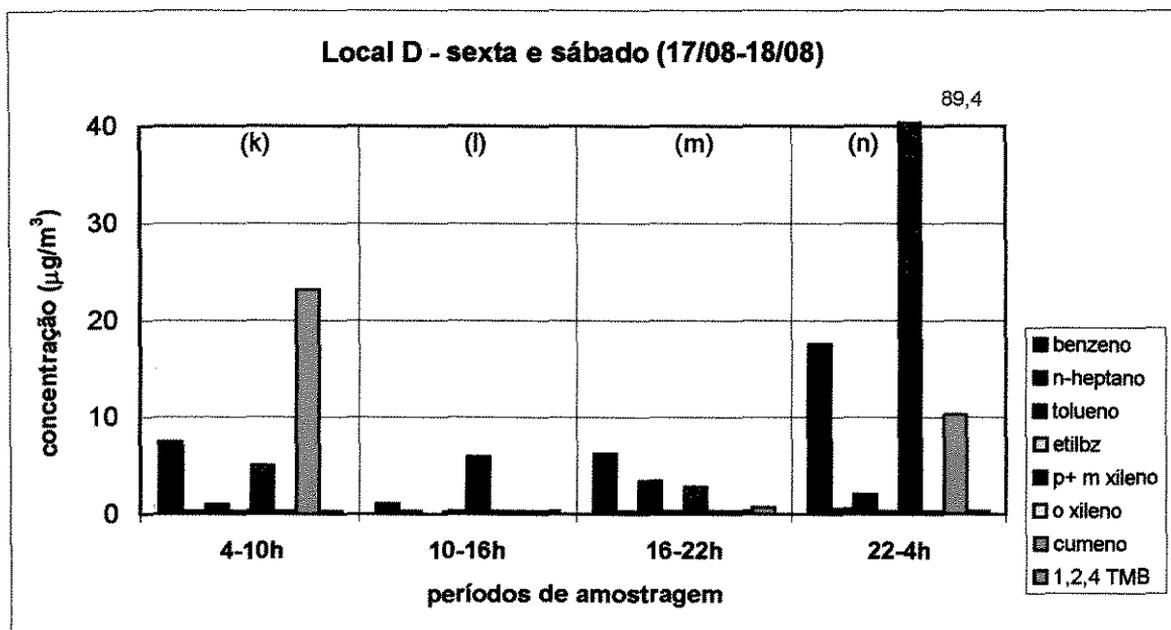


Figura 50. Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

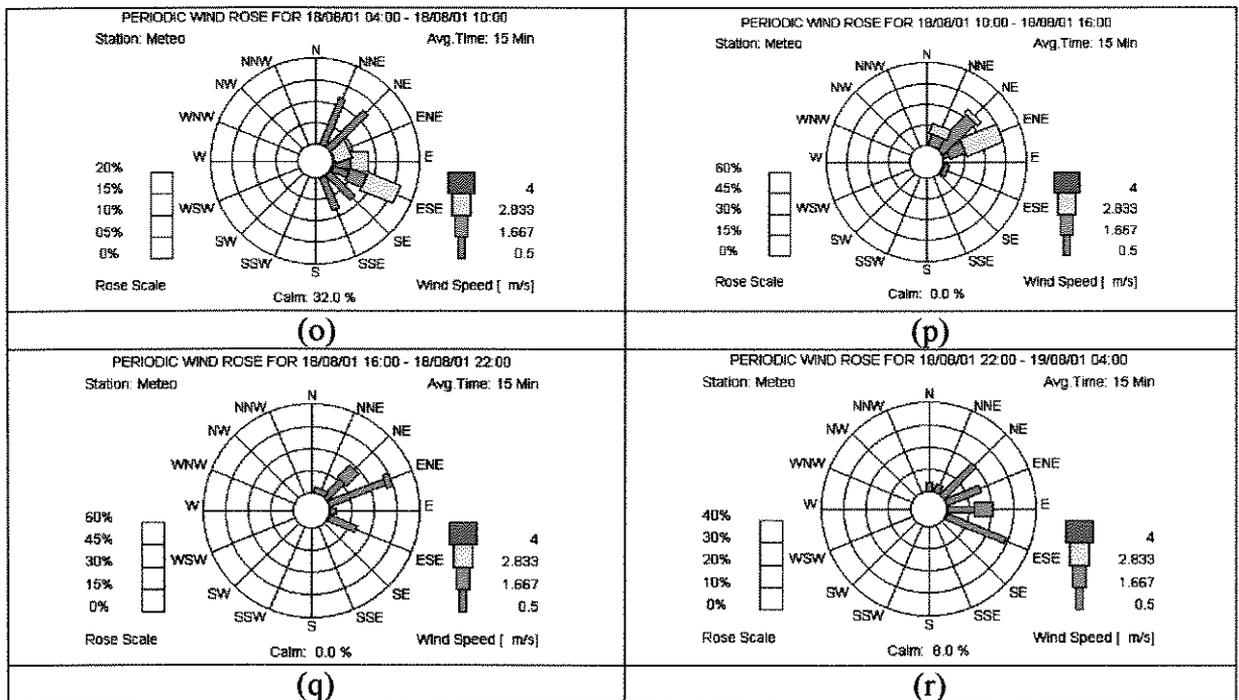
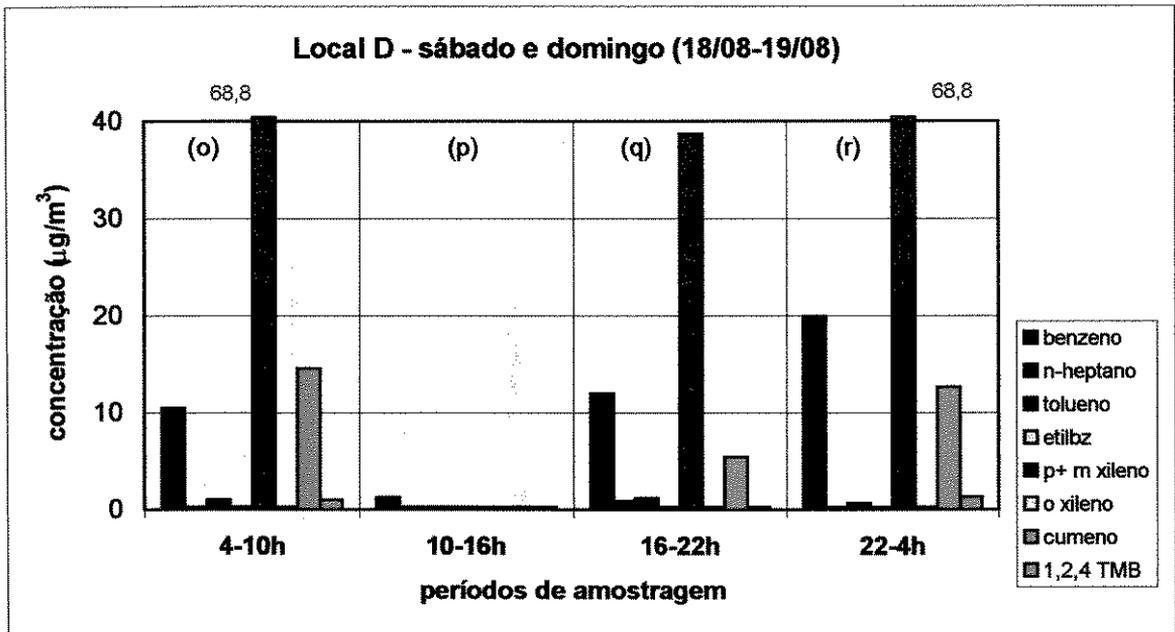


Figura 51. Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

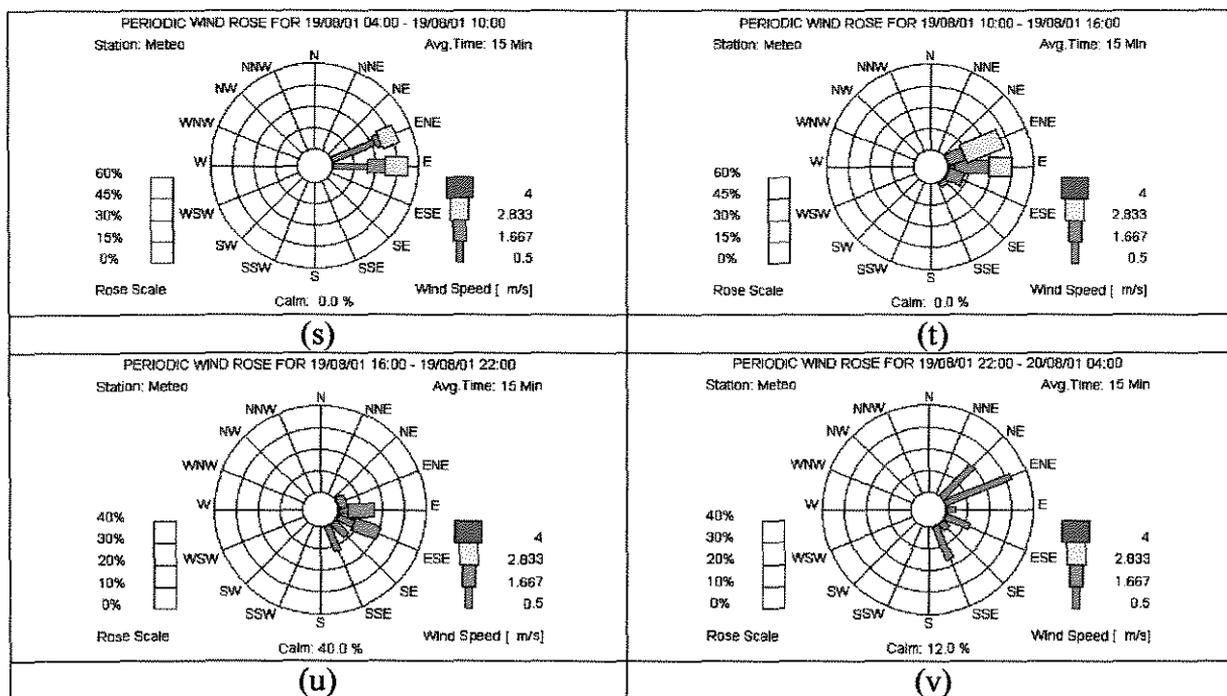
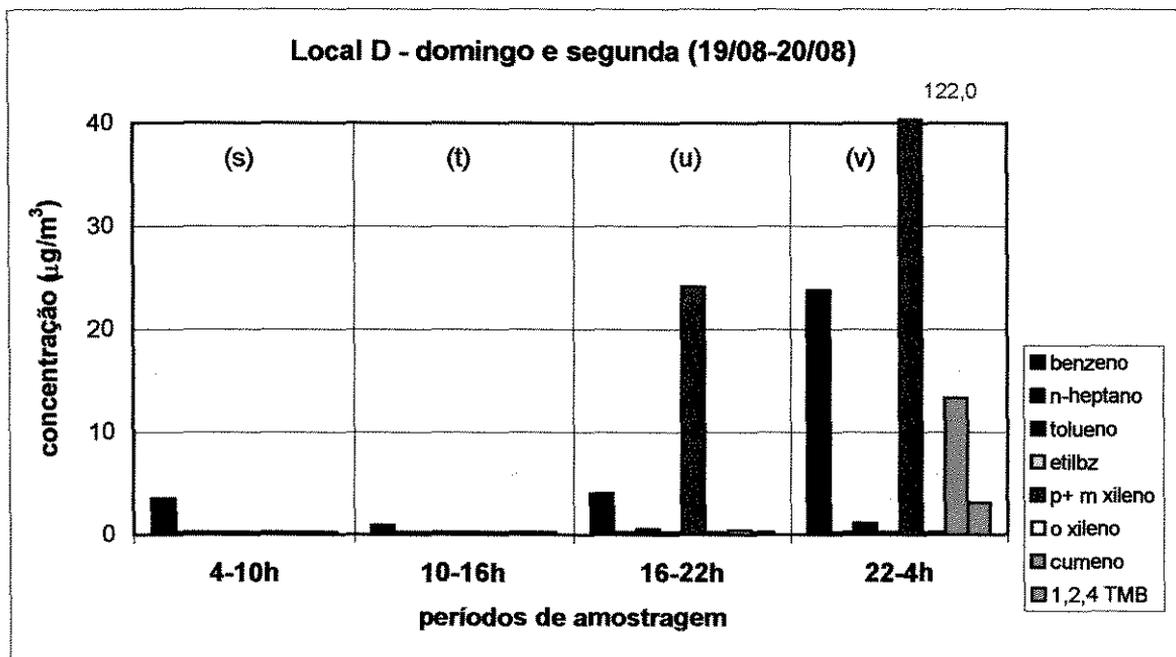


Figura 52. Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

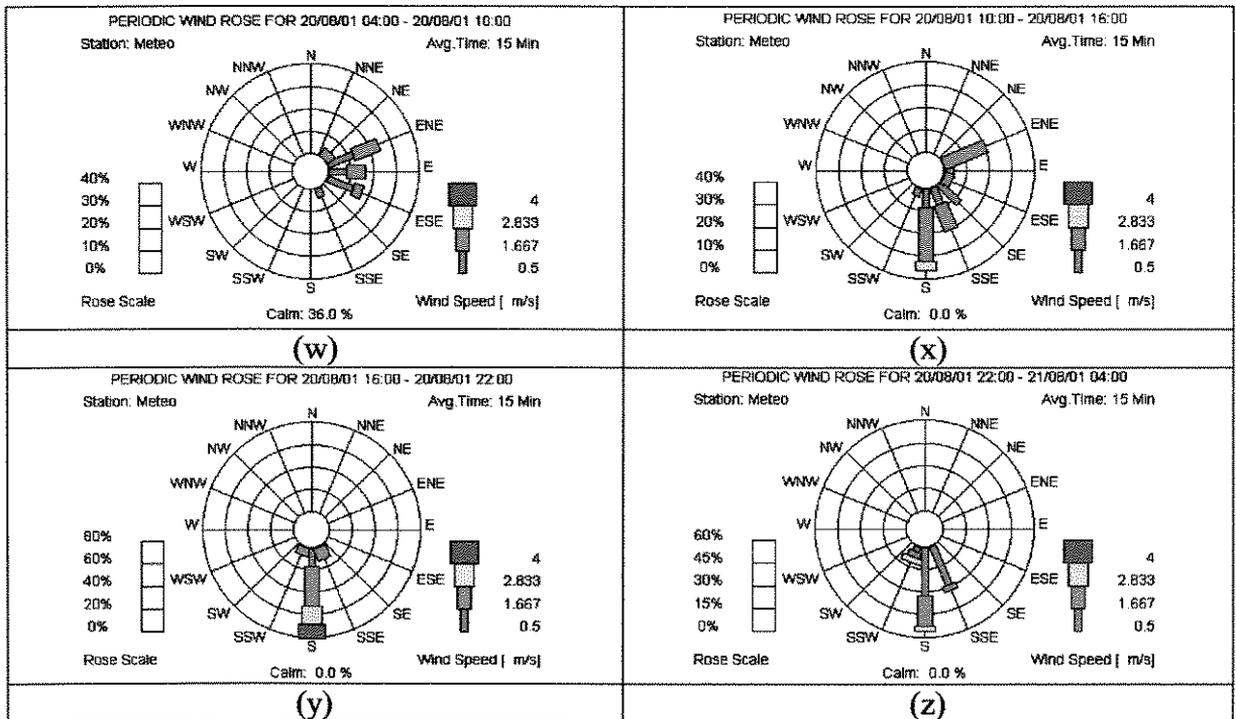
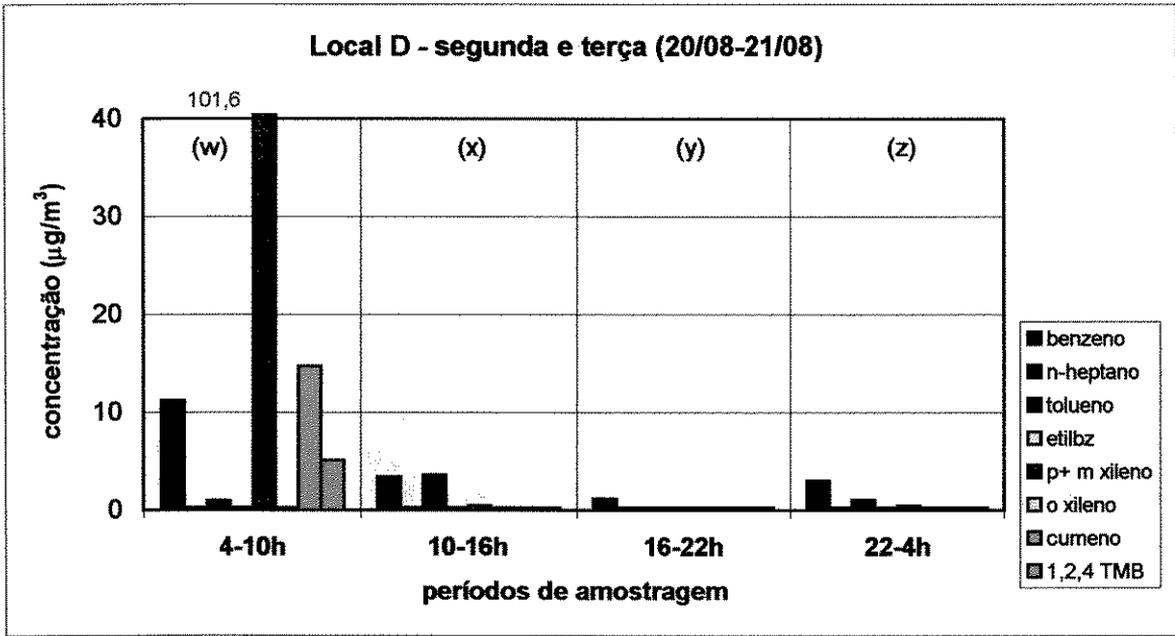


Figura 53. Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

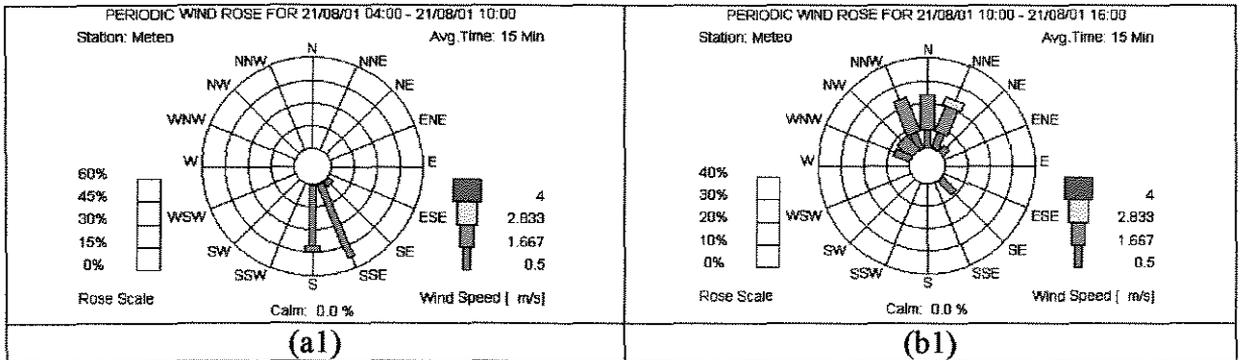
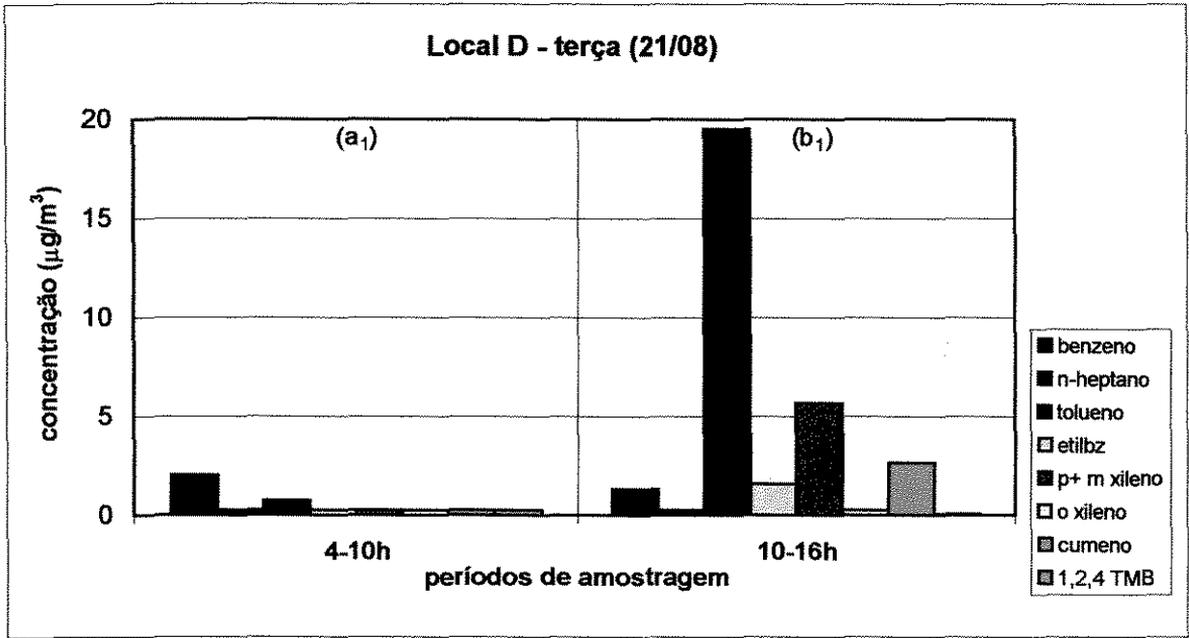


Figura 54. Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.



O local D está situado em um bairro residencial, a sul, sudoeste e oeste das principais fontes industriais, embora mais distante dessas.

O composto mais abundante encontrado nesse local e período foi o m+p xileno, o qual ocorreu em níveis acima da faixa máxima de trabalho, seguido do benzeno e cumeno. Esse resultado assemelha-se ao encontrado para o local A, embora em menores proporções.

Os períodos mais críticos observados foram das 16h às 22h (15/08), das 22h às 4h (18, 19 e 20/08) e das 4h às 10h (20/08). Nesses períodos, exceto para o primeiro, as direções predominantes de vento foram entre norte e leste.

No intervalo das 22h do dia 15/08 às 4h do dia 17/08, no qual houve predominância de vento sudeste com baixa velocidade (<1,6m/s), as concentrações dos poluentes se mantiveram em níveis baixos, próximos ao LD.

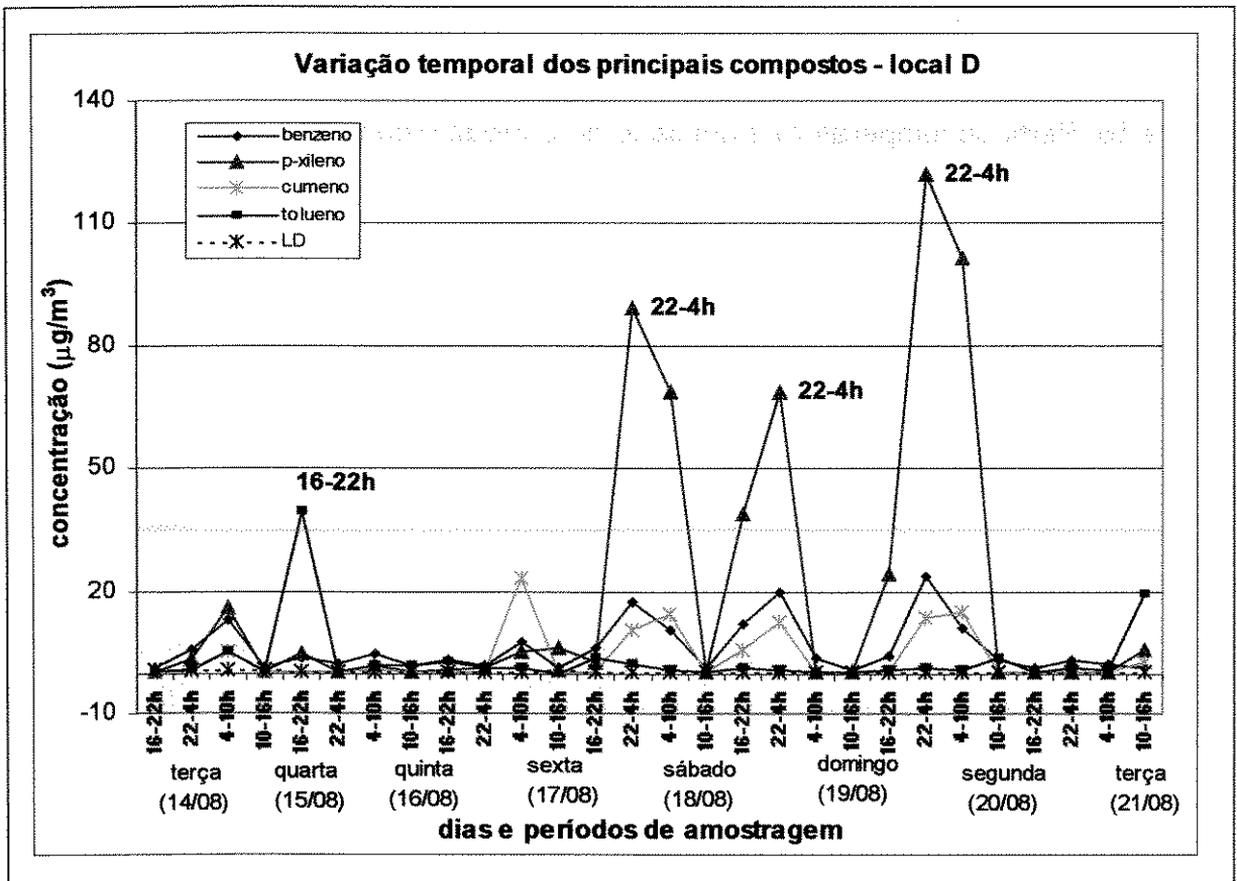


Figura 55: Variação temporal dos principais compostos encontrados.

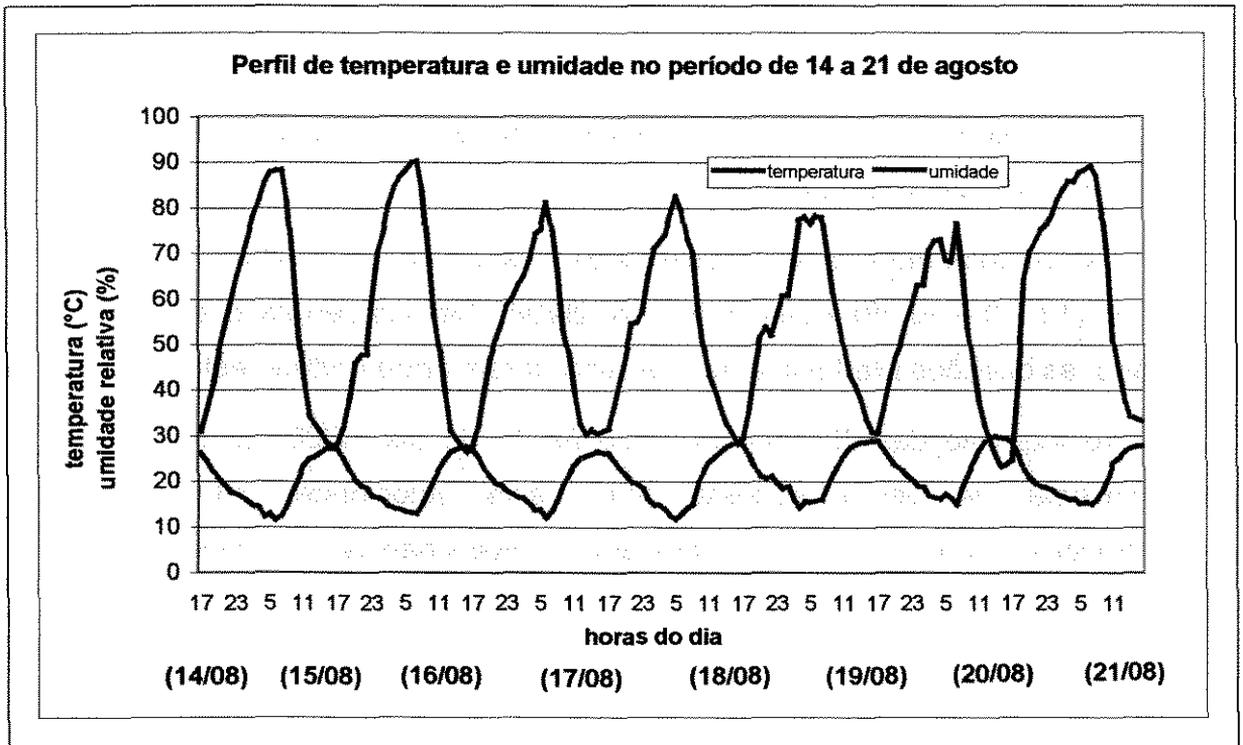


Figura 56: Perfil de temperatura e umidade no período estudado.

Local E: Amostragem realizada no período de 24 a 31 de agosto

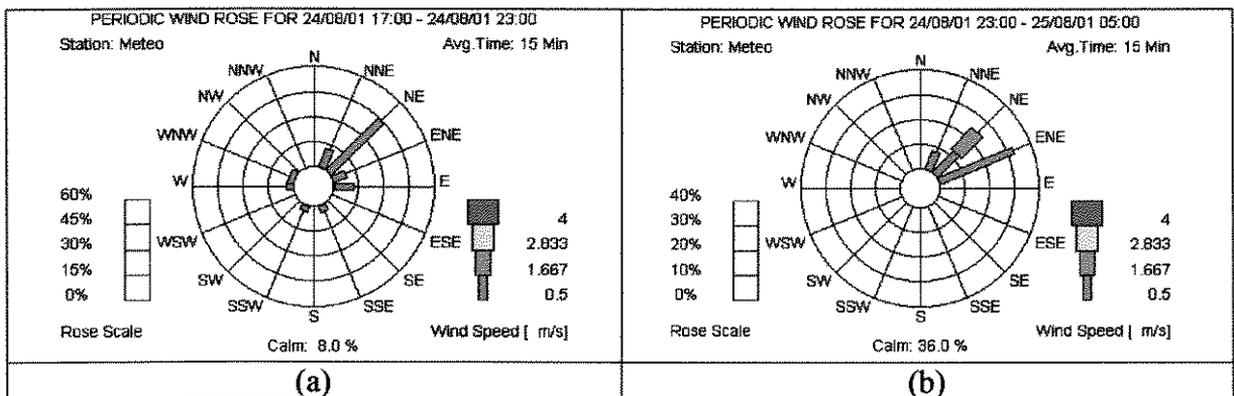
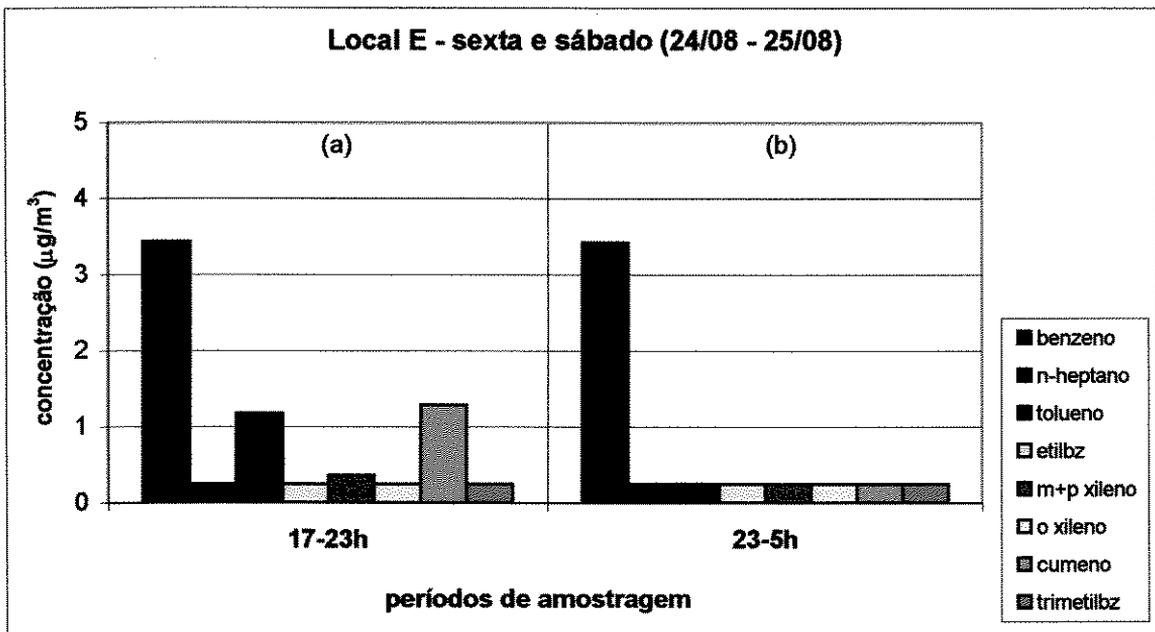


Figura 57. Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

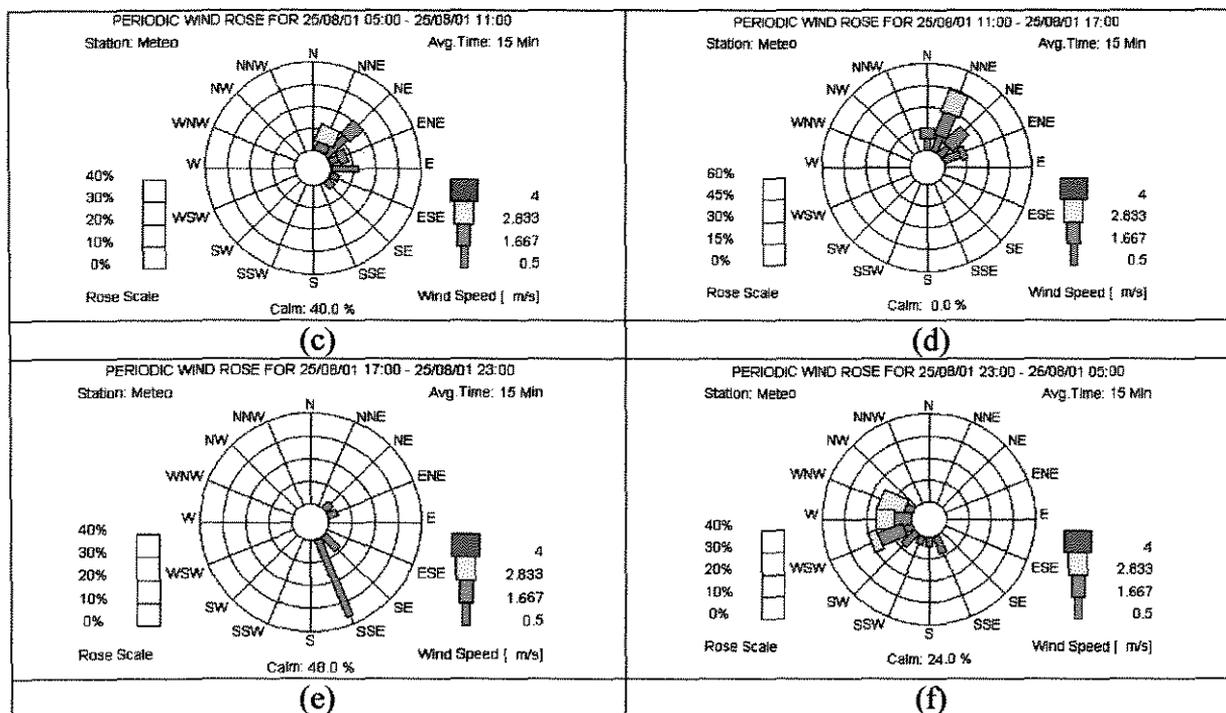
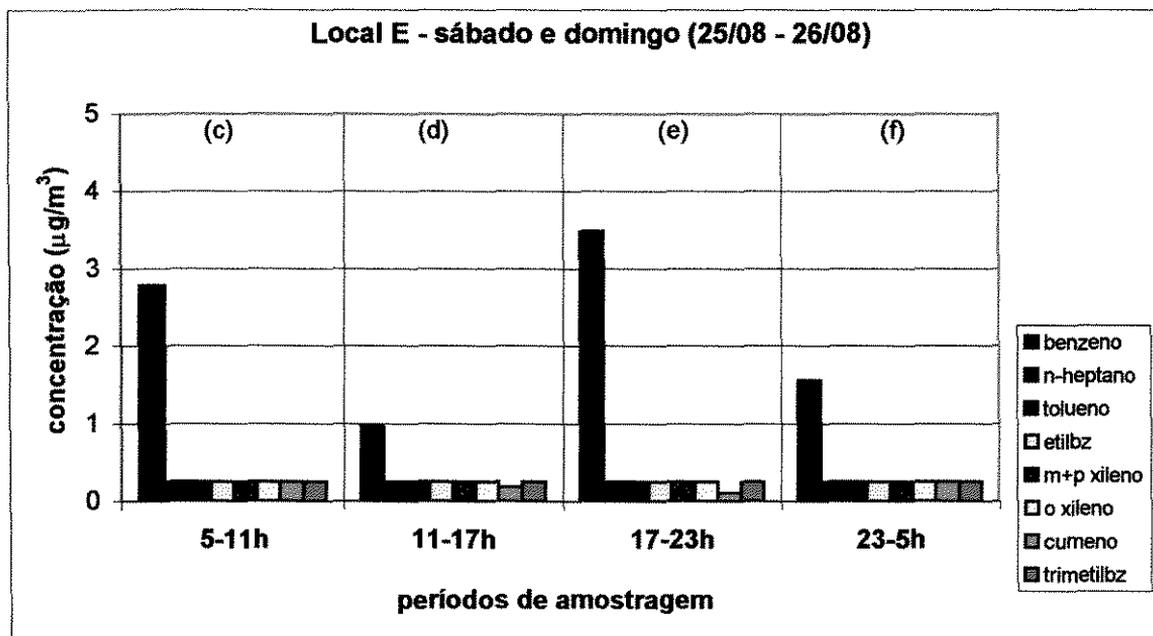


Figura 58. Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

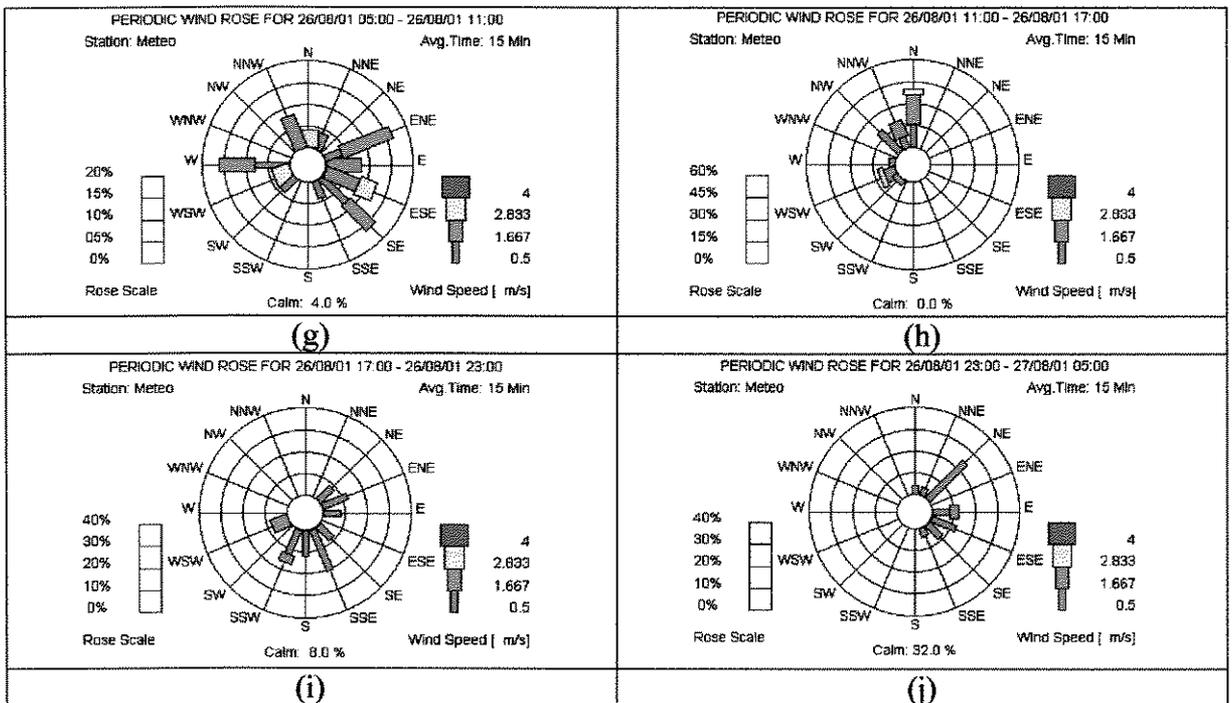
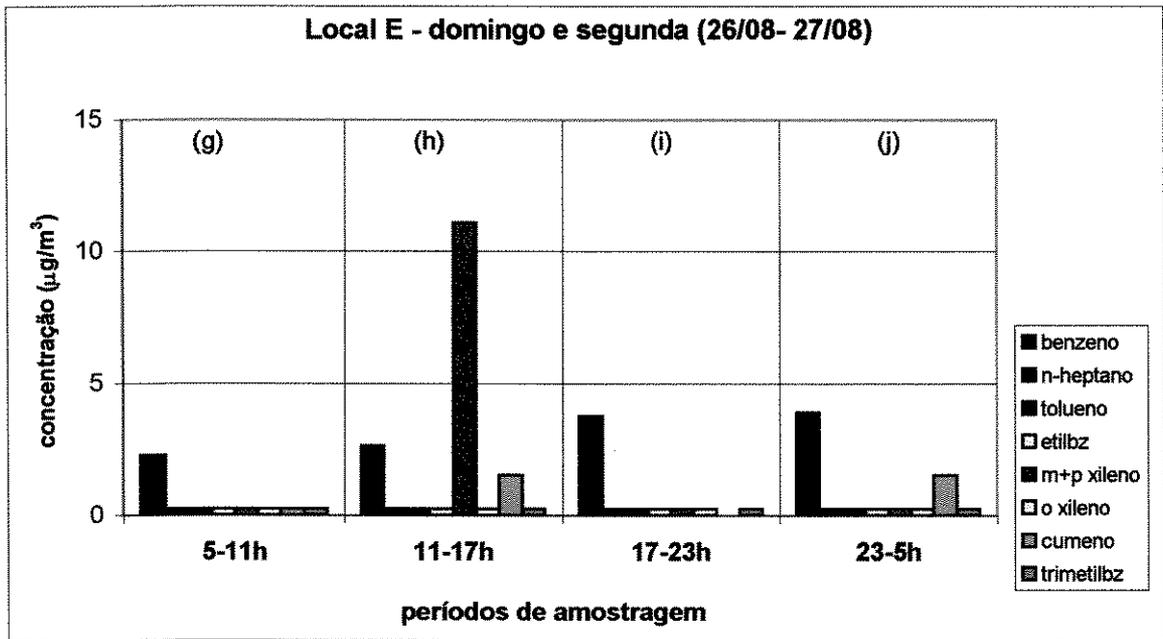


Figura 59. Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

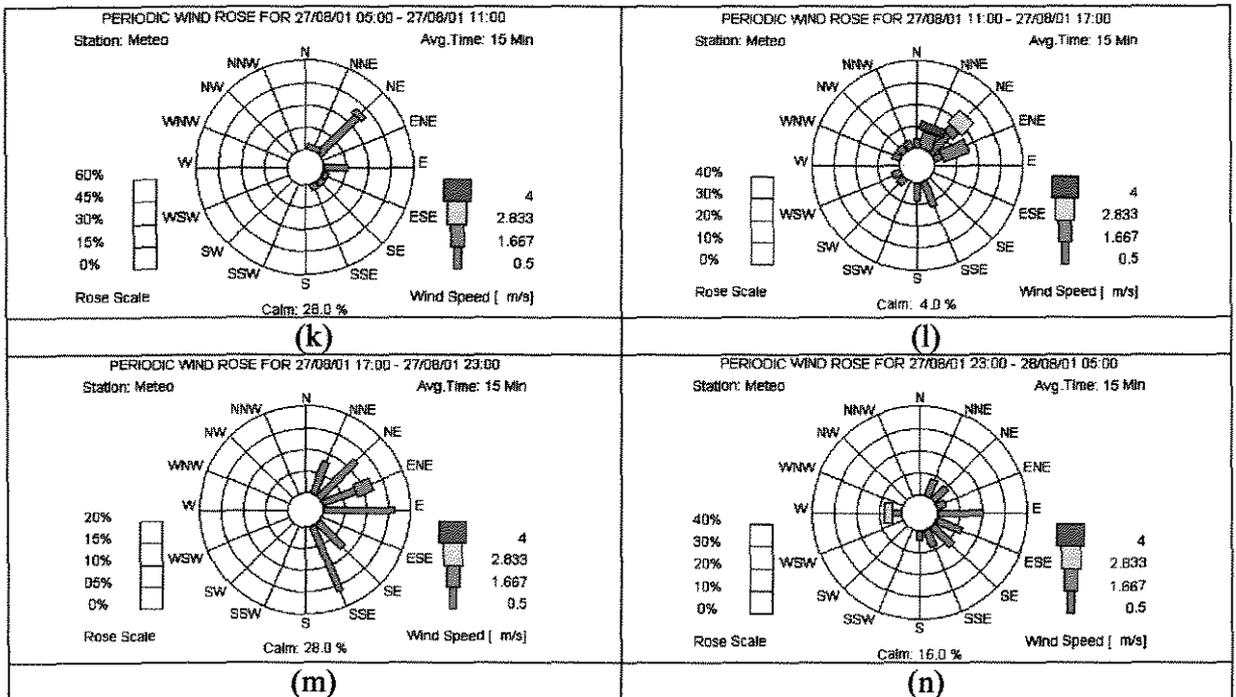
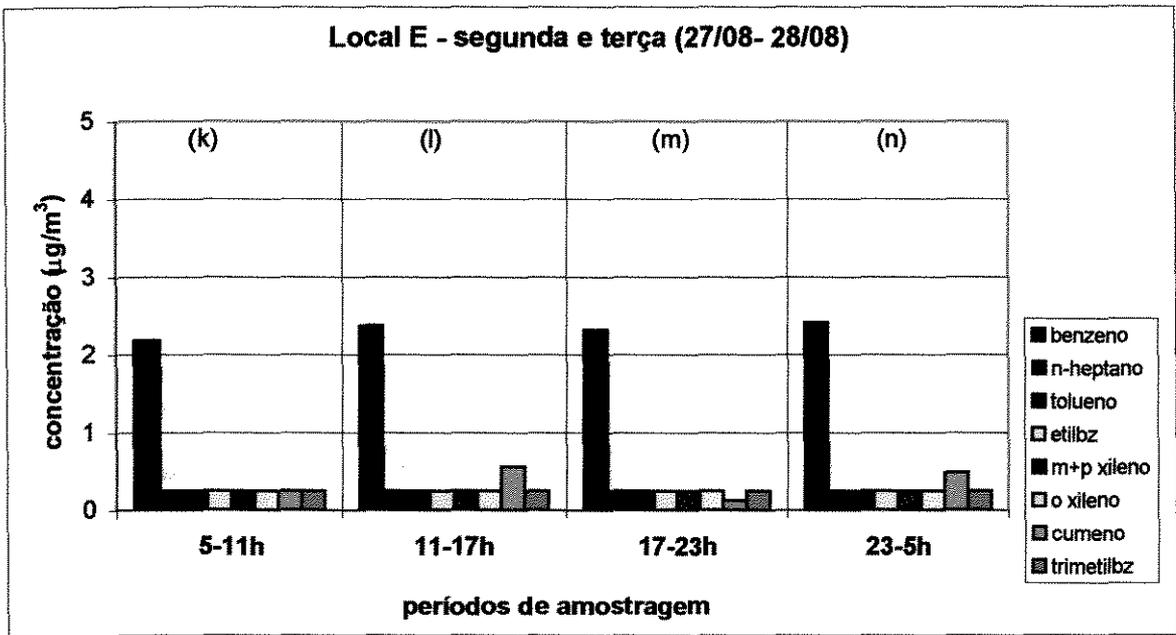


Figura 60: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

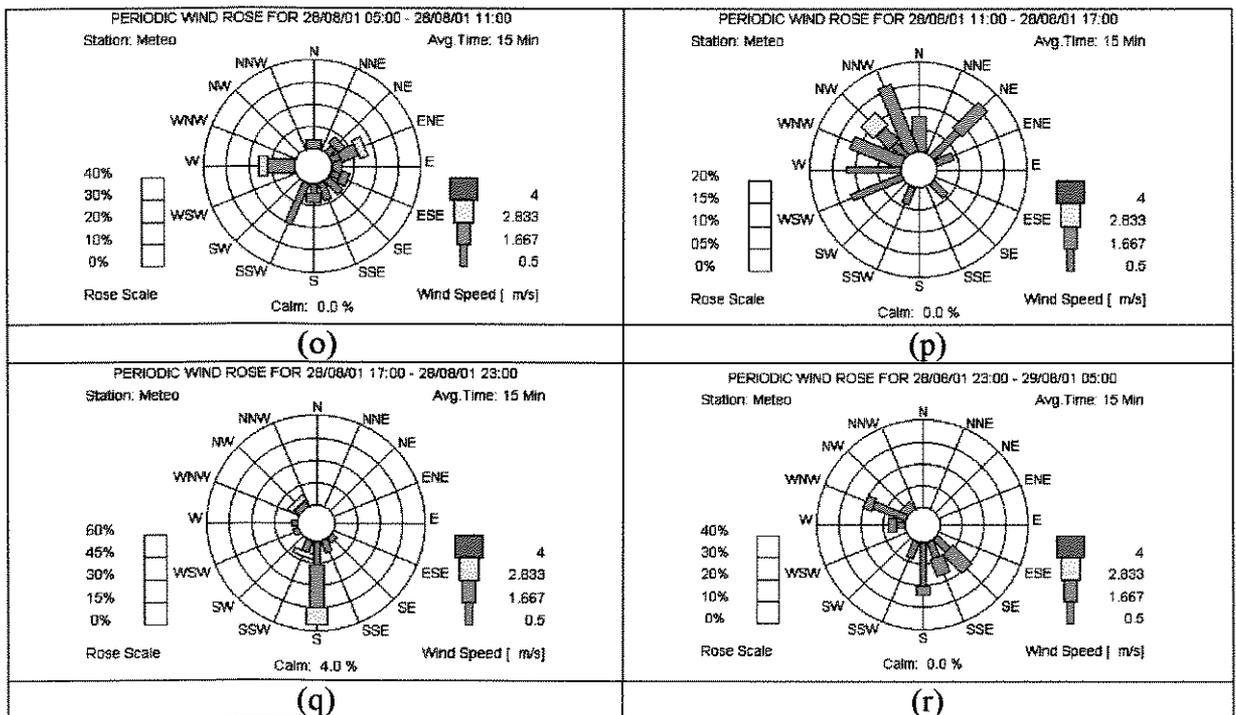
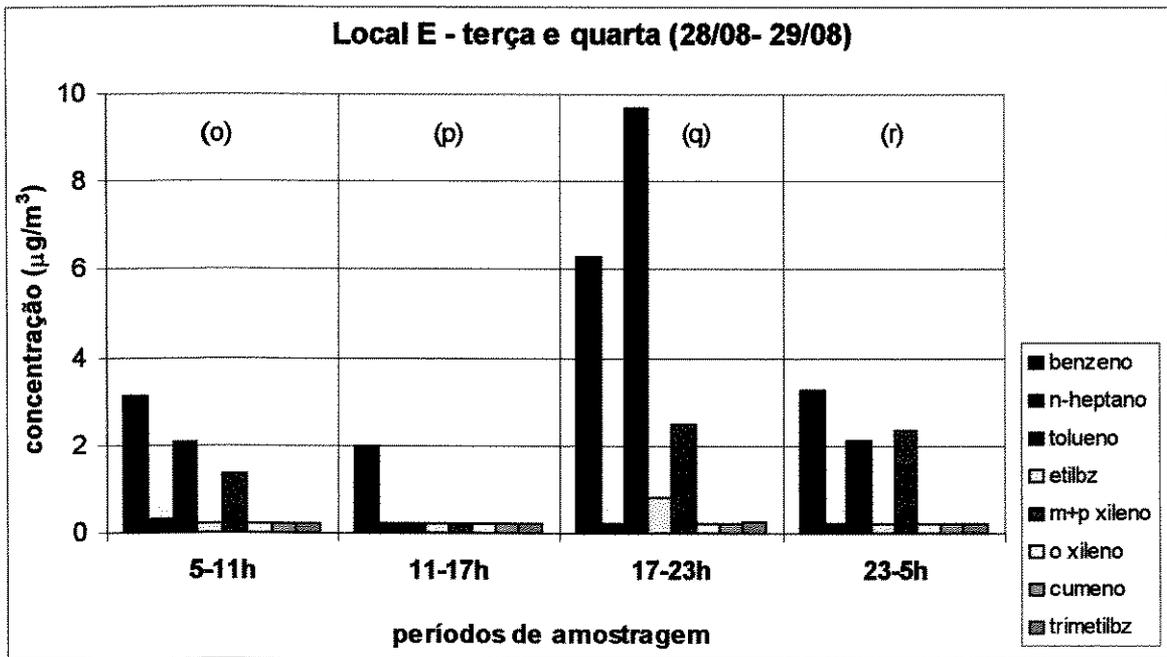


Figura 61: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

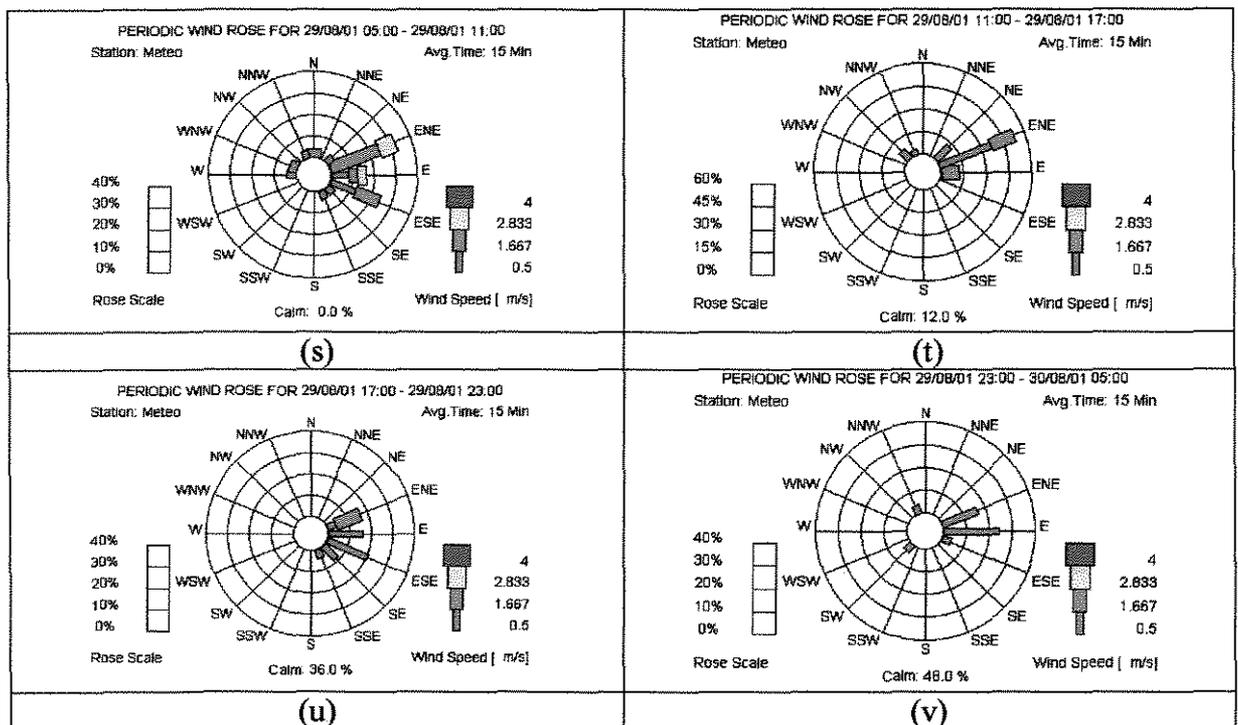
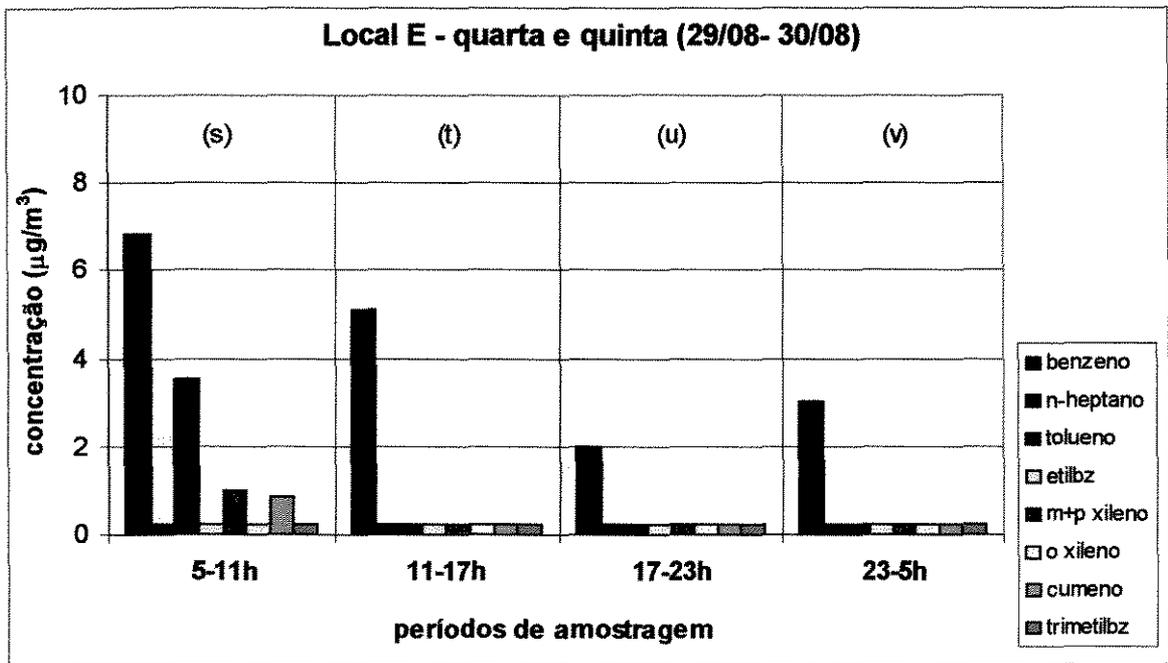


Figura 62: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

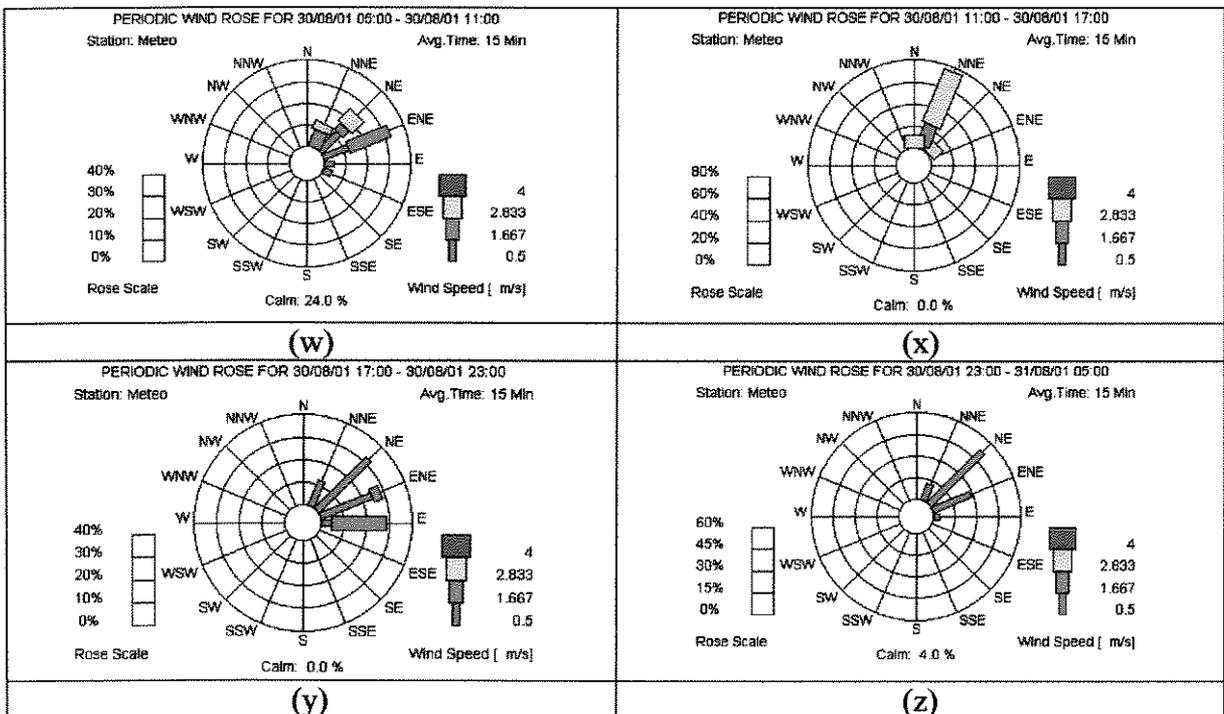
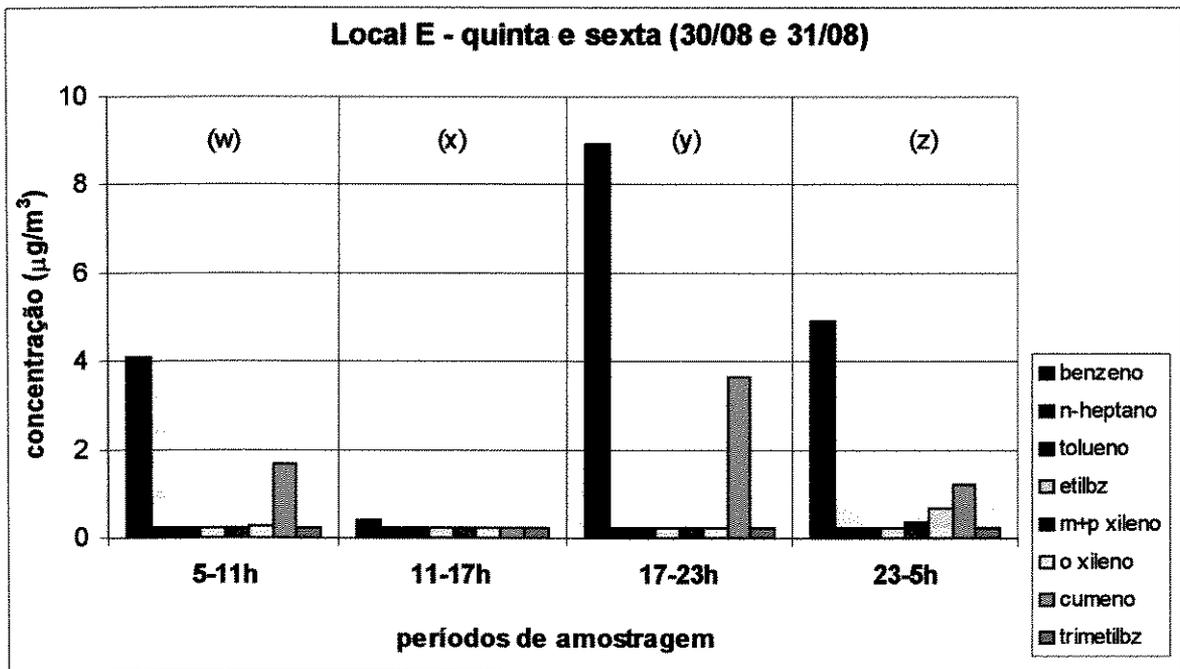


Figura 63: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

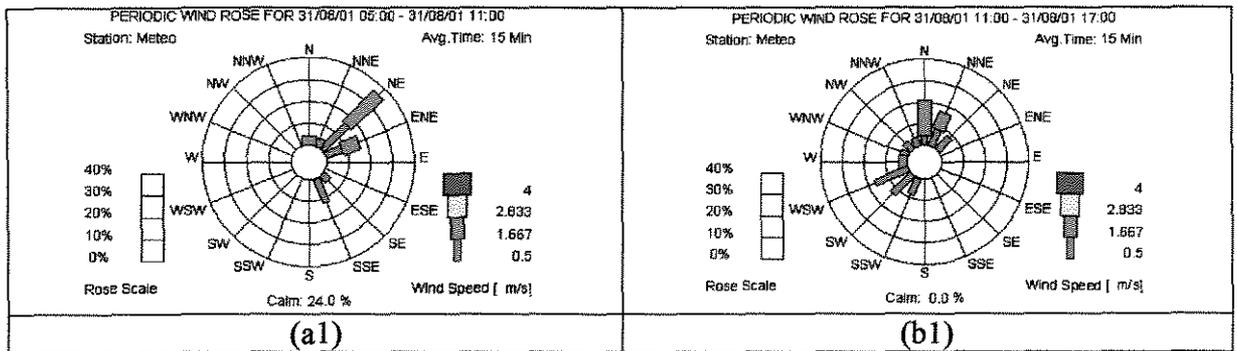
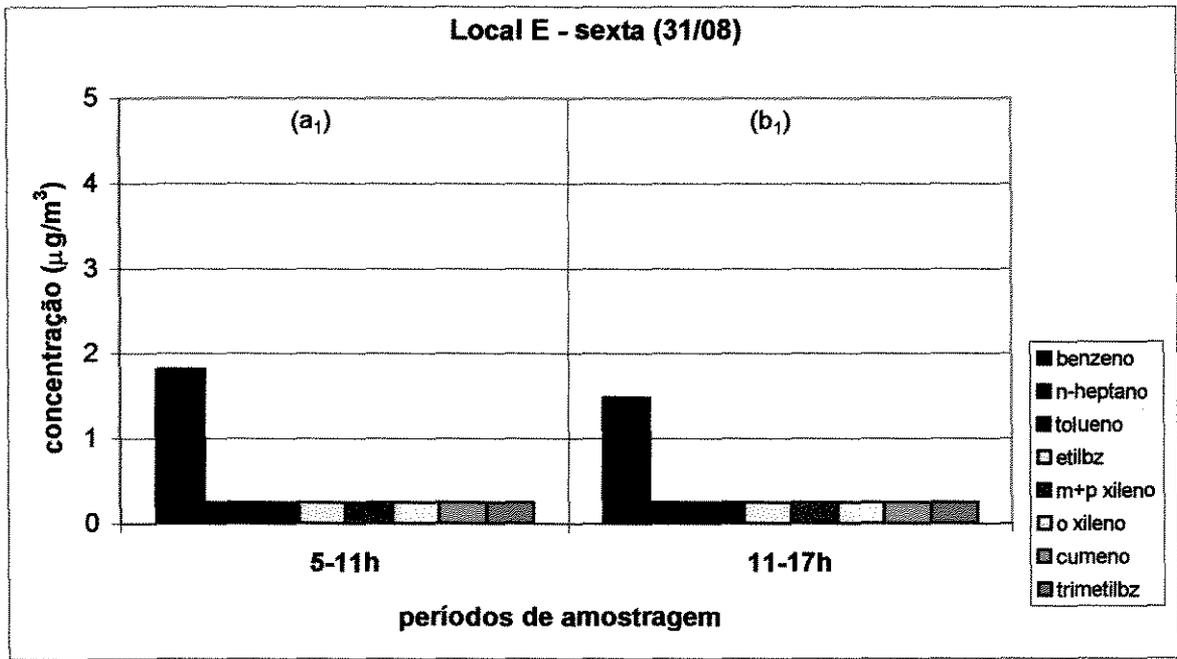


Figura 64: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

O Local E está nas proximidades das fontes industriais, localizado a sudeste das mesmas.

As concentrações atmosféricas dos compostos obtidas nesse local e período de amostragem foram as mais baixas obtidas no estudo. Embora esteja localizado nas proximidades das fontes industriais, as baixas concentrações encontradas podem estar associadas às condições de dispersão com relação a direção e velocidade de ventos, pois ventos noroeste (das fontes para o local) ocorrem com pouca frequência.

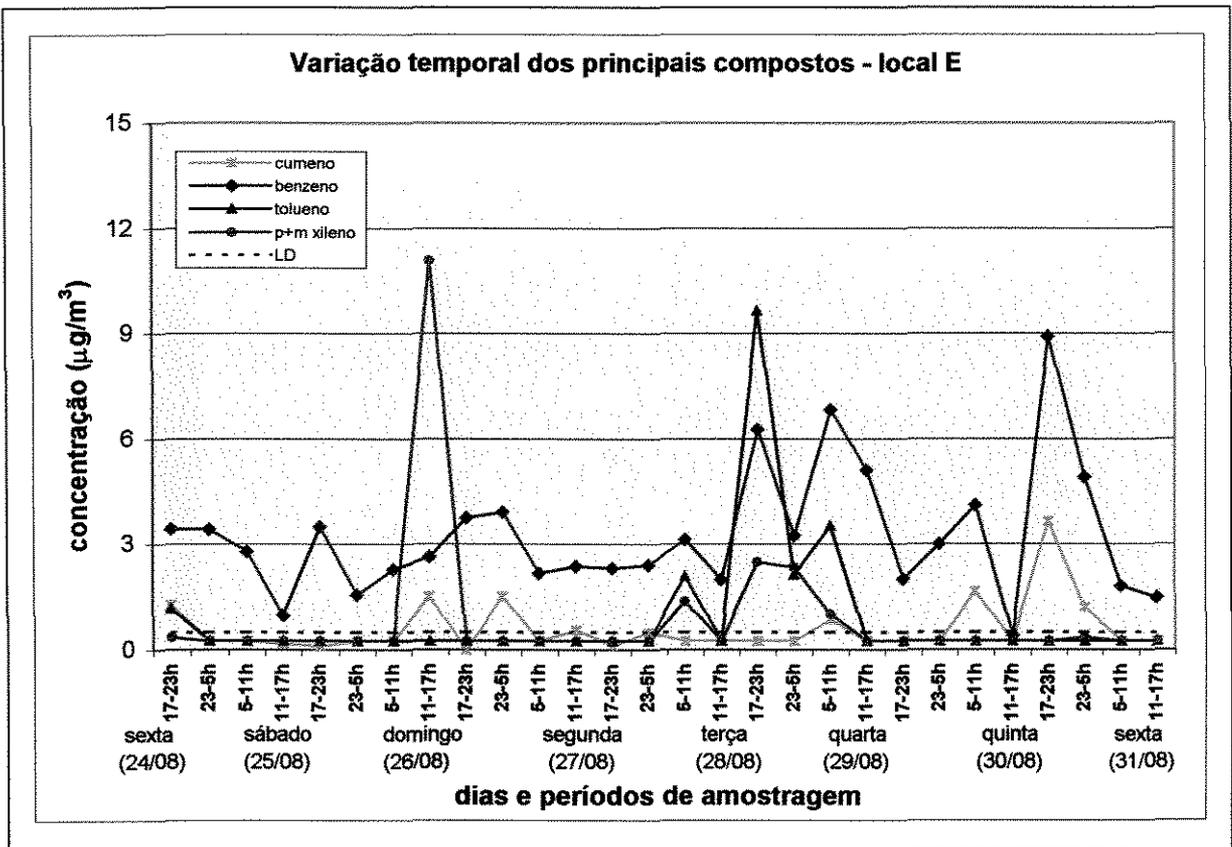


Figura 65: Variação temporal dos principais compostos encontrados.

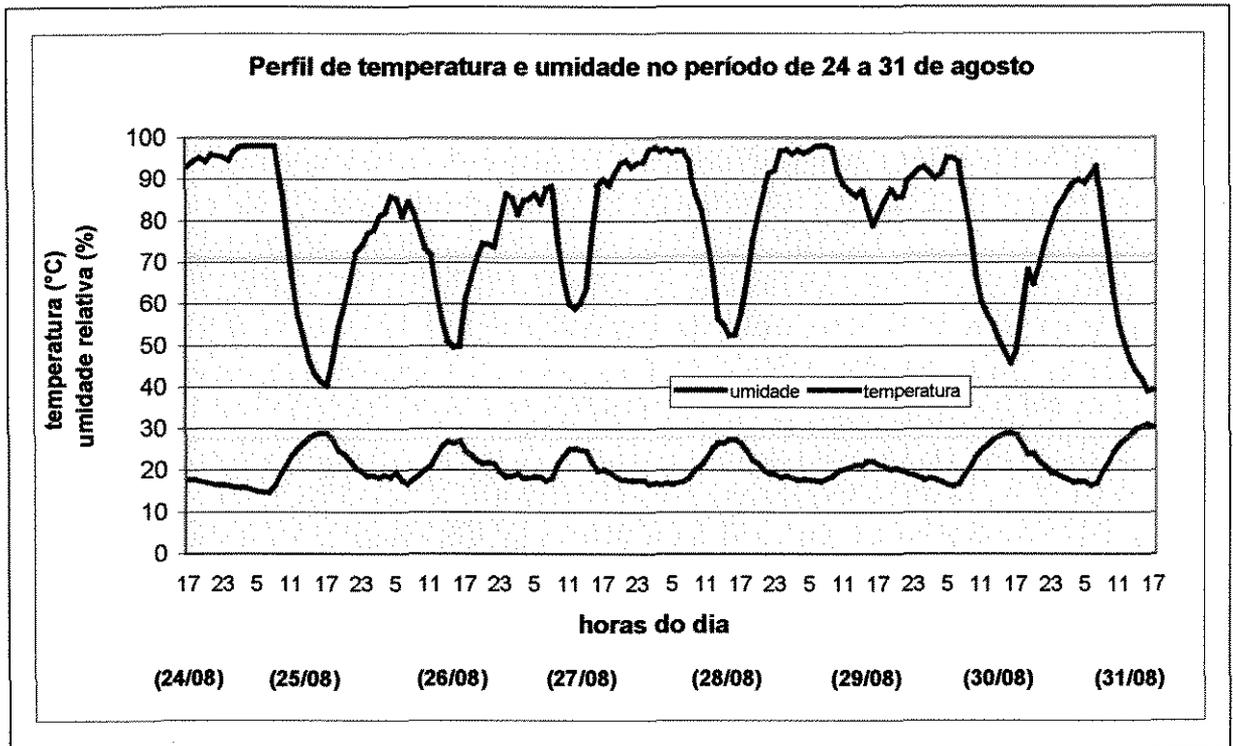


Figura 66: Perfil de temperatura e umidade do período estudado.

Local F: Amostragem realizada no período de 04 a 06 e 10 a 17 de setembro

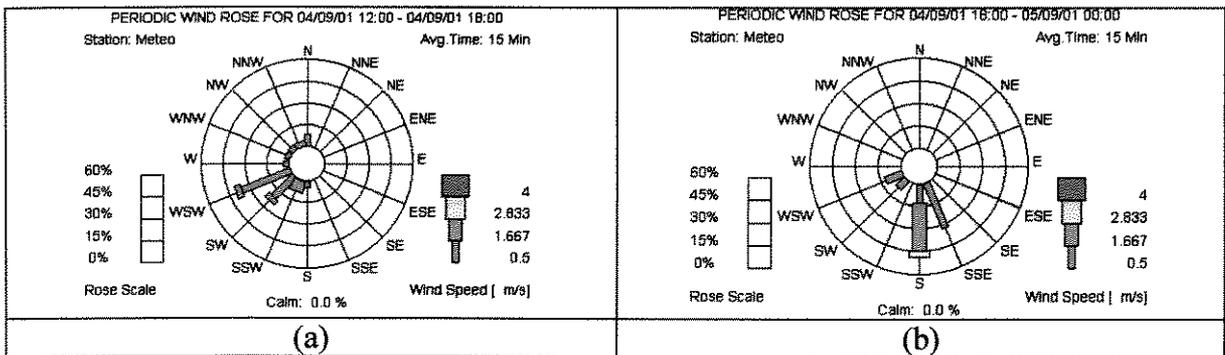
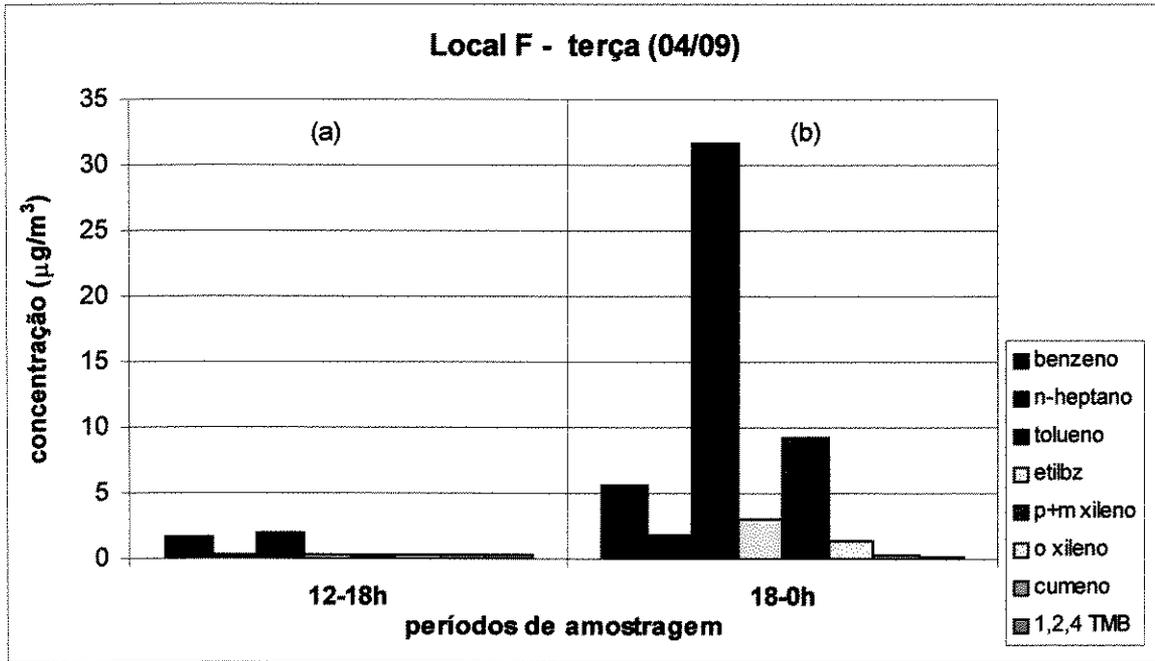


Figura 67: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

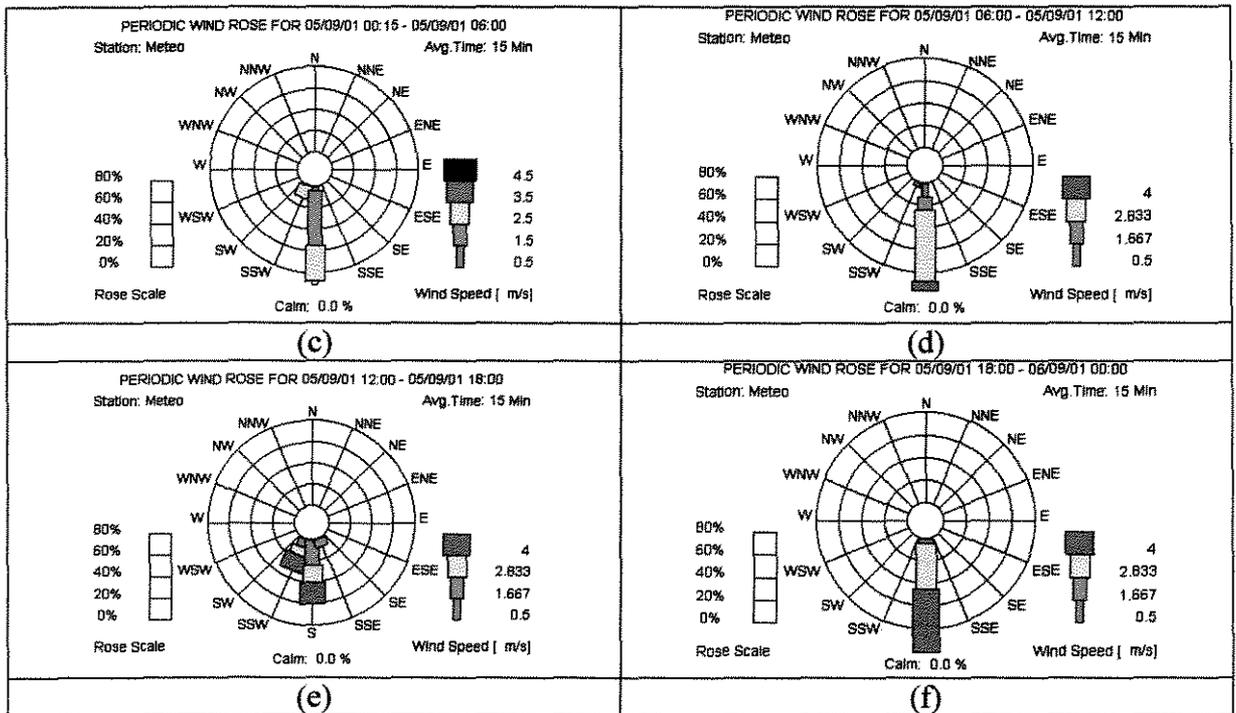
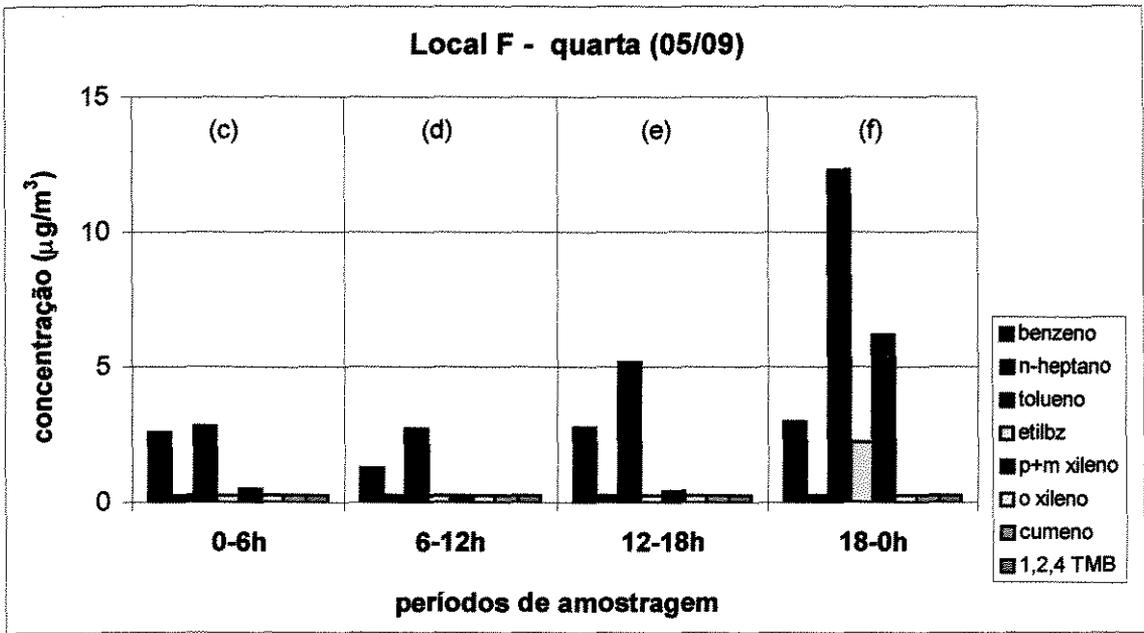


Figura 68. Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

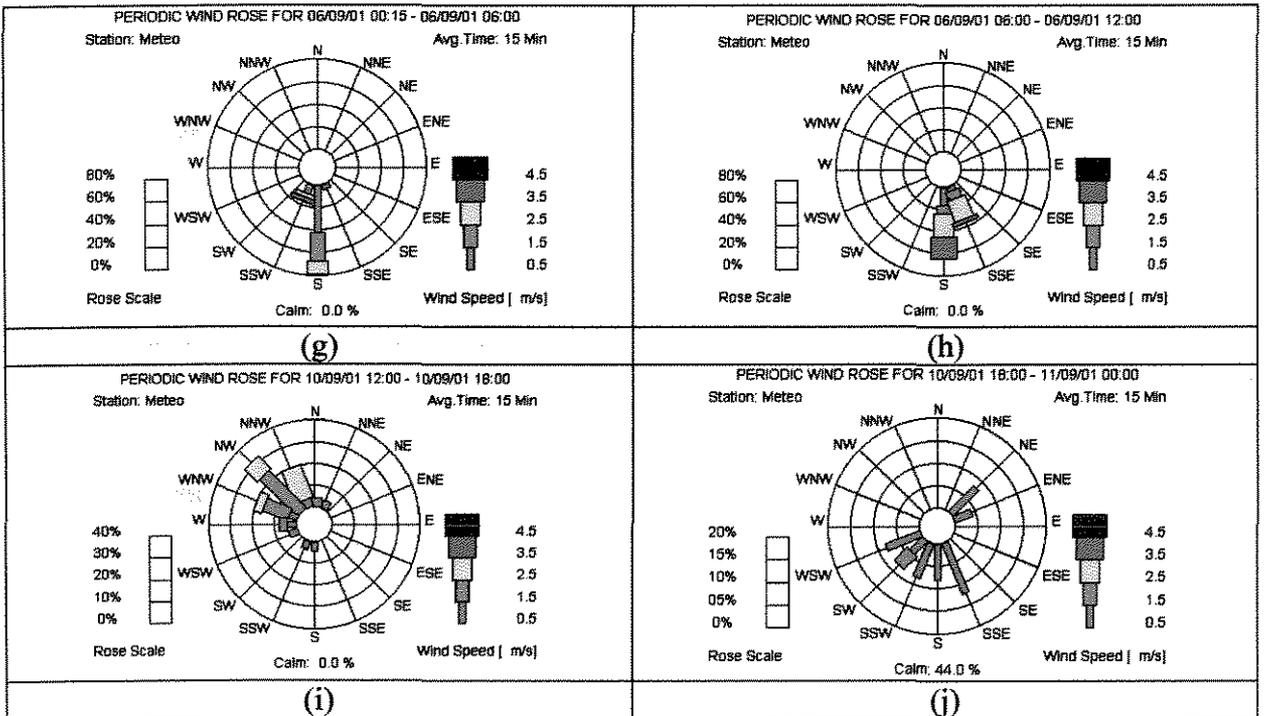
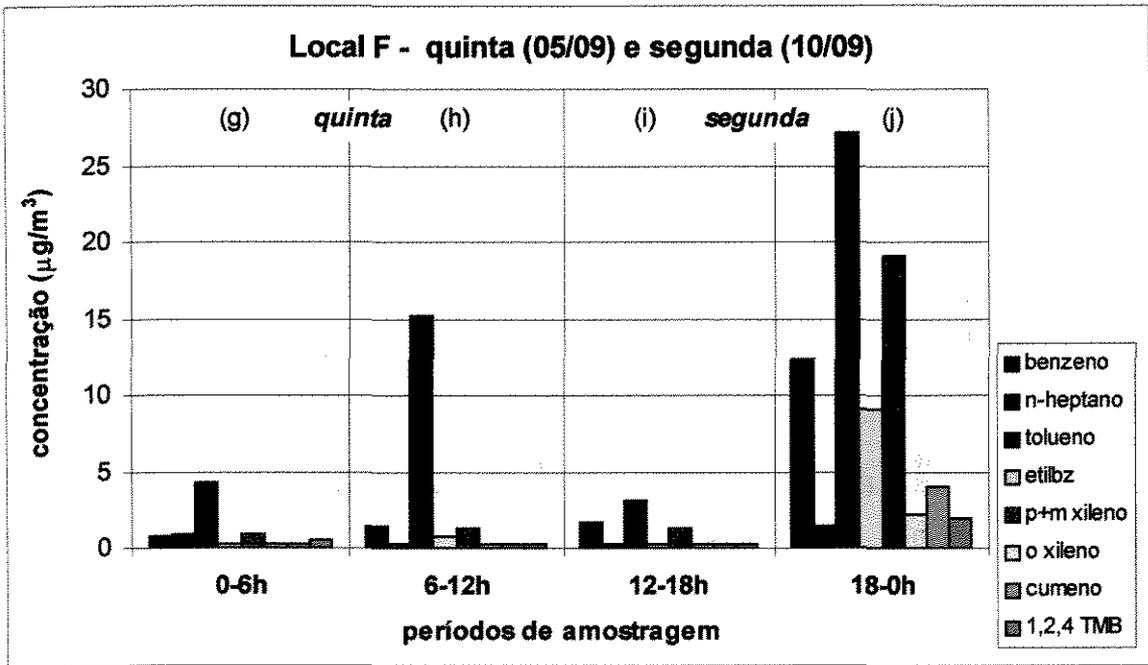


Figura 69: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

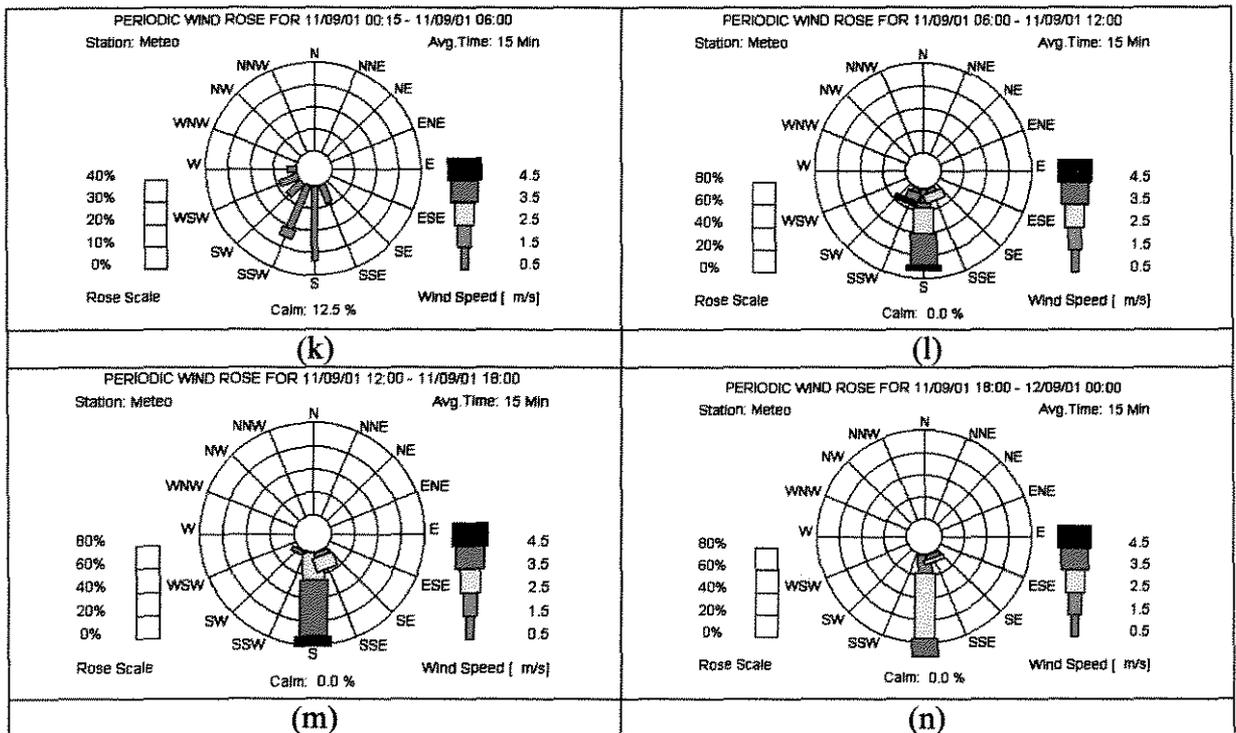
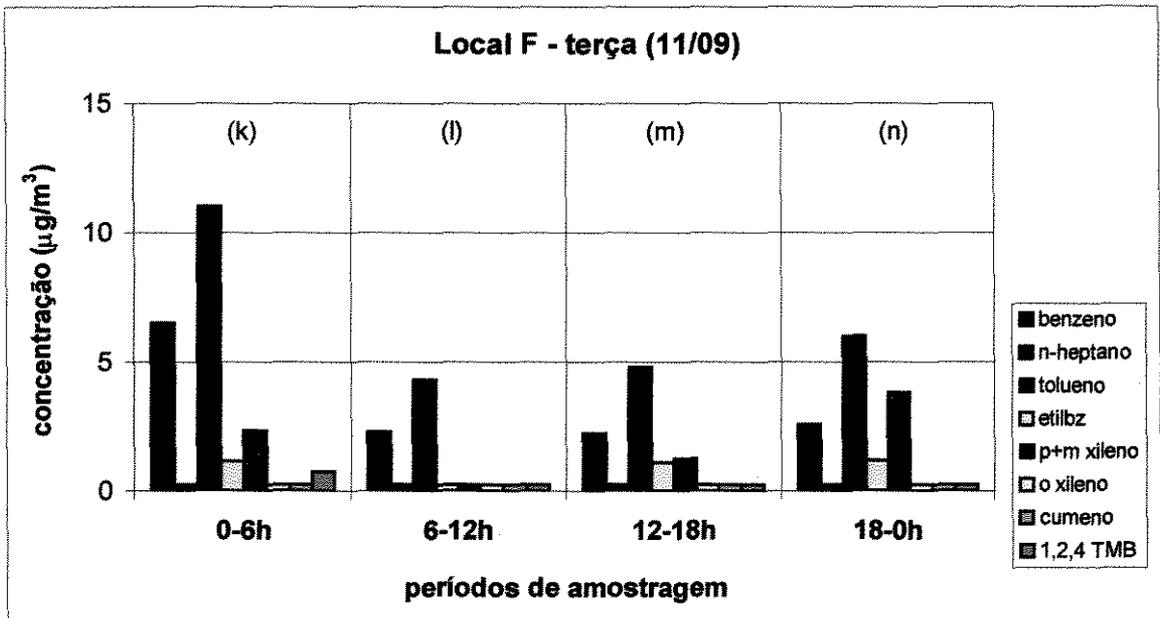


Figura 70: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

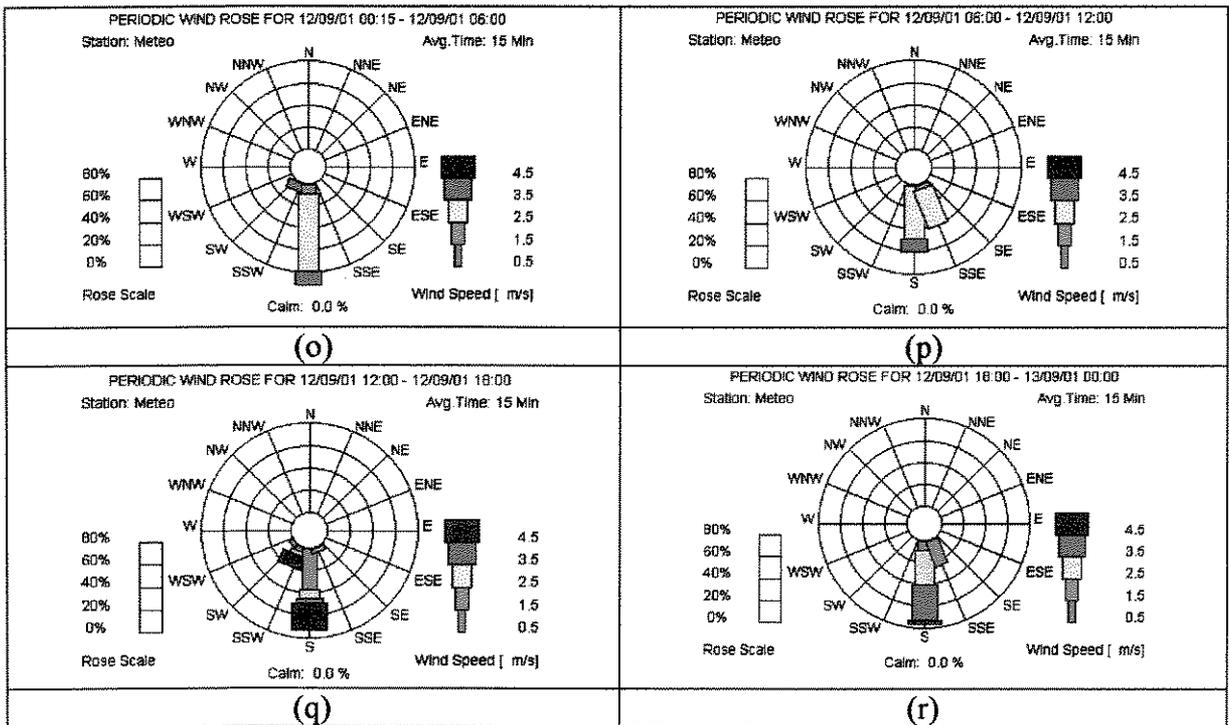
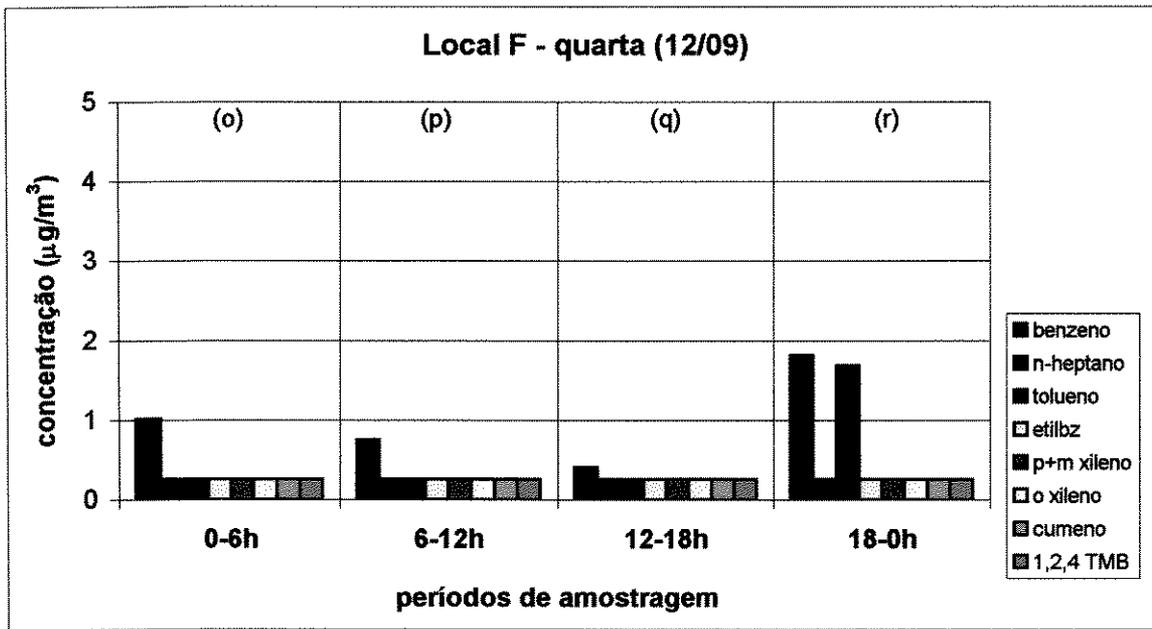


Figura 71: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

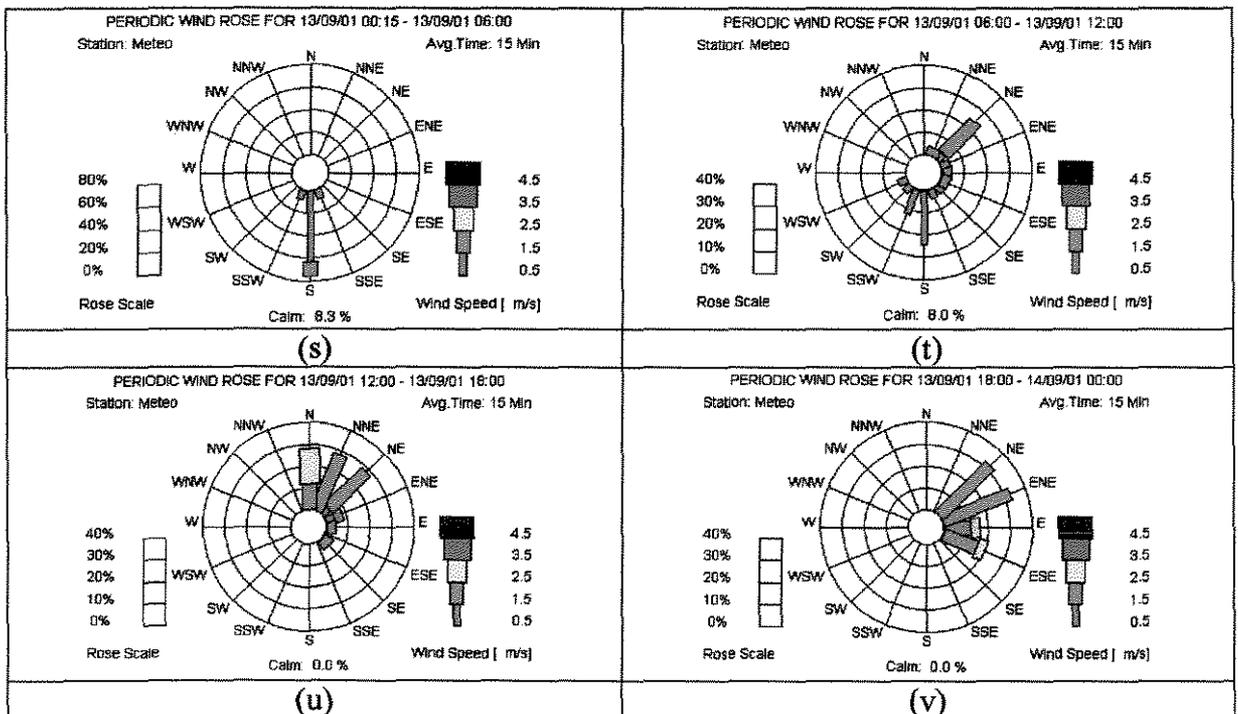
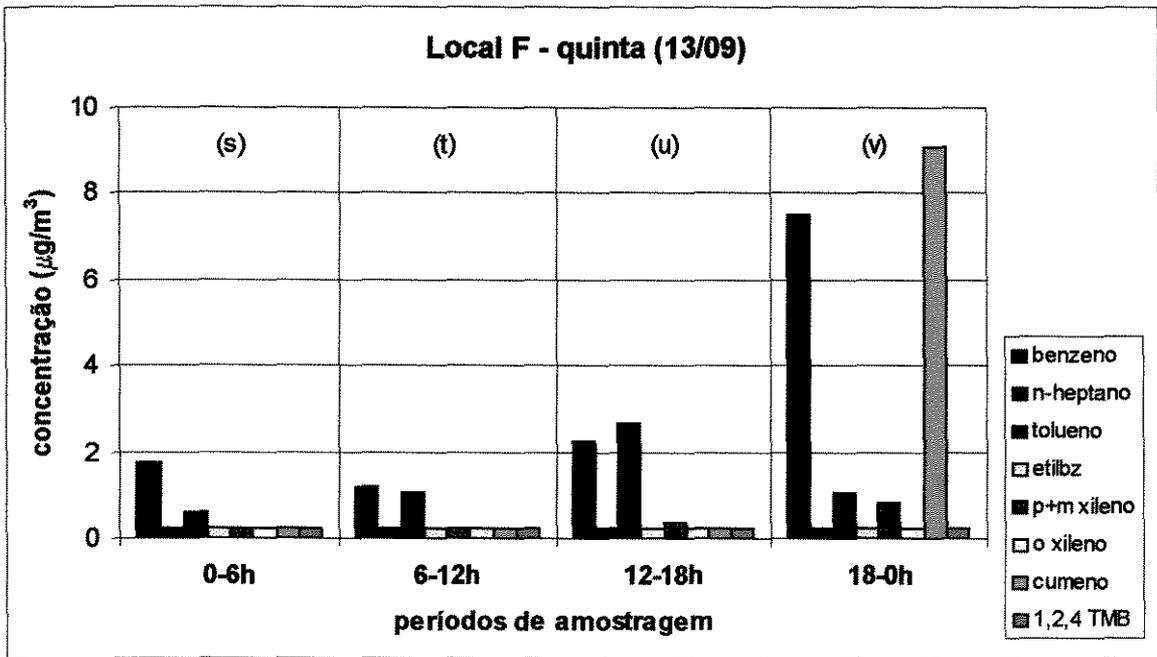


Figura 72: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

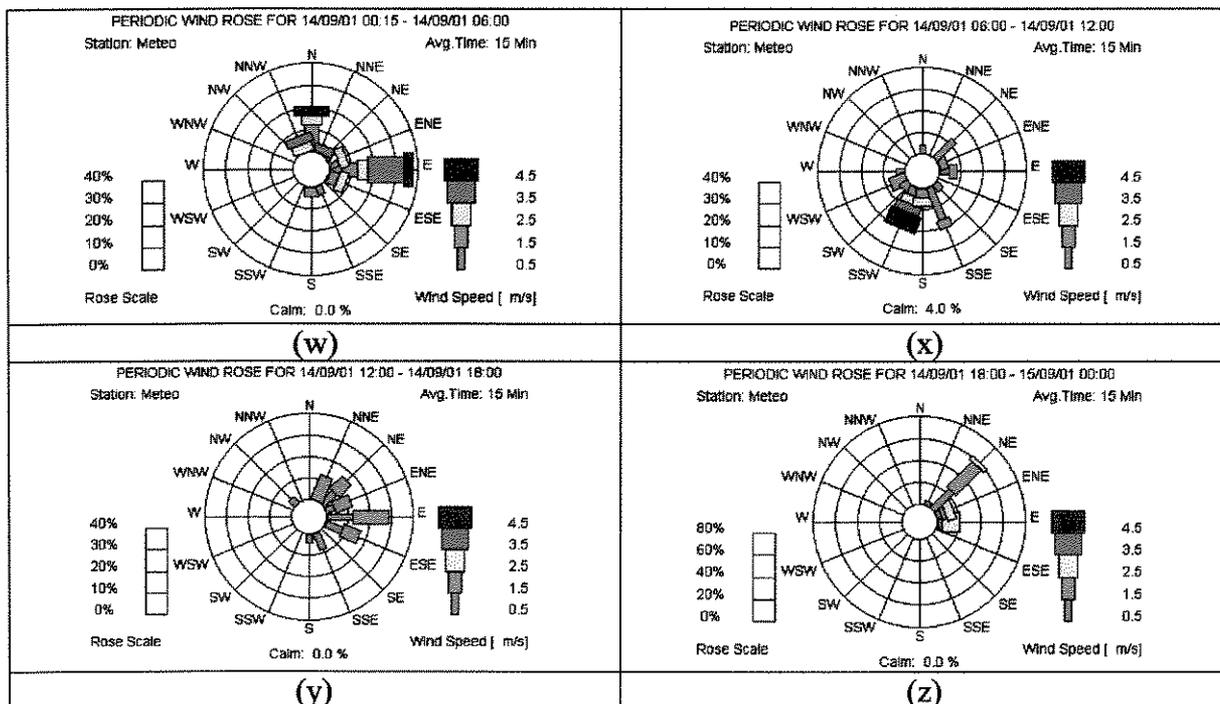
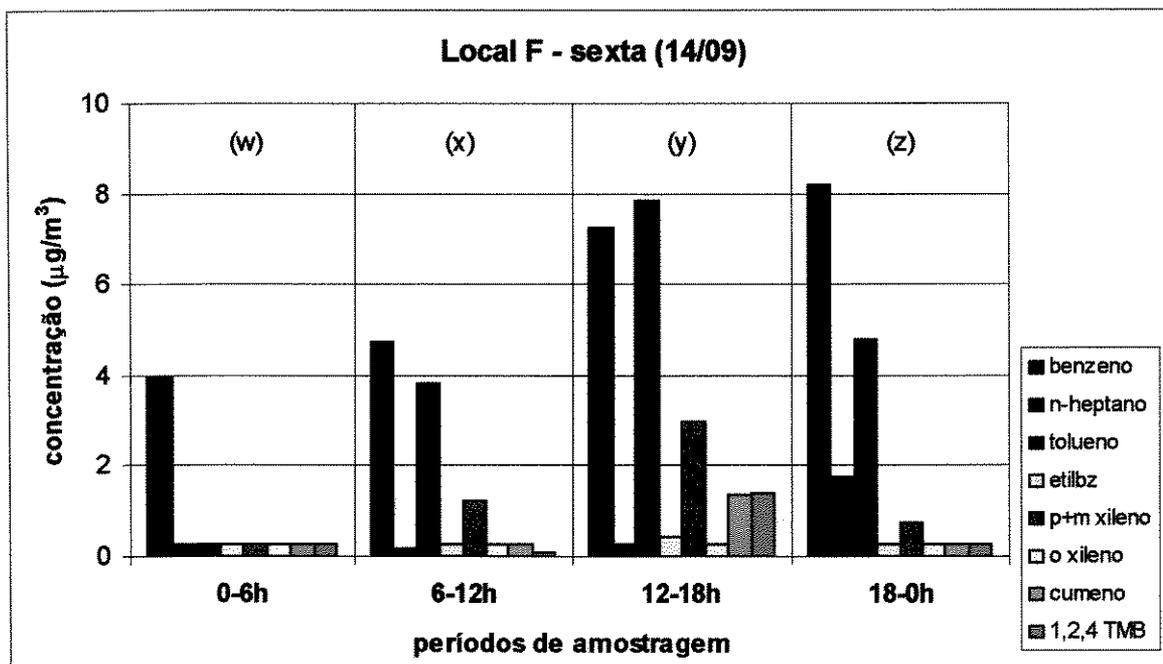


Figura 73: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

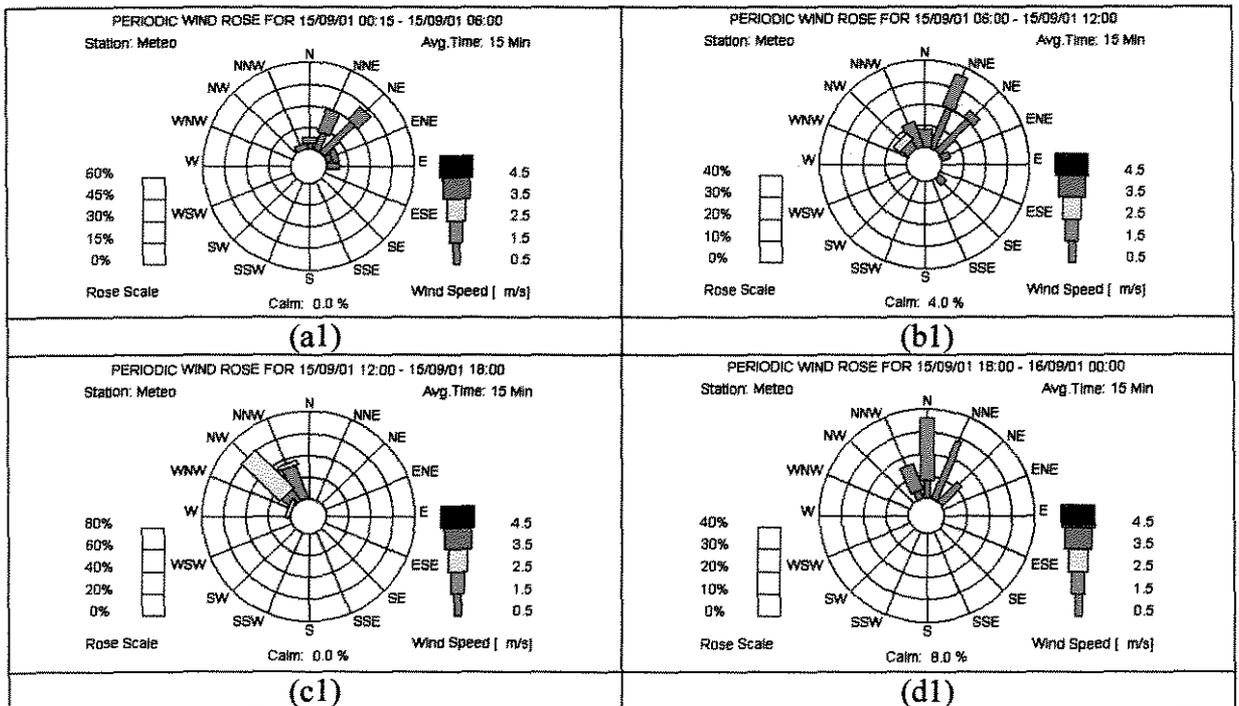
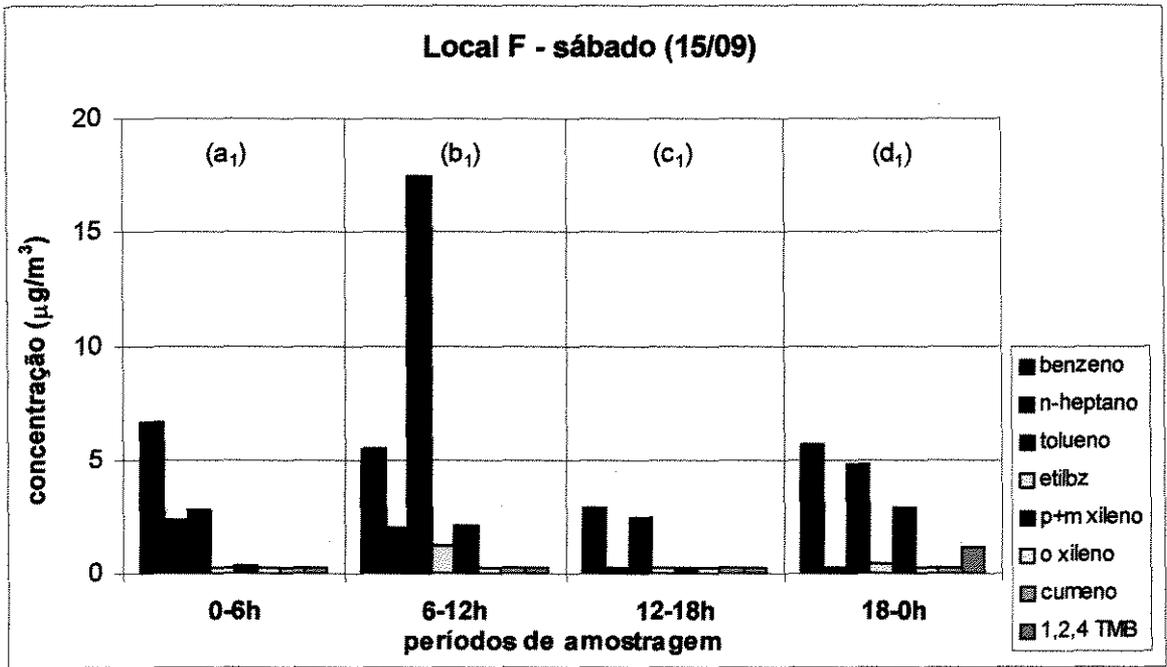


Figura 74: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

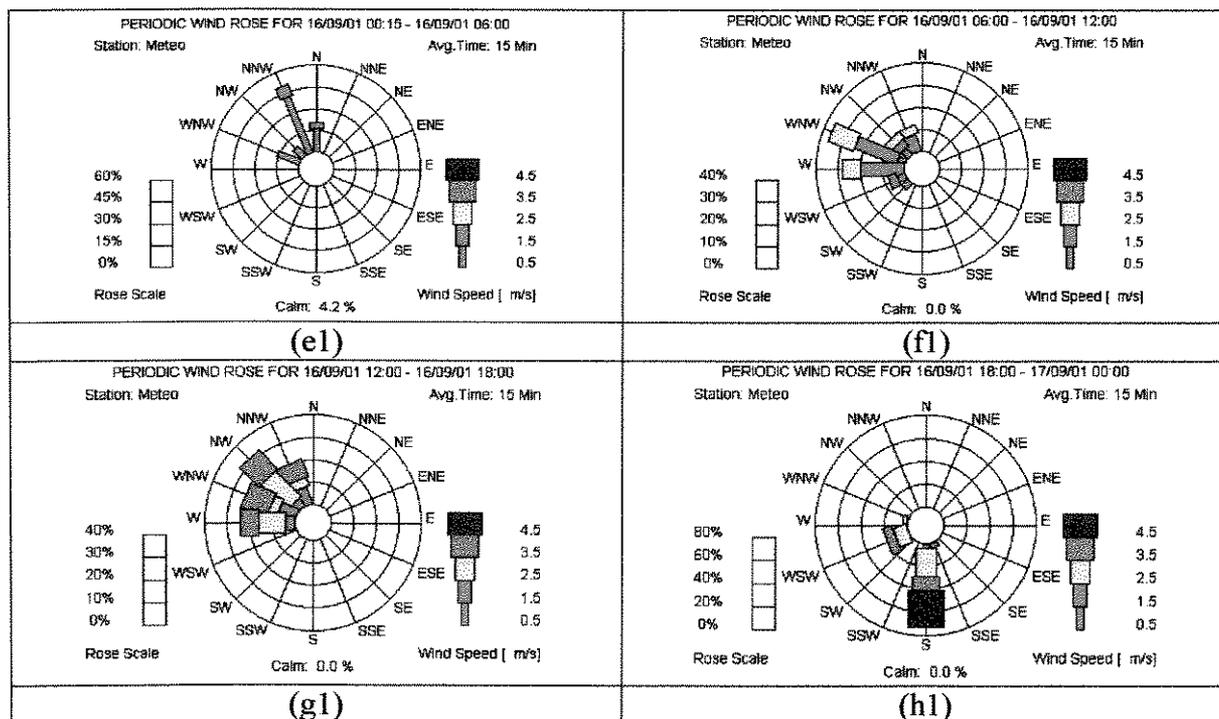
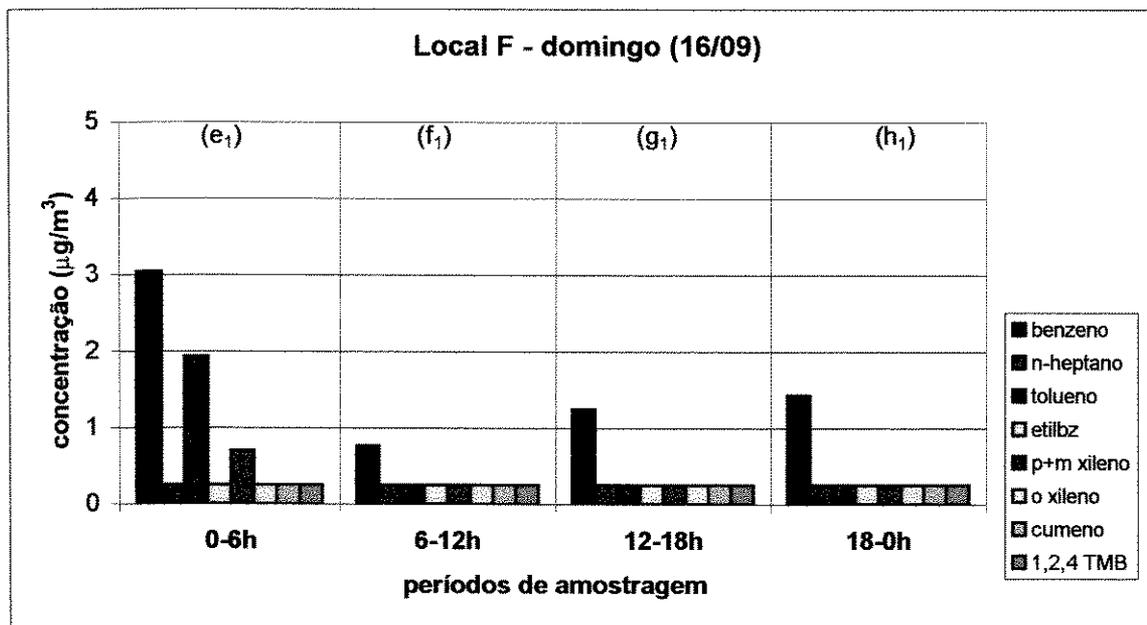


Figura 75: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.

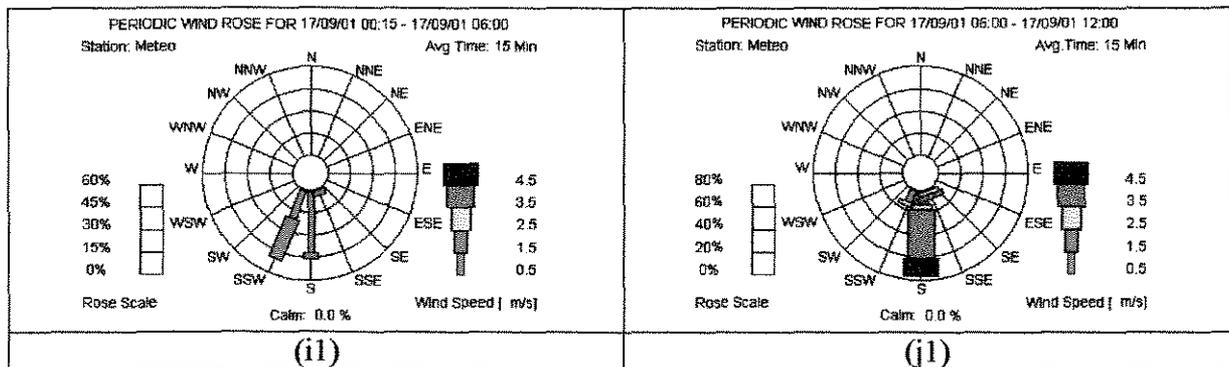
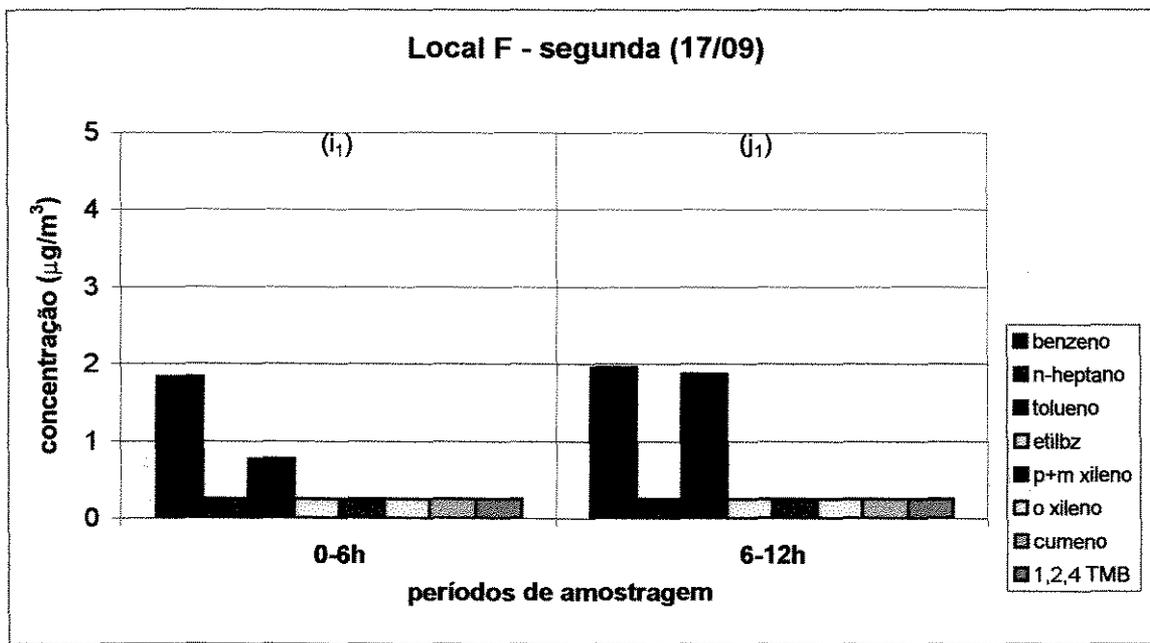


Figura 76: Dados de concentração e direção e velocidade de ventos obtidos no período.



Local F, bairro residencial a sudoeste das fontes industriais.

O composto mais abundante encontrado, nesse local e período, foi o tolueno ($C_{\text{média}} = 5,3$), presente em 80% das amostras, implicando a existência de uma importante fonte local de tolueno, podendo ser de influência veicular.

Esse local está mais afastado das fontes industriais que os demais, sofrendo assim menores influências dessas, dando espaço para surgimento de outras fontes significativas de COV. O valor da razão B:T de 0,6, encontrado para esse local, embora acima da faixa para contribuição veicular como a principal, indica que os veículos começam ter influência significativa na poluição atmosférica do local.

Esse local também não apresenta o perfil cíclico de variação temporal (dia/noite), vide figura 77, sendo que a variação nas concentrações dos poluentes deve-se a outros fatores além das condições meteorológicas, tais como fontes locais não constantes, exemplo os veículos.

Local G: Amostragem realizada no período de 24 a 30 de setembro

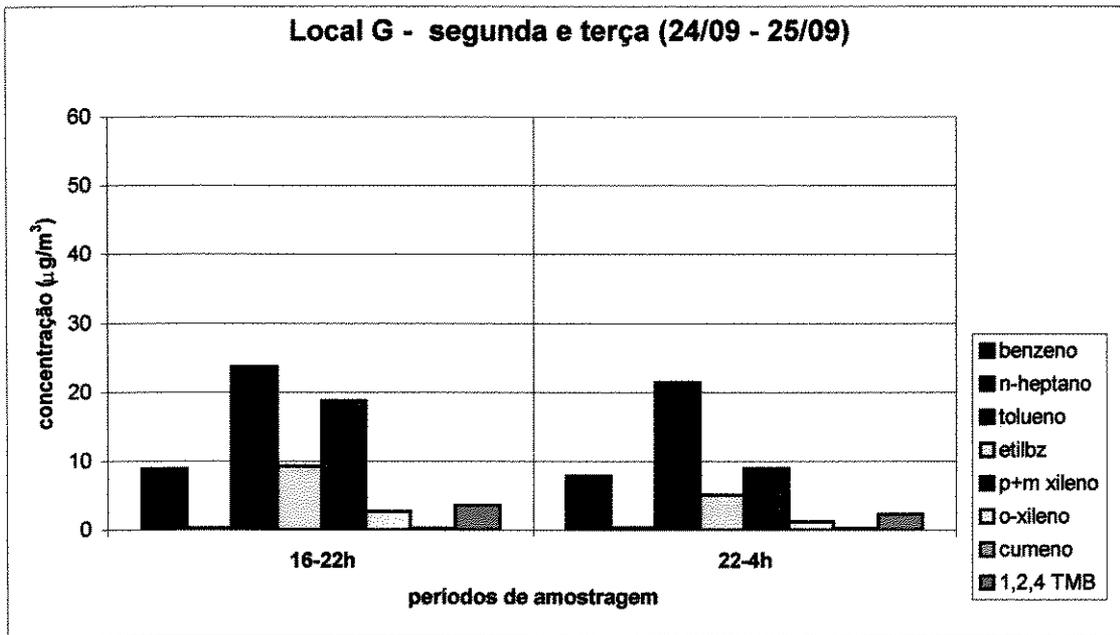


Figura 79: Dados de concentração obtidos no período.

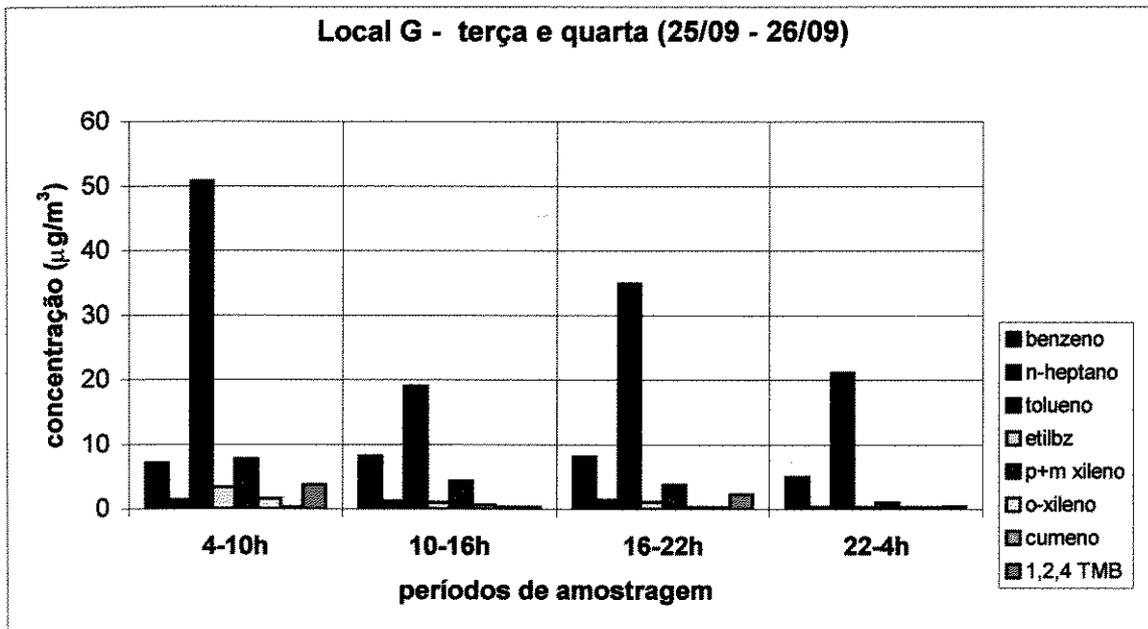


Figura 80: Dados de concentração obtidos no período.

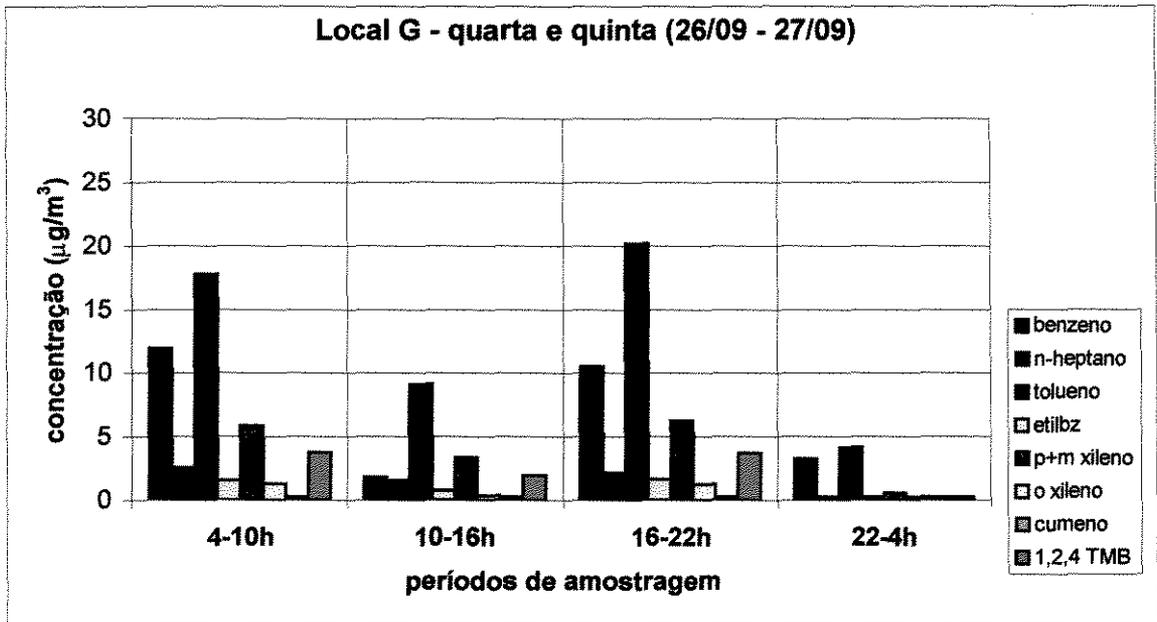


Figura 81: Dados de concentração obtidos no período.

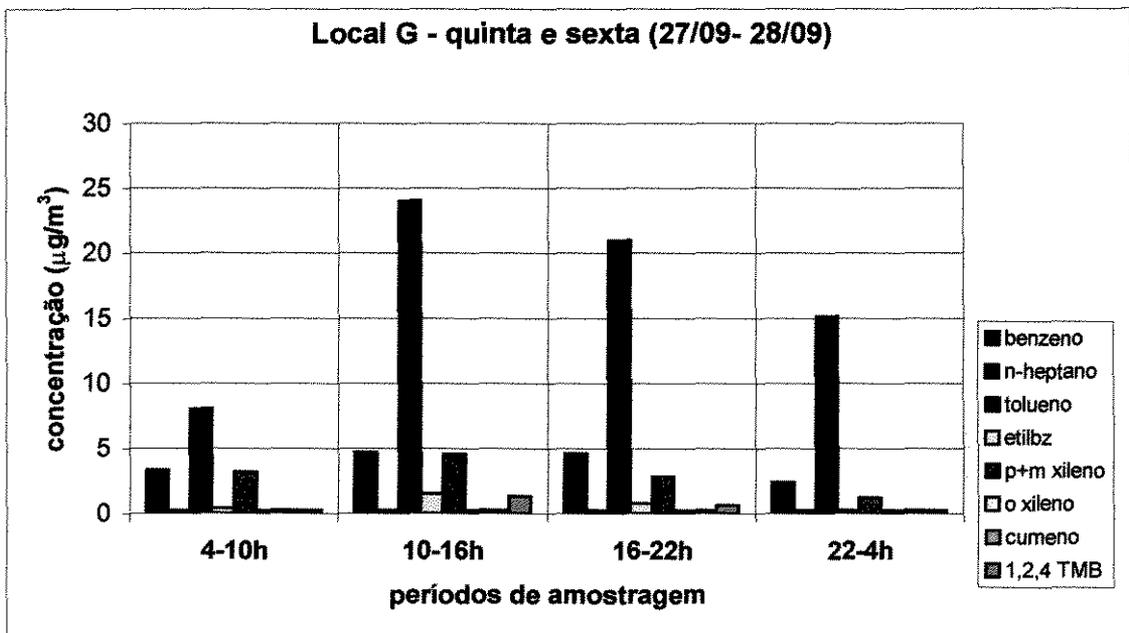


Figura 82: Dados de concentração obtidos no período.

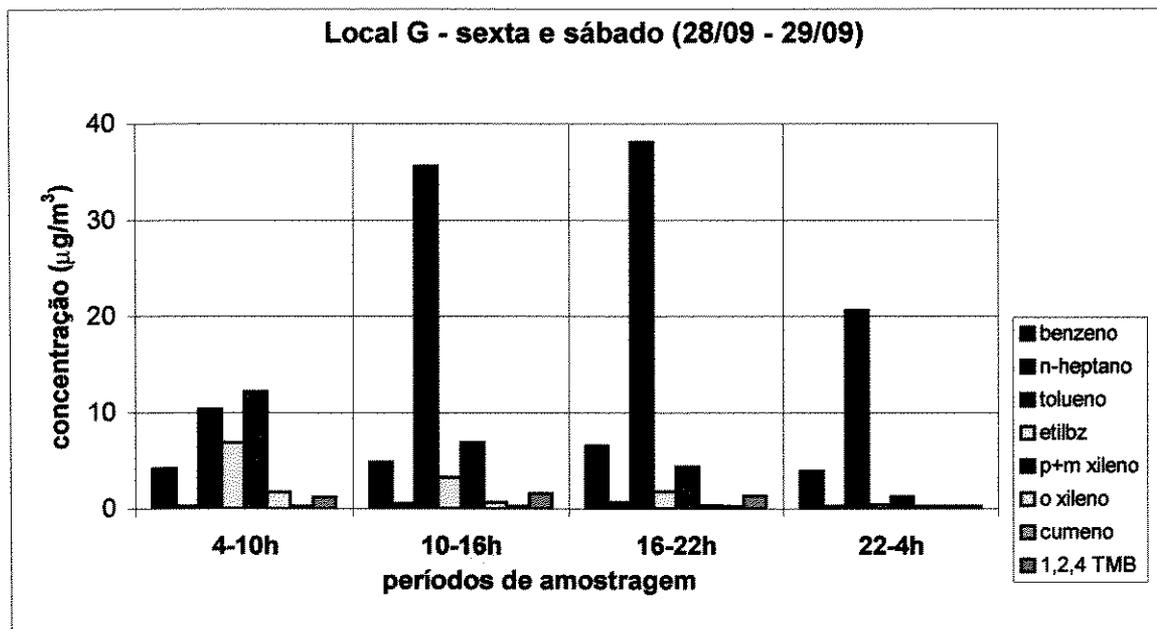


Figura 83: Dados de concentração obtidos no período.

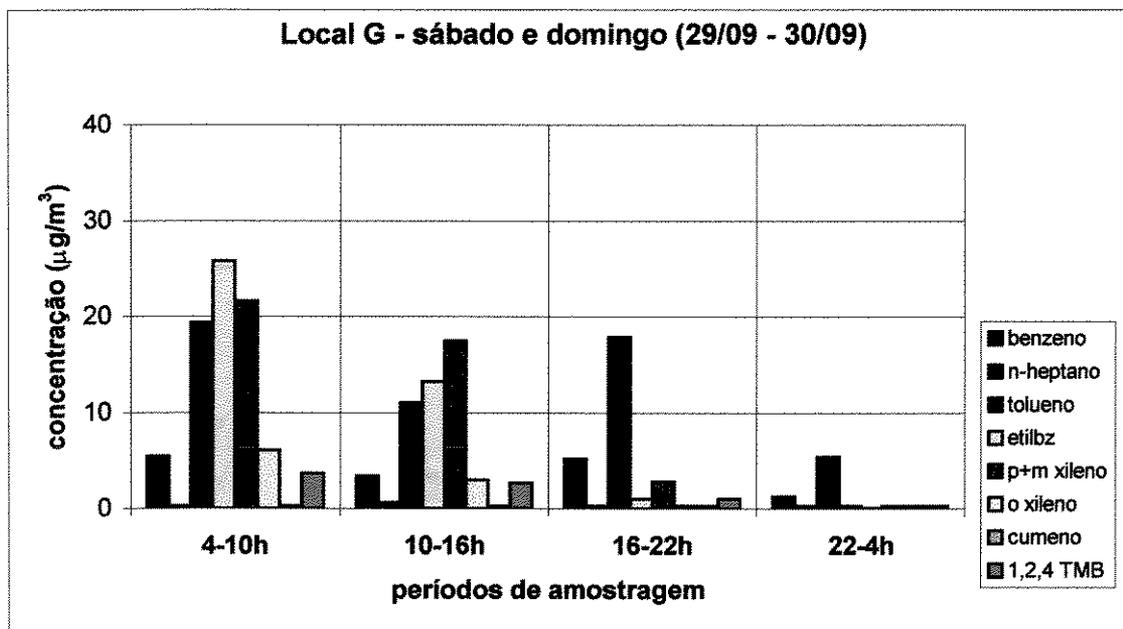


Figura 84: Dados de concentração obtidos no período.

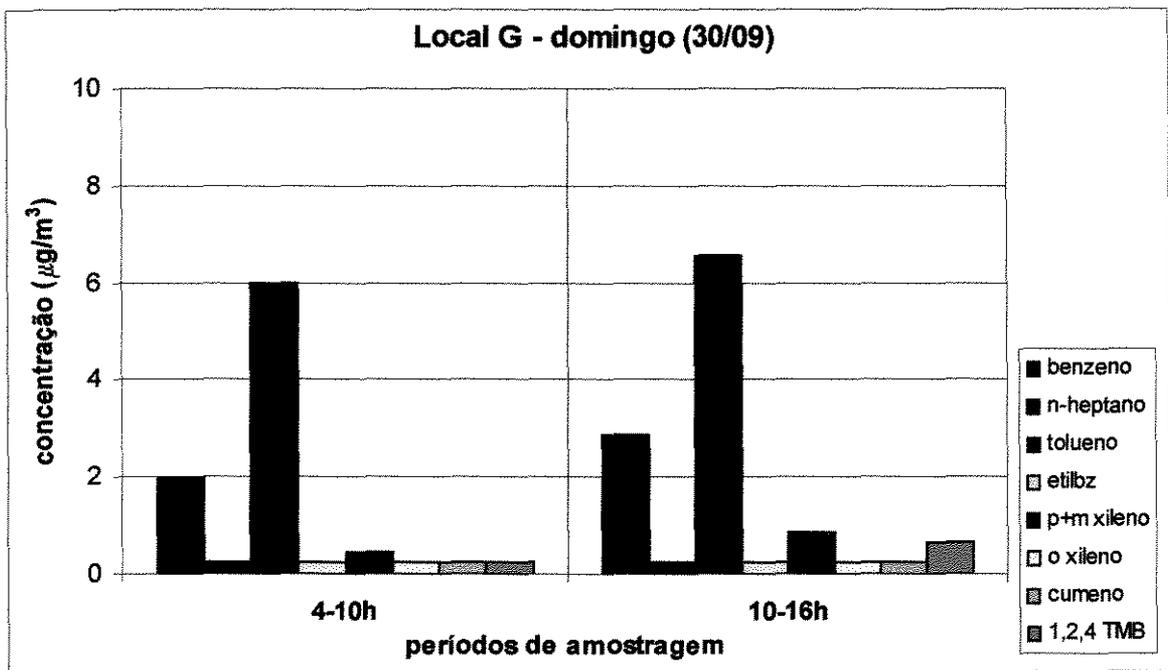


Figura 85: Dados de concentração obtidos no período.

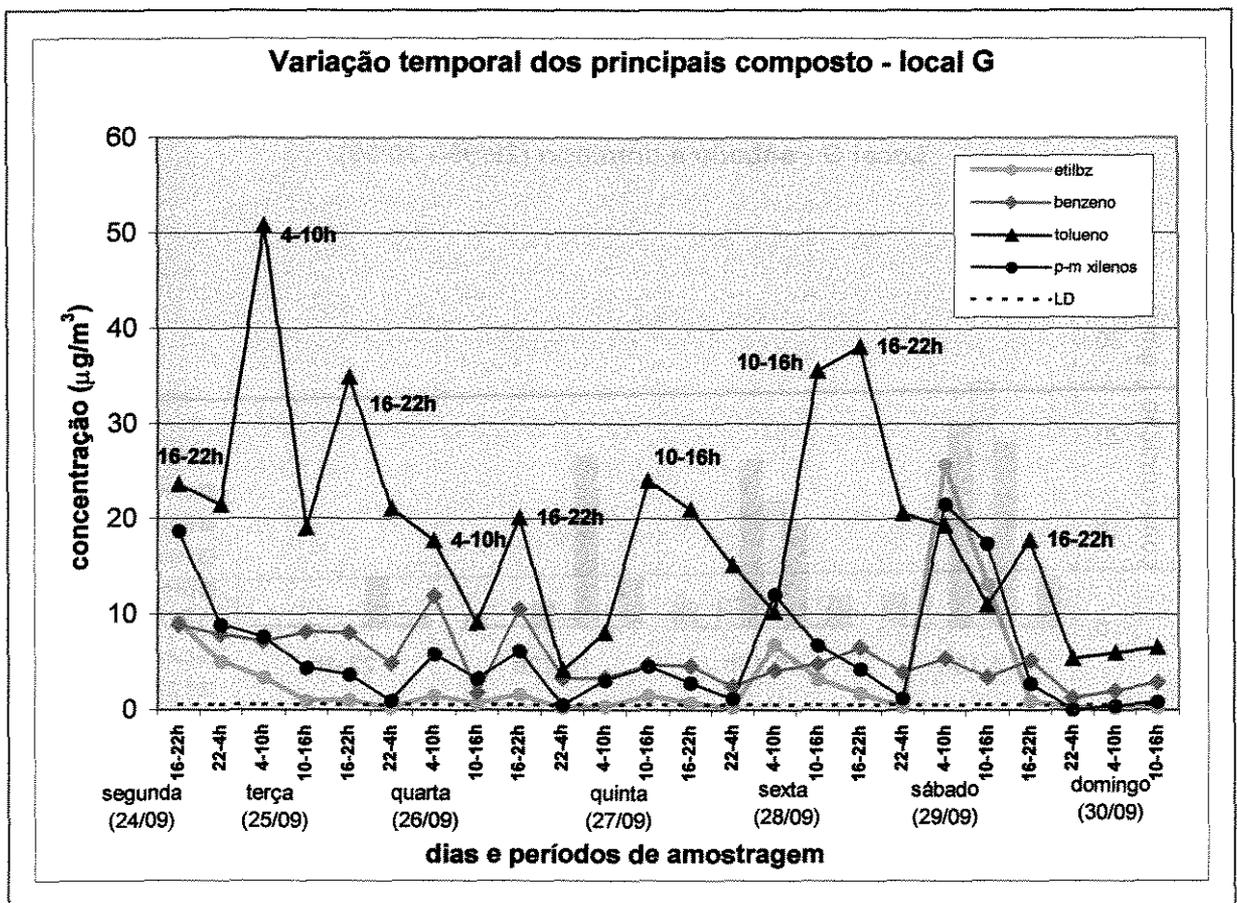


Figura 86: Variação temporal dos principais compostos encontrados.

Local G, localizado na cidade de São Paulo ao lado da marginal Tietê.

Os resultados obtidos nesse local são muito ilustrativos e úteis para comparação entre duas cidades com fontes de poluição atmosféricas tipicamente diferentes, São Paulo e Paulínia. São Paulo (no local amostrado) tendo os veículos como principais fontes de COV e Paulínia as indústrias.

Nos resultados obtidos durante amostragem em São Paulo, tolueno apresentou-se como o composto mais abundante e a razão das concentrações de benzeno e tolueno apresentou um valor de 0,3, indicando a forte contribuição das fontes veiculares.

Os resultados assemelham-se aos resultados obtidos nos locais B e F na cidade de Paulínia, os quais mostraram sofrer influências significativas de fontes veiculares, embora esses em menores proporções.

Outra observação importante obtida nesse período de amostragem foi a redução nos níveis de COV no domingo. Esse fato pode estar relacionado ao fato de que o fluxo de veículos diminuiu aos finais de semana, principalmente aos domingos, o que causa uma redução nos níveis de poluição, visto que essa é causada principalmente por fontes veiculares.

Segundo a Companhia de Engenharia de Tráfego da cidade de São Paulo, o fluxo de veículos na marginal do Tietê durante os dias de semana é de 700.000 veículos/dia, sendo reduzido aos finais de semana, embora esses valores não sejam medidos nem estimados.

As médias dos valores de concentração de benzeno e tolueno para os dias de semana e as médias para sábado e domingo, indicam uma redução de aproximadamente 56% no nível de poluição.

Análise global dos resultados

Na tabela 10 encontram-se os valores médios (médias semanais) e máximos das concentrações dos compostos estudados para cada local de amostragem.

Tabela 10: Concentrações médias e máximas dos períodos de amostragem para cada local.

Composto	Concentração média e máxima do período ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para cada local								
		A (jan)	A (jul)	B	C	D	E	F	G
Benzeno	méd	12,8	29,4	12,0	12,5	6,0	3,2	3,3	5,3
	máx	67,0	97,4	69,2	51,0	23,8	8,9	12,4	12,0
n-heptano	méd	0,8	0,6	2,1	1,7	0,4	0,3	0,5	0,7
	máx	3,3	4,8	15,5	22,5	2,0	0,3	2,3	2,6
Tolueno	méd	1,8	2,8	38,6	5,4	3,3	0,9	5,3	19,2
	máx	27,1	9,6	374,5	13,8	39,5	9,7	31,7	50,8
Etilbenzeno	méd	0,7	0,3	2,0	0,4	0,4	0,3	0,8	3,4
	máx	3,0	0,4	13,7	0,9	1,6	0,8	9,1	25,8
p+m xileno	méd	9,5	48,7	3,5	1,7	20,1	0,9	1,7	5,8
	máx	214,7	163,4	20,6	8,6	122,0	11,1	19,0	21,6
o xileno	méd	0,7	1,5	0,7	0,3	0,3	0,3	0,3	1,0
	máx	0,9	32,1	3,8	0,5	0,9	0,7	2,2	6,1
Cumeno	méd	1,6	25,3	0,6	2,3	3,8	0,6	0,6	0,3
	máx	14,0	99,6	1,8	20,2	23,2	3,7	9,1	0,3
1,2,4 TMB	méd	0,7	1,7	0,8	0,4	0,6	0,2	0,4	1,6
	máx	1,0	9,0	3,8	1,4	5,1	0,3	2,0	3,7

TMB= trimetilbenzeno

méd = concentração média

máx = concentração máxima

Como foi mostrado nos resultados anteriores os valores de concentração obtidos para os COV estudados variam, dependendo do local e hora do dia, de valores inferiores ou próximos ao LD até centenas de $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Os valores máximos (média de 3h ou 6h) representam as piores situações ocorridas em cada local de monitoramento durante todo o período de amostragem. Os valores de concentração média semanal (média de todas as amostras obtidas no período de amostragem em cada local), embora apresentem um desvio padrão grande devido a grande variação nas concentrações nos diferentes períodos, são úteis para caracterização dos locais, indicando seus principais poluentes e a maior ou menor influência das fontes de contribuição de COV.

Analisando as concentrações médias dos compostos, apresentadas na tabela 10, nos locais A, D e F (medidos nos meses de julho a setembro), os quais estão localizados a sudoeste das fontes industriais, nota-se que quanto maior a distância fonte-local os valores diminuem para benzeno, p+m xileno, o xileno, cumeno e 1,2,4 trimetilbenzeno, indicando que esses são provenientes principalmente das atividades industriais.

Os valores médios das concentrações obtidos traçam um perfil característico de cada local, podendo separar os locais em grupos de acordo com as fontes que mais contribuem para a poluição em relação a COV. Os locais A e D tendo como compostos principais encontrados o p+m xileno, cumeno e benzeno, os quais representam fontes industriais típicas da região; os locais B e G que mostraram sofrer influência tipicamente veicular; e os locais C e E que não se encaixam nessa classificação. O local F aparece como um ponto intermediário, o qual sofre ainda a influência das fontes industriais, embora em menores proporções devido a maior distância, começando a surgir outras fontes de poluição importantes, tais como veículos.

Comparando os resultados obtidos no local A nos meses de janeiro e julho observa-se que para todos os compostos, exceto n-heptano, as concentrações são maiores no mês de julho. Isso mostra a variação sazonal, a qual ocorre devido às condições de dispersão e reatividade atmosféricas serem diferentes nos dois

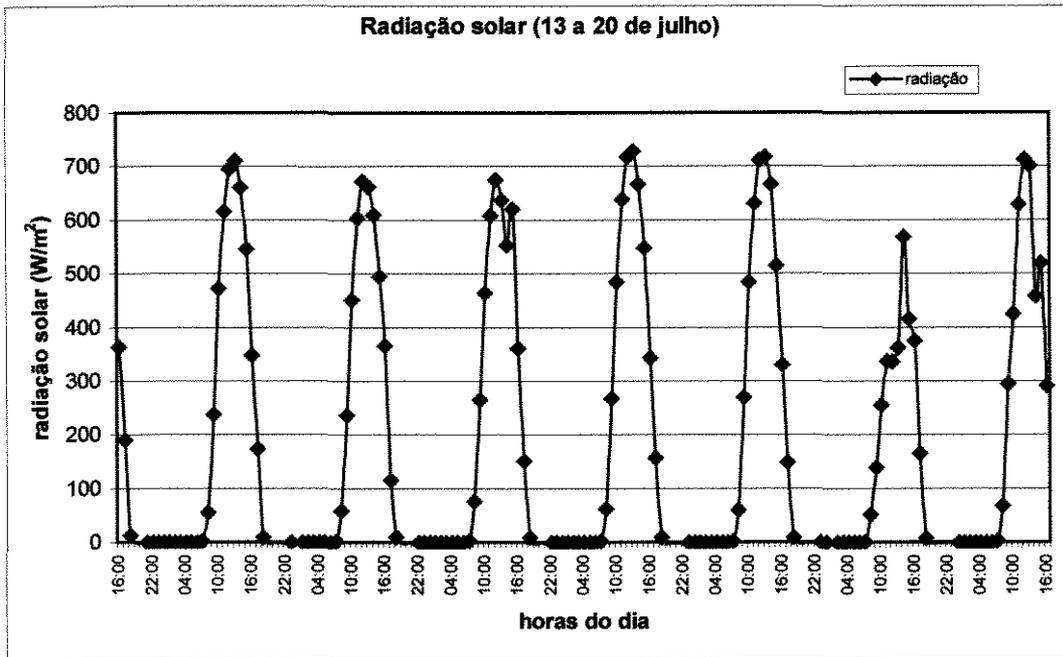
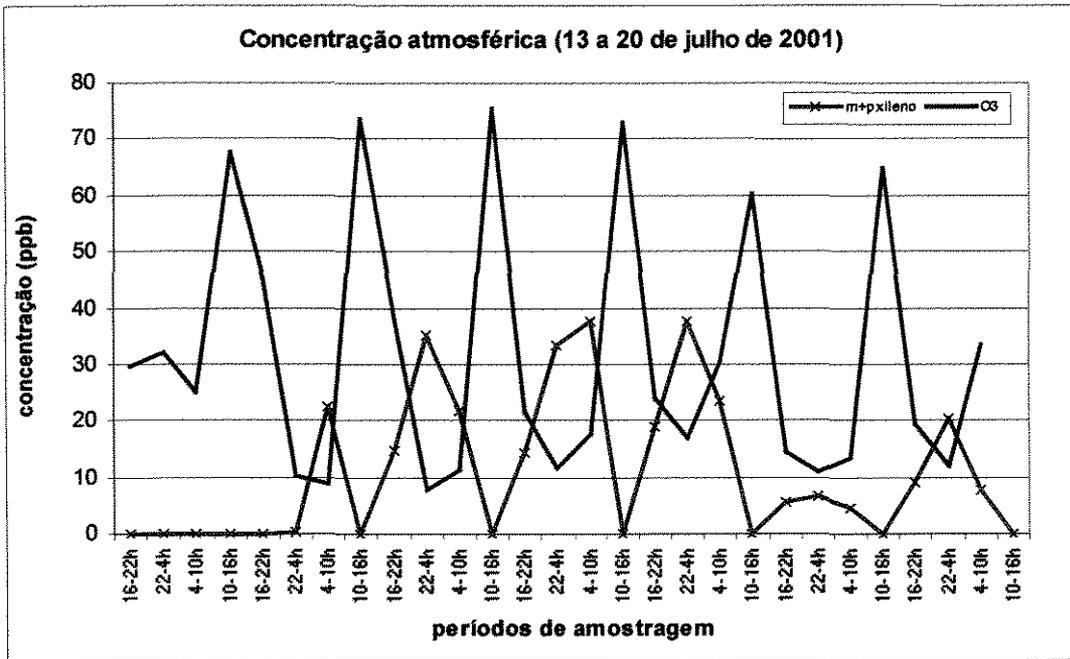
períodos estudados, sendo que no verão essas são favorecidas, diminuindo assim os níveis de poluentes no ar.

A comprovação da variação sazonal pôde ser feita apenas para o local A, mas a variação dia/noite foi observada para os diversos locais, embora mais pronunciadas em uns e menos em outros. Essa variação é notada com o aumento dos níveis de poluentes durante a madrugada e nas primeiras horas da manhã, e a redução desses nas horas mais quentes do dia, entre 10 e 16 horas.

A hipótese mais provável para explicar as menores concentrações encontradas nas horas mais quentes do dia está baseada na maior incidência de radiação solar nesse período, a qual favorece as reações fotoquímicas envolvendo algumas espécies de COV, e também no aumento da instabilidade atmosférica que favorece a dispersão dos poluentes.

As figuras 87 e 88 ajudam a visualizar os fatores discutidos até o momento sobre a variação temporal. Nelas observa-se que os períodos do dia com maior radiação solar coincidem com os períodos que apresentam os maiores níveis de ozônio, produto de reações fotoquímicas envolvendo algumas espécies de COV e óxidos de nitrogênio. Em contrapartida, nesses períodos são observados os menores níveis de COV, para exemplificar os isômeros p+m xilenos foram escolhidos.

É válido lembrar que esses gráficos foram traçados para representação do fenômeno de diminuição da concentração de COV com o aumento da radiação solar, estando associado à formação de poluentes secundários, embora não indiquem de fato que aquele COV que foi medido transformou-se no ozônio medido no mesmo momento da amostragem.



Dos compostos estudados, o único que possui atualmente padrão para qualidade do ar, segundo normas do Reino Unido e Estados Unidos, é o benzeno, o qual é $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para média anual, embora já existam esforços para diminuir esse valor para $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ até 2005³⁸.

Considerando esse padrão, embora as médias obtidas sejam semanais, o local A (medida de julho) foi o único que apresentou concentração de benzeno acima desse valor ($29,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Calculando a média para as duas semanas de monitoramento nesse local, janeiro e julho, ainda obtêm-se valor acima do padrão ($21 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Tendo em vista que as duas medidas realizadas no local A foram feitas em condições ambientais opostas, ou seja, uma com ótima condição de dispersão dos poluentes (verão) e a outra nas piores condições (inverno), e levando em conta que durante o ano as condições de dispersão variam, e situações diferentes às medidas nesse estudo podem ser encontradas, uma média anual inferior ao valor encontrado pode ser obtida e talvez dentro da especificação internacional de qualidade do ar.

A concentração máxima de benzeno obtida em Paulínia foi de $97,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o local A (julho). Estudos reportam níveis de benzeno, encontrados em ar ambiente, variando de $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em áreas remotas a $349 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em grandes centros industriais e áreas com tráfego intenso de veículos. Em residências esse valor pode chegar a $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, se existirem fontes importantes, como por exemplo, moradores fumantes³⁹.

Na figura 89 são apresentados níveis de alguns compostos orgânicos encontrados em centros urbanos de cidades de vários países. Esses valores são importantes para inserir os resultados obtidos com o trabalho na cidade de Paulínia em um contexto global.

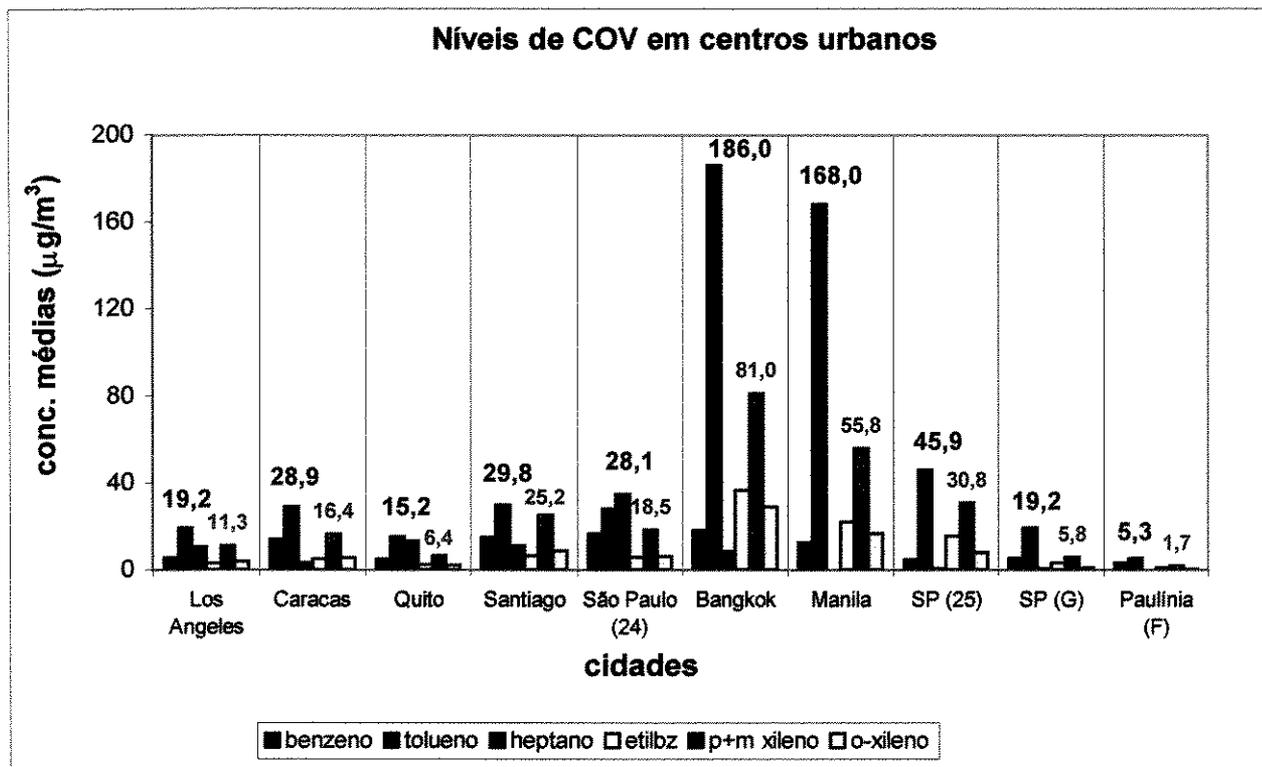


Figura 89: Níveis de alguns COV em centros urbanos.

Observa-se, nitidamente, a partir dos dados da figura 89, que as cidades da Ásia (Bangkok e Manila) apresentam os maiores níveis de COV para as espécies estudadas e Paulínia (local F) apresenta os menores níveis. Deve-se levar em consideração para análise desses dados o tamanho e o número de habitantes das cidades, características das fontes (embora todas têm como principal fonte os veículos), condições meteorológicas e topográficas de cada local.

As cidades, por apresentarem características diferentes, como citado no parágrafo anterior, terão concentrações distintas dos poluentes encontrados, embora a razão entre essas concentrações deva permanecer igual ou dentro de uma faixa, visto que são centros urbanos, de maior ou menor porte, e recebem como principal fonte de poluição as emissões veiculares.

Tabela 11: Razão entre as concentrações de benzeno e tolueno (B:T) para os diferentes centros urbanos.

Cidade	Razão B:T
Caracas	0,5
Quito	0,3
Santiago	0,5
SP ²⁴	0,6
Bangkok	0,1
Manila	0,1
Paulínia (local F)	0,6
SP (local G)	0,3
Los Angeles	0,3

Com os valores mostrados na tabela 11, nota-se que as razões entre benzeno e tolueno aparecem na faixa de 0,2 a 0,5 para a maioria das cidades, apresentando valores acima da faixa as cidades de SP²⁴ e Paulínia, na última a razão é alterada devido à influência de fontes industriais que apresentam alguma contribuição para a poluição no local; e valores abaixo dessa faixa as cidades de Bangkok e Manila, o que pode estar associado à composição do combustível empregado e/ou outras fontes de contribuição para a poluição desses locais.

Capítulo V: Conclusões e sugestões para próximos trabalhos

V) Conclusões

As concentrações ambientais de COV tanto na atmosfera urbana como industrial são resultados da variabilidade espacial e temporal de muitos parâmetros, tais como, fontes características (tanques de amostragem, emissões por chaminés ou por exaustão veicular), proximidade das fontes e variações nas condições meteorológicas. Todas essas contribuições e influências para as concentrações de COV na atmosfera ainda são mais complicadas quando se considera topografia do terreno, o que leva a variações locais de concentração em uma mesma condição meteorológica.

No local de estudo, a cidade de Paulínia, todas essas considerações mencionadas acima influenciam nas concentrações atmosféricas dos poluentes estudados e são consideradas para interpretação dos resultados.

A primeira etapa do trabalho, realizada de maio a julho de 2000, foi importante para o desenvolvimento de procedimentos de análise e conhecimento da região de estudo. A amostragem passiva empregada nessa fase apresentou vantagens como simplicidade de coleta e boa logística, possibilitando amostrar simultaneamente diversos locais. Com este trabalho preliminar conseguiu-se coletar COV presentes na atmosfera e identificá-los, sendo que os resultados obtidos respondem satisfatoriamente à realidade quando comparados aos compostos liberados pelas atividades industriais da região.

Durante as campanhas de amostragem (etapa 2) o estudo das concentrações de determinadas espécies de COV foi realizado. Medidas foram feitas em 7 locais, sendo 6 desses na cidade de Paulínia e 1 na cidade de São Paulo ao lado da Marginal Tietê. A opção pelo ponto de amostragem na cidade de São Paulo na marginal Tietê foi importante para o estudo e a comparação de duas atmosferas com nítidos problemas de poluição, embora apresentem como principais contribuintes para essa poluição fontes distintas de emissões de COV.

Com os resultados obtidos na etapa 2 pode se comprovar, a partir dos pontos amostrados, as diferenças entre as atmosferas de Paulínia e São Paulo, sendo que a primeira sofre principalmente influência da poluição industrial e a segunda da poluição veicular.

O emprego de amostragem ativa em conjunto com passiva, na segunda etapa do trabalho, foi muito importante e se mostrou adequado aos objetivos, pois permitiu a quantificação das espécies (amostragem ativa) previamente identificadas e a confirmação de suas identidades (amostragem passiva).

A opção pela técnica de amostragem por adsorção em sólido e a escolha de tubos padrão PE preenchidos com a resina Tenax TA, possibilitou a obtenção de resultados confiáveis envolvendo as espécies estudadas. Esta técnica permitiu selecionar determinadas espécies para amostragem e minimizar a adsorção de água, devido às características da resina; e a utilização do sistema de análise por dessorção térmica (DTA) e cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa.

Além disso, a estratégia de monitoramento empregada, utilizando um amostrador seqüencial de tubo (STS 25) com programação de tempo e controle de vazão, possibilitou a coleta em diferentes períodos do dia (manhã, tarde, noite e madrugada) e com a quantificação dessas amostras a variação temporal (dia-noite) pode ser observada. Essa variação apresentou-se mais nítida em alguns locais de Paulínia, mostrando o perfil dos compostos com as mudanças nas condições de dispersão, como a ocorrência de maiores níveis em determinados períodos do dia, especialmente durante a madrugada e as primeiras horas da manhã e início da noite, os quais podem estar associados às condições atmosféricas de dispersão, pois coincidem com os períodos de maior estabilidade e menor altura de mistura na troposfera.

A variação sazonal pôde também ser observada estudando um mesmo ponto de coleta, local A, nos meses de janeiro (campanha 1) e julho (campanha 2). Essa variação mostrou coerência indicando menores valores de concentração no mês de janeiro, mês com maior incidência de radiação solar, maiores temperaturas e maior freqüência de chuvas, fatores que influenciam diretamente a dispersão dos poluentes. Embora em diferentes níveis de concentração, o perfil dos poluentes manteve-se qualitativamente igual durante as duas campanhas realizadas no local A, e quantitativamente tiveram como compostos mais importantes, o benzeno e o m+p xileno.

O fenômeno de ocorrência de variações na intensidade da resposta, ou seja, maior quantidade amostrada e conseqüentemente maiores concentrações atmosféricas, durante a noite e nas primeiras horas da manhã pode ser devido a diversos fatores, como as condições de dispersão estarem menos favoráveis e/ou mudança diurna/noturna no ciclo de atividades das fontes de emissão da região estudada.

O fato observado nesse estudo condiz com as considerações feitas em relatório da EPA, no qual é salientado que as primeiras horas da manhã são geralmente consideradas um bom indicador para verificar as emissões de COV, visto que a atividade das fontes é alta e a reatividade fotoquímica e altura de mistura estão ainda baixas⁴⁰.

Além da variação temporal, a variação espacial, diferenças observadas entre os diversos locais amostrados, também foi obtida. Para observação dessa variação espacial foi fundamental a escolha dos locais de amostragem, sendo que a estratégia utilizada para a escolha foi a proximidade das fontes, as quais foram delimitadas e os pontos foram espalhados ao redor dessa área.

Essa variação espacial demonstrou estar associada às condições de dispersão com relação à direção e velocidade de ventos e a proximidade fonte-local, sendo que locais que recebem ventos vindos das fontes sofrem maior influência dessas, mesmo estando a maiores distâncias que aqueles que não estão na direção preferencial dos ventos.

Essas conclusões foram obtidas com análise dos resultados nos diversos pontos de amostragem, sendo que o ponto E embora em uma área limite às fontes industriais, sofre pouca influência da poluição, o que pode ser explicado pela condição de dispersão com relação à direção de ventos, a qual é predominante na direção oposta, não trazendo os poluentes para o ponto amostrado.

Entretanto, outros pontos mais distantes recebem influência das indústrias por estarem na direção de ventos favorável a dispersão. Observou-se também que quanto mais distante, mesmo estando na direção para onde sopra o vento, menos importante torna-se a influência dessas fontes, podendo aparecer outras fontes

locais de importância, como veículos, ou poluentes vindos de outras áreas. Como exemplo desse fato pode se citar o local F.

De um modo geral, Paulínia tem como principal fonte de COV as indústrias, e a maior influência dessas fontes é observada nas áreas mais próximas a essas, dependendo diretamente das condições atmosféricas de dispersão. Pode também ser observado que em determinados pontos de amostragem, fontes locais de poluição prevalecem às industriais, como no caso do local B, localizado em uma rodovia nas proximidades das fontes industriais, no qual as fontes veiculares apresentaram-se como as mais importantes.

Com o estudo realizado na cidade de Paulínia, dois pontos críticos foram destacados, o local A com altas concentrações de benzeno e xilenos, e o local B, com altas concentrações de tolueno. Esses locais sofrem influências de fontes distintas, sendo o local B embora próximo às fontes industriais, recebe importante contribuição de fontes veiculares, e o local A, estando em um vale também nas proximidades das indústrias, tem como principal fonte de COV as emissões industriais.

Em relação à qualidade do ar conclui-se então que Paulínia apresenta problemas de poluição principalmente nas áreas próximas às fontes industriais (em especial local A) que estão localizadas em uma das direções predominantes de ventos da fonte para o local, apresentando valores elevados para compostos tóxicos, como benzeno e xilenos.

Comparando os resultados obtidos na área central de Paulínia (local F) com demais centros urbanos de diversos países, observa-se que apresentam os menores níveis para os poluentes estudados. Embora apresente os menores níveis, Paulínia é uma cidade menor e possui uma frota veicular menor quando comparada aos outros centros urbanos exemplificados.

Dessa forma, para uma conclusão sobre a qualidade do ar na área central de Paulínia em comparação aos demais centros urbanos seria necessário o levantamento de outros dados importantes sobre as cidades estudadas, além de níveis de COV, como exemplo, número de veículos, tipo e ano da frota, entre outros. Assim, com o conjunto desses dados pode-se realizar a comparação entre

os diferentes centros urbanos e classifica-los em níveis de poluição. Além disso, realizar uma análise da relativa importância da poluição proveniente das indústrias e aquela proveniente da exaustão veicular na área central de Paulínia.

Os resultados obtidos nesse trabalho podem ser úteis para as indústrias, autoridades, instituições e comunidade em geral, no que diz respeito ao controle e/ou redução das emissões de poluentes e para auxiliar no zoneamento urbano, evitando concentração da população e áreas de cultivos nas áreas mais atingidas.

V.1) Sugestões para trabalhos futuros

Compostos orgânicos voláteis são poluentes importantes e seu estudo torna-se fundamental para avaliação ambiental, embora ainda não existam muitos trabalhos realizados nessa área, principalmente no Brasil. Assim as sugestões para trabalhos futuros são:

- ampliar a gama de COV estudados na cidade de Paulínia, empregando novas resinas, por exemplo, para englobar compostos oxigenados e/ou nitrogenados.

- estudar outras atmosferas críticas, como a da cidade de São Paulo e de Cubatão, fazendo suas caracterizações com emprego e aprimoramento das técnicas de amostragem e análise já estabelecidas, monitoramento por um período de tempo maior para obtenção dos perfis e das tendências dos COV e emprego de outras resinas, além da Tenax TA, para exploração de um maior número e espécies de compostos orgânicos.

- desenvolver monitor passivo que seja adequado ao ar ambiente, pois esse tipo de amostrador apresenta inúmeras vantagens frente ao ativo, entre elas, o tempo de coleta é aumentado diminuindo-se assim o número de amostras e o custo de amostragem/análise, não necessita energia elétrica, é prático para manuseio e apresenta ótima logística.

Capítulo VI: Referências Bibliográficas

VI) Referências Bibliográficas

1. DERWENT, R.G. Sources, Distributions, and Fates of VOC in Atmosphere. In: HESTER, R. E., HARRISON, R.M. (Org.). ***Volatile Organic Compounds in the Atmosphere***. Reino Unido: The Royal Society of Chemistry, 1995. v. 4, cap.1, p.1-16.
2. GROSJEAN, E., RASMUMUSSEN, R.A., GROSJEAN, D. Ambiente levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil. ***Atmospheric Environment***, Reino Unido, v. 32, n. 20, p. 3371-3379, 1998.
3. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Demográfico 2000**. Capturado em 30 de janeiro de 2002. Online. Disponível na internet: <<http://www.ibge.gov.br>. Arquivo
4. SEGATTO, C. Sujeira que viaja no ar. ***Época***, São Paulo, 21 jan. 2002, p. 43.
5. WOOLFENDEN, E. Monitoring VOCs in Air Using Sorbent Tubes Followed by Thermal Desorption-Capillary GC Analysis: Summary of data and Practical Guidelines. ***Journal of the Air and Waste Management Association***, [s.l.], v. 47, p. 20-36, jan. 1997.
6. ALONSO, L., DURANA, N., NAVAZO, M., GARCIA, J.A., IARDIA J.L. Determination of volatile organic compounds in the atmosphere using two complementary analysis techniques. ***Journal of the Air and Waste Management Association***, [s.l.], v. 49, p. 916-924, ago. 1999.
7. BENZENO, ETILBENZENO, HEPTANO, ISOPROPILBENZENO, TRIMETILBENZENO, TOLUENO, XILENO. In: ***The Merck Index an Encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals***. New Jersey: Merck and Co, 1996. ed. 10, p.151, 546-547, 674, 375, 844/1141, 1364, 1447-1448.
8. LIDE, D.R. ***Handbook of Chemistry and Physics***. ed. 76, Nova Iorque, EUA: CRC Press, 1997.
9. CRUMP, D.R. Volatile Organic Compounds in Indoor Air In: HESTER, R. E., HARRISON, R.M. (Org.). ***Volatile Organic Compounds in the Atmosphere***, Reino Unido: The Royal Society of Chemistry, 1995. v. 4, cap. 7, p. 109-124.
10. JONES, G., GONZALES-FLESCA, N., SOKHI, R.S., MCDONALD, T., MA, M. Measurement and interpretation of concentration of urban atmospheric organic compounds. ***Environmental Monitoring and Assessment***, Netherlands, v. 52, p. 107-121, 1998.

11. CICCIOLO, P., CECINATO, A., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M. Use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of polar and non-polar C₄-C₁₄ hydrocarbons involved in photochemical smog formation. *Journal of High Resolution Chromatography*, [s.l.], v.15, p. 75-84, fev.1992.
12. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Compendium of Methods for Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Method: **Method TO17** ed.2. Capturado em 10 de janeiro de 2000. Online. Disponível na Internet: <<http://www.epa.gov>>.
13. ZIELINSKA, B., SAGEBIEL, J.C., GREGORY, H., GERTLER, A.W., PIERSON, W.R. Volatile organic compounds up to C₂₀ emitted from motor vehicles: measurement methods. *Atmospheric Environment*, Reino Unido, v. 30, n. 12, p. 2269-2286, 1996.
14. MOSCHANDREAS, D.J. Monitoring USEPA Method TO-14 air toxics using automatic sorbent tube sampling and thermal desorption. **Thermal Desorption Application PE**, n°39.
15. TOLNAI, B., GELENCSEK, A., GAL, C., HLAVAY, J. Evaluation of the reliability of diffusive sampling in environmental monitoring. *Analytica Chimica Acta*, [s.l.], v. 408, p.117-122, março 2000.
16. BALLACH, J., GREUTER, B., SCHULTZ, E., JAESCHKE, W. Variations of uptake rates in benzene diffusive sampling as function of ambient conditions. *The Science of total environment*, [s.l.], v. 243 e 244, p. 203-217, 1999.
17. ROCHE, A., THEVENET, R., JACOB, V., KALUZNY, P., FERRARI, C., BAUSSAND, P., FOSTER, P. Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring. *Atmospheric Environment*, [s.l.], v.33, p.1905-1912, 1999.
18. COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. *Introdução a métodos cromatográficos*. 6.ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1995. 279p.
19. BIERBAUM, V.M. et al. *What is Mass Spectrometry? ASMS American Society for Mass Spectrometry*. Los Gatos: Tech Graphics, 1995.
20. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 5. ed. Rio de Janeiro, RJ: Editora Guanabara, 1994. 387p.

21. GROB, K., GROB, J. Gas-Liquid Chromatographic-Mass Spectrometric investigation of C6-C20 organic compounds in an urban atmosphere. ***Journal of Chromatography***, Netherlands, n. 62, p.1-13, 1971.
22. IOFFE, B.V., ISIDOROV, V.A., ZENKEVICH, I.G. Gas Chromatographic-Mass Spectrometric determination of volatile organic compounds in an urban atmosphere. ***Journal of Chromatography***, Amsterdã, n. 142, p. 787-795, 1977.
23. THIJSSSE, T.R., VAN OSS, R.F, LENSCHOW, P. Determination of sources contributions to ambient volatile organic compound concentration in Berlim. ***Journal of air and waste management association***, [s.l.], v. 49, p.1394-1404, dez. 1999.
24. GEE, L.I., SOLLARS, C.J. Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities. ***Chemosphere***, Reino Unido, v. 36, n. 11, p. 2497-2506, 1998.
25. COLÓN, M., Plein, J.D., HARTLAGE, T.A., GUARDANI, M.L., MATINS, M.H. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. ***Atmospheric Environment***, [s.l.], v. 35, p. 4017-4031, 2001.
26. POOL, C.S., FARIAS, J.R., VASCONCELLOS, P.C., CARVALHO, L.R.F. Emissões veiculares: experimentos em túneis da cidade de São Paulo. 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química –SBQ, maio 2002.
27. BAHRAMI, A.R. Distribution of Volatile Organic Compounds in Ambient air of Tehran. ***Archives of Environmental Health***, Irã, v. 56, n. 4, p. 380-381, 2001.
28. DAVIS, M.C, CORNWELL, D.A. ***Introduction to Environmental Engeneering***. 2. ed. Highstown, N.J: MacGraw-Hill, 1991. 822p.
29. CLEMENTE, DANIELA DE AMORIN. ***Estudo do Impacto Ambiental das Fontes Industriais de Poluição do Ar no Município de Paulínia-SP. Empregando o Modelo ISCST3***. Campinas, SP, 2000. 179p. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.
30. MIDGLEY, P.M. Alternatives to CFCs and their behavior in the atmosphere. In: HESTER, R. E., HARRISON, R.M. (Org.). ***Volatile Organic Compounds in the Atmosphere***. Reino Unido: The Royal Society of Chemistry, 1995. v. 4, cap. 6, p. 91-108.
31. MANAHAN, S.E. ***Environmental chemistry***. 6. ed. EUA: Lewis Publishers, 1994. 811p.

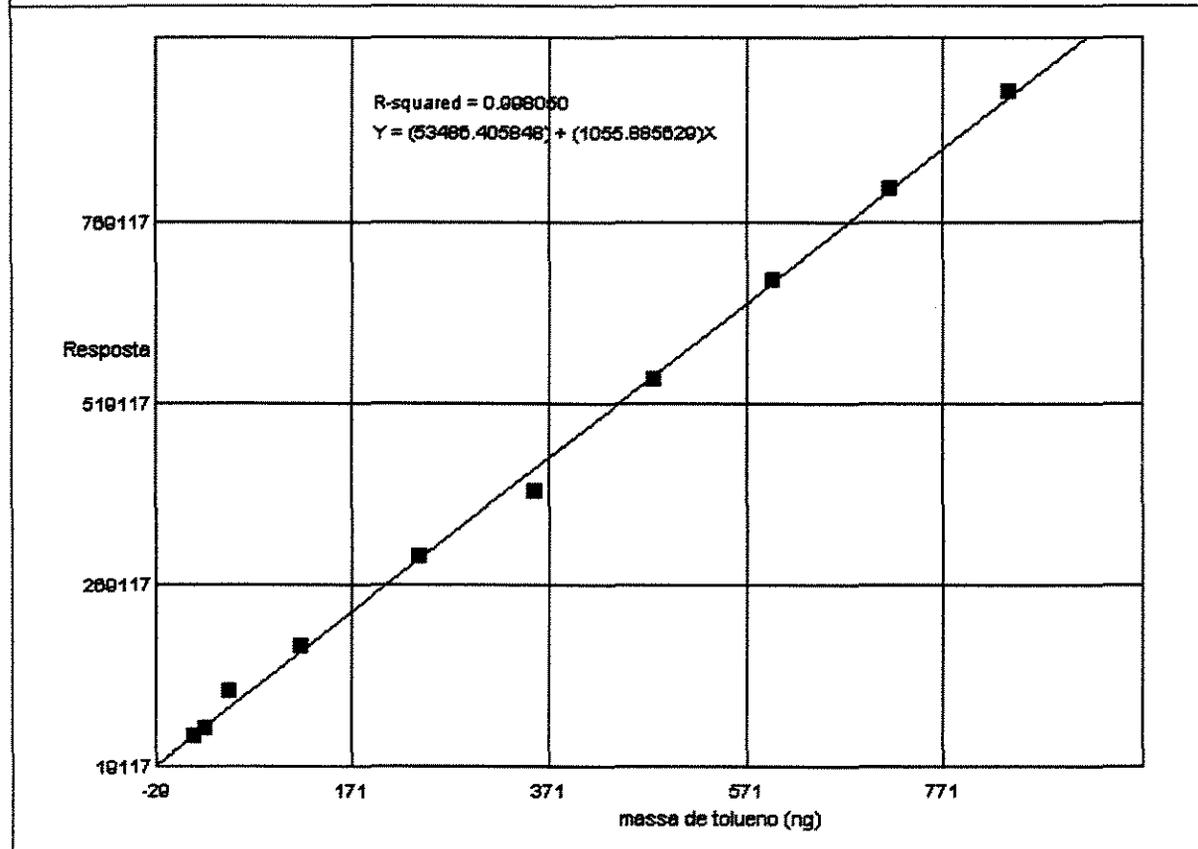
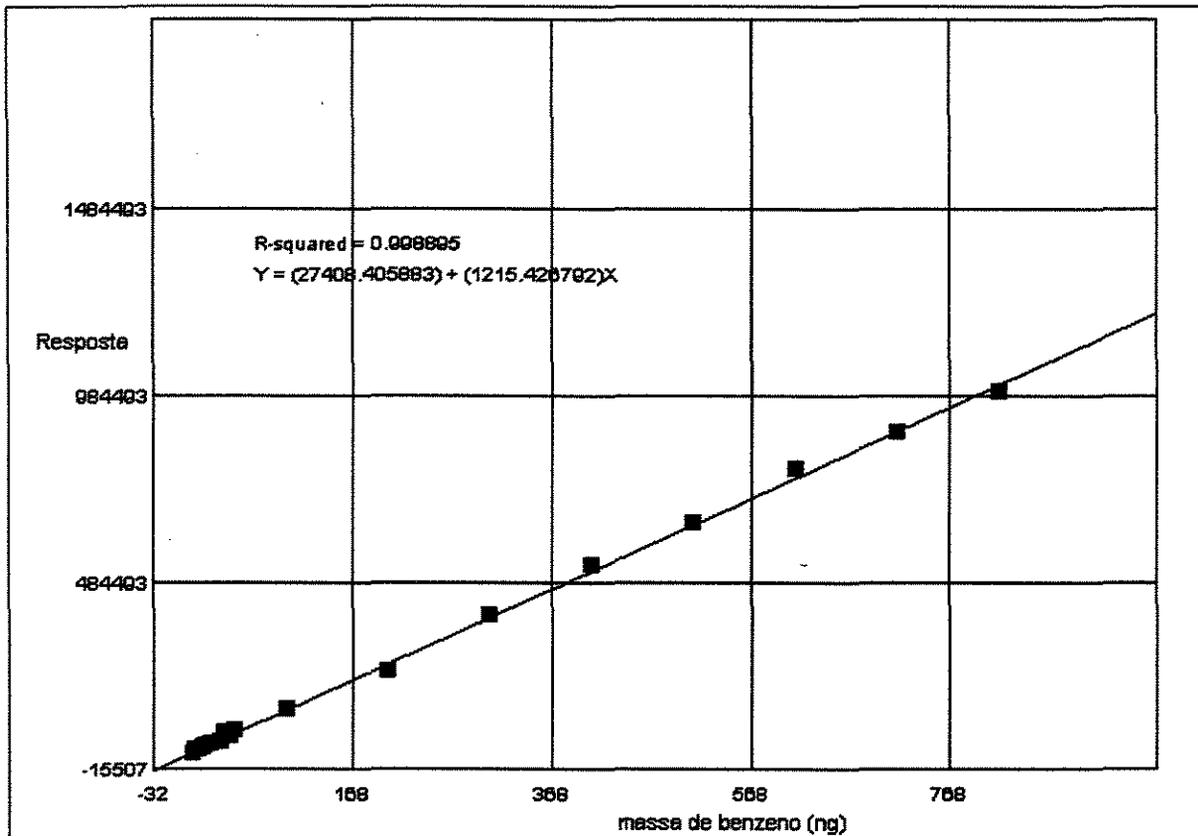
32. USER'S MANUAL: PE-ATD 400. US, 1998.
33. HARDWARE GUIDE: TURBOMASS GC MASS SPECTROMETER. US, 1997.
34. THERMAL DESORPTION DATA SHEET n°9 (TDD9): Calibrating Thermal Desorption System. Perkin Elmer.
35. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Capturado em 12 de julho de 2000. Online. Disponível na internet: <<http://www.atsdr.cdc.gov> .
36. TECHNICAL MANUAL: O₃41M-LCD (UV Photometry Ozone Analyzer). Environnement S.A.
37. USER'S MANUAL: Meteorological Sensor. LASTEM.
38. THE UK NATIONAL AIR QUALITY INFORMATION ARCHIEVE. Capturado em 5 de novembro de 2001. Online. Disponível na internet: <<http://www.ariadne.aeat.co.uk>.
39. WORLD HEALTH ORGANIZATION. International Programme on Chemical Safety: **Environmental Health Criteria 150**. Capturado em 10 de outubro de 2001. Online. Disponível na internet: <<http://www.who.org>.
40. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National air Quality and Emissions trends report, chapter 4. **PAMS: Enhance Ozone and Precursor Monitoring**. Capturado em 15 de março de 2001. Online. Disponível na Internet: <<http://www.epa.gov>.
41. SANTOS, G. C. **Manual de organização de referências e citações bibliográficas para documentos impressos e eletrônicos**. Campinas, SP: Autores Associados; editora da Unicamp, 2000. 92p.

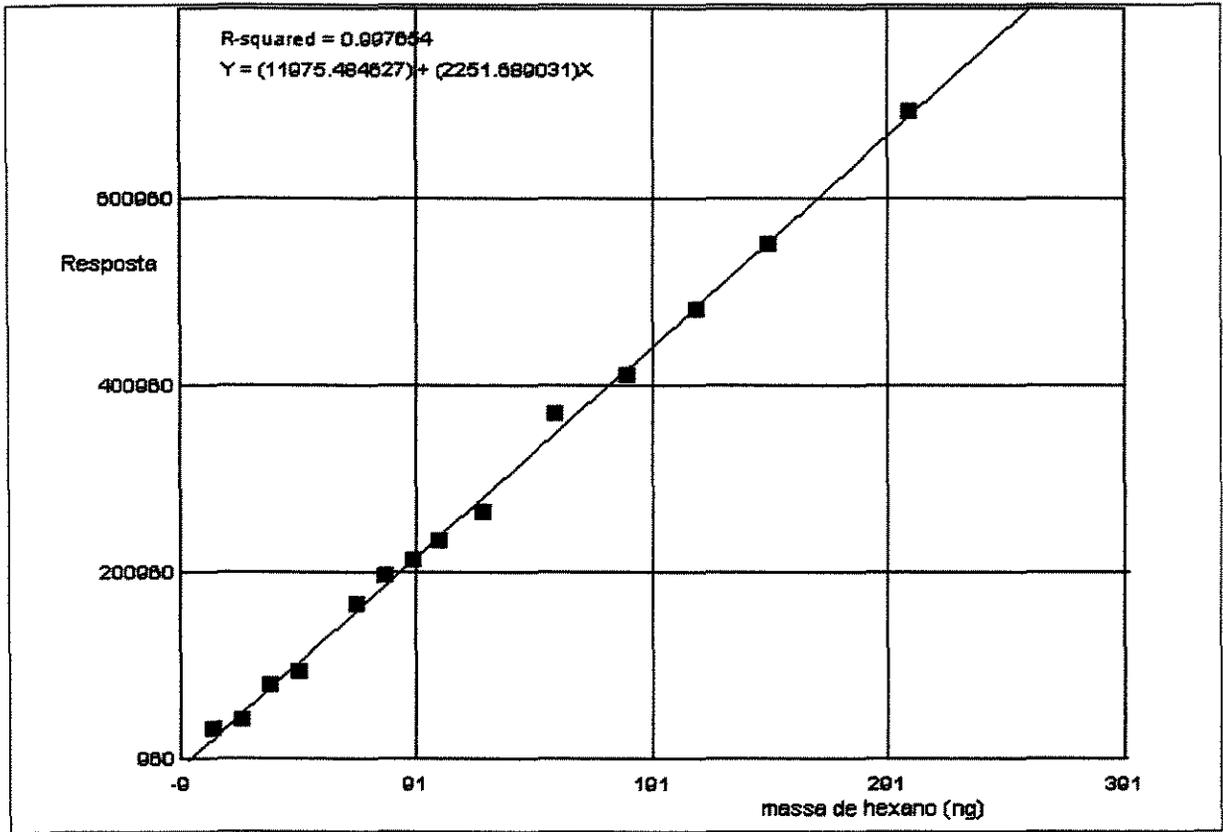
Anexo A

*Mapa da região de Paulínia com os pontos de amostragem
da primeira etapa do trabalho*

Anexo B

Curvas analíticas





Anexo C

Mapa da localização dos pontos- segunda etapa

(campanhas 1 e 2)

Anexo D

Tabelas com os resultados obtidos nas campanhas 1 e 2.

D.1: Resultados de amostragem do período 15 a 19/01 - local A

amostra	data	período	compostos								LD
			benzeno	n-heptano	tolueno	etilbz	m+p xileno	o xileno	cumeno	1,2,4 TMB	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
			concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
001	15/01/01	10:30-13:30	14,1	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
002	15/01/01	13:30-16:30	7,3	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
003	15/01/01	16:30-19:30	5,2	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
004	15/01/01	19:30-22:30	4,4	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
005	15 e 16/1/01	22:30-1:30	3,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
006	16/01/01	1:30-4:30	5,1	0,7	0,7	0,7	7,2	0,7	0,7	0,7	1,3
007	16/01/01	4:30-7:30	33,6	0,7	3,0	0,7	214,7	0,7	7,8	0,7	1,3
008	16/01/01	7:30-10:30	44,5	0,7	0,7	0,7	6,6	0,7	2,4	0,7	1,3
009	16/01/01	10:30-13:30	4,9	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
010	16/01/01	13:30-16:30	5,0	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
011	16/01/01	16:30-19:30	4,2	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
012	16/01/01	19:30-22:30	4,9	0,7	0,7	0,7	3,0	0,7	0,7	0,7	1,3
013	16 e 17/1/01	22:30-1:30	4,9	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
014	17/01/01	1:30-4:30	4,2	0,7	0,7	0,7	4,4	0,7	0,7	0,7	1,3
015	17/01/01	4:30-7:30	61,2	0,7	0,7	0,7	5,8	0,7	14,0	0,7	1,3
016	17/01/01	7:30-10:30	22,4	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
017	17/01/01	10:30-13:30	4,0	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
018	17/01/01	13:30-16:30	4,1	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
019	17/01/01	16:30-19:30	3,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
020	17/01/01	19:30-22:30	6,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
021	17 e 18/1/01	22:30-1:30	4,7	0,7	2,2	0,7	4,7	0,7	0,7	0,7	1,3
022	18/01/01	1:30-4:30	4,9	0,7	4,2	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
023	18/01/01	4:30-7:30	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
024	18/01/01	7:30-10:30	31,5	0,7	0,7	0,7	1,2	0,7	0,7	0,7	1,3
025	18/01/01	10:30-13:30	8,0	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
026	18/01/01	13:30-16:30	0,1	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
027	18/01/01	16:30-19:30	67,0	3,3	27,1	3,0	13,7	0,9	6,3	1,0	1,3
028	18/01/01	19:30-22:30	3,4	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
029	18 e 19/1/01	22:30-1:30	3,1	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3
030	19/01/01	1:30-4:30	Amostragem Interrompida devido a falta de energia no local.								
031	19/01/01	4:30-7:30									
032	19/01/01	7:30-10:30									
		média	12,8	0,8	1,8	0,7	9,5	0,7	1,6	0,7	
		máxima	67,0	3,3	27,1	3,0	214,7	0,9	14,0	1,0	

D.2: Resultados de amostragem do período 31/01 a 01/02 - local A

amostra	dia	período	compostos								LD
			benzeno	n-heptano	tolueno	etilbz	m+p xileno	o-xileno	cumeno	1,2,4 TMB	
			concentração (µg/m ³)								(µg/m ³)
001	31/1/2001	11-17h	3,2	0,1	3,5	39,6	69,2	1,2	86,8	89,7	0,7
002	31/1/2001	17-23h	22,9	0,3	0,3	0,3	28,3	0,3	0,2	0,3	0,7
003	31 e 01/02/01	23-5h	11,3	0,3	0,3	0,3	48,9	0,3	2,2	0,3	0,7
004	1/2/2001	5-11h	24,1	0,3	0,3	91,4	106,0	12,0	98,6	88,0	0,7
		média	15,4	0,3	1,1	32,9	63,1	3,5	46,9	44,6	
		máxima	24,1	0,3	3,5	91,4	106,0	12,0	98,6	89,7	

D.3: Resultados de amostragem do período de 13 a 20 de julho - local A

amostra	data	período	compostos								LD	
			benzeno	n-heptano	tolueno	etilbz	m+p xileno	o xileno	cumeno	1,2,4 TMB		
			concentração (µg/m³)								(µg/m³)	
001	13/07/01	16-22h	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
002	13 e 14/07/01	22-4h	0,8	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
003	14/07/01	4-10h	1,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
004	14/07/01	10-16h	3,5	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,3	0,7
005	14/07/01	16-22h	1,6	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
006	14 e 15/07/01	22-4h	0,3	0,3	0,3	0,3	0,9	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
007	15/07/01	4-10h	33,5	0,3	4,5	0,3	97,3	0,3	99,6	0,7	0,7	0,7
008	15/07/01	10-16h	8,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	3,3	0,3	0,3	0,7
009	15/07/01	16-22h	3,6	0,3	1,6	0,3	64,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
010	15 e 16/07/01	22-4h	22,8	0,3	4,6	0,3	161,6	0,3	24,5	0,3	0,3	0,7
011	16/07/01	4-10h	73,4	0,3	3,8	0,4	94,1	0,3	90,2	0,3	0,3	0,7
012	16/07/01	10-16h	6,6	0,3	0,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
013	16/07/01	16-22h	36,3	0,3	3,9	0,3	61,8	32,1	0,3	0,2	0,7	0,7
014	16 e 17/07/01	22-4h	48,6	0,3	9,6	0,3	145,3	0,3	76,8	4,3	0,7	0,7
015	17/07/01	4-10h	71,4	0,3	8,0	0,3	163,4	0,3	64,4	0,3	0,7	0,7
016	17/07/01	10-16h	9,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
017	17/07/01	16-22h	16,7	4,8	0,3	0,3	81,6	0,3	8,8	0,3	0,7	0,7
018	17 e 18/07/01	22-4h	26,0	0,3	3,3	0,3	163,4	0,3	58,8	4,6	0,7	0,7
019	18/07/01	4-10h	25,2	0,3	3,3	0,3	102,1	0,3	32,6	9,0	0,7	0,7
020	18/07/01	10-16h	1,9	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
021	18/07/01	16-22h	51,4	1,5	8,4	0,3	24,5	0,3	61,0	8,2	0,7	0,7
022	18 e 19/07/01	22-4h	33,3	0,3	1,8	0,3	28,9	0,3	46,3	6,1	0,7	0,7
023	19/07/01	4-10h	24,4	1,1	8,5	0,3	19,1	0,3	11,3	0,3	0,7	0,7
024	20/07/01	10-16h	15,6	0,3	2,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
025	21/07/01	16-22h	97,4	1,1	3,7	0,3	39,5	0,3	10,8	0,4	0,7	0,7
026	19 e 20/07/01	22-4h	46,7	0,3	5,6	0,3	88,2	0,3	44,7	1,5	0,7	0,7
027	20/07/01	4-10h	75,2	0,5	2,8	0,3	34,3	0,3	69,8	6,2	0,7	0,7
028	20/07/01	10-16h	3,9	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
		média	26,4	0,6	2,8	0,3	48,7	1,5	25,3	1,7		
		máxima	97,4	4,8	9,6	0,4	163,4	32,1	99,6	9,0		

D.4: Resultados de amostragem do período de 24 a 31 de julho - local B

amostra	dia	período	compostos								LD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
			benzeno	n-heptano	tolueno	etilbz	m+p xileno	o xileno	cumeno	1,2,4 TMB	
			concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
001	24/07/01	11-14h	4,6	0,6	1,4	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,3
002	24/07/01	14-17h	5,0	0,6	2,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,3
003	24/07/01	17-20h	18,1	2,0	26,5	0,6	2,6	0,6	1,8	0,6	1,3
004	24/07/01	20-23h	7,0	0,6	23,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,3
005	24 e 25/7/01	23-2h	5,9	0,6	18,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,3
006	25/07/01	2-5h	11,3	0,6	12,1	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	1,3
007	25/07/01	5-8h	32,1	10,4	70,6	11,6	16,0	3,1	0,6	2,5	1,3
008	25/07/01	8-11h	18,2	5,3	78,9	5,4	8,3	0,3	0,6	0,6	1,3
009	25/07/01	11-14h	5,1	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,3
010	25/07/01	14-17h	11,5	0,2	44,4	10,8	11,5	1,3	0,6	0,6	1,3
011	25/07/01	17-20h	15,8	1,5	90,1	4,3	6,8	0,6	0,6	0,6	1,3
012	25/07/01	20-23h	6,1	0,6	1,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,3
013	25 e 26/7/01	23-2h	6,3	0,6	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,3
014	26/07/01	2-5h	4,1	0,6	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,3
015	26/07/01	5-8h	4,0	0,6	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,3
016	26/07/01	8-11h	19,1	7,4	347,5	13,7	20,6	3,8	0,6	1,6	1,3
017	26/07/01	11-17h	3,0	1,5	41,5	0,3	1,1	0,3	0,3	0,4	0,6
018	26/07/01	17-23h	15,4	3,7	71,2	1,9	5,9	0,5	0,3	2,7	0,6
019	26 e 27/7/01	23-5h	12,7	2,4	27,0	1,5	5,1	0,7	1,6	2,1	0,6
020	27/07/01	5-11h	9,7	1,8	13,6	1,0	3,0	0,3	0,3	1,1	0,6
021	27/07/01	11 - 17h	7,4	0,5	5,6	0,3	0,9	0,2	0,3	0,3	0,6
022	27/07/01	17-23h	9,7	1,5	16,1	0,4	3,1	1,0	0,3	1,1	0,6
023	27 e 28/7/01	23-5h	6,4	0,4	9,1	0,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6
024	28/07/01	5-11h	10,1	2,9	43,5	0,8	2,1	0,3	0,3	0,3	0,6
025	28/07/01	11 - 17h	7,7	1,7	78,0	0,3	1,5	0,3	0,3	0,3	0,6
026	28/07/01	17-23h	8,4	0,8	10,1	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,6
027	28 e 29/7/01	23-5h	69,2	4,7	15,1	0,3	3,6	0,3	1,1	0,3	0,6
028	29/07/01	5-11h	3,0	0,3	5,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6
029	29/07/01	11 - 17h	3,9	0,3	5,9	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6
030	29/07/01	17-23h	2,2	0,3	3,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6
031	29 e 30/7/01	23-5h	11,5	0,3	6,7	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6
032	30/07/01	5-11h	8,4	3,7	143,4	4,5	7,8	1,0	0,3	0,3	0,6
033	30/07/01	11 - 17h	2,9	0,3	5,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6

034	30/07/01	17-23h	48,4	15,5	126,2	3,5	11,0	2,5	0,3	3,8	0,6
035	30 e 31/7/01	23-5h	9,6	2,2	34,6	1,3	3,4	0,4	0,3	1,5	0,6
036	31/07/01	5-11h	5,8	0,3	9,3	0,3	1,6	0,3	0,3	0,5	0,6
		média	11,9	2,2	38,6	2,0	3,4	0,7	0,5	0,8	
		máxima	69,2	15,5	347,5	13,7	20,6	3,8	1,8	3,8	

D.5: Resultados de amostragem do período de 03 a 10 de agosto - local C

amostra	dia	período	compostos								LD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
			benzeno	n-heptano	tolueno	etilbz	m+p xileno	o xileno	cumeno	1,2,4 TMB	
			concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
001	3/08/01	10-16h	2,2	0,3	1,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6
002	3/08/01	16-22h	6,2	0,3	5,4	0,4	2,2	0,3	0,3	1,4	0,6
003	3 e 4/08/01	22-4h	23,3	0,3	3,3	0,3	1,8	0,3	4,9	0,0	0,6
004	4/08/01	4-10h	51,0	2,5	7,8	0,3	6,5	0,3	9,9	0,3	0,6
005	4/08/01	10-16h	1,7	0,3	2,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6
006	4/08/01	16-22h	4,2	0,3	2,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6
007	4 e 5/08/01	22-4h	1,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6
008	5/08/01	4-10h	44,7	22,5	9,2	0,3	1,8	0,3	0,3	0,3	0,6
009											
010											
011											
012											
013											
014											
015											
016											
017	7/08/01	15-21h	13,6	1,4	8,6	0,3	2,4	0,3	0,6	0,6	0,7
018	7 e 8/08/01	21-3h	44,1	1,3	6,9	0,5	8,6	0,5	20,2	1,0	0,7
019	8/08/01	3-9h	15,2	1,7	7,2	0,3	2,6	0,3	3,0	0,2	0,7
020	8/08/01	9-15h	2,5	0,3	10,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
021	8/08/01	15-21h	6,7	0,4	13,7	0,9	2,5	0,3	0,3	0,4	0,7
022	8 e 9/08/01	21-3h	3,3	0,3	1,8	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
023	9/08/01	3-9h	11,1	0,3	3,1	0,3	1,9	0,3	1,3	0,3	0,7
024	9/08/01	9-15h	1,5	0,3	1,2	0,3	0,0	0,3	0,3	0,3	0,7
025	9/08/01	15-21h	5,2	0,3	7,0	0,3	1,1	0,3	0,3	0,3	0,7
026	9 e 10/08/01	21-3h	3,5	0,3	2,9	0,3	0,0	0,3	0,3	0,3	0,7
027	10/08/01	3-9h	7,8	0,3	4,9	0,3	1,3	0,3	1,5	0,3	0,7
028	10/08/01	9-15h	2,0	0,3	8,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7
		média (03/08 a 06/08)	16,8	3,4	4,0	0,3	1,7	0,3	2,1	0,4	
		média (07/08 a 10/08)	9,7	0,6	6,4	0,4	1,8	0,3	2,4	0,4	
		média total	12,5	1,7	5,4	0,4	1,7	0,3	2,3	0,4	
		máxima	51,0	22,5	13,7	0,9	8,6	0,5	20,2	1,4	

Tubos de 9 a 16 não foram amostrados devido a problemas com a bomba de sucção

D.6: Resultados de amostragem do período 14 a 21 de agosto - local D

amostra	data	período	compostos								LD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
			benzeno	n-heptano	tolueno	etilbz	m+p xileno	o xileno	cumeno	1,2,4 TMB	
			concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
001	14/08/01	16-22h	1,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6
002	14 e 15/08/01	22-4h	5,5	0,3	0,7	0,3	3,1	0,3	0,3	0,3	0,6
003	15/08/01	4-10h	13,1	2,0	5,1	1,0	15,8	0,9	5,2	1,3	0,6
004	15/08/01	10-16h	1,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6
005	15/08/01	16-22h	3,9	0,2	39,5	1,1	4,8	0,2	0,2	0,3	0,5
006	15 e 16/08/01	22-4h	2,4	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
007	16/08/01	4-10h	4,4	0,2	2,0	0,2	1,5	0,2	0,6	0,2	0,5
008	16/08/01	10-16h	1,8	0,2	1,7	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
009	16/08/01	16-22h	3,3	0,2	2,6	0,2	0,9	0,2	0,2	0,2	0,5
010	16 e 17/08/01	22-4h	1,5	0,3	1,1	0,2	1,0	0,2	0,3	0,2	0,5
011	17/08/01	4-10h	7,5	0,2	1,0	0,2	5,0	0,2	23,2	0,2	0,5
012	17/08/01	10-16h	1,1	0,3	0,0	0,3	5,9	0,3	0,3	0,3	0,5
013	17/08/01	16-22h	6,2	0,2	3,5	0,2	2,7	0,2	0,2	0,7	0,5
014	17 e 18/08/01	22-4h	17,5	0,5	2,0	0,2	89,4	0,2	10,3	0,2	0,5
015	18/08/01	4-10h	10,5	0,2	1,0	0,2	68,8	0,2	14,5	1,0	0,5
016	18/08/01	10-16h	1,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
017	18/08/01	16-22h	12,0	0,9	1,2	0,2	38,7	0,2	5,4	0,3	0,5
018	18 e 19/08/01	22-4h	19,9	0,2	0,7	0,2	68,8	0,2	12,6	1,3	0,5
019	19/08/01	4-10h	3,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
020	19/08/01	10-16h	1,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
021	19/08/01	16-22h	4,1	0,2	0,5	0,2	24,1	0,2	0,4	0,2	0,5
022	19 e 20/08/01	22-4h	23,8	0,2	1,1	0,2	122,0	0,2	13,3	3,1	0,5
023	20/08/01	4-10h	11,2	0,2	1,0	0,2	101,6	0,2	14,7	5,1	0,5
024	20/08/01	10-16h	3,4	0,2	3,6	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	0,5
025	20/08/01	16-22h	1,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
026	20 e 21/08/01	22-4h	3,0	0,2	1,0	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,5
027	21/08/01	4-10h	2,0	0,2	0,7	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
028	21/08/01	10-16h	1,3	0,2	19,5	1,6	5,7	0,2	2,6	0,1	0,5
		média	6,0	0,3	3,3	0,4	20,1	0,3	3,8	0,6	
		máxima	23,8	2,0	39,5	1,6	122,0	0,9	23,2	5,1	

D.7: Resultados de amostragem do período 24 a 31 de agosto - local E

amostra	data	período	compostos								LD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
			benzeno	n-heptano	tolueno	etilbz	m+p xileno	o xileno	cumeno	1,2,4 TMB	
			concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
01	24/08/01	17-23h	3,4	0,2	1,2	0,2	0,4	0,2	1,3	0,2	0,5
02	24 e 25/08/01	23-5h	3,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
03	25/08/01	5-11h	2,8	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
04	25/08/01	11-17h	1,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
05	25/08/01	17-23h	3,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,5
06	25 e 26/08/01	23-5h	1,6	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
07	26/08/01	5-11h	2,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
08	26/08/01	11-17h	2,6	0,2	0,2	0,2	11,1	0,2	1,5	0,2	0,5
09	26/08/01	17-23h	3,8	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,2	0,5
10	26 e 27/08/01	23-5h	3,9	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	1,5	0,2	0,5
11	27/08/01	5-11h	2,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
12	27/08/01	11-17h	2,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,6	0,2	0,5
13	27/08/01	17-23h	2,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,5
14	27 e 28/08/01	23-5h	2,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2	0,5
15	28/08/01	5-11h	3,1	0,3	2,1	0,2	1,4	0,2	0,2	0,2	0,5
16	28/08/01	11-17h	2,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
17	28/08/01	17-23h	6,3	0,2	9,7	0,8	2,5	0,2	0,2	0,3	0,5
18	28 e 29/08/01	23-5h	3,2	0,2	2,1	0,2	2,4	0,2	0,2	0,2	0,5
19	29/08/01	5-11h	6,8	0,2	3,5	0,2	1,0	0,2	0,9	0,2	0,5
20	29/08/01	11-17h	5,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
21	29/08/01	17-23h	2,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
22	29 e 30/08/01	23-5h	3,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
23	30/08/01	5-11h	4,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	1,7	0,2	0,5
24	30/08/01	11-17h	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
25	30/08/01	17-23h	8,9	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	3,7	0,2	0,5
26	30 e 31/08/01	23-5h	4,9	0,2	0,2	0,2	0,4	0,7	1,2	0,2	0,5
27	31/08/01	5-11h	1,8	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
28	31/08/01	11-17h	1,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
		média	3,2	0,3	0,9	0,3	0,9	0,3	0,6	0,2	
		máxima	8,9	0,3	9,7	0,8	11,1	0,7	3,7	0,3	

D.8: Resultados de amostragem do período de 4 a 17 de setembro - local F

amostra	data	período	compostos								LD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
			benzeno	n-heptano	tolueno	etilbz	p+m xileno	o xileno	cumeno	1,2,4 TMB		
			concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)									
001	4/08/01	12-18h	1,6	0,3	1,9	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
002	4/08/01	18-0h	5,6	1,8	31,7	3,0	9,3	1,4	0,3	0,2	0,2	0,5
003	5/08/01	0-6h	2,6	0,3	2,8	0,3	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
004	5/08/01	6-12h	1,3	0,3	2,7	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
005	5/08/01	12-18h	2,8	0,3	5,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
006	5/08/01	18-0h	3,0	0,3	12,3	2,2	6,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
007	6/08/01	0-6h	0,8	0,9	4,3	0,3	1,0	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5
008	6/08/01	6-12h	1,4	0,3	15,2	0,7	1,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
009	10/08/01	12-18h	1,7	0,3	3,2	0,3	1,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
010	10/08/01	18-0h	12,4	1,4	27,2	9,1	19,0	2,2	4,0	2,0	2,0	0,5
011	11/08/01	0-6h	6,5	0,3	11,0	1,1	2,3	0,3	0,3	0,3	0,7	0,5
012	11/08/01	6-12h	2,3	0,3	4,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
013	11/08/01	12-18h	2,2	0,3	4,8	1,1	1,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
014	11/08/01	18-0h	2,6	0,3	6,0	1,2	3,8	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
015	12/08/01	0-6h	1,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
016	12/08/01	6-12h	0,8	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
017	12/08/01	12-18h	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
018	12/08/01	18-0h	1,8	0,3	1,7	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
019	13/08/01	0-6h	1,7	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
020	13/08/01	6-12h	1,2	0,3	1,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
021	13/08/01	12-18h	2,2	0,3	2,7	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
022	13/08/01	18-0h	7,5	0,3	1,1	0,3	0,8	0,3	9,1	0,3	0,3	0,5
023	14/08/01	0-6h	3,9	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
024	14/08/01	6-12h	4,8	0,2	3,8	0,3	1,2	0,3	0,3	0,3	0,1	0,5
025	14/08/01	12-18h	7,2	0,3	7,8	0,4	3,0	0,3	1,4	1,4	1,4	0,5
026	14/08/01	18-0h	8,2	1,8	4,8	0,3	0,7	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
027	15/08/01	0-6h	6,6	2,3	2,8	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
028	15/08/01	6-12h	5,5	2,0	17,4	1,2	2,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
029	15/08/01	12-18h	2,9	0,3	2,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
030	15/08/01	18-0h	5,7	0,3	4,8	0,4	2,9	0,3	0,3	0,3	1,2	0,5
031	16/08/01	0-6h	3,0	0,3	1,9	0,3	0,7	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
032	16/08/01	6-12h	0,8	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5

033	16/08/01	12-18h	1,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
034	16/08/01	18-0h	1,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
035	17/08/01	0-6h	1,8	0,3	0,8	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
036	17/08/01	6-12h	1,9	0,3	1,9	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
		média	3,3	0,5	5,3	0,8	1,7	0,3	0,6	0,4	
		máxima	12,4	2,3	31,7	9,1	19,0	2,2	9,1	2,0	

D.9: Resultados de amostragem do período de 24 a 30 de setembro - local G

amostra	data	período	compostos								LD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
			benzeno	n-heptano	tolueno	etilbz	p+m xileno	o xileno	cumeno	1,2,4 TMB	
			concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
001	24/09/01	16-22h	8,9	0,3	23,6	9,2	18,8	2,7	0,3	3,6	0,5
002	24 e 25/09/01	22-4h	7,9	0,4	21,5	5,1	8,9	1,2	0,3	2,3	0,5
003	25/09/01	4-10h	7,1	1,4	50,8	3,4	7,7	1,6	0,3	3,7	0,5
004	25/09/01	10-16h	8,1	1,2	19,0	1,0	4,4	0,6	0,3	0,3	0,5
005	25/09/01	16-22h	8,1	1,3	34,9	1,1	3,7	0,3	0,3	2,3	0,5
006	25 e 26/09/01	22-4h	4,9	0,3	21,1	0,3	1,0	0,3	0,3	0,4	0,5
007	26/08/01	4-10h	11,9	2,6	17,8	1,5	5,8	1,3	0,3	3,7	0,5
008	26/08/01	10-16h	1,8	1,5	9,1	0,7	3,4	0,3	0,3	1,9	0,5
009	26/08/01	16-22h	10,5	2,2	20,2	1,7	6,2	1,3	0,3	3,7	0,5
010	26 e 27/09/01	22-4h	3,3	0,3	4,1	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3	0,5
011	27/09/01	4-10h	3,3	0,3	8,0	0,4	3,2	0,3	0,3	0,3	0,5
012	27/09/01	10-16h	4,7	0,3	24,0	1,5	4,6	0,3	0,3	1,3	0,5
013	27/09/01	16-22h	4,6	0,3	21,0	0,8	2,9	0,3	0,3	0,6	0,5
014	27 e 28/09/01	22-4h	2,4	0,3	15,1	0,3	1,2	0,3	0,3	0,3	0,5
015	28/09/01	4-10h	4,1	0,3	10,3	6,9	12,1	1,7	0,3	1,2	0,5
016	28/09/01	10-16h	4,8	0,5	35,6	3,3	6,8	0,6	0,3	1,6	0,5
017	28/09/01	16-22h	6,5	0,7	38,1	1,8	4,4	0,3	0,3	1,3	0,5
018	28 e 29/09/01	22-4h	3,9	0,3	20,6	0,4	1,3	0,3	0,3	0,3	0,5
019	29/09/01	4-10h	5,4	0,3	19,4	25,8	21,6	6,1	0,3	3,6	0,5
020	29/09/01	10-16h	3,4	0,6	11,0	13,2	17,5	3,0	0,3	2,7	0,5
021	29/09/01	16-22h	5,2	0,3	17,8	1,0	2,8	0,3	0,3	1,0	0,5
022	29 e 30/09/01	22-4h	1,3	0,3	5,4	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	0,5
023	30/09/01	4-10h	2,0	0,3	6,0	0,3	0,5	0,3	0,3	0,3	0,5
024	30/09/01	10-16h	2,9	0,3	6,6	0,3	0,9	0,3	0,3	0,7	0,5
		médla	5,3	0,7	19,2	3,3	5,8	1,0	0,3	1,6	
		máxima	11,9	2,6	50,8	25,8	21,6	6,1	0,3	3,7	