

Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Química  
Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos

# Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera Urbana da Região Metropolitana de São Paulo

Autor: Édler Lins de Albuquerque

Orientador: Prof. Dr. Edson Tomaz

Tese de Doutorado apresentada à  
Faculdade de Engenharia Química como  
parte dos requisitos exigidos para a  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química.

Campinas - SP  
Maio de 2007

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

AL15c Albuquerque, Édler Lins de  
Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo / Édler Lins de Albuquerque.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

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

1. Compostos orgânicos voláteis. 2. Ar – Poluição – São Paulo, Região Metropolitana de (SP). 3. Ar - Poluição. 4. Ar – Análise. 5. Análise multivariada. 6. Amostragem ambiental. I. Tomaz, Edson. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Volatile organic compounds in urban atmosphere of metropolitan area of São Paulo

Palavras-chave em Inglês: VOCs, Metropolitan area of São Paulo, Atmospheric pollution, Air quality, Passive sampling, Multivariate analysis.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Andréas Grauer, Maria de Fátima Andrade, Márcia Miguel Castro Ferreira e José Roberto Guimarães

Data da defesa: 14/05/2007

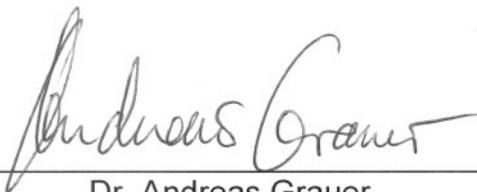
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Édler Lins de Albuquerque e aprovada em 14 de maio de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



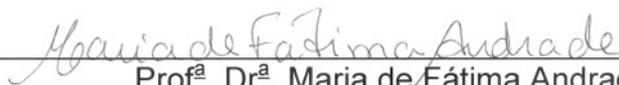
---

Prof. Dr. Edson Tomaz (Orientador)  
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP



---

Dr. Andreas Grauer  
Instituto Ambiental do Paraná - IAP



---

Prof.ª Dr.ª Maria de Fátima Andrade  
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas -USP



---

Prof.ª Dr.ª Marcia Miguel Castro Ferreira  
Instituto de Química - UNICAMP

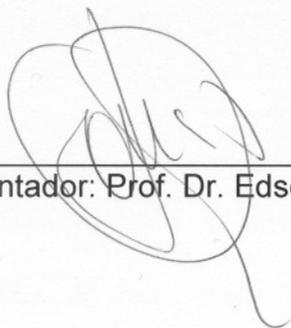


---

Prof. Dr. José Roberto Guimarães  
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP

200804488

Este exemplar corresponde à versão final da tese de doutorado em Engenharia Química defendida pelo Engenheiro Químico Édler Lins de Albuquerque, e aprovada pela comissão julgadora em maio de 2007.



---

Orientador: Prof. Dr. Edson Tomaz



*A minha família carnal: D. Gai, Elisângela, Elaine e cabeçaço;  
Meu sustento, minha morada, meus amores, minha paz...*

*A meu pai (in memoriam): Elciano;  
Meu exemplo de alegria, bom ânimo e simplicidade...*

*A meus avós e tios:  
Exemplos de vida nos quais me inspiro a cada dia na busca da vitória diária...*

*A meus amigos:  
Preceptos de Deus que me estimularam na busca de uma consciência mais  
humana, de um respeito às limitações de cada um...*

## DEDICATÓRIA

*A minha família carnal: D. Gal, Elisângela, Elaine e cabeção;  
Meu sustento, minha morada, meus amores, minha paz...*

*A meu pai (in memoriam): Elisiano;  
Meu exemplo de alegria, bom ânimo e simplicidade...*

*A meus avós e tios:  
Exemplos de vida nos quais me inspiro a cada dia na busca da vitória diária...*

*A meus amigos:  
Presentes de Deus que me estimulam na busca de uma consciência mais  
humana, de um respeito às limitações de cada um...*

## AGRADECIMENTOS

Neste pequeno espaço deixo meus sinceros agradecimentos a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Diante de tantos débitos, espero não esquecer de ninguém, porém para aqueles que, por alguma razão, não forem lembrados, peço-lhes desculpas e lhes agradeço antecipadamente.

Ao final desta pesquisa, gostaria de agradecer:

- A DEUS e seus anjos de luz, antes de mais nada e acima de tudo. Agradeço pelo dom da vida, pela força, pela luz nos momentos de adversidade, pelas oportunidades, pelas dificuldades, por todo aprendizado que vem sendo proporcionado nesta existência;
- À minha mãe e a meu pai (*in memoriam*). Vocês me deram a vida e uma educação digna, pautada no respeito ao próximo e na vontade de ser melhor a cada instante. Vocês sempre me ensinaram a tentar ser uma pessoa boa, a respeitar as limitações dos outros e suas imperfeições, a não me conformar diante de uma injustiça, a sempre estender uma mão amiga a quem precisasse, a lutar pelos meus sonhos;
- À minha esposa, que me dá a cada dia uma razão a mais para viver, para construir um mundo melhor, para investir em mim, em nossa família, em nosso futuro;
- À minha irmã, que me auxiliou no meu auto-conhecimento, ajudando a compreender melhor minhas virtudes e defeitos, meus erros. Você sabe de tudo que passamos, e é hoje uma mulher vigorosa, o porto seguro de nossa mãezinha. Que DEUS te abençoe;
- Ao meu primo-irmão cabeção, que me ensinou a ter perseverança, a não desanimar diante dos obstáculos que a vida nos impõe, inspirando-me a lutar sempre e a buscar algo melhor especialmente na minha carreira;

- A meus amigos-irmãos: Pequeno, Érique, Luciano, Silvana, Rosely, Help e tantos outros, importantes pelos exemplos de vida que me dão. Agradeço-lhes pelo sentimento de amizade sincero, afeto, envolvimento caloroso em todas ocasiões;
- Aos meus parentes (primos, tios, afilhadas, cunhados, sogro e sogra). Agradeço a vocês pelo incentivo constante, por acreditarem em mim e darem força, proporcionando-me alegrias que me levam adiante sempre;
- Ao professor, mestre, parceiro e amigo Edson Tomaz. Você sabe da admiração e gratidão que tenho por ti. Agradeço-lhe não só pela orientação e os conhecimentos transmitidos, mas, especialmente, pela pessoa que você é, pelos sentimentos que você cultua na sua intimidade, pela sua conduta, sua atitude, seu bom humor, por compartilhar tudo isso conosco, pela sua amizade, por me incentivar sempre e por acreditar em mim na condução deste projeto;
- Aos novos e grandes amigos que este doutorado me proporcionou: Raquel, Marcelo, Mardonny, Roberto Nicihoka, Aline, Ivanildo, Sylvia, Jaci Carlo, Aninha, Jorge e muitos outros que estiveram presentes ao longo de mais esta caminhada;
- Aos colegas do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Tecnologias Ambientais (LPDTA) (Jorge, Aninha, Kelly, Luci, Wanda, Regina, Lucas, Hélio, Luiz Renato, Diógenes, Fabiane, Tassia, Miriam, Aninha Ueda, Susel, Carlos e demais colegas) pela amizade, pela troca de experiências, pelo incentivo, pelo auxílio e por desfrutar de momentos inesquecíveis comigo;
- Ao núcleo de trabalho em qualidade do ar da CETESB por sua valiosa contribuição nesta pesquisa (Jesuino Romano, Maria Helena R. B. Martins, Maria Lúcia G. Guardanni, Vivi, Patrícia, Hilton, João, Carlão, Cristina, Aloísio, Américo), seja na ajuda com infra-estrutura, logística e suporte técnico, bem como, pelas discussões, sugestões e oportunidade de aprendizado;

- Ao grupo de pesquisa do LPar/IAG/USP pelas parcerias firmadas, pelas oportunidades possibilitadas, pela amizade e vontade em fazer pesquisas científicas importantes para a melhoria do bem estar da população paulistana. Em especial agradeço a Profa. Maria de Fátima Andrade, Profa. Adalgiza Fornaro e Dra. Leila Droprinchinski Martins pelo convite para participar de diversos trabalhos, por sua amizade e bom ânimo;
- Ao grupo de pesquisa em Qualidade do ar do IPEN. . Em especial, agradeço à Dra. Luciana Vanni Gatti e à Dra. Angélica Pretto por sua amizade, pela troca de experiências;
- Aos professores do Instituto de Química da Unicamp: Márcia Miguel Castro Ferreira, Ronei Jesus Poppi e Roy Edwards Bruns, por sua valiosa ajuda nos ensinamentos transmitidos sobre técnicas estatísticas para análise de dados químicos;
- Ao Professor Henrique de Melo Lisboa e seu grupo de pesquisa no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC. Agradeço pelo contato profissional, pela troca de experiências, pelo empréstimo de materiais de laboratório;
- Ao Grupo de Pesquisa do INPE liderado pela Dra. Maria Paulete Martins Jorge e a Rauda Lúcia Mariani pelos dados meteorológicos disponibilizados e pelas propostas de parcerias e trabalhos voltados à saúde pública;
- Aos grupos de pesquisa que coordenados pelos Prof. Rahoma Sadeg Mohamed, Maria Alvina Krähenbühl e Martin Aznar (FEQ/Unicamp) e Marcos Nogueira Eberlin (IQ/Unicamp), por sua colaboração na doação de alguns padrões espectroscópicos de COV;
- A todos os alunos, funcionários e professores da FEQ/Unicamp pela convivência fraterna, troca de experiências de vida e conhecimentos compartilhados ao longo de todos este período de minha vida;
- À FAPEAL – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas e à FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo por acreditarem nesta pesquisa e pelo apoio financeiro fornecido a este projeto.

## EPÍGRAFE

*"Quando as dificuldades são terríveis, os desafios se tornam apaixonantes."*

*Dom Hélder Câmara*

## RESUMO

ALBUQUERQUE, Édler Lins de. *Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera Urbana da Região Metropolitana de São Paulo*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 500p. Tese (Doutorado)

Realizou-se um estudo experimental dos Compostos Orgânicos Voláteis (COV) encontrados na atmosfera urbana da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). O objetivo principal foi medir as concentrações de COV, procurando identificar, por meio de análises multivariadas, relações entre estas concentrações, parâmetros meteorológicos e concentrações de outros poluentes. Métodos de amostragem passiva e ativa foram empregados utilizando tubos de aço contendo o sólido adsorvente TENAX TA. A quantificação das amostras ocorreu por dessorção térmica automática e cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama. Analisou-se COV selecionados, incluindo alcanos, cicloalcanos e compostos aromáticos. Diversos aspectos foram investigados em estudos específicos: emissão veicular, variabilidade diária das concentrações, emprego da amostragem passiva, potencial para formar ozônio etc. As concentrações registradas em cada campanha variaram bastante em função de aspectos associados a características locais das fontes de emissão, horários de coleta, fatores sazonais e meteorológicos. Verificou-se que tolueno, m,p-xilenos, n-hexano, etilbenzeno e 1,2,4-trimetilbenzeno foram os COV encontrados em maiores concentrações na maioria dos estudos realizados, estando os mesmos entre os mais emitidos pelos veículos e entre aqueles com maior potencial para formar ozônio. No local monitorado, o perfil de variação temporal das concentrações de COV foi diferente em função de condições sazonais e/ou meteorológicas. A validação da amostragem passiva possibilitou estimar taxas de amostragem dos COV, as primeiras da literatura científica para vários compostos e as primeiras obtidas numa atmosfera urbana de cidades brasileiras. Isto viabilizou a realização de um monitoramento passivo simultâneo em oito locais diferentes, permitindo verificar as vantagens deste tipo de coleta. Acredita-se que os resultados desta pesquisa possam auxiliar na criação de planos de monitoramento para os COV.

*Palavras-chave:* COV, Região Metropolitana de São Paulo, poluição atmosférica, qualidade do ar, amostragem passiva, análises multivariadas.

## ABSTRACT

ALBUQUERQUE, Édler Lins de. *Volatile organic compounds in urban atmosphere of metropolitan area of São Paulo*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 500p. Tese (Doutorado)

The aim of this research was an experimental study of Volatile Organic Compounds (VOCs) found in the urban atmosphere of Metropolitan Area of São Paulo (MASP). The main purpose was to measure atmospheric concentrations of VOCs. Multivariate analyses were used to identify relationships among VOCs concentration, meteorological parameters and concentrations of other pollutants. Passive and active sampling methods were applied. Steel tubes packed with adsorbent TENAX TA were employed. The samples were quantified by automatic thermal desorption and gas chromatography with flame ionization detection. Selected VOCs were analyzed, including alkanes, cycloalkanes and aromatic compounds. Many topics related to VOCs were investigated: vehicular emissions, time variation of concentrations, employ of passive sampling, potential of ozone formation etc. For this, some specific studies were conducted. VOCs concentration vary a lot in each campaign in function of aspects associated to local characteristics of emission sources, sampling time, season and meteorological factors. In most of performed studies toluene, m,p-xylenes, n-hexane, ethylbenzene and 1,2,4-trimethylbenzene were VOCs found in higher concentrations. Additionally, such compounds were also found among VOCs with higher vehicular emission factors and higher ozone forming potentials. At the monitoring site, VOCs concentrations have shown distinct profile of time variation for different seasonal and meteorological conditions. VOCs uptake rates were estimated from the validation of passive sampling process. These uptake rates were the first found for many VOCs and the first found in an urban atmosphere of Brazilian cities. This fact became possible to perform a simultaneous passive monitorization campaign in eight different sites at MASP, verifying the advantages of this type of sampling strategy. It is believed that the results of this research may aid in the creation of monitoring programs for VOCs.

*Key-words:* VOCs, Metropolitan Area of São Paulo, atmospheric pollution, air quality, passive sampling, multivariate analysis.

## SUMÁRIO

<b>Ata de aprovação</b>	<b>iii</b>
<b>Aprovação do orientador</b>	<b>v</b>
<b>Dedicatória</b>	<b>vii</b>
<b>Agradecimentos</b>	<b>ix</b>
<b>Epígrafe</b>	<b>xiii</b>
<b>Resumo</b>	<b>xv</b>
<b>Abstract</b>	<b>xvii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xxvii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xxxvii</b>
<b>Lista de Quadros</b>	<b>liii</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>lix</b>
<b>Capítulo 1 - Apresentação à pesquisa efetuada</b>	<b>1</b>
<b>1.1 - Introdução</b>	<b>2</b>
<b>1.2 - Caracterização da região de estudo</b>	<b>3</b>
<b>1.3 - Monitoramento de COV na atmosfera da RMSP</b>	<b>9</b>
<b>1.4 - Finalidades desta pesquisa</b>	<b>10</b>

<b>Capítulo 2 - COV: uma revisão</b>	<b>13</b>
<b>Considerações iniciais</b>	<b>14</b>
<b>2.1- Principais fontes de emissão de COV para a atmosfera</b>	<b>16</b>
<b>2.1.1 - Emissão biogênica de COV</b>	<b>17</b>
<b>2.1.2 - Emissão de COV de origem antrópica</b>	<b>18</b>
<b>2.1.2.1 - Emissão de COV a partir do uso de solventes e atividades específicas em ambientes fechados</b>	<b>18</b>
<b>2.1.2.2 - Emissão de COV a partir da atividade industrial</b>	<b>22</b>
<b>2.1.2.3 - Emissão de COV a partir da atividade veicular</b>	<b>26</b>
<b>2.2 - Processos de remoção dos COV na troposfera</b>	<b>41</b>
<b>2.2.1 - Processos de remoção por perdas físicas</b>	<b>41</b>
<b>2.2.2 - Processos químicos de remoção de COV</b>	<b>42</b>
<b>2.2.3 - Tempo de vida dos COV na troposfera</b>	<b>43</b>
<b>2.3 - Principais problemas causados por COV na atmosfera</b>	<b>45</b>
<b>2.3.1 - Efeitos prejudiciais dos COV à saúde humana</b>	<b>45</b>
<b>2.3.2 - Formação fotoquímica do smog na troposfera</b>	<b>46</b>
<b>2.3.3 - Efeitos prejudiciais do smog</b>	<b>48</b>
<b>2.4 - Medidas para controle das emissões de COV</b>	<b>50</b>
<b>2.5 - Potencial dos COV na formação do Ozônio</b>	<b>52</b>

2.5.1 -	Comparação dos valores de $k_{OH}$	53
2.5.2 -	Escalas de reatividade	54
2.6 -	Concentrações de COV na atmosfera ambiente	61
2.6.1 -	Concentrações de COV em atmosferas urbanas brasileiras	71
<b>Capítulo 3 - Material e métodos para obtenção e interpretação dos dados</b>		<b>77</b>
3.1 -	Amostragem de COV presentes no ar	78
3.2 -	Análise das amostras	82
3.3 -	Métodos experimentais empregados para coleta e análise de COV nesta pesquisa	89
3.3.1 -	Amostragem de COV em tubos adsorventes	89
3.3.1.1 -	Adsorvente empregado	89
3.3.1.2 -	Coleta ativa de COV em tubos adsorventes	90
3.3.1.3 -	Coleta passiva de COV em tubos adsorventes	91
3.3.1.4 -	Comparação entre coletiva ativa e passiva de COV em tubos adsorventes	95
3.3.2 -	Condicionamento do material adsorvente dos tubos e estimativas do nível “ <i>background</i> ”	97
3.3.3 -	Quantificação dos compostos de interesse nesta pesquisa	100

3.3.3.1 -	Procedimentos para testes de injeção e calibração do sistema de análise de COV	100
3.3.3.2 -	Desenvolvimento do método cromatográfico empregado nas análises de COV	104
3.3.3.3 -	Construção das curvas analíticas e determinação dos limites de quantificação dos compostos	109
3.3.3.4 -	Quantificação dos COV	117
3.4 -	Métodos estatísticos para análise de dados empregados nesta pesquisa	118
3.4.1 -	Análise de componentes principais (PCA)	120
3.4.2 -	Análise hierárquica de agrupamentos (HCA)	127
3.5 -	Testes preliminares para amostragem e análise de COV em atmosferas urbanas	131
Capítulo 4 -	Quantificação de COV na atmosfera de túneis da cidade de São Paulo e em suas imediações	137
4.1 -	Introdução	138
4.2 -	Metodologia de coleta e análise empregada nas campanhas realizadas em túneis da cidade de São Paulo	144
4.3 -	Resultados obtidos nas campanhas de amostragem nos túneis Jânio Quadros e Maria Maluf	147
4.4 -	Estimativa dos fatores de emissão médios de COV dentro dos túneis estudados	178

<b>4.5 -</b>	<b>Estabelecendo diferenças entre a emissão de poluentes atmosféricos dentro dos túneis estudados</b>	<b>193</b>
<b>4.5.1 -</b>	<b>Análise multivariada dos fatores de emissão obtidos durante os estudos nos túneis Jânio Quadros e Maria Maluf</b>	<b>194</b>
<b>4.6 -</b>	<b>Conclusões gerais do estudo efetuado</b>	<b>211</b>
<b>Capítulo 5 - Campanha de validação da amostragem passiva de COV</b>		<b>213</b>
<b>5.1 -</b>	<b>Introdução</b>	<b>214</b>
<b>5.2 -</b>	<b>Metodologia de coleta e análise empregada na campanha de validação da amostragem passiva</b>	<b>216</b>
<b>5.3 -</b>	<b>Resultados obtidos no monitoramento atmosférico efetuado pela CETESB durante esta campanha</b>	<b>220</b>
<b>5.4 -</b>	<b>Resultados obtidos na amostragem ativa de COV</b>	<b>237</b>
<b>5.4.1 -</b>	<b>Resultados - iniciais do monitoramento ativo de COV: brancos de campo</b>	<b>238</b>
<b>5.4.2 -</b>	<b>Concentrações de COV no ambiente monitorado e sua variação temporal</b>	<b>241</b>
<b>5.4.3 -</b>	<b>Análise multivariada do conjunto de dados: investigando padrões</b>	<b>259</b>
<b>5.5 -</b>	<b>Resultados da validação da amostragem passiva</b>	<b>280</b>
<b>5.5.1 -</b>	<b>Resultados iniciais da amostragem passiva: massas obtidas nos tubos amostrados e nos brancos</b>	<b>280</b>

5.5.2 -	Resultados da amostragem ativa e variação de parâmetros meteorológicos durante o período de coleta	281
5.5.3 -	Estimativas das taxas de amostragem dos COV e análise dos valores encontrados	288
5.6 -	Conclusões a respeito dos resultados obtidos na campanha de validação da amostragem passiva	304
Capítulo 6 -	Monitoramento passivo de COV na região metropolitana de São Paulo	307
6.1 -	Introdução	308
6.2 -	Caracterização das estações-alvo da amostragem passiva de COV na RMSP	309
6.3 -	Planejamento experimental e métodos empregados nas campanhas de monitoramento passivo de COV na RMSP	328
6.4 -	Resultados obtidos durante o monitoramento passivo de COV na região metropolitana de São Paulo	335
6.4.1 -	Resultados do monitoramento efetuado pela CETESB durante as campanhas passivas de monitoramento de COV na RMSP	335
6.4.2 -	Resultados do monitoramento passivo de COV na RMSP	336

6.4.3 -	<b>Análise multivariada do conjunto de dados obtidos durante o monitoramento passivo de COV na RMSP</b>	<b>354</b>
6.4.4 -	<b>Correlação observada entre os poluentes medidos durante o monitoramento passivo de COV</b>	<b>369</b>
6.5 -	<b>Conclusões obtidas a partir do monitoramento passivo de COV na região metropolitana de São Paulo</b>	<b>381</b>
<b>Capítulo 7 -</b>	<b>Monitoramento ativo de COV na estação pinheiros de avaliação da qualidade do ar</b>	<b>385</b>
7.1 -	<b>Introdução às campanhas de amostragem ativa realizadas na estação pinheiros</b>	<b>386</b>
7.2 -	<b>Planejamento experimental e métodos empregados</b>	<b>386</b>
7.3 -	<b>Resultados obtidos no monitoramento ativo de COV na estação pinheiros, São Paulo</b>	<b>389</b>
7.3.1 -	<b>Resultados preliminares: brancos de campo e comparação com o analisador automático de BTEX</b>	<b>389</b>
7.3.2 -	<b>Resultados obtidos: concentrações médias de COV obtidas por período e variação de parâmetros meteorológicos</b>	<b>397</b>
7.3.3 -	<b>Resultados obtidos: variações temporais das concentrações de COV durante os períodos monitorados</b>	<b>407</b>
7.3.3.1 -	<b>Análises multivariadas no conjunto de dados de concentração dos poluentes monitorados</b>	<b>413</b>

7.3.3.2 -	Avaliação dos perfis diários de variação dos poluentes durante as campanhas	436
7.3.3.3 -	Correlações obtidas entre os COV e demais poluentes	444
7.4 -	Conclusões obtidas a partir do monitoramento ativo de COV na estação pinheiros, São Paulo	451
<b>Capítulo 8 - Concentrações de COV na RMSP e seu potencial para formar ozônio</b>		<b>455</b>
8.1 -	Introdução	456
8.2 -	Comparação entre os níveis de COV registrados nesta pesquisa e valores reportados na literatura científica	456
8.3 -	Potencial dos COV estudados para formar ozônio	468
8.4 -	Conclusões gerais sobre as concentrações de COV na RMSP e o potencial dos COV estudados para formar ozônio	471
<b>Conclusões gerais desta pesquisa e sugestões para trabalhos futuros</b>		<b>473</b>
<b>Conclusões gerais desta pesquisa</b>		<b>474</b>
<b>Sugestões para trabalhos futuros</b>		<b>476</b>
<b>Principais publicações relacionadas a esta pesquisa</b>		<b>479</b>
<b>Referências bibliográficas</b>		<b>481</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 –	Informações registradas em cada estação de monitoramento da CETESB na RMSP no ano de 2005.	6
Tabela 2.1 –	Variedade de compostos que compõem os COV.	15
Tabela 2.2 –	Algumas fontes de emissão de COV relacionadas principalmente com o emprego de solventes e materiais de construção e limpeza.	21
Tabela 2.3 –	Alguns dos principais hidrocarbonetos componentes do óleo cru e sua composição média no mesmo em % em massa.	23
Tabela 2.4 –	Alguns dos principais COV emitidos na atmosfera durante o processo de refino do petróleo.	23
Tabela 2.5 –	Empregos de alguns constituintes do petróleo na indústria química e petroquímica.	24
Tabela 2.6 –	Características gerais e composição média (por família química) de alguns tipos de combustíveis.	27
Tabela 2.7 –	Composição (% em massa) e propriedades físico-químicas de alguns constituintes da gasolina.	28
Tabela 2.8 –	Composição por família química (% em massa) de um óleo diesel comercial.	29
Tabela 2.9 –	Especificações para gasolinas comercializadas no Brasil.	30
Tabela 2.10 –	Algumas especificações para o gás natural comercializado no Brasil.	30
Tabela 2.11 –	Algumas especificações para gases liquefeitos do petróleo comercializados no Brasil.	31

Tabela 2.12 – Correlações obtidas entre xilenos e etilbenzeno no estudo de MONOD et al. (2001) para alguns tipos de atmosferas avaliadas.	39
Tabela 2.13 – Tempo de vida calculados para alguns compostos orgânicos na Troposfera com respeito à fotólise e às reações com O <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> • e •OH.	44
Tabela 2.14 – Alguns COV pertencentes à classe dos “ <i>air toxics</i> ”, efeitos potenciais e informações adicionais.	46
Tabela 2.15 – Propriedades das escalas de reatividade MIR e MOIR propostas por CARTER (1994).	57
Tabela 2.16 – Reatividades de COV segundo valores da escala MIR e constante de reação com •OH, k <sub>OH</sub> .	60
Tabela 2.17 – Concentrações de vários COV registradas em ambientes urbanos de vários países.	70
Tabela 2.18 – Concentrações registradas em atmosferas urbanas brasileiras.	75
Tabela 3.1 – Faixa de aplicação de alguns adsorventes.	82
Tabela 3.2 – Características das soluções-mãe preparadas inicialmente.	107
Tabela 3.3 – Método analítico empregado para a análise das amostras desta pesquisa.	109
Tabela 3.4 – Tempos de retenção obtidos para o método de análise empregado.	110
Tabela 3.5 – Fatores médios de calibração obtidos para alguns COV analisados nesta pesquisa.	112

Tabela 3.6 –	Limites de detecção obtidos para o método de análise empregado nesta pesquisa.	116
Tabela 3.7 –	Métricas empregadas para cálculo do grau de similaridade nesta pesquisa.	128
Tabela 3.8 –	Formas de conexão entre objetos empregadas nesta pesquisa.	129
Tabela 4.1 –	Informações sobre os túneis amostrados.	140
Tabela 4.2 –	Medições efetuadas durante as campanhas de amostragens nos túneis Jânio Quadros e Maria Maluf.	145
Tabela 4.3 –	Resultados da amostragem externa ao túnel Jânio Quadros no dia 23/03/2004.	149
Tabela 4.4 –	Resultados da amostragem externa ao túnel Jânio Quadros no dia 24/03/2004.	149
Tabela 4.5 –	Resultados da amostragem externa ao túnel Jânio Quadros no dia 25/03/2004.	150
Tabela 4.6 –	Resultados da amostragem externa ao Túnel Maria Maluf no dia 05/05/2004.	150
Tabela 4.7 –	Resultados da amostragem externa ao Túnel Maria Maluf no dia 06/05/2004.	151
Tabela 4.8 –	Resultados da amostragem dentro do túnel Jânio Quadros.	151
Tabela 4.9 –	Resultados da amostragem dentro do Túnel Maria Maluf.	152
Tabela 4.10 –	COV presentes em maiores níveis nos locais estudados (ordem decrescente de concentração, $\mu\text{g m}^{-3}$ ).	154

Tabela 4.11 – Comparação entre as concentrações médias obtidas nesta pesquisa com resultados da literatura.	156
Tabela 4.12 – Comparação entre as concentrações médias encontradas pelas metodologias de coleta empregadas pelo LQA/IPEN e o LPDTA/FEQ/UNICAMP.	177
Tabela 4.13 – Resultados da contagem de veículos no Túnel Jânio Quadros.	178
Tabela 4.14 – Resultados da contagem de veículos no Túnel Maria Maluf.	179
Tabela 4.15 – Fatores de emissão (g de poluente por kg de carbono emitido) para os poluentes simultaneamente encontrados nos ambientes interno e externo ao Túnel Jânio Quadros.	182
Tabela 4.16 – Fatores de emissão (g de poluente por kg de carbono emitido) para os poluentes simultaneamente encontrados nos ambientes interno e externo ao Túnel Maria Maluf.	184
Tabela 4.17 – Fatores de emissão médios (em g do poluente por kg de carbono total emitido) para os compostos monitorados no Túnel Jânio Quadros.	189
Tabela 4.18 – Fatores de emissão médios (em g do poluente por kg de carbono total emitido) para os compostos monitorados no Túnel Maria Maluf.	190
Tabela 4.19 – Resultados da Análise de Fatores Principais para os Loadings, após a rotação varimax normalizada pelas comunalidades.	204
Tabela 5.1 – Cronograma da amostragem passiva realizada para validação deste procedimento de coleta.	218

Tabela 5.2 –	Resultados do monitoramento atmosférico efetuado pela CETESB durante a campanha de 01 a 13/09/04.	221
Tabela 5.3 –	Associação numérica para a Classe de Estabilidade de Pasquill-Gifford.	222
Tabela 5.4 –	Valores médios de parâmetros meteorológicos e concentração de poluentes em função da Classe de Estabilidade de Pasquill-Gifford.	224
Tabela 5.5 –	Valores médios de parâmetros meteorológicos e concentração de poluentes em função da direção do vento.	238
Tabela 5.6 –	Resultados do branco de campo efetuado durante a validação da amostragem passiva de COV.	240
Tabela 5.7 –	Resultados da análise de fatores principais rotacionados.	270
Tabela 5.8 –	Resultados obtidos nas análises dos tubos adsorventes coletados na amostragem passiva.	282
Tabela 5.9 –	Estatísticas para a variação de concentração dos COV obtida na amostragem ativa durante os primeiros 8 dias de amostragem.	283
Tabela 5.10 –	Estatísticas para a variação de concentração dos COV obtida na amostragem ativa durante os primeiros 9 dias de amostragem.	284
Tabela 5.11 –	Estatísticas para a variação de concentração dos COV obtida na amostragem ativa durante os 10 últimos dias de amostragem.	285
Tabela 5.12 –	Estatísticas para a variação de concentração dos COV obtida na amostragem ativa durante os 11 últimos dias de amostragem.	286

Tabela 5.13 – Estatísticas para a variação de concentração dos COV obtida na amostragem ativa durante os 12 dias de amostragem.	287
Tabela 5.14 – Variação de parâmetros meteorológicos durante o período de 8 dias de coleta passiva.	289
Tabela 5.15 – Variação de parâmetros meteorológicos durante o período de 9 dias de coleta passiva.	289
Tabela 5.16 – Variação de parâmetros meteorológicos durante o período de 10 dias de coleta passiva.	289
Tabela 5.17 – Variação de parâmetros meteorológicos durante o período de 11 dias de coleta passiva.	290
Tabela 5.18 – Variação de parâmetros meteorológicos durante o período de 12 dias de coleta passiva.	290
Tabela 5.19 – Taxas de amostragem médias (em $\text{ng ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) obtidas para os compostos monitorados em cada tempo de exposição dos tubos adsorventes no ambiente externo.	291
Tabela 5.20 – Comparação entre as taxas de amostragem obtidos nesta pesquisa e resultados da literatura.	301
Tabela 6.1 – Caracterização da Estação Santo Amaro de Avaliação da Qualidade do Ar.	312
Tabela 6.2 – Caracterização da Estação Santo André - Capuava de Avaliação da Qualidade do Ar.	314
Tabela 6.3 – Caracterização da Estação São Bernardo do Campo de Avaliação da Qualidade do Ar.	316

Tabela 6.4 –	Caracterização da Estação Ibirapuera de Avaliação da Qualidade do Ar.	318
Tabela 6.5 –	Caracterização da Estação Cerqueira César de Avaliação da Qualidade do Ar.	320
Tabela 6.6 –	Caracterização da Estação Osasco de Avaliação da Qualidade do Ar.	322
Tabela 6.7 –	Caracterização da Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do Ar.	324
Tabela 6.8 –	Caracterização da Estação São Caetano do Sul de Avaliação da Qualidade do Ar.	326
Tabela 6.9 –	Estimativas de emissão de fontes estacionárias e móveis no entorno da Estação São Caetano do Sul.	327
Tabela 6.10 –	Programação do monitoramento por amostragem passiva nas Estações da CETESB em 2004.	330
Tabela 6.11 –	Programação do monitoramento por amostragem passiva nas Estações da CETESB em 2005.	331
Tabela 6.12 –	Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação Pinheiros.	337
Tabela 6.13 –	Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação Cerqueira César.	338
Tabela 6.14 –	Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação Ibirapuera.	339

Tabela 6.15 – Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação São Caetano do Sul.	340
Tabela 6.16 – Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação São Bernardo do Campo.	341
Tabela 6.17 – Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação Osasco.	342
Tabela 6.18 – Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação Capuava.	343
Tabela 6.19 – Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação Santo Amaro.	344
Tabela 6.20 – Porcentagem de tempo em que os ventos sopraram numa dada direção na Estação S. Caetano do Sul.	354
Tabela 6.21 – Distribuição de pesos em cada fator para as variáveis avaliadas.	360
Tabela 7.1 – Resultados do experimento com padrão gasoso.	397
Tabela 7.2 – Comunalidades das variáveis a partir de cada componente principal.	427
Tabela 7.3 – Distribuição dos pesos das variáveis nos fatores, obtida após a rotação varimax normalizada pelas comunalidades.	428

Tabela 8.1 –	Resultados Médios registrados nesta pesquisa durante as diversas campanhas realizadas na RMSP.	457
Tabela 8.2 –	Potenciais para formar ozônio ( $\mu\text{g}$ de $\text{O}_3$ formado por $\text{m}^3$ ). Campanhas efetuadas no ambiente externo aos túneis Jânio Quadros e Maria Maluf.	469
Tabela 8.3 –	Potenciais para formar ozônio ( $\mu\text{g}$ de $\text{O}_3$ formado por $\text{m}^3$ ). Campanhas efetuadas na Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do Ar.	470
Tabela 8.4 –	Potenciais para formar ozônio ( $\mu\text{g}$ de $\text{O}_3$ formado por $\text{m}^3$ ). Campanhas passivas efetuadas na RMSP e resultado global de todas as campanhas.	470

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 –	Região Metropolitana de São Paulo.	4
Figura 1.2 –	Rede automática de monitoramento da qualidade do ar na RMSP e em Cubatão.	5
Figura 1.3 –	Contribuição relativa das fontes de poluição para cada tipo de poluente monitorado na RMSP.	5
Figura 2.1 –	Esquema simplificado da cadeia produtiva petroquímica.	25
Figura 2.2 –	Comparação entre as emissões de COV por motores à gasolina e a diesel.	37
Figura 2.3 –	Mecanismo simplificado de formação do Smog Fotoquímico a partir de hidrocarbonetos e NOx.	47
Figura 2.4 –	Diagrama com as isopletas para o ozônio em função das concentrações de óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos reativos.	51
Figura 2.5 –	Perfil de variação temporal de COV no Reino Unido.	65
Figura 2.6 –	Perfil de variação temporal das concentrações de compostos aromáticos em Bilbao, março de 1996.	66
Figura 2.7 –	Perfis médios de variação temporal das concentrações de poluentes monitorados na estação S. Caetano do Sul no período de 1997 a 2001.	67
Figura 2.8 –	Perfis médios de variação temporal das concentrações de HCNM monitorado na estação S. Caetano do Sul no período de 1997 a 2001.	68

Figura 3.1 –	Exemplos de equipamentos usados em “whole-air sampling methods”.	79
Figura 3.2 –	Tipos de amostragem empregando-se tubos adsorventes.	80
Figura 3.3 –	Esquema de um tubo com um leito adsorvente para amostragem de COV.	81
Figura 3.4 –	(a) Dessorção em dois estágios empregando um tubo pré-concentrador; (b) Esquema de passagem do gás de arraste dentro de um aparelho para dessorção térmica.	85
Figura 3.5 –	Fotografia do sistema analítico (ATD/GC/FID/MS) existente no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA/FEQ/UNICAMP).	88
Figura 3.6 –	Montagens experimentais empregadas nesta pesquisa para amostragem ativa de COV em tubos contendo material adsorvente.	90
Figura 3.7 –	Montagem para amostragem passiva.	95
Figura 3.8 –	Esquema do sistema de injeção de alíquotas líquidas em tubos adsorventes existente no LPDTA/FEQ/UNICAMP.	102
Figura 3.9 –	Detalhes: (a) do injetor construído no LPDTA/FEQ/UNICAMP e (b) dos demais acessórios necessários realização do procedimento de injeção direta.	103
Figura 3.10 –	Esquema de colocação de tubos adsorventes no carrossel do dessorvedor térmico automático ATD-400.	103
Figura 3.11 –	Cromatograma típico para compostos precursores do ozônio em colunas analíticas com fase estacionária 100 % apolar.	106

Figura 3.12 –	Informações disponibilizadas nos Box-plots empregados nesta pesquisa.	119
Figura 3.13 –	Esquema do funcionamento da Análise de Componentes Principais.	121
Figura 3.14 –	(a) Cálculo dos scores em função das matrizes X e P; (b) Decomposição da matriz dos dados na análise de PCA.	124
Figura 3.15 –	Funcionamento da técnica HCA.	130
Figura 3.16 –	Dendrograma obtido a partir do processo de estabelecimento das conexões mostrado na Figura 3.15.	131
Figura 4.1 –	Esquema indicando características dos túneis amostrados.	139
Figura 4.2 –	Fotografia mostrando a existência de sistema de exaustão e insufladores de ar dentro do Túnel Jânio Quadros, obtida durante a campanha de amostragem.	139
Figura 4.3 –	Fotografias mostrando estações móveis da Cetesb dentro dos túneis, respectivamente, (a) Jânio Quadros e (b) Maria Maluf.	143
Figura 4.4 –	Esquema de adaptação do amostrador seqüencial automático STS-25 para amostragem de COV em estações de monitoramento da qualidade do ar.	146
Figura 4.5 –	Fotografias mostrando: (a) detalhes da amostragem ativa de tubo adsorvente em bomba diafragma, (b) instalação do aparato de amostragem ativa no local externo ao Túnel JQ e (c) local de amostragem ao lado da Av. Juscelino Kubitschek.	146

Figura 4.6 –	Intervalos com 95 % de confiança para as concentrações médias registradas de compostos orgânicos voláteis no interior e exterior dos túneis:	153
Figura 4.7 –	Correlações obtidas para os compostos m-xileno e etilbenzeno nos ambientes: (a) interior e (b) exterior aos túneis estudados.	174
Figura 4.8 –	Correlações obtidas para os compostos m-xileno e o-xileno nos ambientes: (a) interior e (b) exterior aos túneis estudados.	175
Figura 4.9 –	Contribuições relativas, em termos de número de veículos, para as emissões dos túneis.	179
Figura 4.10 –	Box-plots para os fatores de emissão de cada COV na campanha efetuada no Túnel Jânio Quadros, 23 a 25/03/04.	187
Figura 4.11 -	Box-plots para os fatores de emissão de cada COV na campanha efetuada no Túnel Maria Maluf, 05 e 06/05/04.	188
Figura 4.12 –	(a) Gráfico dos Scores e (b) Gráfico dos Loadings, para as duas primeiras componentes principais.	197
Figura 4.13 –	Gráfico dos Scores para as duas primeiras componentes principais. Destaque é dado à distinção das amostras quanto ao horário de coleta.	203
Figura 5.1 –	Esquema da montagem de um amostrador passivo tipo tubo.	216
Figura 5.2 –	Esquema de colocação dos amostradores passivos nas instalações da estação Pinheiros de monitoramento da qualidade do ar.	217
Figura 5.3 –	Distribuição da Classe de Estabilidade Atmosférica por período.	223

Figura 5.4 –	Variação temporal dos parâmetros meteorológicos temperatura, umidade relativa e velocidade do vento durante a campanha de validação da amostragem passiva de COV.	225
Figura 5.5 –	Valores médios por período obtidos durante a validação da amostragem passiva de COV: (a) umidade relativa do ar, (b) temperatura e (c) velocidade do vento.	226
Figura 5.6 –	Variação temporal dos poluentes CO, NO e MP <sub>10</sub> durante a campanha de validação da amostragem passiva de COV.	227
Figuras 5.7 –	Correlação obtida entre as concentrações de CO e NO durante a campanha de validação da amostragem passiva de COV.	229
Figuras 5.8 –	Correlação obtida entre as concentrações de CO e MP <sub>10</sub> durante a campanha de validação da amostragem passiva de COV.	229
Figura 5.9 –	Concentrações médias por período obtidas durante a validação da amostragem passiva de COV: (a) CO, (b) NO e (c) MP <sub>10</sub> .	231
Figura 5.10 –	Variações temporais da concentração de NO e temperatura ambiente durante a campanha de validação da amostragem passiva de COV.	232
Figura 5.11 –	Variações temporais da concentração de NO e velocidade do vento durante a campanha de validação da amostragem passiva de COV.	232
Figura 5.12 –	Variação temporal dos poluentes NO, NO <sub>2</sub> e O <sub>3</sub> durante a campanha de validação da amostragem passiva de COV.	233

Figura 5.13 – Concentrações médias por período obtidas durante a validação da amostragem passiva de COV: (a) NO, (b) NO <sub>2</sub> e (c) O <sub>3</sub> .	235
Figuras 5.14 – Variação da temperatura ambiente e da concentração de ozônio no período de monitoramento.	236
Figuras 5.15 – Variação da velocidade do vento e da concentração de ozônio no período de monitoramento.	236
Figura 5.16 – Esquema de colocação dos tubos adsorventes no amostrador seqüencial STS-25.	239
Figura 5.17 – Intervalos com 95 % de confiança para a média obtidos para COV na amostragem ativa seqüencial efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	242
Figura 5.18 – “Box-plots” obtidos para as concentrações de COV na amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	242
Figura 5.19 – Variação temporal nas concentrações de alguns compostos aromáticos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	243
Figura 5.20 – Variação temporal nas concentrações de alguns n-alcanos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	243
Figura 5.21 – Variação temporal nas concentrações de alguns cicloalcanos e alcanos ramificados durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	244

Figura 5.22 –	Varição temporal nas concentrações de alguns cicloalcanos e alcanos ramificados durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros, após a retirada dos compostos cicloexano e 3-metilpentano.	244
Figura 5.23 –	Concentrações médias de compostos aromáticos por período de amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	245
Figura 5.24 –	Concentrações médias de n-alcanos por período de amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	246
Figura 5.25 –	Concentrações médias de cicloalcanos por período de amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	246
Figura 5.26 –	Concentrações médias de alcanos ramificados por período de amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	247
Figura 5.27 –	Concentração de tolueno versus concentração de benzeno para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	249
Figura 5.28 –	Concentração de tolueno versus concentração de etilbenzeno para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	249
Figura 5.29 –	Concentração de n-decano versus concentração de 1,2,4-TMB para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	250

Figura 5.30 – Concentração de m,p-xilenos versus concentração de etilbenzeno para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	250
Figura 5.31 – Concentração de m,p-xilenos versus concentração de o-xileno para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	251
Figura 5.32 – Concentração de m,p-xilenos versus concentração de n-nonano para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	251
Figura 5.33 – Concentração de n-nonano versus concentração de n-heptano para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	252
Figura 5.34 – Concentração de monóxido de carbono versus concentração de m,p-xilenos para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	252
Figura 5.35 – Concentração de monóxido de carbono versus concentração de metilcicloexano para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	253
Figura 5.36 – Concentração de óxido nítrico versus concentração de metilcicloexano para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	253
Figura 5.37 – Variação temporal das concentrações de m,p-xilenos, NO <sub>2</sub> e ozônio no período monitorado.	256

Figura 5.38 –	Variação temporal da razão entre as concentrações dos compostos etilbenzeno e m-xileno durante o monitoramento ativo de COV na estação Pinheiros em setembro de 2004.	256
Figura 5.39 –	Variação temporal da razão B:T para a campanha de monitoramento ativo de COV realizada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.	258
Figura 5.40 –	Gráficos dos Loadings (a) e dos Scores (b) para as duas primeiras componentes principais. Monitoramento ativo de COV em setembro de 2004.	263
Figura 5.41 –	Resultados da técnica HCA para o agrupamento das amostras empregando métricas e formas de ligação diferentes.	273
Figura 5.42 –	Resultados da técnica HCA para o agrupamento das amostras empregando ligação completa e distância “city-block”.	274
Figura 5.43 –	Agrupamento das variáveis analisadas segundo a técnica HCA.	278
Figura 5.44 –	Variação da “ <i>uptake rate</i> ” com o tempo de coleta para compostos aromáticos em tubos contendo o sólido adsorvente Tenax TA.	293
Figura 5.45 –	Variação da “ <i>uptake rate</i> ” com o tempo de coleta para n-alcanos em tubos contendo o sólido adsorvente Tenax TA.	293
Figura 5.46 –	Variação da “ <i>uptake rate</i> ” com o tempo de coleta para cicloalcanos e alcanos ramificados em tubos contendo o sólido adsorvente Tenax TA.	294

Figura 5.47 –	Comparação entre amostragem passiva e monitoramento automático de BTEX.	302
Figura 6.1 –	Estações de monitoramento da CETESB monitoradas nas campanhas de amostragem passiva de COV durante esta pesquisa.	308
Figura 6.2 –	Estação Santo Amaro com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.	311
Figura 6.3 –	Estação Santo André - Capuava com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.	313
Figura 6.4 –	Imagem aérea da estação São Bernardo do Campo com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.	315
Figura 6.5 –	Imagens da estação Ibirapuera com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.	317
Figura 6.6 –	Imagens da estação Cerqueira César com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.	319
Figura 6.7 –	Imagens da estação Osasco com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.	321
Figura 6.8 –	Imagens da estação Pinheiros com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.	323
Figura 6.9 –	Imagens da estação São Caetano do Sul com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.	325
Figura 6.10 –	Instalação de amostradores passivos na estação São Caetano do Sul.	329
Figura 6.11 –	Instalação de amostradores passivos na estação Cerqueira César.	329

Figura 6.12 – Intervalo com 95 % de confiança para as massas médias registradas nos brancos durante o monitoramento passivo.	333
Figura 6.13 – Box-plot para as concentrações medianas medidas nas estações da CETESB durante todo o período de monitoramento passivo de COV.	348
Figura 6.14 – Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação S. Bernardo do campo.	350
Figura 6.15 – Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação Cerqueira César.	350
Figura 6.16 – Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação Pinheiros.	351
Figura 6.17 – Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação Osasco.	351
Figura 6.18 – Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação Ibirapuera.	352
Figura 6.19 – Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação São Caetano do Sul.	352
Figura 6.20 – Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação Capuava.	353
Figura 6.21 – Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação Santo Amaro.	353
Figura 6.22 – Gráficos dos loadings (a) e dos scores (b) para as duas primeiras componentes principais.	357

- Figura 6.23 – Resultados de HCA para o agrupamento das variáveis: (a) ligação completa e distância city-block (b) ligação incremental e distância 1-Pearson r. 362
- Figura 6.24 – Dendrograma obtido para o agrupamento das amostras coletadas no monitoramento passivo de COV. Empregou-se: Ligação Completa e distância City-block. (a) Variável classificatória local de coleta e período. (b) Variável classificatória: estação do ano e período. 364
- Figura 6.25 – Dendrograma obtido para o agrupamento das amostras coletadas no monitoramento passivo de COV. Empregou-se: Ligação Incremental e distância 1-Pearson r. (a) Variável classificatória local de coleta e período. (b) Variável classificatória: estação do ano e período. 366
- Figura 6.26 – Correlação obtida entre as concentrações de n-heptano e metilcicloexano durante o monitoramento passivo de COV na RMSP. 372
- Figura 6.27 – Correlação obtida entre as concentrações de 2- e 3-metilhexano durante o monitoramento passivo de COV na RMSP. 373
- Figura 6.28 – Correlação obtida entre as concentrações de 1,2,4-TMB e n-heptano durante o monitoramento passivo de COV na RMSP. 373
- Figura 6.29 – Correlação obtida entre as concentrações de m,p-xilenos e etilbenzeno durante o monitoramento passivo de COV na RMSP. 374
- Figura 6.30 – Correlação obtida entre as concentrações de m,p-xilenos e o-xileno durante o monitoramento passivo de COV na RMSP. 374

Figura 6.31 –	Correlação obtida entre as concentrações de tolueno e m,p-xilenos durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.	375
Figura 6.32 –	Correlação obtida entre as concentrações de CO e tolueno durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.	376
Figura 6.33 –	Correlação obtida entre as concentrações de CO e m,p-xilenos durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.	376
Figura 6.34 –	Correlação obtida entre as concentrações de CO e metilcicloexano durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.	377
Figura 6.35 –	Correlação obtida entre as concentrações de CO e 2-metilhexano durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.	377
Figura 6.36 –	Correlação obtida entre as concentrações de CO e n-heptano durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.	378
Figura 6.37 –	Correlação obtida entre as concentrações de MP <sub>10</sub> e tolueno durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.	379
Figura 6.38 –	Correlação obtida entre as concentrações de CO e MP <sub>10</sub> durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.	379
Figura 6.39 –	Correlação obtida entre as concentrações de m-xileno e o-xileno durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.	380
Figura 6.40 –	Correlação obtida entre as concentrações de m-xileno e etilbenzeno durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.	380

Figura 7.1 –	Detalhe do analisador automático de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) em testes na estação Pinheiros.	389
Figura 7.2 -	Intervalo com 95% de confiança para as massas médias registradas nos brancos durante o monitoramento ativo.	392
Figura 7.3 –	Comparação para o composto benzeno.	393
Figura 7.4 –	Comparação para o composto tolueno.	393
Figura 7.5 –	Comparação para o composto etilbenzeno.	394
Figura 7.6 –	Comparação para os compostos m,p-xilenos.	394
Figura 7.7 –	Comparação para o composto o-xileno.	395
Figura 7.8 –	Experimento realizado com cilindro contendo padrão gasoso de BTEX.	396
Figura 7.9 –	Intervalos com 95 % de confiança para as temperaturas médias registradas durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros.	402
Figura 7.10 –	Intervalos com 95 % de confiança para as velocidades médias do vento registradas durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros.	403
Figura 7.11 –	Intervalos com 95 % de confiança para a umidade relativa do ar registradas durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros.	403
Figura 7.12 –	Intervalos com 95 % de confiança para as concentrações médias de monóxido de carbono registradas durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros.	404

Figura 7.13 – Intervalos com 95 % de confiança para as concentrações médias de MP <sub>10</sub> e óxido nítrico registradas durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros.	404
Figura 7.14 – Intervalos com 95 % de confiança para as concentrações médias de dióxido de nitrogênio e ozônio registradas durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros.	405
Figura 7.15 – Comparação entre as razões médias B:T e E:m-X durante as campanhas de monitoramento ativo na Estação Pinheiros.	406
Figura 7.16 – Perfis de variação das concentrações de compostos aromáticos durante as campanhas do monitoramento ativo na Estação Pinheiros: (a) nov/2004 e (b) dez/2004.	408
Figura 7.17 – Perfis de variação das concentrações de compostos aromáticos durante as campanhas do monitoramento ativo na Estação Pinheiros: (a) jun/2005, (b) ago/2005 e (c) set/2005.	409
Figura 7.18 – Perfis de variação das concentrações de n-alcanos durante as campanhas do monitoramento ativo na Estação Pinheiros: (a) nov/2004 e (b) dez/2004.	410
Figura 7.19 – Perfis de variação das concentrações de n-alcanos durante as campanhas do monitoramento ativo na Estação Pinheiros: (a) jun/2005, (b) ago/2005 e (c) set/2005.	411
Figura 7.20 – Valores das estatísticas Q residual e T <sup>2</sup> de Hotelling para as amostras 6 e 48 do conjunto de dados.	415

Figura 7.21 – Gráficos dos Scores (a) e dos Loadings (b) para as duas primeiras componentes principais. Monitoramento ativo de COV.	419
Figura 7.22 – Resultado da Análise Hierárquica de Agrupamentos para as amostras coletadas durante o monitoramento de ativo de COV na estação Pinheiros: (a) Ligação Completa e Distância Euclidiana e (b) Ligação Média e Distância “City-block”.	432
Figura 7.23 – Resultado da Análise Hierárquica de Agrupamentos para as variáveis medidas durante o monitoramento de ativo de COV na estação Pinheiros: (a) Ligação Completa e Distância Euclidiana; (b) Ligação Média e Distância City-block.	434
Figura 7.24 – Perfis médios de variação diária da concentração de poluentes e de parâmetros meteorológicos na campanha de setembro de 2005.	440
Figura 8.1 – Comparação entre concentrações médias registradas nesta pesquisa.	459
Figura 8.2 – Comparação com resultados de outras pesquisas efetuadas na RMSP.	464
Figura 8.3 – Comparação com resultados de outras pesquisas efetuadas no Brasil.	465
Figura 8.4 – Comparação com resultados de outras pesquisas efetuadas em outras cidades do mundo.	466
Figura 8.5 – Comparação dos resultados de diversos estudos com as campanhas que registraram as maiores concentrações médias.	467

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 –	Curvas analíticas obtidas para os COV: (a) benzeno, (b) 2-metilhexano, (c) 2,2,4-TMP e (d) n-heptano.	111
Quadro 3.2 –	Curvas analíticas obtidas para os COV: (a) metilcicloexano, (b) tolueno, (c) etilbenzeno e (d) estireno.	112
Quadro 3.3 –	Curvas analíticas obtidas para os COV: (a) o-xileno, (b) 1,3,5-TMB, (c) 1,2,4-TMB e (d) n-decano.	113
Quadro 4.1 –	Perfis de concentração observados dentro do Túnel JQ: (a) compostos aromáticos e (b) n-alcanos.	158
Quadro 4.2 –	Perfis de concentração observados fora do Túnel JQ: (a) compostos aromáticos e (b) n-alcanos.	159
Quadro 4.3 –	Perfis de concentração para compostos mais voláteis que o n-heptano no Túnel JQ: (a) dentro e (b) fora.	160
Quadro 4.4 –	Perfis de concentração observados dentro do Túnel MM: (a) compostos aromáticos e (b) n-alcanos.	161
Quadro 4.5 –	Perfis de concentração observados fora do Túnel MM: (a) compostos aromáticos e (b) n-alcanos.	162
Quadro 4.6 –	Perfis de concentração para compostos mais voláteis que o n-heptano no Túnel MM: (a) dentro e (b) fora.	163
Quadro 4.7 –	Correlações lineares obtidas para compostos aromáticos dentro do Túnel Jânio Quadros.	165
Quadro 4.8 –	Correlações lineares obtidas para n-alcanos dentro do Túnel Jânio Quadros.	166
Quadro 4.9 –	Correlações lineares obtidas para compostos aromáticos fora do Túnel Jânio Quadros.	167
Quadro 4.10 –	Correlações lineares obtidas para n-alcanos fora do Túnel Jânio Quadros.	168

Quadro 4.11 – Correlações lineares obtidas para compostos aromáticos dentro do Túnel Maria Maluf.	170
Quadro 4.12 – Correlações lineares obtidas para n-alcanos dentro do Túnel Maria Maluf.	171
Quadro 4.13 – Correlações obtidas para compostos aromáticos fora do Túnel Maria Maluf.	172
Quadro 4.14 – Correlações lineares obtidas para n-alcanos fora do Túnel Maria Maluf.	173
Quadro 4.15 – Análise de Componentes Principais para identificação de “ <i>outliers</i> ” nos fatores de emissão.	195
Quadro 4.16 – Gráficos dos <i>Scores</i> e dos <i>Loadings</i> envolvendo a terceira componente principal.	200
Quadro 4.17 – Gráficos dos <i>Scores</i> e dos <i>Loadings</i> envolvendo a quarta componente principal.	201
Quadro 4.18 – Resultados da Análise Hierárquica de Agrupamentos para as amostras coletadas nos túneis.	207
Quadro 4.19 – Resultados da Análise Hierárquica de Agrupamentos para fatores de emissão e n. de veículos nos túneis.	209
Quadro 5.1 – Cronograma seguido durante a coleta ativa em amostrador seqüencial STS-25 durante a validação da amostragem passiva.	219
Quadro 5.2 – Correlações lineares obtidas ao se plotar concentração de um COV versus concentração de outro poluente.	255
Quadro 5.3 – Resultados iniciais da análise de componentes principais para a campanha de validação da amostragem passiva de COV.	261
Quadro 5.4 – Gráficos dos <i>Scores</i> para as primeiras componentes principais com diferentes classificações das amostras.	267

Quadro 5.5 –	Ampliações do Quadro 5.3 para a primeira componente principal, sem considerar o grupo em azul.	268
Quadro 5.6 –	Agrupamento proposto pela técnica HCA para as amostras coletadas em setembro de 2004.	277
Quadro 5.7 –	Uptake rates versus dose resposta para COV avaliados nesta pesquisa: a) e b) aromáticos, c) e d) n-alcanos.	297
Quadro 5.8 –	Uptake rates versus dose resposta para cicloalcanos e alcanos ramificados avaliados nesta pesquisa.	298
Quadro 6.1 –	Intervalo com 95 % de confiança para as concentrações médias registradas durante o monitoramento passivo de COV nas estações: (a) Pinheiros, (b) Osasco, (c) Cerqueira César e (d) S. Bernardo do Campo.	346
Quadro 6.2 –	Intervalo com 95 % de confiança para as concentrações médias registradas durante o monitoramento passivo de COV nas estações: (a) Capuava, (b) Santo Amaro, (c) São Caetano do Sul e (d) Ibirapuera.	347
Quadro 6.3 –	Resultados iniciais da análise de componentes principais.	356
Quadro 6.4 –	Relações entre as concentrações de poluentes medidos durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.	370
Quadro 7.1 –	Cronograma de coletas efetuado durante as campanhas de amostragem ativa na Estação Pinheiros de Qualidade do Ar, campanhas de novembro e dezembro de 2004.	390
Quadro 7.2 –	Cronograma de coletas efetuado durante as campanhas de amostragem ativa na Estação Pinheiros de Qualidade do Ar, campanhas de junho, agosto e setembro de 2005.	391
Quadro 7.3 –	Resultados das campanhas de monitoramento ativo na Estação Pinheiros de Qualidade do Ar. (a) set/04, (b) nov/04, (c) dez/04.	399

Quadro 7.4 – Resultados das campanhas de monitoramento ativo na Estação Pinheiros de Qualidade do Ar. (a) jun/05, (b) ago/05, (c) set/05.	400
Quadro 7.5 – Resultados do monitoramento efetuado pela CETESB durante as campanhas de coleta ativa de COV.	401
Quadro 7.6 – Resultados iniciais da análise de componentes principais aos dados do monitoramento ativo de COV.	414
Quadro 7.7 – Resultados da análise de componentes principais aos dados do monitoramento ativo de COV, excluindo as amostras n. 6 e n. 48.	417
Quadro 7.8 – Gráfico dos Scores para as duas primeiras componentes principais. Amostras classificadas por: (a) estação do ano, (b) horário de coleta, (c) direção do vento e (d) Classe de Estabilidade de Pasquill-Gifford.	422
Quadro 7.9 – Gráficos dos Scores (a) e (b) e dos Loadings (c) e (d) para as componentes principais: 1 <sup>a</sup> e 3 <sup>a</sup> e/ou 4 <sup>a</sup> PCs.	425
Quadro 7.10 – Gráficos dos Scores (a) e (b) e dos Loadings (c) e (d) para as componentes principais: 1 <sup>a</sup> e 5 <sup>a</sup> e/ou 6 <sup>a</sup> CPs.	426
Quadro 7.11 – Correlações entre as concentrações de poluentes medidos durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na estação Pinheiros.	437
Quadro 7.12 – Perfis médios de variação de concentração em função do horário de coleta de amostras nos variados períodos de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros: (a) nov/2004, (b) dez/2004, (c) jun/2005, (d) ago/2005.	438
Quadro 7.13 – Perfis médios de variação da concentração de COV e parâmetros meteorológicos em função do horário de coleta de amostras nos variados períodos de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros.	439

Quadro 7.14– Box-plots em função da Classe de Estabilidade para CO, material particulado menor que 10 $\mu\text{m}$ , tolueno, n-nonano, velocidade do vento e temperatura durante o monitoramento ativo de COV.	443
Quadro 7.15 – Correlações lineares encontradas entre compostos aromáticos durante o monitoramento ativo na Estação Pinheiros.	445
Quadro 7.16 – Correlações lineares encontradas entre diversos COV durante o monitoramento ativo na Estação Pinheiros.	446
Quadro 7.17 – Correlações lineares obtidas entre COV e CO durante o monitoramento ativo na Estação Pinheiros.	449
Quadro 7.18 – Correlações lineares obtidas entre COV e $\text{MP}_{10}$ durante o monitoramento ativo na Estação Pinheiros.	450

## NOMENCLATURA

### Letras latinas

A: Área da seção transversal do amostrador.

H: Comprimento da caixa em um “*Box-plot*”.

T: Temperatura média ambiente (Kelvin) durante o período de coleta.

t: Tempo de amostragem.

V: Volume total de ar coletado durante a amostragem.

Z: Espessura da camada de ar estagnado existente entre o ambiente externo e o leito adsorvente dentro do amostrador.

### Siglas e abreviações

1,2,4-TMB: 1,2,4-trimetilbenzeno.

1,3,5-TMB: 1,3,5-trimetilbenzeno.

2,2,4-TMP: 2,2,4-trimetilpentano.

ATD: Automatic Thermal Desorption (Dessorção térmica automática).

BTEX: Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.

COV ou VOCs: Compostos orgânicos voláteis.

FID: Detector ou detecção por ionização em chama.

GC ou CG: Cromatografia gasosa.

HCA: Hierarchical Cluster Analysis (Análise hierárquica de agrupamentos).

LD: Limite de detecção.

PCA: Principal Componente Analysis (Análise de componentes principais).

USEPA: *U. S. Environmental Protection Agency* (Agência Ambiental norte-americana).

## Símbolos

$a_i$ : Coeficiente angular da curva analítica para o composto  $i$ .

$b_i$ : Coeficiente linear da curva analítica para o composto  $i$ .

$C_i$ : Concentração do poluente  $i$  no ar.

$COV(X^*)$ : Matriz de covariância dos dados pré-processados.

$d_{ab}$ : Distância entre os objetos  $x_a$  e  $x_b$ .

$D_{i,ar}$ : Coeficiente de difusão do composto  $i$  no ar.

$FR_i$ : Fator médio de calibração obtido.

$m_{ads}$ : Massa efetivamente adsorvida no amostrador.

$Max(d_{ab})$ : Máxima distância entre os objetos de um conjunto de dados.

$m_{bi}$ : Massa do composto  $i$  obtida da análise dos brancos.

$m_i$ : Massa do composto  $i$ .

$Mm_i$ : Massa molar do composto  $i$ .

EM ou MS: Espectrometria de massas.

**[P]**: Matriz dos Loadings (pesos).

**[P']**: Matriz transposta dos Loadings (pesos), com  $k$  linhas e  $p$  colunas.

$p_i$ : Vetores linhas da matriz dos pesos [P].

Q residual: Estatística que indica a somatória dos quadrados dos resíduos.

Q1: Percentil 25 %.

Q2: Mediana ou percentil 50 %.

Q3: Percentil 75 %.

$S_{ab}$ : Grau de similaridade entre os objetos  $x_a$  e  $x_b$ .

**[T]**: Matriz dos Scores.

$T^2$  de Hotelling: Soma dos quadrados dos Scores normalizados.

$t_i$ : Vetores colunas da matriz T dos scores.

$U_i$ : Taxa de amostragem do composto i.

$Vaz_{m\u00e9dia}$ : a vaz\u00e3o m\u00e9dia ( $mL\ min^{-1}$ ) calculada para o per\u00edodo de campanha durante amostragem ativa

$Vaz_{in\u00edcio}$ : a vaz\u00e3o de ar coletado ( $mL\ min^{-1}$ ), medida no in\u00edcio da campanha durante amostragem ativa.

$Vaz_{fim}$ : a vaz\u00e3o de ar coletado ( $mL\ min^{-1}$ ), medida no final da campanha durante amostragem ativa.

$x_a$  e  $x_b$ : Objetos na an\u00e1lise de HCA, equivalentes vari\u00e1veis ou amostras a depender da an\u00e1lise.

$[\tilde{X}^*]$ : Matriz dos dados originais (amostras).

$[X^*]$ : Matriz dos dados (normalmente pr\u00e9-processados).

$[(X^*)']$ : Matriz transposta de  $X^*$ .

$\lambda_i$ : Autovalor associado ao autovetor  $p_i$ .

## **Subscritos**

a, b ou ab: designa os objetos  $x_a$  e  $x_b$  na an\u00e1lise hier\u00e1rquica de agrupamentos.

bi: designa a massa analisada nos brancos para um determinado COV i.

fim: referente a uma medida realizada no final do processo de amostragem.

i: designa um determinado COV.

$i, ar$ : designa o coeficiente de difusão de um COV qualquer  $i$  no ar.

início: referente a uma medida realizada no início do processo de amostragem.

$k$ : Número de colunas da matriz dos scores (número de componentes principais).

$m$ : Número de linhas (amostras) da matriz dos scores e matriz dos dados.

média: referente a um valor médio estimado para um determinado processo.

$n$ : Número de colunas da matriz dos dados.

### **Termos em inglês**

*Air toxics*: gases com potencial tóxico segundo critérios do “Ato do Ar Limpo” (*Clean Air Act*).

*Box-plot(s)*: Diagrama(s) de caixa.

*Loadings*: pesos, o quanto cada variável original contribuiu para a formação dos novos eixos em PCA.

*Scores*: Indica as coordenadas das amostras no novo sistema de eixos em PCA.

*Uptake rate(s)*: taxa(s) de amostragem empregada(s) no procedimento de coleta passiva.

### **Unidades de medida mais empregadas**

hPa: Pressão atmosférica em hectopascal

$m\ s^{-1}$ : velocidade do vento em metros por segundo.

ppb ou  $ppb_v$ : concentração em partes por bilhão (base molar ou volumétrica).

ppm ou  $ppm_v$ : concentração em partes por milhão (base molar ou volumétrica).

$\mu g\ m^{-3}$ : concentração em micrograma do poluente por metro cúbico de ar.

$^\circ$ : direção do vento em graus.

%: umidade relativa do ar em porcentagem.

# Capítulo 1

Apresentação à pesquisa  
efetuada

## 1.1 – INTRODUÇÃO

A atmosfera da Terra possui a composição química encontrada atualmente graças a processos físico-químicos originados há milhões de anos atrás. A Terra levou, deste modo, todo este tempo para chegar aos cerca de 78 % (base molar) de  $N_2$ , 21 % de  $O_2$  e 1 % de outros gases encontrados atualmente. Principalmente após o início da revolução industrial, tem sido observada uma velocidade crescente na mudança dessa composição. Embora tal alteração na composição da atmosfera seja ainda bastante discreta, seus reflexos são notórios nos dias atuais por conta de todos os efeitos nocivos que a presença de novas substâncias na atmosfera e o aumento desenfreado nas concentrações de outras já existentes têm trazido para o meio ambiente em geral.

As conseqüências decorrentes dessas alterações da composição da atmosfera conduziram a problemas de efeito global como, por exemplo, a intensificação do efeito estufa e todas as alterações que têm sido observadas no clima do planeta. Adicionalmente, também problemas mais localizados, como é o caso da formação do “*smog fotoquímico*”, têm sido observados em muitas das maiores metrópoles do mundo - Cidade do México, Los Angeles, Sydney, São Paulo, provocando danos especialmente à saúde humana, às plantas e aos materiais.

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

Esta pesquisa estudará a presença de uma classe específica de poluentes, os compostos orgânicos voláteis, na atmosfera da região metropolitana de São Paulo. Um problema local, mas que atinge uma população imensa e que tem se tornado relevante principalmente por conta dos efeitos nocivos que tais substâncias provocam quando presentes no ar e/ou pelo fato destas substâncias participarem da geração fotoquímica de compostos indesejáveis no nível troposférico, os oxidantes fotoquímicos.

As demais seções deste capítulo caracterizam a região de estudo e apresentam mais detalhes sobre a importância de se monitorar esta classe de poluentes nesta região. Por fim, são apresentadas as principais finalidades da pesquisa efetuada.

## **1.2 – CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE ESTUDO**

A Região Metropolitana de São Paulo – RMSP, mostrada na Figura 1, situa-se na região sudeste do Brasil, mais especificamente a 23º Sul e 46º Oeste. Possui uma extensão de aproximadamente 8.051 km<sup>2</sup>, sendo considerada um dos maiores conglomerados humanos do mundo, com uma população maior que 17 milhões de pessoas (STM-SP, 2006). Engloba 39 municípios, dentre os quais destacam-se a capital (São Paulo) e São Bernardo do Campo pela intensa atividade industrial, constituindo o maior parque industrial do país, responsável por cerca de 18 % do PIB – Produto Interno Bruto nacional.

Devido à sua densidade populacional, a RMSP é considerada uma área prioritária em termos de saúde pública. Por conta disso, o Estado de São Paulo mantém redes de avaliação da qualidade do ar controladas pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, órgão ambiental do Estado de São Paulo). Isto ocorre desde a década de 70, quando também surgiu a legislação ambiental do Estado de São Paulo (Lei 997/76, regulamentada pelo Decreto 8469/76), e têm permitido a medição das concentrações de poluentes atmosféricos em diversas regiões, gerando uma quantidade de dados históricos importantes para a compreensão da poluição atmosférica, sobretudo na RMSP.

A CETESB vem, desde 1973, por intermédio de sua rede de amostragem manual, monitorando a concentração de alguns poluentes na atmosfera paulistana. Hoje, esta rede de monitoramento foi expandida também para o interior do Estado de São Paulo e conta também com uma rede automática de amostragem contínua composta por 20 estações fixas somente na RMSP (Figura 1.2 e Tabela 1.1), onde são acompanhados dados meteorológicos e uma série de outros parâmetros associados à qualidade do ar (concentrações de óxido nítrico,

óxido nítrico, material particulado menor que 10  $\mu\text{m}$ , dióxido de enxofre, ozônio, monóxido de carbono etc). A rede automática conta ainda com estações móveis empregadas no estudo da qualidade do ar de locais que não possuem estações fixas ou para a validação da rede existente.



Figura 1.1 – Região Metropolitana de São Paulo. Adaptada de STM-SP (2006).

Segundo o relatório anual de Qualidade do Ar divulgado pela CETESB para o ano de 2005 (CETESB, 2006) são responsáveis pela forte degradação da qualidade do ar emissões atmosféricas de uma frota de aproximadamente 7,4 milhões de veículos (1/5 do total nacional) e cerca de 2000 indústrias de alto potencial poluidor. De acordo com as estimativas de 2005, essas fontes de poluição são responsáveis pelas emissões para a atmosfera, dos seguintes poluentes: 1,46 milhão de t/ano de monóxido de carbono (CO), 354 mil t/ano de hidrocarbonetos (HC), 317 mil t/ano de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), 28 mil t/ano de material particulado total (MP) e 12 mil t/ano de óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ). Desses totais, os veículos são consideradas as principais fontes, sendo responsáveis por 97 % das emissões de CO, 97 % de HC, 96 %  $\text{NO}_x$ , 40 % de MP e 42 % de  $\text{SO}_x$  (Figura 1.3).



Figura 1.2 – Rede automática de monitoramento da qualidade do ar na RMSP e em Cubatão, adaptada de CETESB (2002). Os pontos numerados correspondem às estações de monitoramento existentes.

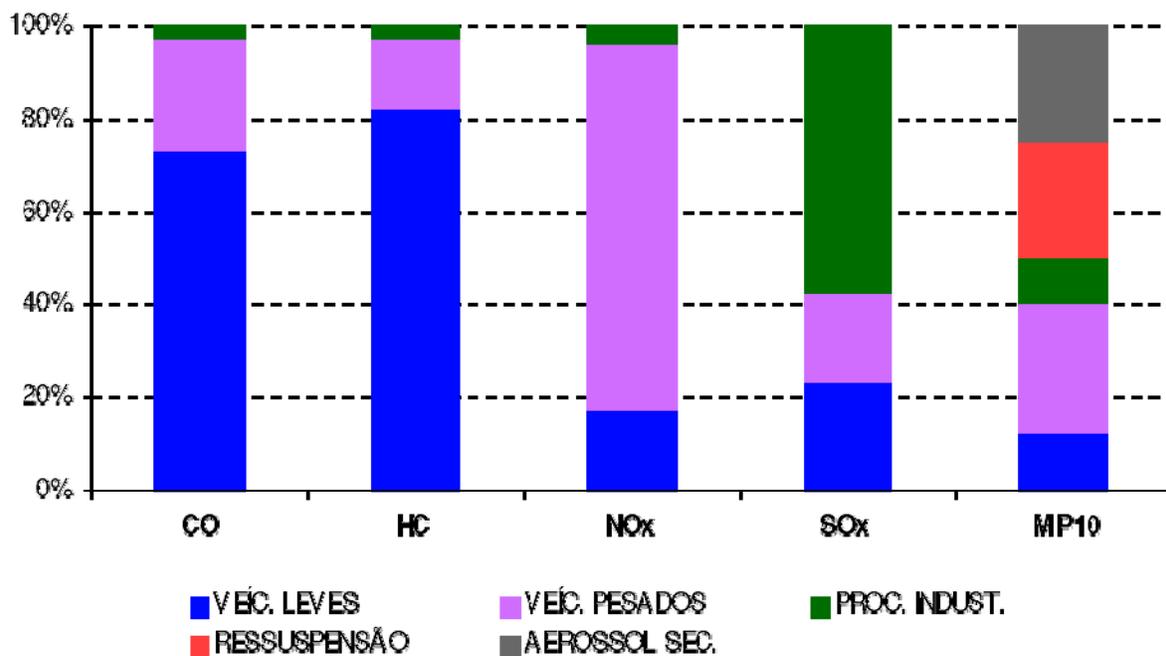


Figura 1.3 – Contribuição relativa das fontes de poluição para cada tipo de poluente monitorado na RMSP. Fonte: CETESB (2006).

Tabela 1.1 – Informações registradas em cada estação de monitoramento da CETESB na RMSP no ano de 2005. Fonte: CETESB (2006). As variáveis monitoradas em cada estação são indicadas com um X.

ESTAÇÃO Nº	LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES	PARÂMETROS														
		MP <sub>10</sub>	SO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	HCNM	O <sub>3</sub>	UR	TEMP	VV	DV	P	RAD
01	Parque D. Pedro II	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
02	Santana	X									X		X	X		
03	Moóca	X									X		X	X		
04	Cambuci	X														
05	Ibirapuera	X	X	X	X	X	X				X	X	X	X	X	X
06	Nossa Senhora do Ó	X									X	X	X			
07	São Caetano do Sul	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
08	Congonhas	X	X	X	X	X	X									
09	Lapa	X		X	X	X	X									
10	Cerqueira César	X	X	X	X	X	X									
12	Centro	X					X									
13	Guarulhos	X											X	X		
14	Santo André - Centro	X					X						X	X		
15	Diadema	X									X					
16	Santo Amaro	X					X				X		X	X		
17	Osasco	X	X	X	X	X	X				X		X	X		
18	Santo André - Capuava	X									X		X	X		
19	São Bernardo do Campo	X											X	X		
20	Taboão da Serra	X		X	X	X	X					X	X			
21	São Miguel Paulista	X									X	X	X	X	X	
22	Mauá	X		X	X	X					X					
27	Pinheiros	X	X	X	X	X	X				X	X	X	X	X	
<b>TOTAL MONITORES RMSP</b>		<b>22</b>	<b>7</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>12</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>13</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>1</b>	<b>1</b>

**Observação: Atualmente as estações Lapa e S. Miguel Paulista se encontram desativadas.**

sendo:

Poluentes atmosféricos:

MP<sub>10</sub> - Partículas inaláveis (menores que 10 µm);  
 CO - Monóxido de carbono;  
 O<sub>3</sub> – Ozônio;  
 SO<sub>2</sub> - Dióxido de enxofre;  
 NO<sub>x</sub> - Óxidos de nitrogênio;  
 NO<sub>2</sub> - Dióxido de nitrogênio;  
 NO - Óxido nítrico;  
 CH<sub>4</sub> – Metano;  
 HCNM – Hidrocarbonetos totais menos metano.

Parâmetros meteorológicos:

DV - Direção dos ventos;  
 P - Pressão atmosférica;  
 RAD - Radiação total e ultra-violeta;  
 UR - Umidade relativa do ar;  
 TEMP – Temperatura ambiente do ar;  
 VV - Velocidade dos ventos.

A qualidade do ar nesta região mostra-se fortemente influenciada pela topografia (altitudes que variam de 650 a 1200 m, estando cercada ao norte pela serra da Cantareira e ao Sul pela Serra do Mar) e por condições meteorológicas particulares, influenciadas pela relativa proximidade do oceano (46 km) e pela influência do continente. São bastante distintas: uma estação chuvosa,

compreendendo os meses de outubro a abril, com intensa movimentação convectiva, alta umidade relativa e favorável à dispersão de poluentes, e uma estação seca, compreendendo os meses de maio a setembro, sobretudo caracterizada pelas baixas temperaturas, ausência de chuvas, céu claro, baixas velocidades de vento ( $< 1,5 \text{ m s}^{-1}$ ), longos períodos de calmaria ( $< 0,5 \text{ m s}^{-1}$ ) e elevada estabilidade atmosférica (ocorrência de inversões térmicas próximas à superfície,  $< 200 \text{ m}$ ) (CETESB, 2006).

O efeito climático tem se mostrado de importância fundamental para a devida caracterização e avaliação dos efeitos nocivos da poluição do ar em São Paulo. Pesquisas científicas vêm mostrando que, em São Paulo, a camada-limite atmosférica apresenta alturas que variam de 1500 m (durante o dia) para cerca de 400 m ou menos (à noite). Durante o inverno, quando da ocorrência de inversões térmicas noturnas, esta altura pode chegar a valores da ordem de 200 m. Em consequência destes fatos, especialmente nas noites de inverno, o ar poluído não dispersa com facilidade e fica retido mais próximo à superfície, aumentando a concentração de poluentes (FIORAVANTI, 2004).

O entendimento dos efeitos das variáveis climáticas na poluição do ar é ainda prejudicado por uma distribuição de temperatura muito diferenciada ao longo da região metropolitana de São Paulo. ZORZETTO (2004) afirma que a temperatura na cidade de São Paulo pode variar em até  $10^{\circ}\text{C}$ , num mesmo momento, em diferentes localidades da cidade. Tal diferença, segundo o autor, provocada pelo processo de urbanização, conta hoje com a circulação da frota veicular como agente responsável pelo aquecimento de certas regiões da capital.

A composição dos combustíveis consumidos pela frota veicular também é outro fator determinante da qualidade do ar nesta região. Neste caso é característica singular o fato de possuir uma contribuição maior do etanol, aumentada mais recentemente pelos veículos movidos a mais de um combustível ("*flex-fuel*"), e a participação dos veículos a GNV (Gás Natural Veicular), fatos que não se observam em outras metrópoles mundiais.

As estimativas mais recentes da CETESB apontam que os veículos movidos a etanol hidratado representam atualmente 13 % da frota de RMSP, os movidos a gasolina (mistura 22 % de etanol e 78 % de gasolina) representam 68 %, os veículos do tipo “*flex-fuel*” correspondem a 3 %, as motocicletas representam 10 % e os veículos movidos a diesel correspondem a 5,6 % da frota (CETESB, 2006). Deste total, estima-se ainda que cerca de 45 % correspondam a veículos com mais de dez anos de uso. Todas estas particularidades tornam o estudo da poluição do ar em São Paulo complexo e de fundamental importância para a minimização dos impactos causados por este tipo de poluição.

Ações públicas vêm sendo tomadas para minimizar os problemas referentes à poluição do ar na RMSP. A implantação das operações inverno, rodízio de veículos e dos programas como o PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) e o PROMOT (Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares) têm sido de importância fundamental na diminuição das concentrações de diversos poluentes.

Mesmo com as medidas acima citadas, o monitoramento realizado pela CETESB tem revelado que entre as principais preocupações referentes à qualidade do ar na RMSP estão as elevadas concentrações de ozônio na Troposfera. O padrão de qualidade do ar ( $160 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 1 \text{ h}$ ) e o nível de atenção ( $200 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 1 \text{ h}$ ) são freqüentemente violados, sendo os valores encontrados tão preocupantes quanto os observados em outras metrópoles mundiais, tais como Los Angeles, Tóquio e Cidade do México (UNEP-WHO, 1994; SEINFELD e PANDIS, 1998; BRAGA et al., 2000; LORA, 2000).

Resultados do monitoramento efetuado pela CETESB no ano de 2004 e 2005 indicaram que, para o ozônio, o padrão de qualidade do ar e também o nível de atenção foram freqüentemente ultrapassados: 63 e 51 dias, que correspondem a 16 e 14 % dos dias dos respectivos anos (CETESB, 2006). No caso deste oxidante fotoquímico, a diminuição de seus níveis atmosféricos leva ao controle nas emissões dos compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio, seus precursores por meio de processos fotoquímicos.

### 1.3- MONITORAMENTO DE COV NA ATMOSFERA DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

Compostos orgânicos voláteis (COV ou em inglês VOCs) constituem uma classe de substâncias que são predominantemente emitidas pela frota veicular (combustão de combustíveis fósseis e perdas evaporativas) e por processos industriais, mas que podem ser geradas e emitidas naturalmente por processos metabólicos de certos tipos de vegetais (DERWENT, 1995). Estes compostos vêm sendo mais intensamente estudados recentemente por causa dos problemas que eles podem acarretar ao meio ambiente de uma forma geral: toxicidade e ação cancerígena nos seres vivos e formação, através de reação fotoquímica com óxidos de nitrogênio, de substâncias oxidantes na troposfera, juntamente com todas as suas conseqüências nocivas.

Como todo conglomerado urbano, a região metropolitana de São Paulo apresenta COV dispersos na atmosfera, principalmente por conta da composição dos combustíveis consumidos na maioria dos veículos automotores, a qual tem o etanol como um dos principais componentes (COLÓN et. al., 2001). Embora sejam comprovados seus efeitos nocivos à saúde, tais compostos ainda não fazem parte da gama de poluentes monitorados pela CETESB no Estado de São Paulo e existem ainda poucos estudos científicos sobre a presença destes compostos na atmosfera da RMSP.

De acordo com dados da Tabela 1.1, somente duas das estações de monitoramento efetuam o acompanhamento da concentração de hidrocarbonetos totais (não-metano e metano). Esta medida não representa informação muito relevante para a avaliação das classes de COV fotoquimicamente mais ativas (que mais contribuem para a formação do *smog* fotoquímico). A falta deste tipo de informação dificulta, portanto, a elaboração de estratégias de controle mais eficazes contra o problema de formação do ozônio troposférico na RMSP, que tem se mostrado mais complexo de ser combatido por existirem fenômenos como o “efeito de inibição do  $\text{NO}_x$ ”, o qual indica que reduções na emissão de óxidos de nitrogênio e de COV não levam, necessariamente, a uma diminuição na concentração de ozônio na troposfera (WOLFF e KORSOG, 1992; WOLFF, 1993; SEINFELD e PANDIS, 1998; LORA, 2000).

#### **1.4 – FINALIDADES DESTA PESQUISA**

Em virtude da inexistência do monitoramento de compostos orgânicos voláteis na região metropolitana de São Paulo, o objetivo prioritário deste trabalho de pesquisa foi caracterizar (identificar e quantificar) compostos orgânicos voláteis selecionados na atmosfera desta região. Diferentes abordagens de amostragem (ativa e passiva) foram testadas para os compostos estudados. Procurou-se identificar vantagens e desvantagens da amostragem passiva, realizando-se sua validação para os COV estudados numa atmosfera urbana real de uma cidade brasileira.

Adicionalmente, em função dos dados disponíveis (concentração de outros poluentes do ar e parâmetros meteorológicos relevantes), tentou-se estabelecer, por meio do emprego de técnicas estatísticas multivariadas, correlações (inter-relações) destes com as concentrações registradas para os COV e correlações entre as concentrações atmosféricas dos próprios COV nas diversas localidades estudadas.

Complementarmente ao estudo propriamente dito, esta pesquisa visou gerar conhecimentos e formar competências sobre poluição do ar no Estado de São Paulo no que se refere às emissões de compostos orgânicos voláteis e os conseqüentes impactos destes compostos sobre a qualidade do ar da Região Metropolitana de São Paulo. Espera-se que o estudo proposto possa auxiliar a CETESB na elaboração de procedimentos que incluam a amostragem e a análise de compostos orgânicos voláteis na atmosfera desta região.

Para cumprir os objetivos estabelecidos acima, diversos estudos específicos foram efetuados para investigar alguns aspectos relacionados aos COV estudados, dentre estes: emissão veicular, possibilidade de emprego da amostragem passiva, influência de outras fontes de emissão, variabilidade diária das concentrações, potencial para formar ozônio etc.

As demais partes deste texto incluem, entre outros, capítulos onde são apresentados em detalhes os estudos realizados. Abaixo são indicados os conteúdos de cada uma delas:

- Capítulo 2: revisão bibliográfica a respeito do tema em questão;
- Capítulo 3: material e métodos empregados nesta pesquisa;
- Capítulo 4: resultados das campanhas de quantificação de COV em túneis da cidade de São Paulo e imediações;
- Capítulo 5: resultados da campanha de validação da amostragem passiva de COV;
- Capítulo 6: resultados do monitoramento passivo de COV na RMSP;
- Capítulo 7: resultados do monitoramento ativo de COV na estação Pinheiros de avaliação da qualidade do ar em São Paulo;
- Capítulo 8: comparação dos resultados obtidos nesta pesquisa com outros trabalhos encontrados na literatura científica e avaliação do potencial de cada COV estudado para formar ozônio na RMSP.
- Conclusões e sugestões para trabalhos futuros;
- Referências bibliográficas.

# Capítulo 2

## COV: uma revisão

(fontes, destinação, problemas  
causados à saúde etc.)

## CONSIDERAÇÕES INICIAIS

*“A atmosfera urbana é um grande reator no qual gases poluentes tais como hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e de enxofre reagem, sob a influência da luz solar, para criar uma série de produtos...”*

SEINFELD (1989)

A afirmativa acima fornece uma boa noção da complexidade existente ao se estudar a poluição do ar e seus efeitos na atmosfera das grandes cidades. Principalmente nas últimas décadas, muitos estudos vêm sendo realizados em todo mundo no sentido de avaliar qualitativa e quantitativamente os principais problemas existentes (BIDLEMAN, 1988; SEINFELD, 1989; UNEP-WHO, 1994; GEE e SOLLARS, 1998) e propor estratégias eficazes para minimização dos impactos ambientais decorrentes desta poluição (WOLFF e KORSOG, 1992; CALVERT et al., 1993; MURLIS, 1995; REICHHARDT, 1995a e 1995b).

De interesse particular nesta pesquisa são enfocados os Compostos Orgânicos Voláteis - COV ou do inglês *“Volatile Organic Compounds – VOCs”*. Tais substâncias constituem uma importante classe de poluentes do ar, sendo encontrados normalmente na atmosfera no nível do solo, principalmente em grandes centros urbanos e industriais (SEINFELD e PANDIS, 1998).

Rigorosamente falando, o termo COV ou VOCs refere-se àqueles compostos orgânicos que estão presentes na atmosfera como gases, embora sejam líquidos ou sólidos sob condições ambientais de temperatura e pressão, ou seja, tais compostos a 20°C têm sua pressão de vapor compreendida entre 1 e 760 torr (DERWENT, 1995). No entanto, tal definição é muito restrita e, atualmente, os órgãos internacionais responsáveis pela proteção ambiental têm adotado o procedimento de defini-los em função das reações sofridas por tais compostos na atmosfera (MURLIS, 1995). Desta forma, uma grande variedade de

substâncias, pertencentes a famílias diferentes de compostos orgânicos, constituem os COV. Isto é demonstrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Variedade de compostos que compõem os COV.

Família	Composto	Fórmula Química
<b>Alcanos (Parafinas)</b>	Metano	CH <sub>4</sub>
	Etano	H <sub>3</sub> CCH <sub>3</sub>
	Propano	H <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	Butano	H <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>Alcenos (Olefinas)</b>	2-Buteno	H <sub>3</sub> CCH=CHCH <sub>3</sub>
<b>Alcadienos</b>	1,3-Butadieno	H <sub>2</sub> C=CHCH=CH <sub>2</sub>
<b>Cicloalcanos (compostos naftênicos)</b>	Cicloexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
	Metilcicloexano	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
<b>Hidrocarbonetos Aromáticos</b>	Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
<b>Hidrocarbonetos Halogenados</b>	Cloreto de Metila	H <sub>3</sub> CCl
	Clorofórmio	HCCl <sub>3</sub>
	Tetracloroeto de Carbono	CCl <sub>4</sub>
	1,2- Dicloroetano	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl
	1,2- Dicloropropano	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl
Clorofluorocarbonos (Freon)	Cl <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	
<b>Compostos Nitrogenados e Oxigenados</b>	Nitrato de Peroxiacetila (PAN)	H <sub>3</sub> CCOOONO <sub>2</sub>
	Formaldeído	HCHO

Adaptada de LORA (2000).

O estudo do papel importante desempenhado por esses compostos na química atmosférica somente iniciou cerca de 50 anos atrás, quando Haagen-Smith et al. pesquisaram o “*smog fotoquímico*” em Los Angeles (DERWENT, 1995). Estes pesquisadores identificaram a importância da oxidação de hidrocarbonetos, na presença de luz do sol e óxidos de nitrogênio, para a formação fotoquímica de ozônio e outros oxidantes atmosféricos. Estudos complementares investigaram também o papel da emissão de terpenos e isopreno a partir de plantas e árvores (RASMUSSEM e WENT, 1965; RASMUSSEM e KALIL, 1988). Verificou-se que a oxidação destes COV originava monóxido de carbono e aerossóis secundários, estes últimos sendo responsáveis pela névoa que diminui a visibilidade em regiões florestais (HEWITT et al., 1995).

Atualmente já são reconhecidas algumas das principais fontes destes compostos assim como alguns perigos que os mesmos representam quando lançados na atmosfera, tanto é que tais compostos já fazem parte das regulamentações governamentais para controle da poluição atmosférica em alguns países (MURLIS, 1995). Entretanto, somente nas últimas décadas seu monitoramento na atmosfera vem se tornando prática rotineira, sendo ainda escassos inventários de emissões para compostos orgânicos emitidos a partir da atividade veicular e industrial (DERWENT, 1995; DOLLARD et al., 1995; GROSJEAN et al., 1998a; THIJSSSE et al., 1999). A grande dificuldade reside no fato dos COV serem emitidos para uma infinidade de fontes, diferentemente de outros poluentes.

Estes são alguns dos grandes desafios no estudo dos compostos orgânicos, pois existem ainda muitos aspectos a serem investigados a respeito das fontes, da distribuição, das reações sofridas e da destinação desses compostos na atmosfera. Nas seções seguintes são citadas mais informações sobre estas questões, procurando situar o estado atual em que se encontram.

## **2.1 – Principais Fontes de Emissão de COV para a atmosfera.**

Os compostos orgânicos voláteis estão presentes na atmosfera tanto como um resultado da atividade humana quanto de fontes naturais. Dentre as atividades antropogênicas (antrópicas; resultantes da atividade humana) podem ser destacadas a combustão incompleta e perdas evaporativas em veículos de combustão interna, o uso de solventes, emissões fugitivas e descargas de gases em processos industriais, refino de petróleo, armazenagem e distribuição de petróleo e gás natural, aterros de resíduos etc. Dentre os processos biogênicos (naturais) destacam-se as emissões a partir de plantas, árvores e animais selvagens, incêndios naturais em florestas e processos de decomposição, tais como processos anaeróbios em pântanos (DERWENT, 1995).

Mais detalhes sobre as principais fontes de emissão de COV podem ser vistos nas subseções seguintes.

### 2.1.1 – Emissão biogênica de COV

Os compostos orgânicos de origem natural emitidos normalmente para a atmosfera incluem ácidos orgânicos, parafinas, alcenos, álcoois, ésteres, cetonas, e compostos halogenados (ISIDOROV et al., 1985). Destes, isopreno ( $C_5H_8$ ) e monoterpenos ( $C_{10}H_{16}$ ,  $\Delta^3$  - Careno,  $\alpha$  - pineno,  $\beta$  - pineno, entre outros) estão entre as espécies consideradas mais importantes de hidrocarbonetos gerados naturalmente, as quais também participam da formação do ozônio troposférico (PISANI et al., 2002).

Tais compostos são originados principalmente da atividade metabólica em alguns vegetais. O isopreno é originado a partir de intermediários com cinco átomos de carbono encontrados no caminho mevalônico para a biossíntese de isoprenóides. Monoterpenos são derivados dos isoprenóides sintetizados nos cloroplastos das plantas e sua biossíntese ocorre, principalmente, em dutos secretores especializados existentes dentro das folhas. As principais espécies que emitem isopreno são as *árvores decíduas* (mirtáceas, tojo etc.) e as principais emissoras de monoterpenos são as *coníferas* (cedros, pinheiros, sequóias etc.), embora existam algumas plantas que emitem ambos compostos, como é o caso da *Sitca spruce*, e outras que não emitem nenhum deles (HEWITT et al., 1995).

Embora ainda não estejam completamente entendidos todos os fatores e mecanismos responsáveis pela emissão de isopreno e monoterpenos pelas plantas, vários estudos citados por HEWITT et al. (1995) têm identificado que dois fatores exercem uma maior influência: temperatura das folhas e intensidade da luz (PAR - Radiação Fotossinteticamente Ativa). Além desses, concentração de  $CO_2$ , umidade do ar, idade das plantas e das folhas, presença ou não de flores, presença de substâncias tóxicas são fatores que vêm sendo estudados e têm mostrado estarem relacionados à emissão de COV.

Vale destacar, no entanto, que embora sejam compostos encontrados, principalmente, em emissões naturais, o isopreno e terpenos têm sido observados em outros tipos de fontes de emissão. Terpenos são observados em substâncias aromatizantes (CRUMP, 1995) e isopreno vem sendo detectado na queima de combustíveis fósseis em veículos (UCKO, 1992; THIJSSSE et al., 1999; DERWENT

et al., 2000; FERNÁNDEZ-VILLARRENAGA et al., 2004; ZIELINSKA et al., 1996), estando inclusive presente na composição da gasolina (GUIBET, 1999a).

### **2.1.2 – Emissão de COV de origem antrópica.**

Dentre as fontes antrópicas de emissão de COV, destacam-se aquelas originadas do emprego de solventes, de operações industriais e das emissões veiculares. Entretanto, uma infinidade de fontes específicas são identificadas, como discutido nos parágrafos que se seguem. Em função da grande diversidade de fontes de emissão, dos variados tipos de COV, dos diferenciados efeitos prejudiciais que estes compostos provocam, além da exigência de métodos diferenciados para amostragem e/ou análise, é difícil o estabelecimento de inventários minuciosos para esta classe de poluentes.

Nas subseções seguintes são discutidas em mais detalhes algumas destas de fontes de emissão e são apresentados dados sobre os COV emitidos.

#### **2.1.2.1 – Emissão de COV a partir do uso de solventes e atividades específicas em ambientes fechados.**

Solventes orgânicos incluem hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, compostos clorados, compostos oxigenados tais como cetonas, álcoois, ésteres, dentre outros (PASSANT et al., 1995). Seu emprego constitui numa das maiores fontes de emissão de COV em muitas localidades, principalmente em ambientes fechados (atmosfera “*indoor*”). Especialmente nestes ambientes, COV são emitidos na atmosfera local durante a evaporação de solventes, os quais estão presentes, sobretudo, na formulação de materiais para revestimento (tintas, adesivos, vernizes), materiais para forros e pisos, materiais de limpeza (desembaçadores de vidro, desinfetantes) etc (CRUMP, 1995).

Vêm sendo realizados diversos estudos para identificar as principais fontes de emissão de COV em ambientes fechados, em atividades do dia-a-dia e a

partir de materiais de construção e materiais de limpeza (GORDON et al, 2002; ILGEN et al., 2001; GUO et al., 2003; JO e MOON, 2001; SALTHAMMER, 1997; DE BERTOLI et al., 1999; WALLACE, 1990; SANTOS et al. 1997, dentre outros). CRUMP (1995) indica que as fontes mais significativas de COV com respeito a materiais e equipamentos em ambientes fechados são: substâncias adesivas, impermeabilizantes, cobertura de pisos, mobília, sistemas de aquecimento residencial, materiais isolantes, lacas, tintas, papéis de parede etc.

SALTHAMMER (1997) estudou as emissões de produtos empregados para o recobrimento de mobílias. Foram identificados COV pertencentes a várias famílias químicas, dentre os quais: alcanos (n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano), cicloalcanos (metilcicloexano, etilcicloexano, metilpropilcicloexano), compostos aromáticos (tolueno, etilbenzeno, o,m,p-xilenos, 1,3,5-trimetilbenzeno), substâncias cloradas (1,4-diclorobenzeno), álcoois (etanol, butanol, 2-butanol, 2-propanol, cicloexanol, álcool benzílico), cetonas (acetona, butanona, cicloexanona, acetofenona, ciclopentanona), aldeídos (benzaldeído, hexanal, heptanal, 2-heptenal, decanal, butanal), terpenos ( $\alpha$  e  $\beta$  pinenos, canfeno,  $\Delta^3$  – careno, limoneno), ésteres (acetato de metila, acetato de etila) etc.

GIODA e AQUINO NETO (2002) estudaram a presença de COV numa gráfica e em seu entorno na cidade do Rio de Janeiro. Eles identificaram que o emprego de solventes e tintas na impressão eram as grandes causadoras da presença de diversos compostos em concentrações elevadas. Dentre as maiores concentrações registradas, substâncias tais como 1,2,4-trimetilbenzeno, n-decano, n-nonano, n-heptano, metilcicloexano, o,m,p-xilenos e, principalmente, tolueno (este com algumas concentrações maiores que  $7000 \mu\text{g m}^{-3}$ ) foram identificadas.

SANTOS et al. (1997) investigaram a presença de COV nas atmosferas internas (“*indoor*”) e externas (“*outdoor*”) em escritórios e restaurantes nas cidades de Campinas e Rio de Janeiro. Eles observaram a presença de diversos COV em ambos os ambientes. A maioria dos compostos apresentou concentrações maiores no ambiente interno. Benzeno esteve associado principalmente à presença de fumantes, entretanto em restaurantes a queima de carvão também se mostrou como uma importante fonte de emissão deste poluente. Outros compostos como 2-metilpentano, n-hexano e n-heptano foram observadas em

concentrações maiores no ambiente interno de algumas das localidades investigadas.

GUO et al. (2003) identificaram a presença de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em diversos tipos de ambientes (atmosfera “*indoor*” e “*outdoor*”): escolas, restaurantes, shopping centers, escritórios e casas. Eles verificaram que estes compostos são emitidos por diversas fontes e as concentrações obtidas variam bastante a depender de fatores tais como: tráfego de veículos, uso de impressoras, estilo de preparo dos alimentos (fritura em óleo ou cozimento), presença ou não de fumantes, tipo de decoração empregada no ambiente interno.

JO e MOON (1999) estudaram as atmosferas interna e externa em regiões residenciais próximas a postos de abastecimento de combustíveis e rodovias na Coréia do Sul. Eles verificaram que apesar dos elevados níveis encontrados de BTEX na atmosfera externa, os níveis observados dentro das residências sugerem o predomínio de fontes internas destes compostos.

Solventes são importantes também em processos industriais como na extração de óleos naturais de sementes, na fabricação de produtos farmacêuticos, na limpeza de materiais plásticos e metálicos, na limpeza a seco de tecidos, na formulação de produtos e de bens de consumo, como são exemplos cosméticos e produtos contendo aerossóis etc.

Na Tabela 2.2 são indicadas algumas fontes específicas de emissão de COV, principalmente em ambientes fechados. Entretanto, segundo CRUMP (1995), as informações disponíveis são parciais e ainda escassas, visto que existe uma diversidade de fontes de uma mesma substância, algumas certamente ainda desconhecidas, e fatores de emissão muito diferentes são verificados mesmo entre produtos e materiais com características semelhantes.

Tabela 2.2 – Algumas fontes de emissão de COV relacionadas principalmente com o emprego de solventes e materiais de construção e limpeza.

COV ou classe de COV	Material ou atividade que emite
Estireno	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Isolamento, tecidos sintéticos, desinfetantes, materiais plásticos, tintas, carpetes, ladrilhos de borracha para piso <sup>a</sup>.</li> </ul>
Benzeno	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fumaça de cigarro <sup>a, b, h</sup>;</li> <li>• Fotocopiadoras e impressoras, mobília, tintas, removedores de tintas, madeiras usada em forros, adesivos <sup>c, h</sup>;</li> </ul>
Tetracloroeto de carbono	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solvente para limpeza de peças <sup>a</sup>.</li> </ul>
Terpenos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Odorantes, tecidos, cigarros, alimentos, bebidas, substâncias usadas em polimento <sup>a</sup>;</li> <li>• Produtos para recobrimento de mobília <sup>f</sup>.</li> </ul>
Hidrocarbonetos aromáticos (Tolueno, etilbenzeno, xilenos)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solventes, tintas, adesivos, vernizes <sup>c, e, f</sup>;</li> <li>• Forros e materiais de PVC <sup>g</sup> (trimetilbenzenos também foram identificados);</li> <li>• Produtos de combustão, armazenamento de combustíveis <sup>a, e</sup>;</li> <li>• Impressoras, frituras <sup>d, e</sup>.</li> </ul>
Hidrocarbonetos alifáticos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solventes, tintas, adesivos, vernizes <sup>c, f</sup>;</li> <li>• Carpetes (somente n-decano) <sup>g</sup>;</li> <li>• Produtos de combustão, armazenamento de combustíveis <sup>a</sup>;</li> </ul>
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produtos de combustão (fumaça de cigarros, queima de madeira, aquecimento com querosene) <sup>a</sup>.</li> </ul>
Álcoois	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aerossóis, tintas, cosméticos, adesivos, desembaçadores <sup>a, f</sup>.</li> </ul>
Cetonas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lacas, vernizes, adesivos <sup>a, f</sup>.</li> </ul>
Éteres	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resinas, tintas, vernizes, lacas, corantes, cosméticos, sabões <sup>a</sup>.</li> </ul>
Ésteres	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plásticos, resinas, aromatizantes, perfumes <sup>a, f</sup>.</li> </ul>

Fontes: <sup>a</sup> (CRUMP, 1995), <sup>b</sup> (GORDON et al, 2002), <sup>c</sup> (ILGEN et al. (2001), <sup>d</sup>(GUO et al., 2003), <sup>e</sup> (JO e MOON, 2001), <sup>f</sup> (SALTHAMMER, 1997), <sup>g</sup> (DE BERTOLI et al (1999) e <sup>h</sup> (WALLACE, 1990).

### **2.1.2.2 – Emissão de COV a partir da atividade industrial.**

A produção industrial é uma das maiores fontes de emissão de COV em muitos países, especialmente em atividades relacionadas à extração de petróleo, produção, e armazenamento de derivados. A queima e a descarga de gases em instalações de produção, além do desprendimento de vapor durante a alimentação do óleo cru em tanques estão entre as maiores fontes.

Embora se saiba que a composição do petróleo e seus derivados varie bastante a depender de características geológicas do local de extração do óleo, dos processos empregados para a obtenção dos derivados e da necessidade de reformulação dos combustíveis a serem empregados, nas tabelas apresentadas nesta e na próxima subseção são fornecidas informações que servem como guias em termos da composição de COV no petróleo e em seus derivados. Na Tabela 2.3 são mostrados alguns dos principais hidrocarbonetos presentes no petróleo (óleo cru) e sua composição média no mesmo.

Em plantas químicas e refinarias podem ocorrer emissões de COV em procedimentos como os de armazenagem de material volátil, descargas e queimas de processo, a partir de correntes efluentes, da lavagem de equipamentos, da estocagem de materiais, de emissões fugitivas em válvulas, bombas, flanges etc. Somam-se ainda emissões durante a alimentação de caminhões-tanques, enchimento de tanques de estocagem e durante o reabastecimento de veículos (PASSANT et al. 1995).

PEDROZO et al. (2002) mostra que toneladas de COV são liberadas anualmente no processo de refino do petróleo. Em todas as etapas relacionadas à produção de derivados é verificada a liberação de COV para a atmosfera. Na Tabela 2.4 são indicadas algumas das principais substâncias emitidas para a atmosfera durante o refino de petróleo e sua composição média.

CETESB (2003) indica que um único tanque de armazenamento de combustíveis (com teto fixo) existente numa base de distribuição de derivados de petróleo foi responsável pela emissão de 159 toneladas de hidrocarbonetos em 2003 na atmosfera próxima à estação S. Caetano do Sul na RMSP.

Tabela 2.3 – Alguns dos principais hidrocarbonetos componentes do óleo cru e sua composição média no mesmo em % em massa.

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

Fonte: GUSTAFSON et al. (1997).

Tabela 2.4 – Alguns dos principais COV emitidos na atmosfera durante o processo de refino do petróleo.

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

Fonte: PEDROZO et al. (2002). Emissão atmosférica total estimada em 22.066,07 toneladas ano<sup>-1</sup>.

Os compostos emitidos a partir da indústria do petróleo são predominantemente hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (GUIBET, 1999a; PEDROZO et al., 2002), enquanto processos químicos emitem COV pertencentes a várias famílias (PASSANT et al., 1995). Na Tabela 2.5 são apresentados alguns empregos industriais de alguns constituintes do petróleo.

Tabela 2.5 – Empregos de alguns constituintes do petróleo na indústria química e petroquímica.

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

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

Na Figura 2.1 pode ser visualizada a cadeia produtiva do setor petroquímico brasileiro. Nela são apresentadas algumas das aplicações de constituintes do petróleo citadas na Tabela 2.5.

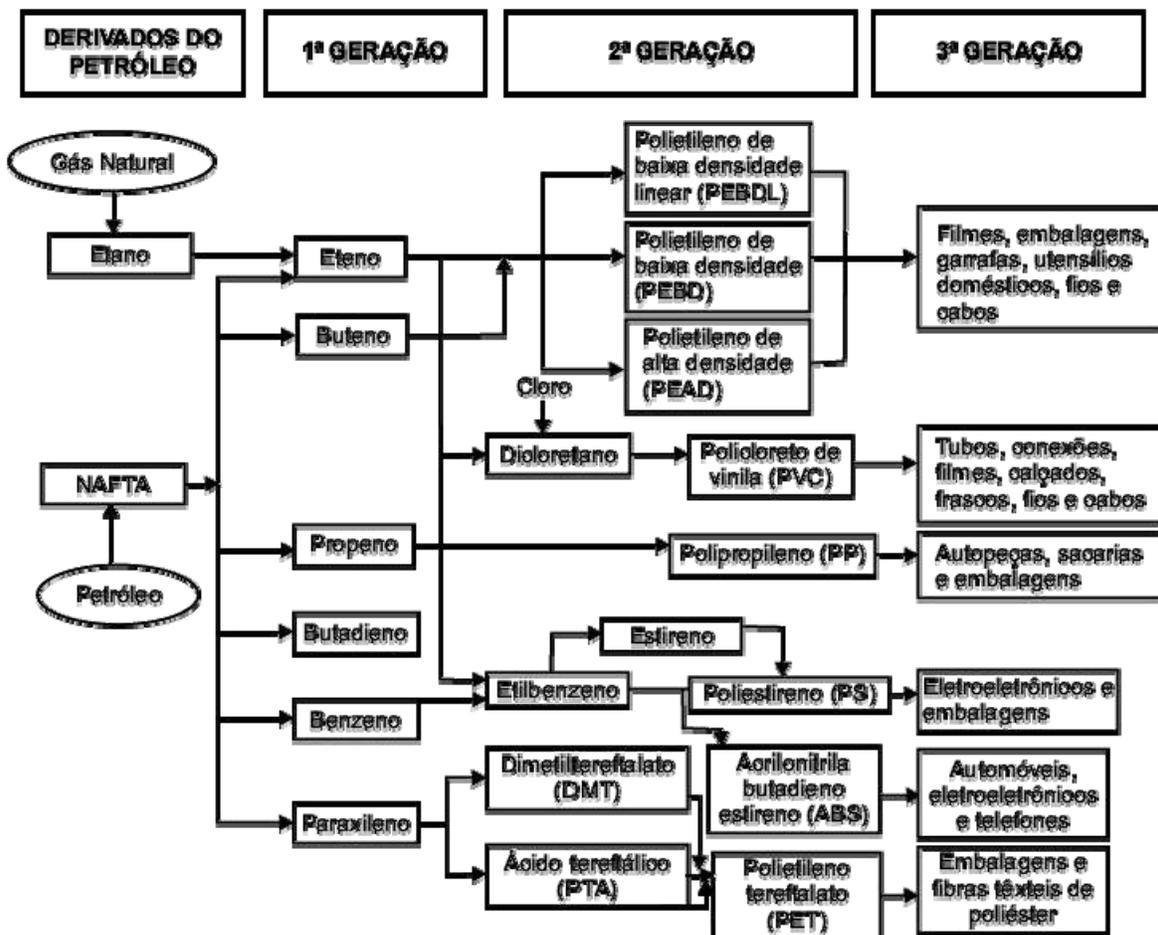


Figura 2.1 – Esquema simplificado da cadeia produtiva petroquímica. Fonte: GOMES et al. (2005).

### **2.1.2.3 – Emissão de COV a partir da atividade veicular.**

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

Diversas pesquisas vêm mostrando que a quantidade emitida de COV e sua composição nas emissões veiculares está intimamente relacionada à composição dos combustíveis empregados e ao tipo de emissão característico: exaustão dos gases queimados no motor ou evaporação de combustíveis. PEDROZO et al. (2002) afirmam mais de 270 tipos distintos de hidrocarbonetos que podem ser identificados na composição dos diferentes derivados do petróleo.

Nas Tabelas 2.6, 2.7 e 2.8 são apresentadas algumas das composições em termos de especificação de COV e/ou por família química para alguns dos principais derivados do petróleo. Mais uma vez vale lembrar que esta composição varia de acordo com características do óleo processado, processos empregados na obtenção dos produtos etc. Portanto, os dados apresentados possivelmente diferem da realidade brasileira, mas servem como indicativo da composição média de COV nestes combustíveis.

Tabela 2.6 – Características gerais e composição média (por família química) de alguns tipos de combustíveis.

Tipo de combustível	Características Gerais								
	Densidade (15°C)	Intervalo de destilação à pressão atmosférica		Número de átomos de carbono nos constituintes	Razão atômica Hidrogênio/Carbono: (H/C)	Composição por família química (% em volume)			
		Início (°C)	Final (°C)			Parafinas	Naftênicos	Olefinas	Aromáticos
GLP	0,51 - 0,58	< 0	0	3 e 4	2,0 - 2,67	60 - 100	0	0 - 40	0
Gasolina	0,72 - 0,77	30 - 35	180 - 200	4 - 10	1,7 - 1,9	40 - 65	0 - 5	0 - 20	15 - 45
Querosene	0,77 - 0,83	140 - 150	250 - 280	9 - 13	1,9 - 2,1	50 - 65	20 - 30	0	10 - 20
Diesel	0,83 - 0,86	160 - 180	340 - 370	10 - 20	1,9 - 2,1	50 - 65	20 - 30	0	10 - 30

Fonte: GUIBET (1999a).

Tabela 2.7 – Composição (% em massa) e propriedades físico-químicas de alguns constituintes da gasolina.

COV	Gasolina Reformulada (Califórnia) <sup>Δ</sup>	Gasolina Comercial (Padrão Europeu) <sup>Δ</sup>	P. E. (°C) *	P <sub>vap</sub> a 298 K (atm)*	D <sub>ar</sub> a 298 K (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )*
n-butano	1,24	5,14	-0,5	2,4 x 10 <sup>0</sup>	9,57 x 10 <sup>-2</sup>
n-pentano	1,44	1,26	36,07	6,75 x 10 <sup>-1</sup>	8,17 x 10 <sup>-2</sup>
n-hexano	0,99	0,64	68,95	1,99 x 10 <sup>-1</sup>	2,0 x 10 <sup>-1</sup>
n-heptano	0,81	0,65	98,42	6,03 x 10 <sup>-2</sup>	6,59 x 10 <sup>-2</sup>
n-octano	0,61	0,48	125,7	1,78 x 10 <sup>-2</sup>	5,98 x 10 <sup>-2</sup>
n-nonano	0,12	0,11	150,8	5,64 x 10 <sup>-3</sup>	5,30 x 10 <sup>-2</sup>
n-decano	0,03	0,01	174,1	1,73 x 10 <sup>-3</sup>	5,00 x 10 <sup>-2</sup>
<b>Total n-alcanos</b>	<b>5,28</b>	<b>8,29</b>	-	-	-
metilciclopentano	0,5	1,09	71,8	1,81 x 10 <sup>-1</sup>	7,52 x 10 <sup>-2</sup>
cicloexano	0,06	0,1	80,7	1,25 x 10 <sup>-1</sup>	8,39 x 10 <sup>-2</sup>
metilcicloexano	0,3	0,34	100,9	6,10 x 10 <sup>-2</sup>	6,66 x 10 <sup>-2</sup>
etilciclopentano	0,1	0,1	103,5	5,25 x 10 <sup>-2</sup>	6,74 x 10 <sup>-2</sup>
dimetiletilciclopentano	0,38	0,04	-	-	-
<b>Total de cicloalcanos</b>	<b>3,34</b>	<b>2,92</b>	-	-	-
i-pentano	7,38	7,84	27,8	9,04 x 10 <sup>-1</sup>	8,17 x 10 <sup>-2</sup>
2,2-dimetilbutano	0,56	0,05	49,74	4,2 x 10 <sup>-1</sup>	7,20 x 10 <sup>-2</sup>
2,3-dimetilbutano	1,36	1,46	58,0	3,16 x 10 <sup>-1</sup>	7,10 x 10 <sup>-2</sup>
2-metilpentano	2,93	3,12	60,27	2,78 x 10 <sup>-1</sup>	7,11 x 10 <sup>-2</sup>
3-metilpentano	1,51	1,71	83,28	2,50 x 10 <sup>-1</sup>	7,00 x 10 <sup>-2</sup>
2-metilhexano	1,15	0,92	90,0	8,67 x 10 <sup>-2</sup>	1,87 x 10 <sup>-1</sup>
2,3-dimetilpentano	4,35	0,46	89,9	9,06 x 10 <sup>-2</sup>	6,6 x 10 <sup>-2</sup>
3-metilhexano	1,27	0,90	92,0	8,10 x 10 <sup>-2</sup>	6,50 x 10 <sup>-2</sup>
2,2,4-trimetilpentano	8,3	4,11	99,2	6,47 x 10 <sup>-2</sup>	6,00 x 10 <sup>-2</sup>
<b>Total de alcanos ramificados</b>	<b>44,71</b>	<b>31,1</b>	-	-	-
benzeno	1,32	1,23	80,1	1,25 x 10 <sup>-1</sup>	8,8 x 10 <sup>-2</sup>
tolueno	6,87	8,11	110,6	3,75 x 10 <sup>-2</sup>	8,7 x 10 <sup>-2</sup>
etilbenzeno	3,2	2,89	136,2	1,25 x 10 <sup>-2</sup>	7,5 x 10 <sup>-2</sup>
m-xileno	7,09	5,70	139,0	1,09 x 10 <sup>-2</sup>	7,00 x 10 <sup>-2</sup>
p-xileno	-	1,96	138,0	1,15 x 10 <sup>-2</sup>	-
o-xileno	2,27	3,06	144,0	1,15 x 10 <sup>-2</sup>	8,7 x 10 <sup>-2</sup>
Estireno	-	-	145,2	7,90 x 10 <sup>-3</sup>	7,10 x 10 <sup>-2</sup>

COV	Gasolina Reformulada (Califórnia) <sup>Δ</sup>	Gasolina Comercial (Padrão Europeu) <sup>Δ</sup>	P. E. (°C) *	P <sub>vap</sub> a 298 K (atm)*	D <sub>ar</sub> a 298 K (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )*
Cumeno	0,1	0,19	154,2	6,02 x 10 <sup>-3</sup>	6,50 x 10 <sup>-2</sup>
n-propilbenzeno	0,41	0,64	159,2	4,44 x 10 <sup>-3</sup>	5,98 x 10 <sup>-2</sup>
1,3,5-trimetilbenzeno	0,59	0,88	164,7	3,21 x 10 <sup>-3</sup>	6,28 x 10 <sup>-2</sup>
1,2,4-trimetilbenzeno	1,6	2,94	169,4	2,66 x 10 <sup>-3</sup>	6,04 x 10 <sup>-2</sup>
<b>Total de aromáticos</b>	<b>30,65</b>	<b>35,49</b>	-	-	-
2-metil-2-buteno	0,43	3,13	-	-	-
(E)-2-penteno	0,32	2,25	-	-	-
(Z)-2-penteno	0,16	1,27	-	-	-
2-metil-2-penteno	0,2	0,70	-	-	-
<b>Total de alcenos</b>	<b>4,86</b>	<b>18,66</b>	-	-	-
MTBE	11,13	0,50	-	-	-
ETBE	-	3,0	-	-	-
<b>Total de oxigenados</b>	<b>11,13</b>	<b>3,5</b>	-	-	-

Fontes: <sup>Δ</sup> GUIBET (1999a), \* PEDROZO et al. (2002). P. E. = Ponto Normal de Ebulição do COV; P<sub>vap</sub> = pressão de vapor do COV; D<sub>ar</sub> = coeficiente de difusão do COV no ar.

Tabela 2.8 – Composição por família química (% em massa) de um óleo diesel comercial.

Família Química	% em massa
Alcanos	30,90
Cicloalcanos (anéis não-condensados)	23,70
Cicloalcanos (anéis condensados)	15,10
Alquilbenzenos	9,20
Indanos e tetralinas	6,40
Indenos	1,80
Naftalenos	5,50
Acenaftenos e difenilas	2,75
Fluorenos e acenaftilenos	1,50
Antracenos e fenantrenos	1,30
Benzotiofenos	1,60
Dibenzotiofenos	0,25

Fonte: GUIBET (1999a).

No Brasil, as especificações em termos de controle de qualidade dos combustíveis comercializados são estabelecidas pelas Portarias e Resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Algumas particularidades de algumas destas resoluções são apontadas a seguir:

- Na Portaria ANP n. 309, de 27 de dezembro de 2001, e Regulamento Técnico ANP n. 05/2001 estão as especificações para a comercialização de gasolinas no Brasil. Classifica as gasolinas automotivas em do TIPO A (isenta de componentes oxigenados) e TIPO C (gasolina TIPO A adicionada de  $22 \pm 1$  % em volume de álcool etílico). Algumas especificações são mostradas na Tabela 2.9:

Tabela 2.9 – Especificações para gasolinas comercializadas no Brasil.

Característica	Gasolina Comum		Gasolina Premium	
	TIPO A	TIPO C	TIPO A	TIPO C
Pressão de Vapor a 37,8 °C (kPa)	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.
Benzeno (% em volume)	1,2 máx.	1,0 máx.	1,9 máx.	1,5 máx.
Hidrocarbonetos aromáticos (% em volume)	57 máx.	45 máx.	57 máx.	45 máx.
Olefinas (% em volume)	38 máx.	30 máx.	38 máx.	30 máx.

- Portaria ANP, n. 104, de 8 de julho de 2002, e Regulamento Técnico ANP nº 3/2002. Estabelece a especificação do gás natural, de origem nacional ou importado, a ser comercializado no Brasil. As especificações variam de acordo com a região de origem do gás. Algumas especificações estão na Tabela 2.10:

Tabela 2.10 – Algumas especificações para o gás natural comercializado no Brasil.

Característica	Norte	Nordeste	Sudeste, Sul e Centro-Oeste
Metano (% em volume)	68,0 mín.	86,0 mín.	
Etano (% em volume)	12,0 máx.	10,0 máx.	
Propano (% em volume)	3,0 máx.		
Butano e mais pesados (% em volume)	1,5 máx.		

Obs.: % em volume para base seca a 20°C e 1 atm; na região Norte, para uso veicular, valem as especificações da região nordeste.

- Resolução ANP, n. 18, de 2 de setembro de 2004, e Regulamento Técnico ANP nº 2/2004. Estabelece as especificações dos Gases Liquefeitos de Petróleo – GLP comercializados no território nacional. Classifica os gases liquefeitos de petróleo em: Propano Comercial (mistura de hidrocarbonetos contendo predominantemente propano e/ou propeno), Butano Comercial (mistura de hidrocarbonetos contendo predominantemente butano e/ou buteno), Propano/Butano (mistura de hidrocarbonetos contendo predominantemente, em percentuais variáveis, propano e/ou propeno e butano e/ou buteno) e Propano Especial (mistura de hidrocarbonetos contendo no mínimo 90% de propano em volume e no máximo 5 % de propeno em volume). Algumas especificações são mostradas na Tabela 2.11:

Tabela 2.11 – Algumas especificações para gases liquefeitos do petróleo comercializados no Brasil.

Característica	Propano Comercial	Butano Comercial	Mistura Propano/ Butano	Propano Especial
Máxima Pressão de Vapor a 37,8°C (kPa)	1430	480	1430	1430
Butanos e mais pesados (% em volume)	2,5 máx.	-	-	2,5 máx.
Pentanos e mais pesados (% em volume)	-	2,0 máx.	2,0 máx.	-
Propano (% em volume)	-	-	-	90 mín.
Propeno (% em volume)	-	-	-	5 máx.

- Resolução ANP, n. 42, de 24 de novembro de 2004, e Regulamento Técnico ANP nº 4/2004. Especifica o biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel em proporção de 2% em volume, comercializado no Brasil. Em termos de composição de COV, estabelece que as frações de etanol e metanol não podem ultrapassar cada uma o limite de 0,5 % em massa.
- Resolução ANP, n. 3, de 25 de janeiro de 2006, e Regulamento Técnico ANP nº 1/2006. Estabelece as especificações do Querosene de Aviação QAV-1, denominado internacionalmente JET A-1, destinado exclusivamente ao

consumo de turbinas de aeronaves e comercializado no Brasil. Entre suas especificações estão o teor de aromáticos (% em volume), cujo valor máximo não pode ultrapassar 25,0 % e o teor de aromáticos totais (% em volume), cujo valor máximo não deve passar de 26,5 %. A diferença entre estas duas grandezas está nos métodos especificados para análise dos mesmos;

- Resolução ANP, n. 15, de 17 de julho de 2006, e Regulamento Técnico ANP nº 2/2006. Estabelece especificações para o óleo diesel e a mistura óleo diesel/biodiesel – B2 (2 % em volume de biodiesel), para uso rodoviário, comercializados no Brasil. Classifica o óleo diesel rodoviário em óleo diesel metropolitano (enxofre total menor ou igual a 500 mg/kg, único tipo cuja comercialização é permitida em municípios específicos) e óleo diesel interior (enxofre total menor ou igual a 2000 mg/kg, para comercialização nos demais municípios do País). Prevê a possibilidade de adição de 2 % (em volume) de biodiesel ao diesel. Nenhuma especificação a respeito de COV é efetuada.

Como citado anteriormente, vários estudos vêm tentando identificar a relação existente entre a composição de combustíveis e as emissões veiculares. Os estudos que já foram realizados até o momento conseguiram, de um modo geral, estabelecer algumas características gerais associadas às emissões veiculares. Algumas destas características são citadas nos parágrafos seguintes.

KAISER et al. (1991) efetuaram a análise das emissões provenientes da combustão de uma série de substâncias puras (metano, etano, propano, n-butano, iso-pentano, iso-octano e tolueno). Os resultados obtidos por estes autores indicaram que tolueno foi a substância que emitiu maior quantidade de hidrocarbonetos totais em todas as condições testadas (tolueno esteve presente em maior porcentagem no combustível não queimado, cerca de 80 %). Benzeno e benzaldeído foram os compostos gerados em maior proporção durante a queima do tolueno (6 % cada um), não sendo observados em níveis apreciáveis quando os demais combustíveis (alcanos) foram empregados (< 0,3 %).

Além do trabalho de KAISER et al. (1991), pesquisas tais como KOEHL et al. (1991) e PERRY e GEE (1995) mostram que a fração de aromáticos nos hidrocarbonetos exauridos durante a queima de gasolina está diretamente correlacionada com o teor de aromáticos no combustível. Em especial, as frações de BTEX nos gases de exaustão, principalmente benzeno e tolueno, são maiores que aquelas observadas nos combustíveis. Isto é atribuído como resultado do processo de perda de radicais alquilas por compostos alquilbenzenos maiores (processo de desalquilação).

Em termos de alcenos, KOEHL et al. (1991) afirmam que a fração de olefinas nos hidrocarbonetos exauridos de motores à gasolina é maior do que a observada no combustível porque seu conteúdo na exaustão tem se mostrado diretamente associado à soma dos conteúdos de olefinas e parafinas no combustível e, portanto, inversamente relacionada ao conteúdo de aromáticos. As olefinas presentes em maiores concentrações nos gases exauridos durante a combustão (etileno, propileno e butenos) são geradas principalmente da queima de parafinas (KOEHL et al., 1991; KAISER et al., 1991).

PERRY e GEE (1995) verificaram que a quantidade de 1,3-butadieno emitida durante a combustão é diretamente proporcional ao teor de olefinas no combustível, e não parece estar associada à quantidade de aromáticos no combustível. Estes mesmos resultados haviam sido observados por KOEHL et al. (1991).

As pesquisas de KOEHL et al. (1991) e HARLEY e COULTER-BURKE (2000) indicam que, em termos de emissões evaporativas, a relação entre a composição do combustível e a composição dos gases emitidos é fornecida pela pressão de vapor de cada componente do combustível individualmente. Os componentes mais voláteis (maiores pressões de vapor) predominam na composição das emissões evaporativas, e mudanças em suas concentrações nos combustíveis influenciam mais significativamente as emissões evaporativas do que alterações na concentração de compostos menos voláteis.

Em diversos países há adição de substâncias oxigenadas para aumentar a octanagem da gasolina a ser queimada. No Brasil, o etanol é a substância

adicionada, atualmente numa proporção de  $22 \pm 1$  % em volume. Algumas pesquisas têm estudado o efeito desta adição nas emissões veiculares.

AULICH et al. (1994) e HSIEH et al. (2002) verificaram que a adição de etanol à gasolina aumenta a pressão de vapor da mistura formada (etanol + gasolina) até um teor de etanol da ordem de 5 a 10 % base volumétrica. Aumentos neste teor levaram a menores pressões de vapor da mistura por conta da formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de etanol, as quais diminuem a volatilização da mistura. AULICH et al. (1994) realizaram ainda testes comparando as emissões evaporativas de uma gasolina comum com as de uma mistura contendo 10 % em volume de etanol. Os resultados mostraram que as concentrações dos componentes emitidos individualmente não se alteraram significativamente, mostrando que o etanol não modificou o perfil de emissões evaporativas do combustível avaliado.

KIRCHSTETTER et al. (1996) e HSIEH et al. (2002) citam que a adição de substâncias oxigenadas (etanol e MTBE) à gasolina provoca diminuição na quantidade emitida de CO e hidrocarbonetos totais, aumentando a emissão de CO<sub>2</sub> por proporcionar melhora na queima de hidrocarbonetos. Nenhuma alteração foi observada na emissão de óxidos de nitrogênio.

KIRCHSTETTER et al. (1996) e LEONG et al. (2002) verificaram que, em geral, a melhora nas condições de combustão dos motores proporcionada pela adição de substâncias com maior octanagem (MTBE, etanol etc) à gasolina provoca reduções nos teores de substâncias aromáticas emitidas nos gases de exaustão. No entanto, tem sido notado um aumento na emissão de subprodutos da combustão, como é o caso de formaldeído e acetaldeído.

Poucas informações foram encontradas a respeito da emissão de COV a partir da queima de outros combustíveis além da gasolina. Numa revisão a respeito do controle de emissões de particulados em motores diesel, JOHNSON et al. (1994) afirmam que a parcela orgânica das emissões gasosas de motores a diesel é gerada pela degradação de compostos contendo carbono, a qual muda sua razão atômica Hidrogênio/Carbono de 2:1 para eventualmente 0:1 (hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e fuligem). Tais emissões incluem

classes de compostos tais como aldeídos, alcanos e alcenos (de cadeia normal ou ramificada), e compostos aromáticos (aromáticos substituídos, anéis singulares e polinucleares).

Ainda de acordo com o que foi citado em JOHNSON et al. (1994), os compostos orgânicos emitidos pela queima do diesel originam-se principalmente do combustível não queimado e do óleo lubrificante empregado, embora alguns possam ser formados durante o processo de combustão. Em termos de monitoramento das emissões, estes mesmos autores destacam que a principal preocupação tem sido a respeito da presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos geralmente quantificados. No entanto, é citado que compostos orgânicos com menor massa molar, tais como 1,3-butadieno, benzeno, e especialmente, formaldeído e acetaldeído, vêm recebendo maior atenção recentemente.

GUIBET (1999b) afirma que, em termos da emissão de compostos orgânicos, uma característica de motores a diesel, comparativamente a motores que queimam gasolina, é a maior formação de aldeídos durante a combustão, estando formaldeído, acetaldeído e acroleína entre os registrados em maiores concentrações. Este mesmo autor indica outras diferenças entre as emissões destes dois tipos de combustíveis, a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Segundo este autor, ambos combustíveis formam quantidades semelhantes de HPAs durante a combustão, no entanto, tem-se observado que a queima da gasolina gera, sobretudo, compostos mais leves, contendo menos de quatro anéis aromáticos (naftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno), os quais não apresentam características carcinógenas.

Em virtude da variação de tipos de combustíveis queimados pela frota veicular e de características intrínsecas de cada combustível empregado, o que se observa na literatura científica é uma tendência em se efetuarem estimativas de fatores de emissão veicular para COV encontrados nas atmosferas das mais diversas localidades. Estas estimativas têm sido conseguidas por testes de laboratório empregando-se dinamômetros (DUFFY et al., 1999), como ocorre no laboratório de inspeção veicular da CETESB, ou pela medição em atmosferas reais, por meio da realização de campanhas de amostragem em túneis.

Na Figura 2.2 é mostrada uma comparação entre as emissões de COV obtidas em laboratório para motores à gasolina e diesel. Em particular, as informações desta figura fornecem um indicativo dos constituintes que podem ser encontrados em emissões de motores a diesel. As amostras foram tomadas antes dos conversores catalíticos. O mesmo percurso padrão (*ECE + EUDC cycle – Motor Vehicle Emissions Group cycle*) foi empregado para avaliar as emissões provenientes da queima de ambos os combustíveis.

Observam-se na literatura vários experimentos em túneis (ZIELINSKA et al. 1996; FRASER et al., 1998; THIJSSSE et al., 1999; GROSJEAN et al. 2001; McGAUGHEY et al, 2004; MARTINS et al., 2006). Estes ambientes são normalmente escolhidos por representarem um ambiente real no qual a concentração de poluentes dentro do mesmo é resultante unicamente da emissão dos veículos. Como citado, o objetivo principal destes experimentos é efetuar estimativas de fatores de emissões para diversos poluentes, em particular COV, e identificar possíveis traçadores, ou seja, encontrar substâncias nas quais sua presença ou seu perfil de concentração indique a predominância deste tipo de fonte de emissão no local estudado.

Para emissões veiculares, poluentes primários como monóxido de carbono (CO), gerado por processos de combustão parcial de matéria orgânica, vêm sendo empregados como substâncias indicativas de emissões veiculares. Um COV pode ser considerado como tendo sido predominantemente emitido pela frota veicular de um local se há uma correlação linear com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) próximo a 1, quando são plotadas as concentrações do COV versus a concentração de CO (GROSJEAN et al., 1998a).

Na afirmativa do parágrafo anterior cabe, entretanto, uma ressalva: CO é gerado unicamente pela combustão parcial, deste modo, compostos que sejam eliminados por meio de evaporação não devem apresentar correspondência com este poluente. Por este motivo, emissões evaporativas são normalmente reconhecidas quando os compostos mais voláteis se mostram em concentrações relativamente mais elevadas, como observado por KOEHL et al. (1991) e HARLEY e COULTER-BURKE (2000), e exigem estimativas de emissão independentes, efetuadas em locais como estacionamentos (THIJSSSE et al., 1999).

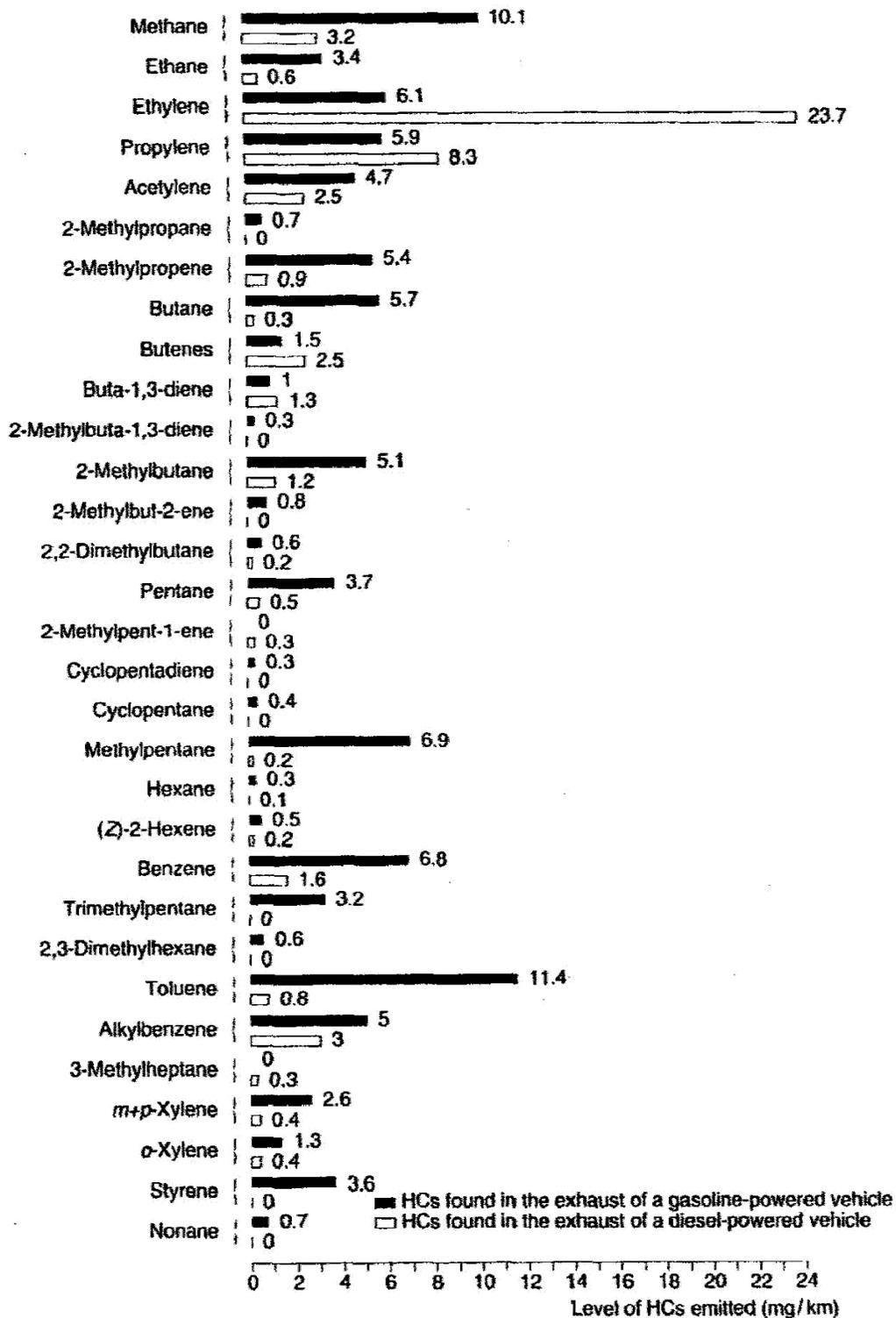


Figura 2.2 – Comparação entre as emissões de COV por motores à gasolina e a diesel. Fonte: GUIBET (1999b).

Até o momento não se têm totalmente estabelecidos traçadores veiculares para as emissões de COV. Nota-se, no entanto, que algumas substâncias têm sido avaliadas com mais frequência, por exemplo, concentrações de compostos aromáticos (tolueno, benzeno, xilenos, trimetilbenzenos) têm se mostrado bem correlacionadas com concentrações de monóxido de carbono em alguns trabalhos realizados no Brasil (GROSJEAN et al., 1998a e 1998b). A escolha destes compostos ocorre devido a sua maior concentração nos combustíveis e/ou pelas características comentadas anteriormente a respeito de seus produtos de combustão. As concentrações de compostos insaturados tais como acetileno e 1,3-butadieno também têm sido estudadas, demonstrando boa correspondência em relação às concentrações de monóxido de carbono.

Adicionalmente, quando um conjunto de compostos é emitido por um mesmo tipo de fonte de emissão, espera-se que a composição média emitida pela fonte se mantenha ao longo do tempo. Desta forma, espera-se que os compostos emitidos por uma mesma fonte apresentem concentrações bem correlacionadas linearmente entre si. Isto vem sendo notado em vários estudos e supõe que razões características entre as concentrações de alguns compostos sejam indicativos de certos tipos de fontes de emissão.

GELENCSÉR et al. (1997) propuseram que a razão entre as concentrações de benzeno e tolueno seria um parâmetro melhor para avaliar a proximidade de fontes de emissão veiculares que as concentrações individuais de certos compostos, pois está menos sujeita às variações sazonais.

GEE e SOLLARS (1998) mediram os níveis de diversos COV em cidades da América Latina (Caracas, Quito, Santiago, São Paulo) e da Ásia (Manila, Bangkok). Diversos tipos de razões entre compostos foram avaliadas. A razão entre as concentrações (em  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de benzeno e tolueno, razão B:T, foi citada como traçador de emissões veiculares. Segundo os autores, valores desta razão nos diversos locais monitorados estiveram normalmente situados entre 0,25 e 0,5 para este tipo de emissão. Para a América Latina, os valores da razão B:T estiveram normalmente situados entre 0,3 e 0,5.

MONOD et al. (2001) efetuaram um estudo bastante abrangente onde foram analisadas correlações entre as concentrações de diversos COV para uma grande variedade fontes, sendo investigados dados coletados em diversos locais do mundo. Os dados estudados incluíram resultados de amostragens em túneis, atmosferas urbanas, combustíveis líquidos, amostras coletadas em incineradores, combustores de biomassa, englobando ao todo mais de 700 amostras coletadas nas mais diversas localidades do mundo (Itália, Alemanha, Tailândia, Polônia, Romênia, Hungria, China, França, Reino Unido, Chile, Bulgária, Croácia, Áustria etc).

Estes autores verificaram que a combustão, e não emissões evaporativas, é a fonte predominante comum de BTEX em áreas dominadas por emissões veiculares em todo mundo. Para xilenos e etilbenzeno, os resultados foram ainda mais abrangentes. A razão entre as concentrações de xilenos e etilbenzeno se manteve constante mesmo com alterações no tipo de sistema de combustão usado ou tipo de combustível consumido. Pelo fato de apresentarem as mesmas fontes de emissão e diferentes reatividades frente ao radical  $\cdot\text{OH}$ , foi sugerido que a razão entre as concentrações de etilbenzeno e m-xileno deve fornecer um indicativo da importância de processos fotoquímicos numa pluma urbana. Na Tabela 2.12 são mostradas as correlações obtidas por estes pesquisadores neste estudo:

Tabela 2.12 – Correlações obtidas entre xilenos e etilbenzeno no estudo de MONOD et al. (2001) para alguns tipos de atmosferas avaliadas.

Tipo de atmosfera analisada	m-xileno/p-xileno		m-xileno/o-xileno		m-xileno/etilbenzeno	
	Inclinação	R <sup>2</sup>	Inclinação	R <sup>2</sup>	Inclinação	R <sup>2</sup>
Rodovias e túneis	2,42	0,99	1,81	0,99	2,33	0,98
Urbano (longe de fontes potenciais)	2,23	0,99	1,91	0,99	2,37	0,98
Global	2,33 ± 0,30	-	1,84 ± 0,25	-	2,24 ± 0,33	-

Os estudos de MONOD et al. (2001) observaram ainda que os compostos m-xileno e p-xileno, os quais normalmente são identificados juntos em análises cromatográficas, estiveram relacionados de tal forma, em todas as fontes de emissão investigadas, que a concentração (de m-xileno é 2,33 vezes a concentração de p-xileno, ou seja, m-xileno corresponde a cerca de 70 % da massa quantificada em picos cromatográficos contendo m,p-xilenos.

CHANG et al. (2006) estudaram a presença de vários COV com potencial para serem traçadores veiculares. Dados coletados em Taiwan e dados disponíveis em outros trabalhos científicos efetuados em outras partes do mundo foram empregados na investigação. Comparando-se as variações de concentração entre os COV monitorados entre si, e sua correlação com as concentrações de MTBE (aditivo usado em Taiwan), estes autores chegaram à conclusão que as substâncias 2,2-dimetilbutano, 3-metilpentano, metilciclopentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano seriam indicadores de emissões veiculares mais eficientes que COV como benzeno, acetileno, xilenos, tolueno etc, pois estes últimos podem ser emitidos por um número de fontes maior, especialmente fontes industriais, em quantidades significativas, mesmo em ambientes urbanos. Deste modo, os COV apontados seriam preferidos pelo fato de serem, segundo CHAN et al. (2006), mais exclusivos da composição da gasolina e da queima de combustíveis em veículos.

Os resultados apresentados nos parágrafos acima mostram alguns dos caminhos que vêm sendo seguidos a fim de identificar características intrínsecas das emissões veiculares. Nota-se, entretanto, que muito ainda tem de ser estudado a fim de se chegar a resultados mais consistentes e indicadores veiculares mais confiáveis. Como visto em seções anteriores, vários dos compostos propostos como traçadores são emitidos por outras fontes de emissão não-veiculares. Somente com o conhecimento das fontes de emissão de COV e a realização de inventários de emissão mais detalhados serão asseguradas as implementações de medidas de controle eficazes na minimização da presença de COV na atmosfera. Nas seções seguintes são discutidos outros aspectos importantes a respeito da presença de COV na atmosfera.

## 2.2 – PROCESSOS DE REMOÇÃO DOS COV NA TROPOSFERA

A troposfera é a camada da atmosfera que se estende desde a superfície da Terra até 10 a 18 km, a depender da latitude e da estação do ano, sendo mais alta nos trópicos e mais baixa em regiões polares durante o inverno. Contém cerca de 85 % de toda a massa da atmosfera e é constituída principalmente de uma mistura de gases, cuja composição em atmosfera não poluída é de aproximadamente 78 % N<sub>2</sub>, 21 % O<sub>2</sub>, 0,9 % Ar, 0,04 % de CO<sub>2</sub>, variando a quantidade de vapor d'água (dependendo da temperatura e da altitude) e mínimas quantidades de inúmeros outros gases presentes em quantidades ínfimas (BAIRD, 2002).

Tal camada é caracterizada pelo decréscimo na temperatura com o aumento da altitude, de uma média de 289 K na superfície da Terra e 210 a 215 K na Tropopausa, sua interface com a Estratosfera. Além desta característica, a pressão também decresce com o aumento da altitude, de uma média de 1013 milibares (mbar) na superfície a 140 mbar a 14 km, a altitude média da Tropopausa (ATKINSON, 2000).

Nesta região da atmosfera terrestre ocorrem a emissão dos compostos químicos resultantes das atividades humanas e os principais processos de remoção destes compostos: remoção por perdas físicas (deposição seca ou úmida) e processos de transformação química, como por exemplo, fotólise e reações com os radicais ·OH, NO<sub>3</sub>· e com O<sub>3</sub> (DERWENT, 1995). A seguir alguns destes processos serão abordados em mais detalhes.

### 2.2.1 – Processos de Remoção por Perdas Físicas

Os processos troposféricos considerados como processos de perda física são a deposição seca e a deposição úmida (*dry and wet deposition*):

- O processo conhecido como deposição seca ocorre na superfície das águas, da vegetação e do solo e se dá por meio do transporte de espécies gasosas para uma superfície e sua subsequente reação ou adsorção nesta superfície (DERWENT, 1995). Sua ocorrência geralmente varia enormemente com o

tipo de COV e o tipo de superfície envolvidos, assim como com as condições climáticas predominantes. Para compostos muito voláteis, por exemplo, MANAHAN (1994) acredita que este processo não é significativo, e DERWENT (1995) afirma que só tende a ocorrer de forma eficiente com compostos orgânicos que estejam presentes em atmosferas próximas a superfícies;

- O processo chamado deposição úmida consiste na remoção das espécies voláteis por precipitação, resultado da incorporação do material nas chuvas e/ou nas gotículas existentes nas nuvens. Este processo de remoção é significativo somente para aquelas espécies que são solúveis em água. Como a maioria dos compostos orgânicos de baixa massa molar não é solúvel em água, este processo de remoção não é muito importante, exceto para compostos altamente polares, como alguns ácidos carboxílicos e hidroperóxidos de alquila (DERWENT, 1995).

Uma vez que o aumento da massa molar, em compostos orgânicos, tende a diminuir a volatilidade dos compostos e a aumentar sua tendência a adsorver em aerossóis, os processos de deposição seca e úmida são considerados os mais significativos para os compostos orgânicos semivoláteis – SVOCs (DERWENT, 1995).

### **2.2.2 – Processos Químicos de Remoção de COV**

De um modo geral, em termos de processos químicos de remoção na Troposfera, os compostos orgânicos presentes em fase gasosa são degradados principalmente por fotólise e/ou reações químicas com radicais  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{NO}_3$  e com  $\text{O}_3$ , sendo os COV originais transformados em compostos orgânicos oxidados, geralmente mais polares, e que freqüentemente têm menor número de átomos de carbono que o composto original (ATKINSON, 1995). Tais reações de oxidação continuam até que o composto original seja decomposto a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou removido por deposição úmida ou seca, onde pode ter havido conversão de gás

para partícula (condensação de vapores e coagulação de partículas), aumentando a possibilidade da deposição física.

Devido a sua grande diversidade, não serão mostradas em detalhes as reações químicas ocorridas na troposfera pelos compostos orgânicos voláteis. Na seção 2.3.2 será descrito resumidamente o processo reacional que leva à formação de ozônio a partir dos COV. Alguns trabalhos científicos, em específico, podem ser consultados para maiores detalhes a respeito de outros processos reacionais, por exemplo: SEINFELD (1989), ATKINSON (1995), SEINFELD e PANDIS (1998), ATKINSON (2000), JENKIN e CLEMITSHAW (2000) e BAIRD (2002).

### 2.2.3 – Tempo de Vida dos COV na Troposfera

Como afirmado anteriormente, os compostos orgânicos podem sofrer diversos processos de perda/remoção na Troposfera. O tempo de vida global destes compostos na atmosfera normalmente é obtido do somatório de todos estes processos de remoção, como indicado abaixo:

$$1/\tau_{global} = 1/\tau_{dep.úmida} + 1/\tau_{dep.seca} + 1/\tau_{fotólise} + 1/\tau_{OH} + 1/\tau_{NO_3} + 1/\tau_{O_3} + etc \quad (2.1)$$

sendo cada valor  $\tau$  correspondente ao tempo de vida do COV em virtude do processo de remoção relacionado. Cada valor do tempo de vida pode ser calculado como mostrado nas equações abaixo:

- Para o processo de fotólise:

$$\tau_{fotólise} = 1/k_{fot} \quad (2.2)$$

- Para processos de reação de substâncias com radicais são dados, por exemplo, da seguinte forma:

$$\tau_{OH} = 1/(k_{OH} \cdot [·OH]) \quad (2.3)$$

sendo:

- $k_{\text{fotólise}}$  é a constante de velocidade do processo de fotólise do COV;
- $k_{\text{OH}}$  é a constante de velocidade da reação do COV com radicais hidroxila,  $\cdot\text{OH}$ ;
- $[\cdot\text{OH}]$  é a concentração de  $\cdot\text{OH}$  na Troposfera.

A Tabela 2.13 apresenta alguns dos valores calculados para  $\tau_{\text{global}}$ .

Tabela 2.13 – Tempo de vida calculados para alguns compostos orgânicos na Troposfera com respeito à fotólise e às reações com  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3 \cdot$  e  $\cdot\text{OH}$ . Adaptada de ATKINSON (1995).

Composto	Tempo de vida devido a			
	$\cdot\text{OH}^a$	$\text{NO}_3 \cdot^{b, e}$	$\text{O}_3^{c, e}$	Fotólise <sup>d, e</sup>
Propano	13 dias		> 4500 anos	
n-octano	1,7 dia	250 dias	> 4500 anos	
Eteno	1,7 dia	225 dias	10 dias	
Propeno	14 horas	4,9 dias	1,6 dia	
Benzeno	12 dias	> 4 anos	> 4,5 anos	
Tolueno	2,4 dias	1,9 ano	> 4,5 anos	
m-xileno	14 horas	200 dias	> 4,5 anos	
Estireno	6 horas	4 horas	20 horas	
Formaldeído	1,5 dia	80 dias	> 4,5 anos	4 horas
Acetaldeído	22 horas	17 dias	> 4,5 anos	6 dias
Acetona	65 dias	> 1 ano		~ 60 dias
Metanol	15 dias	> 220 dias		
Etanol	4,4 dias	> 50 dias		

<sup>a</sup> Cálculo para 24 h, sendo  $[\cdot\text{OH}] = 8 \cdot 10^5$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$  e  $k_{\text{OH}}$  a 298 K;

<sup>b</sup> Cálculo para 12 h no período noturno, sendo  $[\text{NO}_3 \cdot] = 5 \cdot 10^8$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ ;

<sup>c</sup> Para uma média de 24 h, sendo  $[\text{O}_3] = 7 \cdot 10^{11}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ ;

<sup>d</sup> Para as horas mais quentes do dia (sol a pino);

<sup>e</sup> Não foram fornecidos detalhes sobre os dados empregados nas estimativas do tempo de vida.

## **2.3 – PRINCIPAIS PROBLEMAS CAUSADOS POR COV NA ATMOSFERA**

Por conta da grande diversidade de compostos que constituem os COV, somente há algum tempo esta foi considerada como uma classe importante de poluentes do ar. A partir deste momento, iniciaram-se as pesquisas sobre a presença desses compostos e sua influência na atmosfera, sendo os principais avanços ocorrendo na identificação dos problemas ambientais causados pelos mesmos (DERWENT, 1995). Dentre os principais, destacam-se principalmente: efeitos tóxicos e/ou cancerígenos à saúde humana e a formação fotoquímica do *smog* na troposfera. Tais problemas são abordados em mais detalhes nas subseções seguintes.

### **2.3.1 – Efeitos Prejudiciais dos COV à Saúde Humana**

Compostos orgânicos voláteis, de um modo geral, representam uma ameaça para os seres vivos tanto diretamente quanto indiretamente, pois além de muitas destas substâncias exercerem efeitos narcóticos e/ou serem tóxicas, na Troposfera elas também participam da formação fotoquímica do ozônio e de outras substâncias fortemente oxidantes, como é o caso do PAN e do PBN, respectivamente, nitratos de peroxiacetila e peroxibenzoíla, as quais são agressivas aos organismos vivos (CRUMP, 1995; LORA, 2000).

Dentre os efeitos tóxicos desencadeados exclusivamente por COV, os mais comuns incluem irritação da mucosa e problemas renais, hepáticos, neurológicos e hematológicos (CHIVIAN et al., 1994; CRUMP, 1995). As maiores preocupações existem com respeito às substâncias enquadradas na classe dos “*air toxic*”, aquelas espécies com potencial para induzir câncer. Diversos fóruns internacionais têm discutido mecanismos de controle para estes compostos, bem como têm pesquisado outras substâncias que possam ser incluídas neste grupo. São destacados na Tabela 2.14 alguns dos COV pertencentes à classe “*air toxic*”, assim como informações relevantes a respeito dos perigos que os mesmos apresentam à saúde humana.

### 2.3.2 – Formação Fotoquímica do Smog na Troposfera

Originalmente, o termo “smog” foi empregado para descrever a combinação de fumaça (*smoke*) e neblina (*fog*) que, juntamente com SO<sub>2</sub> (dióxido de enxofre, composto redutor), era formada em Londres durante a queima de carvão com alto teor de enxofre (MANAHAN, 1994). Este tipo de episódio de poluição do ar é conhecido como “smog redutor ou sulfuroso”, também chamado de “smog industrial” (BRAGA et al., 2002).

Tabela 2.14 – Alguns COV pertencentes à classe dos “air toxics”, efeitos potenciais e informações adicionais.

Poluente	Efeito Potencial	Informações Adicionais
Benzeno 1,3-Butadieno	Causam leucemia e polycythaemia. <sup>a,b</sup>	Exposição ao Benzeno afeta à saúde, pois é cancerígeno e genotóxico. <sup>a</sup>
Formaldeído	Pode causar câncer no trato respiratório e alimentar. É comprovadamente cancerígeno em animais, segundo a IARC – International Agency for Research on Cancer. <sup>b</sup>	Exposição em curto prazo: Irritação dos olhos e trato respiratório superior. <sup>b</sup>
Diclorometano Tolueno Estireno Tetracloroetileno	Afetam o sistema nervoso central. <sup>b</sup>	Tolueno: concentrações acima de 500 ppm provocam dores de cabeça, náusea e perda da coordenação motora. <sup>b</sup>
Clorofórmio 1,2-Dicloroetano Tricloroetano Tetracloroeto de carbono	Apresentam propriedades carcinogênicas e/ou genotóxicas. <sup>b</sup>	O 1,2-DCE é uma das principais matérias-primas para a fabricação de MVC (monocloreto de vinila). <sup>b</sup>

Fontes: <sup>a</sup> LORA (2000), <sup>b</sup> CRUMP (1995).

A expressão “*smog fotoquímico*” ou simplesmente “*smog*” é mais empregada atualmente para denotar uma atmosfera fotoquimicamente oxidante. O “*smog fotoquímico*” é formado na atmosfera pela reação entre hidrocarbonetos (os COV) e óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), na presença de luz solar e em massa de ar parada. São formadas substâncias oxidantes: o oxidante primário é o ozônio, e os demais são peróxido de hidrogênio, peróxidos orgânicos (ROOH), nitrato de peroxiacetila (PAN) e nitrato de peroxibenzoíla (PBN) etc (MANAHAN, 1994). A formação destes poluentes somente acontece algum tempo depois da emissão e a uma certa distância da fonte dos poluentes requeridos para sua formação:  $\text{NO}_x$  e hidrocarbonetos (SEINFELD, 1989). Além disso, a formação do *smog* é dependente da presença da luz solar, o que indica uma variação da concentração das espécies envolvidas ao longo do dia.

O mecanismo básico proposto para a formação do *smog* e do ozônio na Troposfera pode ser visto na representação esquemática a seguir, Figura 2.3.

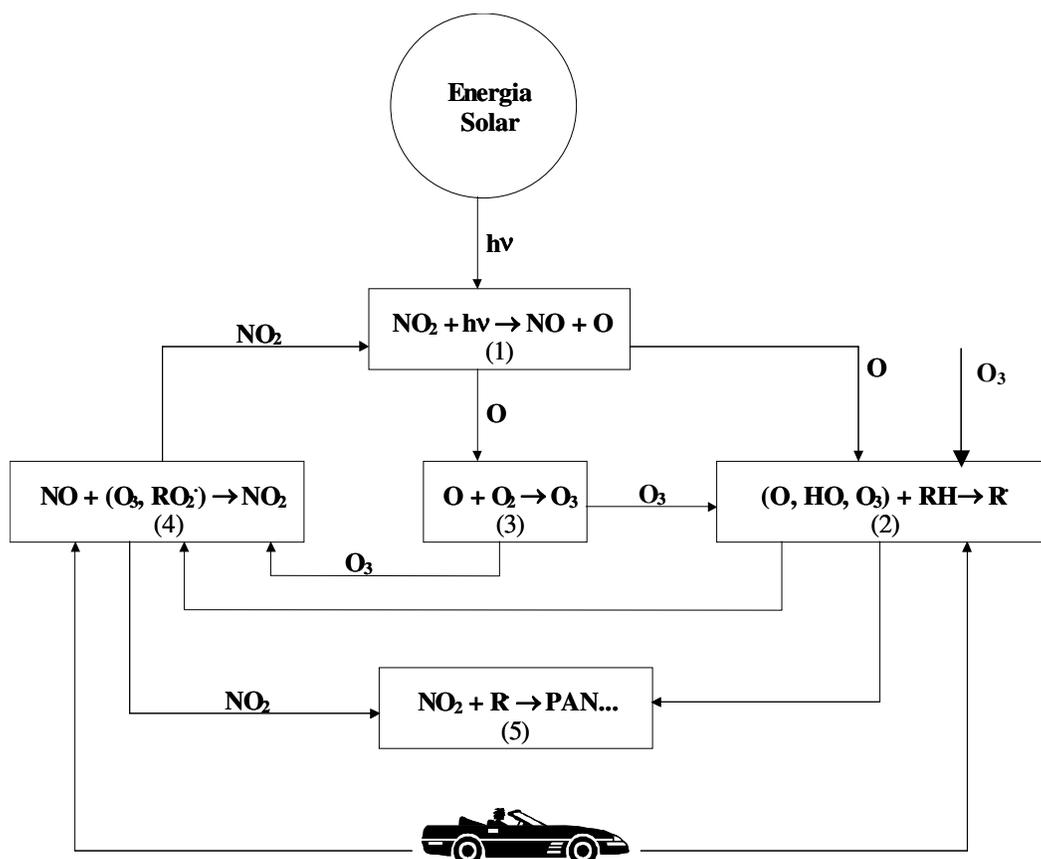


Figura 2.3 – Mecanismo simplificado de formação do *Smog* Fotoquímico a partir de hidrocarbonetos e  $\text{NO}_x$ . Adaptado de LORA (2000).

Vale ser destacado o papel dos compostos orgânicos voláteis neste ciclo (SEINFELD, 1989; MANAHAN, 1994):

- Primeiramente, servem na reação 2 como fontes de radicais livres para a reação 5, ou seja, contribuindo para a formação de outros oxidantes fotoquímicos, como é o caso do PAN;
- Servem também de fonte de radicais peroxialquila  $RO_2\cdot$ , consumidos na reação 4. Tais radicais  $RO_2\cdot$  reagem com o NO na reação 4, regenerando o  $NO_2$  consumido na reação 1, e diminuindo o consumo de ozônio naquela mesma reação e, desta forma, auxiliando no acúmulo de ozônio na Troposfera.

Observa-se, portanto, neste esquema simplificado que a presença dos hidrocarbonetos é vital para a ocorrência do processo de formação do smog.

Segundo autores como CHIVIAN et al. (1994) e BAIRD (2000), o “*smog fotoquímico*” é um dos principais problemas de poluição do ar em muitos lugares do mundo, tais como Los Angeles, Cidade do México, Zurique. As áreas onde se observa a formação deste tipo de “*smog*” caracterizam-se por apresentar redução da visibilidade e por causar irritações nos olhos, devido à formação de oxidantes no ar, particularmente o  $O_3$ . Sua principal fonte é a emissão veicular, visto que veículos automotores emitem ambos: hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio (componentes requeridos para surgimento do *smog* fotoquímico) (MANAHAN, 1994). Portanto, sua formação é muito comum em áreas urbanas, também ocorrendo em áreas industriais e nos campos, sendo nestes últimos com menores frequências.

### **2.3.3 – Efeitos Prejudiciais do Smog**

Como engloba uma atmosfera fortemente oxidante, o *smog* causa efeitos prejudiciais à fauna, à flora e aos seres humanos de um modo geral. Alguns dos principais prejuízos são descritos a seguir:

- Efeitos na atmosfera: partículas aerossóis são formadas pela polimerização das moléculas menores produzidas nas reações de formação do *smog*. Portanto, reduzem a visibilidade e a intensidade de radiação solar direta (MANAHAN, 1994);
- Prejuízos à saúde humana: o ozônio é tóxico e em concentrações acima de 0,15 ppm<sub>v</sub> causa tosse, espirros, constrição dos brônquios e irritação nas mucosas respiratórias (MANAHAN, 1994). Além disso, conforme já citado, há no *smog* a formação de aerossóis. Estes aerossóis contêm normalmente hidrocarbonetos adsorvidos (álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, ésteres e nitratos orgânicos), os quais podem causar sérios danos ao trato respiratório, conforme citado em CHIVIAN et al. (1994), REICHHARDT (1995b), AZEVEDO et al. (1999) e LORA (2000);
- Danos a materiais: o ozônio e o PAN atacam a borracha sintética, os tecidos, as tintas e outros materiais. As tintas empregadas em pintura artística perdem a cor se submetidas a concentrações de ozônio típicas do “*smog fotoquímico*” das grandes cidades, sendo outros materiais como tecidos, celulose e polímeros também afetados por altas concentrações deste oxidante (LORA, 2000);
- Toxicidade em plantas: os principais componentes do *smog* que são fitotóxicos são o ozônio, o PAN e NO<sub>x</sub>. Estes poluentes penetram nos organismos vegetais através da respiração normal, provocando a destruição da clorofila e a interrupção da fotossíntese (LORA, 2000). Devido à baixa toxicidade do NO<sub>x</sub> e às baixas concentrações de PAN e outros oxidantes, o O<sub>3</sub> é considerada a maior ameaça à vida das plantas, pois rápidas exposições a níveis de 0,06 ppm<sub>v</sub> podem temporariamente reduzir a taxa de fotossíntese pela metade, reduzindo o crescimento da planta e sem apresentar lesões visíveis na mesma (MANAHAN, 1994).

## 2.4 – MEDIDAS PARA CONTROLE DAS EMISSÕES DE COV

Devido a tudo que foi descrito na seção anterior, verifica-se no mundo inteiro uma preocupação em criar meios de controle da formação dos componentes constituintes do *smog*, especialmente o ozônio. Por conta disso, políticas de gerenciamento ambiental propondo a redução da emissão dos poluentes primários (COV e NOx) já vêm sendo implementadas há algumas décadas (BRAGA et al., 2002). No entanto, já no fim da década de 80 do século passado, tais esforços demonstraram não repercutir em diminuições significativas da concentração de ozônio (SEINFELD, 1989).

Pesquisas posteriores investigaram e propuseram formas de reduzir diversos fatores que aumentavam a poluição atmosférica urbana. Ênfase foi dada principalmente aos fatores diretamente relacionados a emissões veiculares (KOEHL et al., 1991, CALVERT et al., 1993; BURNS et al., 1994; PERRY e GEE, 1995; REICHHARDT, 1995a; GEE e SOLLARS, 1998), sendo as propostas relacionadas a melhoramentos na operação e no projeto dos motores de combustão interna, reformulação de combustíveis, tratamento dos gases de escape com conversores catalíticos e estabelecimento de normas para redução de emissão para veículos novos etc (LORA, 2000; BRAGA et al., 2002; CETESB, 2002).

Verificando o porquê das reduções na emissão de NOx e de COV não levarem necessariamente a uma diminuição na concentração de ozônio na Troposfera, os trabalhos de WOLFF e KORSOG (1992) e WOLFF (1993) verificaram que a diminuição das emissões de NOx, em condições de baixa relação COV/NOx, era acompanhado por acréscimos na concentração do ozônio, fenômeno conhecido como “efeito de inibição do NOx” (LORA, 2000).

Atualmente esta dependência entre a concentração de ozônio e a relação COV/NOx pode ser descrita através do diagrama a seguir, Figura 2.4, que fornece as isopleias – curvas de mesma concentração - para o ozônio em função das concentrações de COV e NOx. Conforme pode ser verificado, três regiões distintas são observadas:

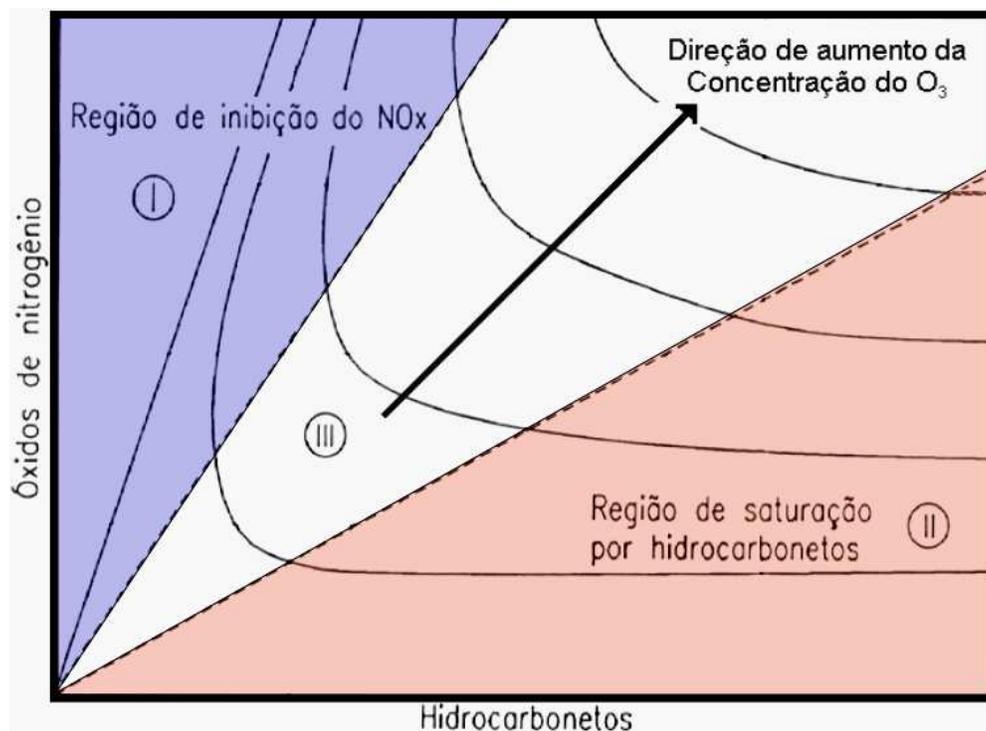


Figura 2.4 – Diagrama com as isoplethas para o ozônio em função das concentrações de óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos reativos. Adaptada de LORA (2000).

- Região I – Região de inibição do NO<sub>x</sub>, onde a diminuição da concentração de NO<sub>x</sub> aumenta a concentração de ozônio. Nesta região a formação de ozônio deve ser controlada pela redução da concentração de COV presentes no ar, por isso também é conhecida como região limitada pelos COV (*hydrocarbon-limited region*) (SEINFELD e PANDIS, 1998);
- Região II – Região de saturação dos COV ou região limitada pelo NO<sub>x</sub>, onde a redução da concentração de compostos orgânicos não tem efeito sobre a formação de ozônio e, por conta disso, para controlar a formação do ozônio deve-se agir reduzindo principalmente a concentração de NO<sub>x</sub>;
- Região III – Região onde a concentração de ozônio depende fortemente da razão COV/NO<sub>x</sub>. Localidades cujas condições ambientais (concentrações de COV e NO<sub>x</sub>) estejam dentro dessa região, reduções nas concentrações de COV ou de NO<sub>x</sub> levam à redução na quantidade de ozônio formado.

Verifica-se, em função dos resultados expostos acima, que reduzir a concentração de ozônio na Troposfera é uma tarefa complexa. No entanto, segundo LORA (2000), a redução da concentração de COV tem se mostrado mais eficiente e mais barata que a diminuição das emissões de NOx, o que estimula pesquisas mais específicas sobre tais compostos. Adicionalmente, segundo SEINFELD e PANDIS (1998), as condições (razão COV/NOx) encontradas em atmosferas urbanas, onde se têm altas emissões de NOx, aproximam-se daquelas presentes na Região I, ou seja, para controle do ozônio formado é necessário reduzir predominantemente a concentração de COV presentes no ar.

## **2.5 – POTENCIAL DOS COV NA FORMAÇÃO DO OZÔNIO**

Nesta pesquisa, pretende-se quantificar, dentre outros, alguns dos compostos responsáveis pelos altos níveis de concentração de ozônio que vêm sendo encontrados na Região Metropolitana de São Paulo. Assim, a fim de que sejam bem definidos os compostos-alvos é necessário conhecer em mais detalhes as formas de se avaliar as reatividades dos COV quanto à formação de ozônio troposférico.

Conforme já foi citado, uma das grandes relevâncias de se estudar COV na atmosfera está relacionada com o fato destes poluentes reagirem com NOx para gerar ozônio e outras substâncias oxidantes. No entanto, estas reações se processam por mecanismos e taxas de reação diferentes para as várias espécies de compostos pertencentes à classe dos COV. Deste modo, quando se deseja diminuir a formação de ozônio controlando a concentração dos COV é de suma importância conhecer as classes de compostos que apresentam o maior potencial em formar ozônio.

SEINFELD e PANDIS (1998) afirmam que a taxa de formação de ozônio a partir de um determinado COV é função de três fatores: a concentração atmosférica das espécies presentes, a taxa de reação com espécies reativas ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{O}_3$ ) e o número de moléculas de  $\text{O}_3$  produzidas a cada vez que o COV é oxidado. Existem reportadas na literatura diversas formas de avaliar a reatividade

dos COV na formação de ozônio, sendo as mais empregadas os experimentos em câmaras ambientais (*smog or environment chambers*), a comparação das constantes de taxa da reação do COV com o radical  $\cdot\text{OH}$  e o emprego de escalas de reatividade baseadas no incremento de reatividade (BERGIN et al., 1999). Alguns destes tipos de avaliação são brevemente comentados a seguir.

### 2.5.1 - Comparação dos Valores de $k_{\text{OH}}$

Embora esta não seja uma medida da reatividade de formação de ozônio, para a maioria dos COV a reação com radicais  $\cdot\text{OH}$  é o principal processo que desencadeia as reações que levam à formação do ozônio (SEINFELD e PANDIS, 1998). Nesta metodologia, o COV mais reativo é aquele com a maior constante de reação com o radical  $\cdot\text{OH}$ ,  $k_{\text{OH}}$ . O potencial de formação de ozônio de um dado composto orgânico volátil é avaliado pelo produto da concentração deste COV pela sua  $k_{\text{OH}}$ , conforme mostrado na equação 2.4.

$$\text{Potencial para formação de ozônio} = k_{\text{OH}} \times [\text{COV}] \quad (2.4)$$

sendo:

- $k_{\text{OH}}$  é a constante de velocidade da reação do COV com radicais hidroxila;
- $[\text{COV}]$  é a concentração do COV.

Variações deste último procedimento podem ser encontradas em termos de escalas relativas de potencial, como está descrito em SEINFELD e PANDIS (1998), onde uma escala que define a “Concentração Equivalente de Propeno” é empregada para avaliar a contribuição relativa de cada COV na formação do ozônio.

Esta abordagem apresenta as vantagens de os valores de  $k_{\text{OH}}$  serem conhecidos ou poderem ser estimados para a grande maioria dos COV de relevância. Adicionalmente, estes mesmos valores são propriedades únicas dos

COV, não dependendo, assim, das concentrações de outros poluentes presentes na atmosfera. No entanto, dentre as principais desvantagens deste método, existe o fato de muitos COV, como é o caso do formaldeído, reagirem significativamente por fotólise ou com outras espécies presentes na atmosfera ( $\cdot\text{NO}_3$ ,  $\text{O}_3$  etc), o que invalida a aplicação desta metodologia para estes compostos (BERGIN et al., 1999).

Adicionalmente, somente a primeira reação (formação de radicais peróxidos ao reagir com os radicais OH) é considerada; as demais etapas do processo que conduzem à formação de  $\text{O}_3$  são desprezadas e, portanto, efeitos relevantes como a tendência do COV em aumentar ou diminuir a concentração de radicais no meio reacional, a reatividade dos produtos formados pelas reações dos COV e a tendência do COV em remover  $\text{NO}_x$  do sistema não são considerados (SEINFELD e PANDIS, 1998; BERGIN et al., 1999).

Mesmo com todas as limitações apresentadas, estimativas do potencial de formação de ozônio empregando o produto do valor de  $k_{\text{OH}}$  pela concentração do COV encontra emprego em alguns trabalhos científicos, como ocorreu em GROSJEAN et al. (1998b), que empregou esta medida de potencial, juntamente com a escala MIR, para avaliar os principais compostos responsáveis pelas concentrações de ozônio encontradas na atmosfera de Porto Alegre.

### **2.5.2 - Escalas de Reatividade**

Por conta das limitações existentes nas escalas baseadas nos valores de  $k_{\text{OH}}$ , trabalhos como WEIR et al. (1988) e CARTER (1991) propuseram que escalas mais representativas da reatividade real dos COV poderiam ser criadas a partir do conceito de Reatividade Incremental ou Incremento de Reatividade (*Incremental Reactivity - IR*), a qual fornece a quantidade de  $\text{O}_3$  formado por unidade de COV adicionado a ou subtraído de uma mistura de COV numa dada massa de ar, quando esta variação na quantidade de COV se aproxima de zero (SEINFELD e PANDIS, 1998):

$$\text{Reatividade Incremental } (IR_i) = \frac{\partial[O_3]}{\partial[COV]_i} = \left( \frac{\Delta[O_3]}{\Delta[COV]_i}, \text{ com } \Delta[COV]_i \rightarrow 0 \right) \quad (2.5)$$

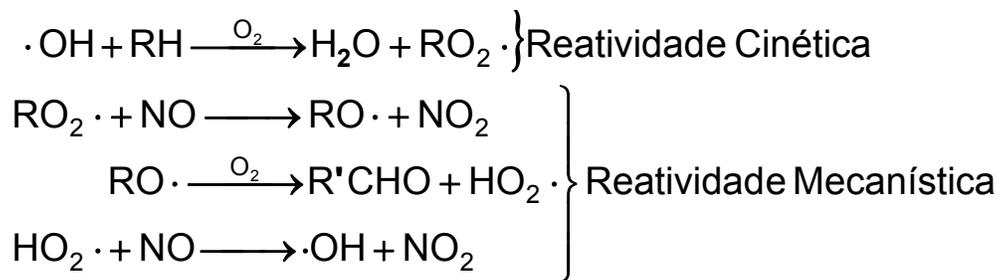
sendo os colchetes empregados para simbolizar as concentrações das espécies em questão e o subscrito i referente ao COV que está sendo examinado.

Para um dado conjunto de reações, como o mostrado a seguir, a reatividade incremental pode ser vista como o produto entre duas parcelas de reatividades independentes:

- Reatividade Cinética: está associada às etapas que levam à formação de radicais peróxidos, ou seja, indica a velocidade com que estes radicais são gerados a partir dos COV através de qualquer tipo de reação (OH, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, fotólise etc). A reatividade cinética para as reações exemplificadas a seguir está unicamente relacionada ao valor de k<sub>OH</sub>;
- Reatividade Mecanística: fornece informações a respeito das etapas subseqüentes que levam à formação do O<sub>3</sub>, ou seja, avalia a tendência das reações subseqüentes em se prolongarem ou serem concluídas. Isto, conforme indicado em SEINFELD e PANDIS (1998), está relacionado diretamente à geração ou ao consumo de radicais responsáveis pelo prolongamento das reações que levam à formação do O<sub>3</sub>, e à tendência do sistema em gerar ou consumir NO<sub>x</sub>.

$$\text{Reatividade Incremental} = \text{Reatividade Cinética} \times \text{Reatividade Mecanística} \quad (2.6)$$

O estudo da grandeza de cada uma dessas reatividades fornece uma indicação de qual é a parte do mecanismo químico responsável pela maior ou menor reatividade de um determinado composto ou de uma classe de compostos para formar ozônio, uma informação valiosa para fins de controle da poluição.



Reação Global :



Como deve ter sido notado, o uso do incremento de reatividade para avaliar o potencial de um determinado COV em formar ozônio apresenta, frente ao método de comparação dos valores de  $k_{\text{OH}}$ , as seguintes vantagens:

- Contém todas as informações já transmitidas por este método, expandindo inclusive para avaliar o efeito de outras formas de geração de radicais peróxido;
- Contém informações importantes sobre as etapas seguintes à formação dos radicais peróxido, englobando mais informações, tais como a regeneração de radicais OH, formação de  $\text{NO}_2$  e reação dos produtos formados, as quais são necessárias ao entendimento do processo de formação do  $\text{O}_3$  como um todo.

Por conta de todas as vantagens que apresenta frente aos demais métodos, a reatividade incremental vem sendo empregada com sucesso na avaliação do potencial de COV para formar ozônio, como também foi descrito no trabalho de GROSJEAN et al. (1998b). Para um dado COV ou para uma mistura destes compostos, o valor da IR é determinado por simulações computacionais e validado confrontando-se os resultados destas simulações com dados experimentais.

Como toda estimativa, esta metodologia também apresenta suas limitações, pois os valores de IR mostram-se bastante dependentes das condições

ambientais onde são avaliados, mais explicitamente, os valores de IR variam bastante com a razão COV/NOx existente do meio em estudo (SEINFELD e PANDIS, 1998). Por conta disso, costuma-se dizer que os valores de IR são funções do COV e do episódio, ou seja, do meio onde são avaliados. Assim, deve-se ter em mente que não é possível criar uma escala de reatividade baseada em valores de IR que seja capaz de prever o impacto dos COV na formação do ozônio sob todas as condições encontradas na atmosfera. Em BERGIN et al. (1999), existe uma prolongada discussão sobre as incertezas existentes nos valores de IR, principalmente, aquelas relacionadas às simulações computacionais, as quais envolvem incertezas nos mecanismos químicos considerados, limitações nos modelos de qualidade do ar empregados em suas estimativas etc.

Para superar a dificuldade citada no parágrafo anterior, costuma-se tomar os valores de IR como médias representativas de simulações em condições particulares da razão COV/NOx e em diversos cenários diferentes. Foi isto que CARTER (1994) efetuou para criar as diversas escalas de reatividade por ele propostas. No total, foram propostas 18 escalas de reatividades. As mais conhecidas e também mais empregadas para fins de controle da poluição estão apresentadas na Tabela 2.15: escalas MIR – “*Maximum Incremental Reactivity*” e MOIR – “*Maximum Ozone Incremental Reactivity*” (BERGIN et al., 1999).

Tabela 2.15 – Escalas de reatividade MIR e MOIR propostas por CARTER (1994).

Escala	Tipo de cenário empregado	Procedimento de Cálculo	Reflete o efeito do COV em
MIR – Maximum Incremental Reactivity	Baixos valores da razão ROG/NOx, quando a concentração de O <sub>3</sub> é mais sensível às variações na concentração dos COV.	Médias dos valores de IR nos cenários MIR	Taxas de formação do O <sub>3</sub>
MOIR – Maximum Ozone Incremental Reactivity	Valores moderados da razão ROG/NOx, quando a formação de O <sub>3</sub> apresenta maior rendimento.	Médias dos valores de IR nos cenários MOIR	Rendimento final do O <sub>3</sub>

Adaptada de BERGIN et al. (1999); ROG – Reactive Organic Gas - Gás orgânico reativo.

A escala MIR é baseada nos valores de IR calculados em cenários onde suas IRs são as mais altas, ou seja, atingem seus máximos valores. Esta condição ocorre quando as concentrações de NO<sub>x</sub> são altas e a relação COV/NO<sub>x</sub> é relativamente baixa (Região I da Figura 2.4), condições características de grandes centros urbanos. Nesta situação, para reduzir a concentração de O<sub>3</sub> deve-se promover a redução da concentração de COV, visto que nesta condição há o efeito da inibição do NO<sub>x</sub> (a diminuição da concentração de NO<sub>x</sub> leva a um aumento na concentração do ozônio). Assim sendo, os cenários que geraram a escala MIR foram caracterizados por condições onde os COV têm a maior influência na formação do ozônio e onde o NO<sub>x</sub> apresenta um forte efeito inibidor (CARTER, 1994). Por este fato, a escala MIR vem sendo aplicada em estudos para redução de ozônio, nos quais a sua formação é mais sensível ao controle dos COV (BERGIN et al., 1999).

De acordo com CARTER (1994), a escala MOIR foi construída tomando por base os valores de IR calculados em condições de NO<sub>x</sub>, tais que são as mais favoráveis à formação do ozônio, ou seja, condições que fornecem o maior pico de concentração de ozônio. Logo, esta escala se mostra representativa das piores condições que levam à formação do ozônio. Segundo BERGIN et al. (1999), esta escala também tem recebido atenção para fins regulamentares porque prevê resultados mais conservativos em termos dos benefícios na substituição por combustíveis alternativos, do que aqueles indicados por outras escalas.

Além das escalas de reatividade criadas por CARTER (1994), na Europa desenvolveram-se as escalas conhecidas como *POCP – “Photochemical Ozone Creation Potential”* (DERWENT et al., 1996). Estas escalas de reatividade empregam um mecanismo químico diferente, explícito para todos os compostos e considerado mais complexo do que aquele empregado na obtenção das escalas desenvolvidas por CARTER (1994). Segundo BERGIN et al. (1999), diferentemente das escalas MIR e MOIR, diversas escalas POCP foram criadas para cenários diferentes, porém nenhuma delas foi criada para representar múltiplas condições.

Para as finalidades desta pesquisa, acredita-se que a escala MIR seja a mais indicada para fornecer estimativas do potencial de formação de ozônio dos

COV. Assumindo-se uma mesma concentração para todos os COV, os valores de reatividade da escala MIR indicam quais os compostos são mais prejudiciais do ponto de vista de formação do ozônio troposférico.

A Tabela 2.16 contém dados da escala MIR para alguns COV baseados nos valores propostos por CARTER (2000). Neste trabalho CARTER corrigiu os valores encontrados anteriormente para a escala MIR em função de estimativas de erros (incertezas) dos parâmetros empregados anteriormente. Os valores estão dispostos em ordem decrescente nesta escala. Como deve ser notado, entre as substâncias com maiores valores de MIR estão aldeídos, alcadienos, compostos aromáticos etc. As substâncias sombreadas em cinza são algumas daquelas que serão analisadas neste trabalho de pesquisa.

Por fim, vale lembrar que, partindo dos valores de reatividade da escala MIR, por exemplo, o potencial de um COV para formar ozônio é quantificado de maneira análoga àquela vista no método de comparação dos valores de  $k_{OH}$ , ou seja, através do produto da reatividade MIR pela concentração do COV no ambiente, como mostrado a seguir na equação 2.7.

$$\text{Potencial de formação de Ozônio do COV}_i = C_i \times \text{MIR}_i \quad (2.7)$$

sendo:  $C_i$  a concentração do  $\text{COV}_i$  na atmosfera ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e  $\text{MIR}_i$  a reatividade do  $\text{COV}_i$  na escala MIR (g de  $\text{O}_3$  formado por g do  $\text{COV}_i$ ).

Pelo fato da medida do potencial de formação de ozônio também levar em consideração a concentração do composto na atmosfera, a ordem de potencial de formação de ozônio tende a diferir bastante da ordem de reatividade. GROSJEAN et al. (1998b) ao avaliar cerca de 66 COV (entre alcanos, alcenos e aromáticos) concluiu que aqueles com maior potencial para formar ozônio na atmosfera de Porto Alegre foram: eteno, m,p-xilenos, propeno, 1,2,4-trimetilbenzeno, tolueno, trans-2-penteno, 2-metil-2-buteno, isobuteno, p-etiltolueno e o-xileno. Vale mencionar que o monóxido de carbono (CO), quando incluído na análise, apresentou, devido à sua elevada concentração, o maior potencial para formar ozônio, embora seu valor de reatividade na escala MIR seja baixo se comparado à maioria dos COV.

Tabela 2.16 – Reatividades (média e limite superior) de COV segundo valores da escala MIR e constante de reação com  $\cdot\text{OH}$ ,  $k_{\text{OH}}$  CARTER (2000). Também são apresentados dados referentes à escala POCP.

Substância	MIR	LSMIR	POCP	$k_{\text{OH}}$ a 298K
1,3-butadieno	13,58	24,85	-	$1,0 \times 10^{-13}$
1,2,3-trimetilbenzeno	11,26	13,94	124,5	$3,3 \times 10^{-11}$
1,3,5-trimetilbenzeno	11,22	13,98	129,9	$5,8 \times 10^{-11}$
Isopreno (2-metil-1,3-butadieno)	10,69	24,66	117,8	$6,9 \times 10^{-13}$
m-Xileno (1,3-dimetilbenzeno)	10,61	15,62	108,8	$2,4 \times 10^{-11}$
Formaldeído (metanal)	8,97	15,81	55,4	$9,2 \times 10^{-12}$
Acroleína (2-propenal)	7,60	25,69	-	$2,0 \times 10^{-11}$
o-Xileno (1,2-dimetilbenzeno)	7,49	14,54	83,1	$1,4 \times 10^{-11}$
1,2,4-trimetilbenzeno	7,18	13,94	132,4	$3,3 \times 10^{-11}$
Acetaldeído (etanal)	6,84	21,36	65,0	$1,6 \times 10^{-11}$
p-Xileno (1,4-dimetilbenzeno)	4,25	14,68	94,8	$1,4 \times 10^{-11}$
Tolueno (metilbenzeno)	3,97	12,07	77,1	$5,9 \times 10^{-12}$
Etilbenzeno	2,79	11,54	80,8	$7,1 \times 10^{-12}$
Álcool n-propílico (propanol)	2,74	7,14	-	$5,5 \times 10^{-12}$
metilciclopentano	2,42	8,18	-	$5,7 \times 10^{-12}$
Cumeno (isopropilbenzeno)	2,32	9,74	74,4	$6,5 \times 10^{-12}$
n-propilbenzeno	2,20	9,34	71,3	$6,0 \times 10^{-12}$
3-metilpentano	2,07	5,05	66,1	$5,4 \times 10^{-12}$
metilcicloexano	1,99	6,54	73,2	$1,0 \times 10^{-11}$
Estireno (etenilbenzeno)	1,95	16,15	7,70	$5,8 \times 10^{-11}$
3-metilhexano	1,86	7,65	73,0	$7,2 \times 10^{-12}$
Álcool etílico (etanol)	1,69	6,4	44,6	$3,3 \times 10^{-12}$
n-pentano	1,54	4,83	62,4	$4,0 \times 10^{-12}$
cicloexano	1,46	6,33	59,5	$7,3 \times 10^{-12}$
n-hexano	1,45	5,08	64,8	$5,5 \times 10^{-12}$
2,2,4-trimetilpentano	1,44	2,78	-	$3,6 \times 10^{-12}$
2-metilhexano	1,37	7,51	71,9	$6,9 \times 10^{-12}$
n-butano	1,33	4	59,9	$2,5 \times 10^{-12}$
n-heptano	1,28	5,2	77,0	$7,0 \times 10^{-12}$
n-octano	1,11	5,21	68,2	$8,8 \times 10^{-12}$
n-nonano	0,95	5,02	69,3	$1,0 \times 10^{-11}$
n-decano	0,83	4,82	68,0	$1,1 \times 10^{-11}$
Benzeno	0,81	4,39	33,4	$1,2 \times 10^{-12}$
Álcool i-propílico (2-propanol)	0,71	7,36	21,6	$5,3 \times 10^{-12}$
Álcool metílico (metanol)	0,71	1,65	20,5	$9,0 \times 10^{-13}$
Propano	0,56	2,61	41,1	$1,1 \times 10^{-12}$
Etano	0,31	0,92	14,0	$2,6 \times 10^{-13}$
Monóxido de Carbono	0,058	0,45	2,70	$2,1 \times 10^{-13}$
Metano	0,0139	0,025	3,40	$6,6 \times 10^{-15}$

\* MIR (g de  $\text{O}_3$  por g do COV),  $k_{\text{OH}}$  ( $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) e POCP (relativa ao eteno: POCP = 100). LSMIR – Limite superior para a reatividade MIR; Dados disponíveis em: [www.cefic.org](http://www.cefic.org) e [cert.ucr.edu/~carter/reactdat.htm](http://cert.ucr.edu/~carter/reactdat.htm).

## 2.6 – CONCENTRAÇÕES DE COV NA ATMOSFERA AMBIENTE.

São encontrados na literatura científica inúmeros estudos que reportam concentrações de compostos orgânicos voláteis em vários lugares do mundo: antiga União Soviética (IOFFE et al., 1977), Austrália (DUFFY et al., 1999), Itália (CICCIOLI et al., 1992; BROCCO et al., 1997), Alemanha (THIJSSE et al., 1999), Reino Unido (DOLLARD et al., 1995; LEACH et al., 1999; DERWENT et al., 2000), Dinamarca (RAASCHOU-NIELSEN, 1997) Espanha (ALONSO et al., 1999; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ et al. 1999; BAROJA et al., 2004; FÉRNANDEZ-VILLARRENAGA et al., 2004), Grécia (KALABOKAS et al., 2001), Tailândia (LEONG et al., 2002), Hong Kong - China (HO et al, 2002), Estados Unidos (KIRCHSTETTER et al., 1996; MOHAMED et al., 2002), França (BADOL et al., 2004), Suécia (WIDEQVIST et al., 2003), México (SÁNCHEZ et al., 2004), Japão (YAMAMOTO et al., 2000) etc. Entretanto, nota-se que há uma tendência geral de caracterizar a presença destes poluentes em atmosferas urbanas, em virtude da exposição de um número maior de pessoas a estes poluentes.

Ambientes urbanos e industriais podem mostrar diferenças bastantes marcantes nas concentrações ambiente. KALABOKAS et al. (2001) estimaram a emissão de COV no entorno de uma refinaria em Corinto, Grécia. As concentrações monitoradas foram maiores para hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e trimetilbenzenos) do que para parafinas (n-hexano, n-heptano e n-octano). Os presentes em maiores níveis foram tolueno e n-hexano. Quando as concentrações destes compostos foram comparadas com as registradas no centro de Atenas e Tessalônica, verificou-se que as mesmas foram menores no entorno da refinaria.

SOUSA (2002) monitorou a presença de COV específicos no ar da região do município de Paulínia, situado na região metropolitana de Campinas-SP. Nesta cidade se encontra o pólo industrial de Paulínia, o qual é composto por diversas indústrias químicas e por uma refinaria de grande porte. A autora verificou em regiões próximas às indústrias níveis de benzeno acima dos encontrados em locais mais próximos ao centro da cidade, onde a poluição atmosférica é dominada por emissões veiculares.

GHELERI (2003), para efetuar a validação da amostragem passiva de benzeno, necessitou de locais onde a concentração deste composto é normalmente maior. Os locais escolhidos foram aqueles nos quais SOUSA (2002) encontrou níveis mais elevados de benzeno em Paulínia e a Vila Carioca na cidade de São Paulo. Esta última localidade, constitui um local com elevados níveis de alguns COV, mais especificamente BTEX, reflexo de uma fonte potencial destes compostos nas vizinhanças: uma base de armazenamento e distribuição de derivados de petróleo situada a poucos metros do local de amostragem.

GIODA et al. (2004) monitoraram a presença de diversos poluentes na cidade de Volta Redonda, no estado do Rio de Janeiro. Esta cidade tem como característica intrínseca uma atividade metalúrgica intensa, onde a produção de coque é considerada a maior fonte de emissão de compostos aromáticos. Amostras foram coletadas na estação da FEEMA (órgão de controle ambiental do estado do Rio de Janeiro) e outros locais espalhados pela cidade. Os resultados deste monitoramento indicaram, em campanhas efetuadas em 1995 e 1996, níveis de benzeno médios da ordem de  $70 \mu\text{g m}^{-3}$ , muito superiores aos que são normalmente observados em atmosferas urbanas. Algumas medidas de controle foram implementadas nas indústrias da região e uma nova campanha de amostragem, efetuada no outono de 1999, indicou uma diminuição significativa nas concentrações deste poluente (concentração média igual a  $23 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

Até em um mesmo local, são registradas, por diversos motivos, variações na concentração de COV. Para COV de origem antrópica presentes no ar, DEWULF e LANGENHOVE (1999) identificaram que, além das flutuações inerentes dos métodos de amostragem e análise dos compostos, as maiores variações nas concentrações estão relacionadas, respectivamente, a flutuações nas fontes emissoras e alterações nas condições meteorológicas locais. Diversas referências citadas por DEWULF e LANGENHOVE (1999) indicam, por exemplo, que as concentrações de compostos aromáticos registrados ao longo do dia em atmosferas urbanas seguem o perfil descrito pelo tráfego de veículos nestas regiões. Outro exemplo indica que as concentrações de alguns compostos foram maiores durante o verão por conta do aumento das emissões evaporativas industriais provenientes em tanques de armazenamento de produtos voláteis.

Em relação aos fatores meteorológicos, tem sido observado na literatura científica que três exercem maior influência nas concentrações de COV:

- Direção dos ventos – a depender do local estudado, a contribuição de fontes específicas pode ser manifestada somente quando as massas de ar são provenientes de uma determinada direção;
- Turbulência atmosférica – a diminuição da turbulência atmosférica (aumento da estabilidade) limita a diluição dos COV emitidos, aumentando sua concentração na atmosfera. Isto é particularmente observado em períodos de inversão térmica, fator que normalmente explica concentrações mais altas de COV em alguns períodos noturnos;
- Atividade fotoquímica – principalmente compostos fotoquimicamente mais ativos demonstram maiores variações de concentração durante a manhã e a tarde do que em períodos noturnos.

Cabe adicionar que variações sazonais (ocasionadas durante as diferentes estações do ano) podem ser responsáveis por alterações nos três fatores acima citados. Por modificarem o regime de ventos, a quantidade de radiação solar incidente e a temperatura ambiente em muitos locais, fenômenos como diminuição da atividade fotoquímica e ocorrência de períodos de inversão térmica no inverno podem levar a aumentos drásticos de concentração de COV nesta época do ano, como vem sendo observado em São Paulo (CETESB, 2003).

Por conta da influência de todos estes fatores meteorológicos na presença de COV na atmosfera, é importante que sejam conhecidas as condições meteorológicas locais durante os períodos de coleta e análise de COV, a fim de que sua influência no local estudado seja adequadamente avaliada e que comparações com outras localidades sejam avaliadas levando em consideração a influência desses parâmetros. Esta preocupação não tem sido observada em várias pesquisas encontradas na literatura científica.

De tudo o que foi dito anteriormente, pode-se afirmar que as variações das concentrações de COV dentro de um mesmo local são consequência da natureza de suas fontes de emissão e da influência de fatores meteorológicos. Um estudo de caso a esse respeito é apresentado no trabalho de DOLLARD et al. (1995). Estes autores compararam os perfis de variação de concentração de etano e benzeno em duas cidades Belfast e Birmingham para todo o ano de 1994. Os principais resultados deste trabalho são resumidos abaixo:

- O etano é um poluente típico na cidade de Birmingham, sendo emitido continuamente por vazamentos de gás natural. Não há fonte específica de emissão de etano em Belfast. Para este poluente em Birmingham, o perfil de variação de concentração mostrou concentrações mais elevadas em períodos noturnos e durante a madrugada. A partir das 6:00 h da manhã ocorreu o rompimento da estabilidade atmosférica noturna e as concentrações começaram a cair, atingindo um mínimo de concentração em torno das 15:00 h, em seguida voltando a subir aos níveis observados no período noturno. Em Belfast, a ausência de fonte de emissão característica deste composto nesta cidade fez com que os níveis apresentados fossem relativamente bem menores e praticamente invariáveis ao longo do dia (Figura 2.5a).
- O benzeno é emitido nas duas cidades predominantemente por fontes veiculares. O perfil de variação temporal observado foi praticamente o mesmo nas duas localidades. Das 6 às 7:00 h da manhã observou-se um aumento nas concentrações em função do rush da manhã, atingindo-se um máximo por volta das 8 ou 9:00 h. A partir das 9 ou 10:00 h da manhã o tráfego de veículos diminui e aumenta a incidência de radiação solar, rompendo a estabilidade atmosférica e provocando a diluição dos poluentes. Este processo se estende até às 14 ou 15:00 h, quando as concentrações voltam a crescer em virtude do que os autores chamaram de “*evening commutor activity*”, quando são cessados os processos de mistura atmosférica. As concentrações de benzeno continuam a aumentar em virtude do rush do fim de tarde e com o aumento da estabilidade atmosférica do período noturno. Por volta das 21:00 h, as concentrações diminuem até o início da manhã, o que foi atribuído à deposição em superfícies (Figura 2.5b).

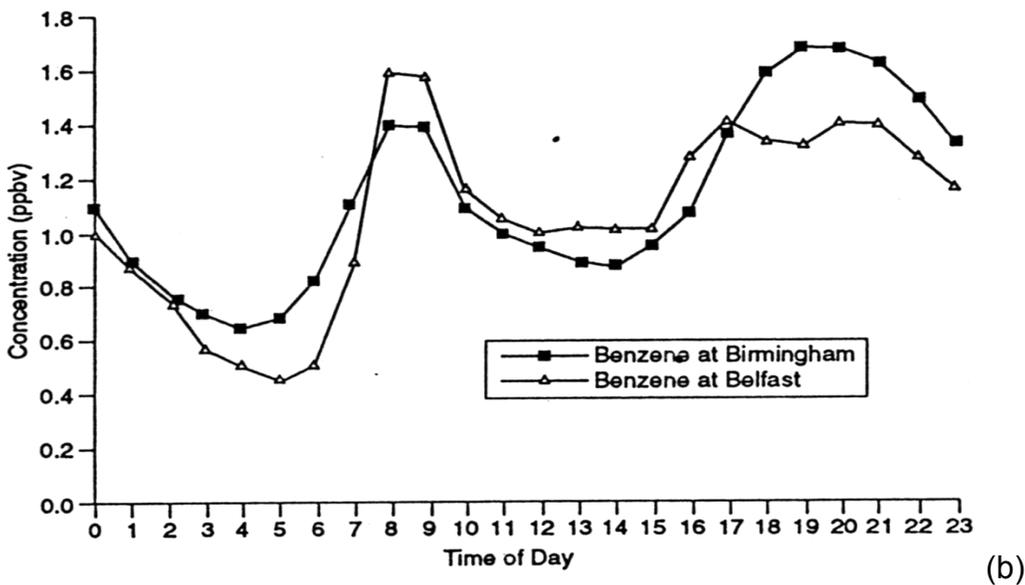
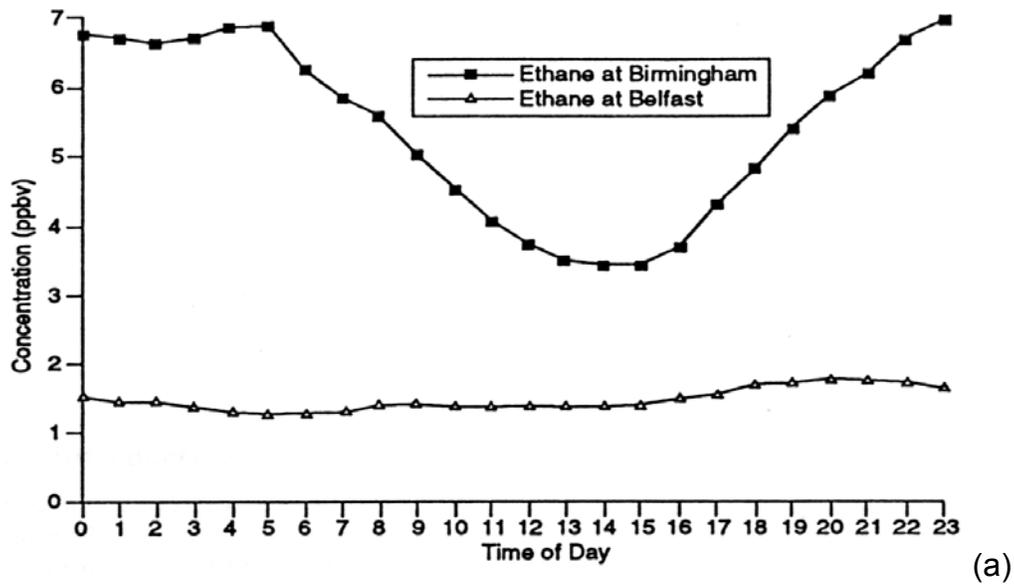


Figura 2.5 – Perfil de variação temporal de COV no Reino Unido: (a) etano - perfil para uma emissão contínua (Birmingham) e ausência de emissão específica (Belfast); (b) benzeno – perfis típicos de emissões veiculares. Fonte: DOLLARD et al. (1995).

Variações de concentração de COV muito semelhantes às observadas na Figura 2.5 foram também reportadas para compostos aromáticos por ALONSO et al. (1999) e BROCCO et al. (1997). Na Figura 2.6 é mostrada a variação de concentração obtida por ALONSO et al. (1999) para o perfil médio de variação

temporal de concentração de compostos aromáticos registrados na cidade de Bilbao em março de 1996.

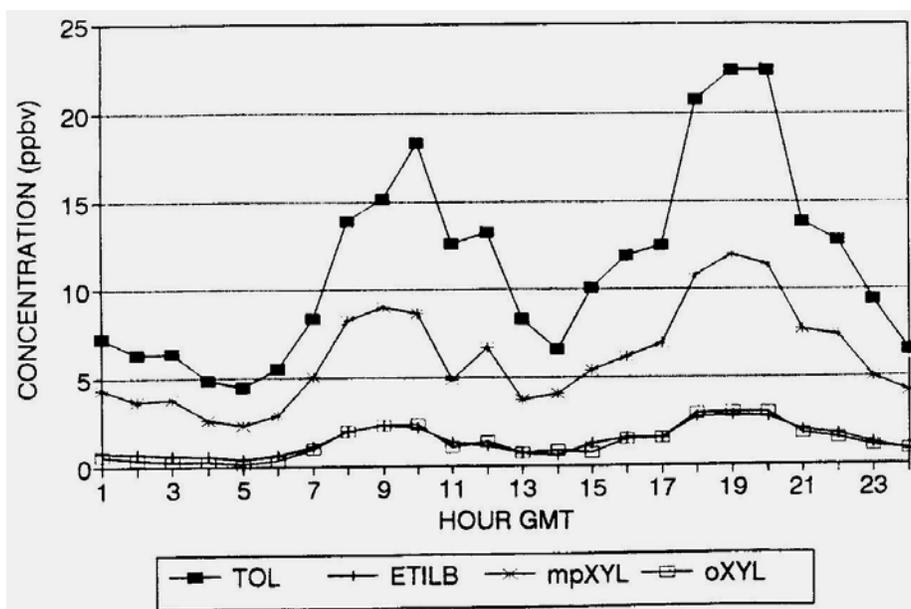
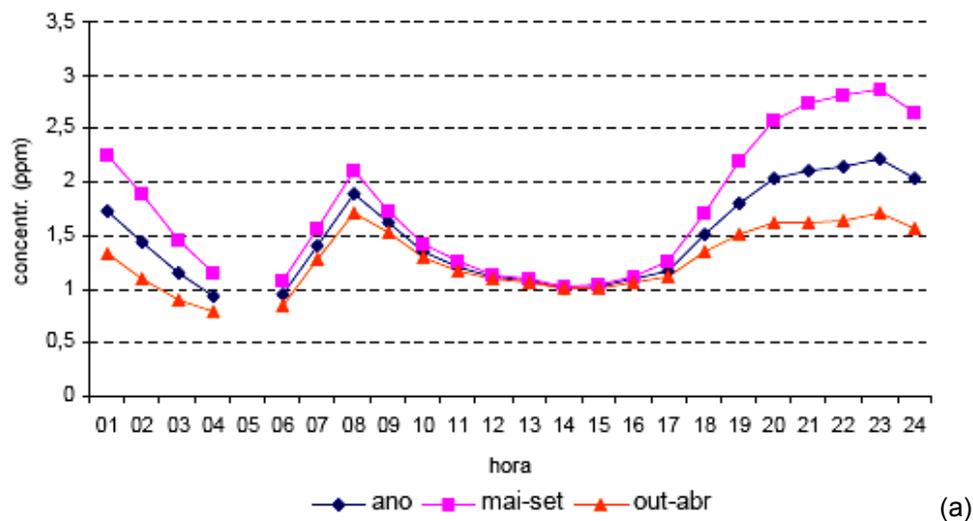


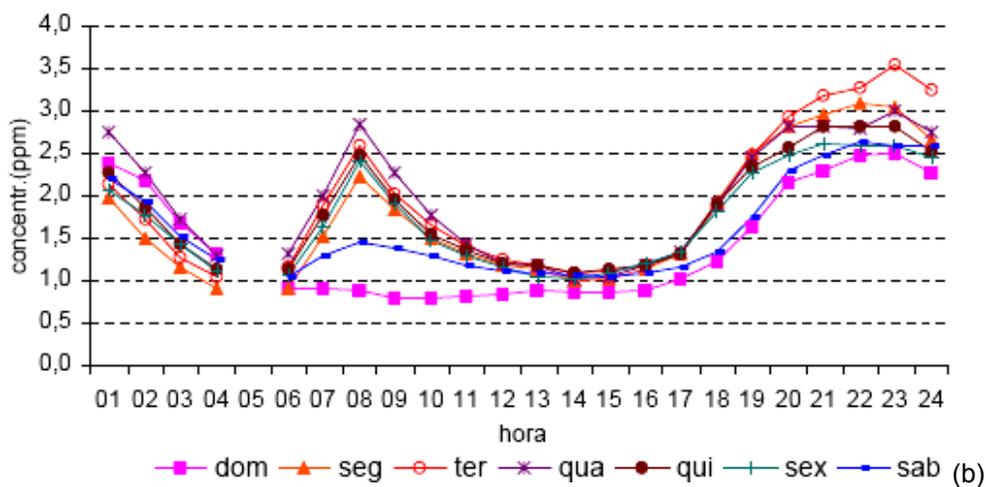
Figura 2.6 – Perfil de variação temporal das concentrações de compostos aromáticos em Bilbao, março de 1996. TOL = tolueno, ETILB = etilbenzeno, mpXYL = m,p-xilenos e oXYL = o-xileno. Fonte: ALONSO et al. (1999).

É reportado em CETESB (2003) o perfil diário de variação da concentração de vários poluentes na Estação S. Caetano do Sul, situada na RMSP. Neste estudo vários poluentes foram caracterizados, dentre eles CO, NO e HCNM (Hidrocarbonetos totais não-metano).

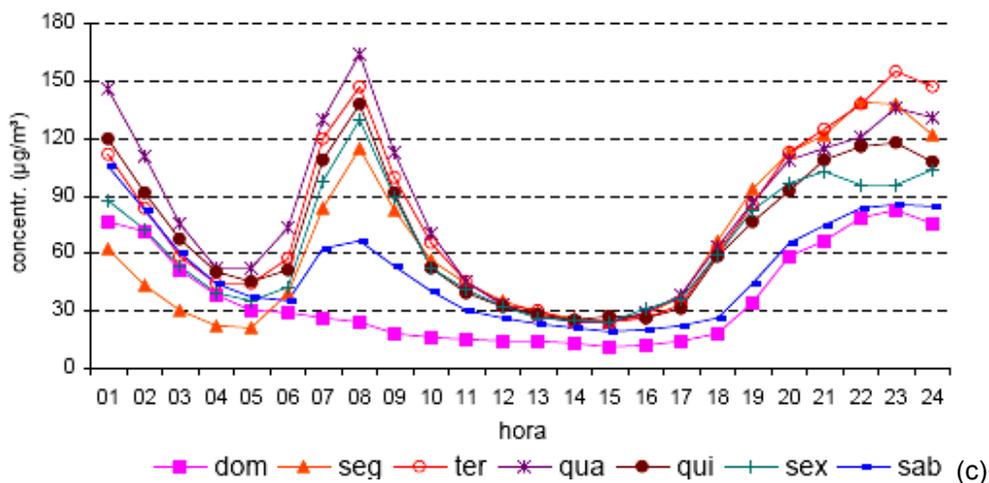
Os perfis de variação de concentração obtidos para poluentes primários típicos da queima parcial de combustíveis em veículos é mostrado na Figura 2.7 a seguir, resultados médios do monitoramento contínuo efetuado nos anos de 1997 a 2001. São também visualizadas variações de concentração em função da sazonalidade (Figura 2.7a) e dos diferentes dias da semana (Figura 2.7b e 2.7c). Os perfis de variação de concentração são similares aos descritos nas Figuras 2.5b e 2.6.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.7 – Perfis médios de variação temporal das concentrações de poluentes monitorados na estação S. Caetano do Sul de 1997 a 2001: (a) CO, em função da época do ano, (b) CO e (c) NO, em função dos dias da semana para os meses de maio a setembro. Fonte: CETESB (2003).

As variações apresentadas em cada curva da Figura 2.7a refletem as influência de fatores meteorológicos que aumentam as concentrações na região nos períodos de final do outono e inverno (mai-set). As variações apresentadas nas Figuras 2.7b e 2.7c mostram variações de concentração ao longo da semana para o período de maio a setembro, onde se observam menores concentrações nos fins de semana em função da diminuição da atividade veicular na região.

Na Figura 2.8 são apresentados os perfis médios diários de variação temporal da concentração de HCNM ao longo dos dias da semana (período de maio a setembro, de 1997 a 2001). O perfil obtido é bastante semelhante ao observado para os outros poluentes (Figuras 2.7b e 2.7c), entretanto algumas diferenças são observadas especialmente nos horários das 4 às 6:00 h da manhã, quando se observam alguns picos de concentração.

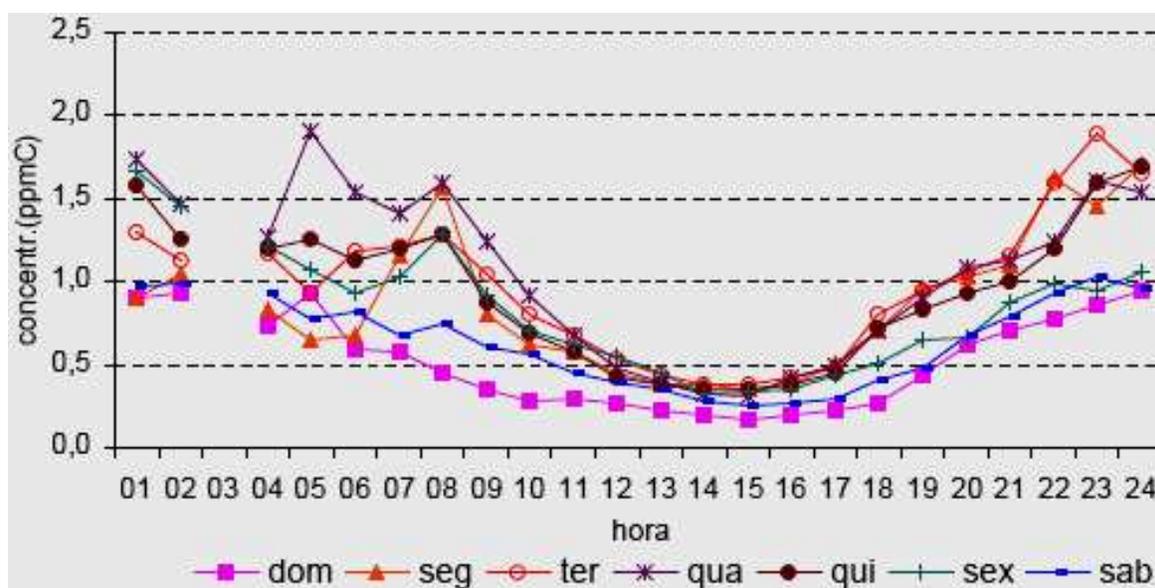


Figura 2.8 – Perfis médios de variação temporal das concentrações de HCNM monitorado na estação S. Caetano do Sul no período de 1997 a 2001. Distinção em função dos dias da semana para os meses de maio a setembro. Fonte: CETESB (2003).

Segundo o estudo efetuado, a análise do comportamento dos HCNM na estação São Caetano do Sul sugeriu que há forte influência de fontes próximas

nas concentrações observadas, localizadas principalmente a NE (tanques de armazenamento de combustíveis da Petrobrás) e a NW da estação (pintura automotiva na fábrica da General Motors). A análise das concentrações médias mostra que elas são mais elevadas no período noturno e madrugada, estando os episódios de máxima concentração registrados na madrugada e associados a situações de calmaria.

As concentrações médias de compostos orgânicos voláteis encontradas em diversos estudos realizados em atmosferas urbanas em todo o mundo podem ser observadas na Tabela 2.17. Valores destacados entre parênteses indicam valores médios ou intervalos de valores médios registrados em diversas campanhas. Intervalos do tipo  $n1 - n2$  indicam os valores mínimos e máximos registrados e intervalos do tipo  $(n1) \pm n2$  se referem, respectivamente, à média e ao desvio padrão obtidos.

Verifica-se nos dados da Tabela 2.17 que a maioria das campanhas engloba principalmente BTEX. Isto se justifica pelo fato destes compostos representarem algumas das substâncias mais tóxicas dentre os COV de baixa massa molar presentes na composição da gasolina (PEDROZO et al, 2002). Observa-se ainda que, dentre os compostos apresentados, os aromáticos apresentam de maneira geral as maiores concentrações, estando tolueno, m,p-xilenos, 1,2,4-trimetilbenzeno e benzeno entre os obtidos em maiores concentrações em praticamente todos os locais apresentados.

Tabela 2.17 – Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$  e \* ppb) de vários COV registradas em ambientes urbanos de vários países.

COV	<sup>§</sup> THIJSSE et al. (1999) Berlin - Alemanha	<sup>§</sup> FERNANDEZ-VILLARRENAGA et al. (2004) La Corunha - Espanha	<sup>§</sup> BROCO et al. (1997) Roma - Itália	<sup>§</sup> HO et al. (2002) Hong Kong	*DERWENT et al. (2000) Reino Unido	*BADOL et al. (2004) Lille - França	*YAMAMOTO et al. (2000) Yokohama - Japão
3-metilpentano	(1,3 – 2,96)	-	-	-	(0,88) ± 0,17	(0 – 0,12)	-
n-hexano	(1,06 – 2,21)	-	(15,8)	-	(0,30) ± 0,13	(0,15 – 0,32)	-
metilciclopentano	(0,65 – 1,29)	-	(12,7)	=	-	-	-
benzeno	(2,24 – 4,76)	(3,43) ± 4,08	(35,5)	(4,85) ± 2,21	-	(0,61 – 1,5)	0,18 – 3,19
cicloexano	-	-	(1,1)	-	-	-	-
2-metilhexano	(0,62 – 1,46)	-	-	-	-	-	-
3-metilhexano	(0,64 – 1,45)	-	-	-	-	-	-
n-heptano	(0,67 – 1,22)	(1,37) ± 1,18	(9,6)	-	(0,12) ± 0,03	(0,09 – 0,22)	-
metilcicloexano	(0,31 – 0,57)	-	-	-	-	-	-
tolueno	(7,10 – 16,93)	(23,6) ± 34,8	(99,7)	(28,81) ± 20,7	(2,07) ± 0,12	(1,2 – 2,7)	0,61 – 27,5
n-octano	(0,45 – 0,70)	(1,42) ± 1,41	(3,2)	-	-	(0,04 – 0,07)	-
etilbenzeno	(1,25 – 3,06)	(3,34) ± 4,28	(17,6)	(3,11) ± 3,31	(0,40) ± 0,05	(0,19 – 0,47)	0,01 – 1,32
m,p-xilenos	(3,49 – 9,19)	(5,08) ± 2,74	(54,6)	(3,98) ± 3,77	(1,27) ± 0,10	(0,50 – 1,40)	0,04 – 4,67
estireno	(0,18 – 0,44)	(0,72) ± 0,65	-	-	-	-	-
o-xileno	(1,24 – 3,23)	(2,74) ± 0,72	(25,1)	(2,85) ± 2,06	(0,46) ± 0,04	(0,18 – 0,55)	0,01 – 0,63
n-nonano	(0,56 – 0,77)	-	-	-	-	-	-
cumeno	(0,12 – 0,28)	(0,20) ± 0,22	-	-	-	-	-
1,3,5-TMB	(0,49 – 1,33)	(0,89) ± 1,07	(22,6)	-	-	(0,05 – 0,15)	-
1,2,4-TMB	(1,72 – 5,06)	(4,15) ± 2,90	(21,0)	-	-	(0,14 – 0,43)	0,09 – 1,28
n-decano	(0,66 – 0,75)	(0,56) ± 0,69	-	-	-	-	-

### **2.6.1 – Concentrações de COV em atmosferas urbanas brasileiras.**

Agindo no sentido de avaliar a concentração de COV em atmosferas urbanas brasileiras, algumas pesquisas foram realizadas no Brasil a fim de caracterizar a qualidade do ar com respeito a estes compostos. A grande maioria dos estudos encontrados na literatura tem avaliado, sobretudo, compostos carbonílicos, tais como ácidos carboxílicos e aldeídos. Merecem destaque neste sentido os trabalhos de ANDRADE et al. (1995), SOUZA e CARVALHO (1997), GROSJEAN et al. (2002).

Na última década estudos envolvendo outras espécies de COV começaram a ser publicados no meio científico brasileiro. Exemplo disto é a série de artigos publicados por GROSJEAN e colaboradores no estudo de compostos orgânicos voláteis em Porto Alegre (GROSJEAN et al., 1998a; GROSJEAN et al., 1998b; GROSJEAN et al., 1999), os estudos conduzidos por diversos grupos de pesquisa do estado do Rio de Janeiro (AZEVEDO et al., 1999, FERNANDES et al., 2002; GIODA et al., 2004; MOREIRA DOS SANTOS et al., 2004) e estudos efetuados no estado de São Paulo (COLÓN et al., 2001; SOUSA, 2002; GHELERI, 2003; ALBUQUERQUE et al., 2004; JUNQUEIRA et al., 2005; PRETTO, 2005).

Dentre as pesquisas mais recentes realizadas na atmosfera da RMSP de São Paulo, destacam-se os trabalhos de SOUZA e CARVALHO (1997), GEE e SOLLARS (1998), MONTERO et al. (2001), COLÓN et al. (2001), POOL et al. (2002), ALBUQUERQUE et al. (2004) e PRETTO et al. (2005). Estas pesquisas são comentadas em detalhes nos próximos parágrafos.

SOUZA e CARVALHO (1997) observaram a presença de ácidos carboxílicos na atmosfera da cidade de São Paulo. Diversos ácidos foram medidos em concentrações variadas, porém os dois que estiveram presentes em maiores concentrações foram o ácido fórmico e o acético, os quais foram atribuídos a emissões da frota veicular.

GEE e SOLLARS (1998) mediram os níveis de diversos COV em cidades da América Latina (Caracas, Quito, Santiago, São Paulo) e da Ásia (Manila, Bangkok). Em geral os níveis registrados na América Latina foram maiores que os registrados em cidades do Reino Unido e outras partes da Europa, mas foram

bem inferiores aos observados nas cidades asiáticas. Dentre os compostos analisados (n-heptano, benzeno, tolueno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), os compostos mais abundantes foram o tolueno e o benzeno.

Em trabalho similar ao efetuado por SOUSA e CARVALHO (1997), MONTERO et al. (2001) investigaram as concentrações de ácidos acético e fórmico, além das concentrações dos respectivos aldeídos na atmosfera da cidade de São Paulo. Analisando-se as razões entre as concentrações medidas para ácido fórmico e ácido acético, bem como a razão entre as concentrações dos aldeídos correspondentes, os pesquisadores verificaram que estes ácidos eram originados predominantemente a partir de processos fotoquímicos, havendo, no entanto, emissões veiculares diretas, as quais, principalmente pela manhã, eram fontes importantes destes compostos na atmosfera. Suas observações os mostraram que as emissões veiculares também foram as principais fontes primárias dos aldeídos pela manhã, enquanto que, do meio-dia à noite, as análises efetuadas sugeriram que tais compostos seriam formados principalmente por reações fotoquímicas.

A pesquisa desenvolvida por COLÓN et al. (2001), consistiu no esforço conjunto entre a CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo e a U. S. EPA – U. S. *Environmental Protection Agency*. Segundo os autores deste trabalho, a cidade de São Paulo é caracterizada como um exemplo de atmosfera dominada por compostos orgânicos oxigenados provenientes de emissões veiculares. De um modo geral, verificou-se que a atmosfera de São Paulo apresentou concentrações de aromáticos, aldeídos e álcoois superiores às encontradas em estudos semelhantes efetuados em cidades norte-americanas.

As análises realizadas por COLÓN et al. (2001) concluíram que a atmosfera de São Paulo era dominada principalmente por etanol, também apresentando concentrações elevadas de metanol e 2-propanol. Embora tal pesquisa tenha sido de curta duração, os resultados foram expressivos, permitindo a identificação de diversos COV em pontos estratégicos desta cidade. Tolueno se mostrou como o composto aromático presente em maiores níveis em praticamente todos os locais monitorados.

POOL et al. (2002) vem investigando a presença de COV, principalmente ácidos carboxílicos e aldeídos, numa série de cenários diferentes dentro da cidade de São Paulo (túneis, parques municipais etc). Os resultados obtidos neste trabalho, conforme afirmam as próprias pesquisadoras, necessitam ainda de investigações mais detalhadas, especialmente para os COV de origem natural. No entanto, as pesquisas efetuadas em túneis têm mostrado níveis de poluição preocupantes quanto às exposições da população a poluentes tóxicos no ar, principalmente, nos freqüentes congestionamentos nas principais vias de acesso e nos túneis da cidade de São Paulo.

ALBUQUERQUE et al. (2004) efetuaram a análise de vários COV em diferentes localidades da RMSP, durante os anos de 2001 e 2002. Foram observadas variações drásticas nas concentrações destes compostos ao longo do dia. Dentre os compostos avaliados, tolueno e benzeno foram os obtidos em maiores concentrações.

PRETTO (2005) efetuou o estudo de gases traço (CO, O<sub>3</sub>, óxidos de nitrogênio, SO<sub>2</sub> e COV) na cidade de São Paulo, de 1999 a 2004. Dentre algumas das mais importantes conclusões deste estudo, a autora observou que as concentrações dos precursores do ozônio são maiores durante o período do inverno, quando as inversões de temperatura ocorrem próximas à superfície, formando uma condição desfavorável para a dispersão dos poluentes. Adicionalmente, foram identificados que os oito hidrocarbonetos (> n-C<sub>3</sub>), mais abundantes na cidade de São Paulo foram nesta ordem: tolueno, n-butano, m,p - xilenos, etilbenzeno, n-pentano, benzeno, buteno e 1,2,4-trimetilbenzeno.

De relevante interesse para esta pesquisa, os trabalhos citados anteriormente reforçam a necessidade de monitoramento da concentração de COV na RMSP, zona densamente povoada e já degradada ambientalmente. Como alguns destes compostos são agressivos à saúde e originam o *smog* fotoquímico, torna-se imprescindível a criação de mecanismos que possibilitem a minimização de sua concentração na atmosfera desta região. Espera-se que este trabalho efetue papel importante na consolidação dos conhecimentos e procedimentos que poderão ser empregados para que este fim seja alcançado.

Na Tabela 2.18 são mostradas as concentrações observadas em diversos estudos realizados em atmosferas urbanas brasileiras para os COV que serão objeto de estudo nesta pesquisa (diferentes locais, períodos de amostragem, diferentes épocas do ano, tempos de amostragem etc). Nas três últimas colunas são apresentados os valores obtidos em diferentes campanhas efetuadas na Região Metropolitana de São Paulo. Os valores destacados entre parênteses indicam valores médios registrados em diversas campanhas. Intervalos do tipo  $n1 - n2$  indicam os valores mínimos e máximos registrados e intervalos do tipo  $(n1) \pm n2$  se referem, respectivamente, à média e ao desvio padrão obtidos.

Como observado na Tabela 2.18, os aromáticos apresentam em geral as maiores concentrações registradas, sendo normalmente tolueno, m,p-xilenos, 1,2,4-trimetilbenzeno e benzeno os compostos presentes, nesta ordem, em maiores concentrações na maioria dos estudos. Mesmas tendências demonstradas nos dados da Tabela 2.17.

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

O capítulo seguinte tratará dos métodos analíticos que serão empregados para a análise dos COV de interesse nesta pesquisa.

Tabela 2.18 – Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) registradas em atmosferas urbanas brasileiras.

COV	GROSJEAN et al. (1998a) Porto Alegre	GROSJEAN et al. (1998b) Porto Alegre	MOREIRA DOS SANTOS et al. (2004) Tubarão – SC	FERNANDES et al. (2002) Rio de Janeiro	CÓLON et al. (2001) São Paulo	GEE E SOLLARS (1998) São Paulo	ALBUQUERQUE et al. (2004) RMSP
3-metilpentano	(19,5)	(5,0) ± 3,7	-	-	-	-	-
n-hexano	(26,9)	(8,1) ± 6,7	-	-	2,5 - 14,8 (6,8)	-	-
metilciclopentano	(16,2)	(7,6) ± 6,1	-	-	-	-	-
benzeno	(24,9)	(11,8) ± 6,9	3,42 – 5,63	Max. 10,0	2,6 - 11,2 (5,9)	5 – 29,6 (16,7)	1,2-11,0 (4,6)
cicloexano	(5,3)	(2,4) ± 1,7	-	-	-	-	-
2-metilhexano	(11,7)	(3,6) ± 2,4	-	-	-	-	-
3-metilhexano	(13,2)	(3,9) ± 2,4	-	-	-	-	-
n-heptano	(14,2)	(5,1) ± 3,3	1,04 – 16,4	-	2,0 - 7,8 (4,3)	2,9 – 27,6 (11,1)	-
metilcicloexano	(10,3)	(4,3) ± 2,9	-	-	-	-	-
tolueno	(43,1)	(20,8) ± 16,8	2,26 – 10,64	Max. 26,3	5,6 - 45,9 (27,9)	10,6 – 74,7 (28,1)	1,2 – 37,0 (16,3)
n-octano	(8,0)	(3,5) ± 2,0	3,42 – 5,64	-	1,4 - 7,0 (4,0)	-	-
etilbenzeno	(13,7)	(5,8) ± 4,1	0,51 – 1,41	-	2,2 - 15,6 (7,6)	2,1 – 10,5 (6,0)	0,30 – 13,0 (2,7)
m,p-xilenos	(28,0)	(14,1) ± 8,5	1,05 – 2,11	Max. 13,7*	6,1 - 30,8 (17,9)	6,7 – 38,2 (18,5)	0,77 – 18,0 (4,8)
estireno	(5,9)	(2,5) ± 2,0	0 – 0,34	-	1,7 - 6,0 (3,1)	-	-
o-xileno	(11,0)	(5,5) ± 3,3	-	Max. 13,7*	1,7 - 8,7 (5,4)	2,2 – 11,1 (6,2)	0,30 – 3,0 (1,0)
n-nonano	(7,5)	(2,5) ± 1,6	0,16 – 0,22	-	1,0 - 4,2 (2,2)	-	-
cumeno	(1,8)	(0,9) ± 0,5	-	-	-	-	-
1,3,5-TMB	(8,8)	(3,2) ± 1,8	-	-	0,5 - 3,4 (1,9)	0,5 – 6,4 (3,0)	0,50 – 3,2 (1,2)
1,2,4-TMB	(19,0)	(7,9) ± 4,4	-	-	2,0 - 12,8 (6,6)	-	#0,30 – 9,4 (3,2)
n-decano	(11,0)	(2,8) ± 2,0	0,08 – 4,39	-	0,6 - 2,9 (1,7)	-	

\* Os valores reportados se referem a xilenos totais; # o valor reportado se refere à soma das concentrações dos COV 1,2,4-TMB e n-decano.

# Capítulo 3

Material e métodos para  
obtenção e interpretação  
dos dados.

Pelo fato dos COV serem encontrados, principalmente na atmosfera de ambientes urbanos, como complexas misturas de compostos orgânicos presentes em concentrações muito baixas, o estudo destes compostos exige técnicas especiais de amostragem, onde são capturados COV pertencentes as mais variadas faixas de volatilidade, e métodos analíticos capazes de separar adequadamente os componentes destas misturas, identificando-os e quantificando-os com sucesso.

A técnica empregada nesta pesquisa consistiu em coletar os COV presentes no ar em tubos adsorventes e, posteriormente, analisar os compostos retidos via dessorção térmica automática/cromatografia gasosa/detecção de ionização de chama ou espectrometria de massa (ATD/GC/FID/MS). Este conjunto de técnicas constitui poderosa ferramenta analítica que vêm sendo empregada com sucesso em várias pesquisas para identificar e quantificar COV presentes na atmosfera (ALONSO et al., 1999; BAROJA et al. 2004; SOUSA, 2002).

Segue nas seções seguintes um detalhamento a respeito dos métodos geralmente empregados.

### **3.1 - AMOSTRAGEM DE COV PRESENTES NO AR**

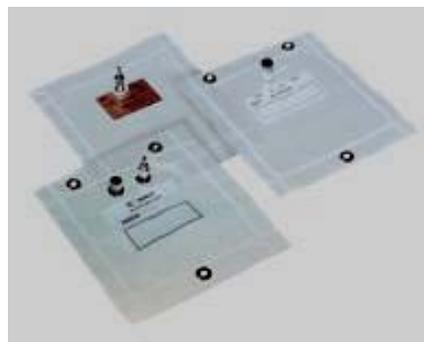
Existem atualmente diversos métodos para coleta de COV presentes no ar. Os métodos mais empregados para tal finalidade incluem os métodos conhecidos como “*whole-air sampling methods*“, os quais compreendem o uso de “*canisters*” e “*inert sampling bags*”, e métodos que empregam tubos adsorventes.

Métodos de amostragem do ar total (*Whole-air sampling methods*) são considerados ideais para a coleta de COV apolares compreendendo principalmente a faixa de n-C<sub>2</sub> a n-C<sub>10</sub>, sendo menos adequados para compostos com pontos de ebulição maiores e para espécies polares (KEITH, 1988; WOOLFENDEN, 1997). Isto representa uma grande limitação ao emprego destes métodos, visto que espécies importantes do ponto de vista de saúde ocupacional dentro de indústrias e nos centros urbanos, além de algumas das espécies mais

relevantes para a formação do ozônio troposférico não podem ser devidamente coletadas por tais metodologias. Na Figura 3.1 podem ser visualizados exemplos de equipamentos que empregam amostragem do ar total.



(a)



(b)

Figura 3.1 – Exemplos de equipamentos usados em “*whole-air sampling methods*”; (a) “*canister*” de aço inoxidável e (b) “*inert sampling bags*”.

O emprego de tubos adsorventes para a coleta de componentes do ar é bastante comum especialmente para o monitoramento de ambientes fechados (REEVE, 2002). Com esta metodologia, o ar é recolhido do ambiente migrando para dentro de tubos empacotados de material adsorvente, os quais são responsáveis pela captura das substâncias de interesse que apresentam afinidade pelo mesmo.

Esta migração pode ocorrer por transporte natural, ou seja, difusão molecular, processo chamado de amostragem passiva ou difusiva (Figura 3.2a). Ocorre também pelo emprego de pequenas bombas amostradoras (tipo diafragma) que promovem, numa vazão controlada, a passagem forçada do ar ambiente dentro dos mesmos tubos adsorventes, processo de amostragem ativa (Figura 3.2b). Por qualquer uma das formas descritas, amostragem ativa ou passiva, como resultado final da coleta tem-se um tubo contendo um material adsorvente impregnado de substâncias, as quais foram retidas durante a coleta e que precisam ser removidas do leito adsorvente a fim de que possam ser devidamente analisadas.

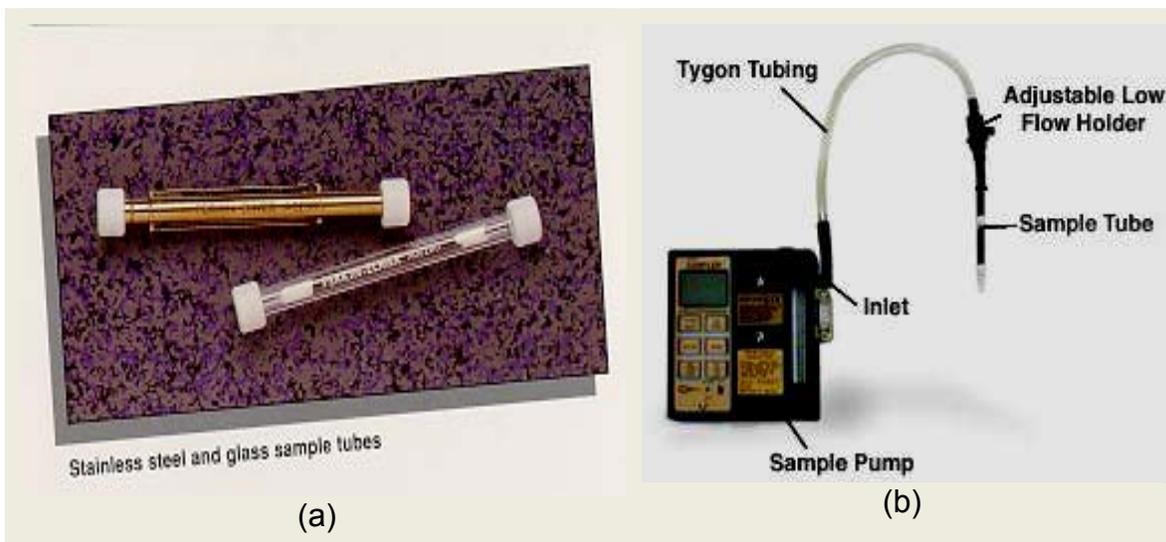


Figura 3.2 – Tipos de amostragem empregando-se tubos adsorventes:  
 (a) amostragem passiva e (b) amostragem ativa.

Segundo KEITH (1988), comparado às demais técnicas existentes de coleta de COV no ar, o método de amostragem de COV em tubos adsorventes apresenta a desvantagem de não ser adequado à coleta de COV extremamente voláteis ( $\leq n-C_2$ ), embora já apresente uma retenção quantitativa para compostos a partir de  $n-C_3$  (WOOLFENDEN, 1997). Entretanto, em relação a estes mesmos métodos, o uso de tubos adsorventes apresenta as seguintes vantagens (USEPA, 1999):

- Menor custo, principalmente por depender de infra-estrutura e aparatos mais simples para limpeza dos tubos, transporte e acondicionamento das amostras;
- Maior facilidade na logística de coleta devido ao pequeno tamanho e menor massa do adsorvente e dos equipamentos necessários à coleta;
- Disponibilidade de uma larga quantidade de adsorventes, a qual permite que o adsorvente ideal seja encontrado para os compostos de interesse, incluindo COV polares;
- A possibilidade de amostrar em condições com altos teores de umidade, o que pode ser conseguido pela escolha de um adsorvente hidrofóbico.

Existem no mercado diversos tipos de tubos adsorventes, os quais diferem principalmente nos tipos e no número de leitos de material adsorvente empregados (HARPER, 2000; USEPA, 1999). Na Figura 3.3 pode ser visualizado o esquema de um tubo padrão (em aço inoxidável) para amostragem de COV contendo um único leito de material adsorvente. Com respeito ao tipo de material empregado, cada adsorvente, por possuir características físico-químicas diferentes, captura mais apropriadamente uma faixa de COV com determinadas características de volatilidade. Como pode ser notado na tabela seguinte, tubos empacotados com um único adsorvente não são adequados à coleta de COV pertencentes a faixas de volatilidades muito amplas. Isto torna necessária a combinação de mais de um tipo de adsorvente a fim de que uma variedade maior de compostos possa ser amostrada.

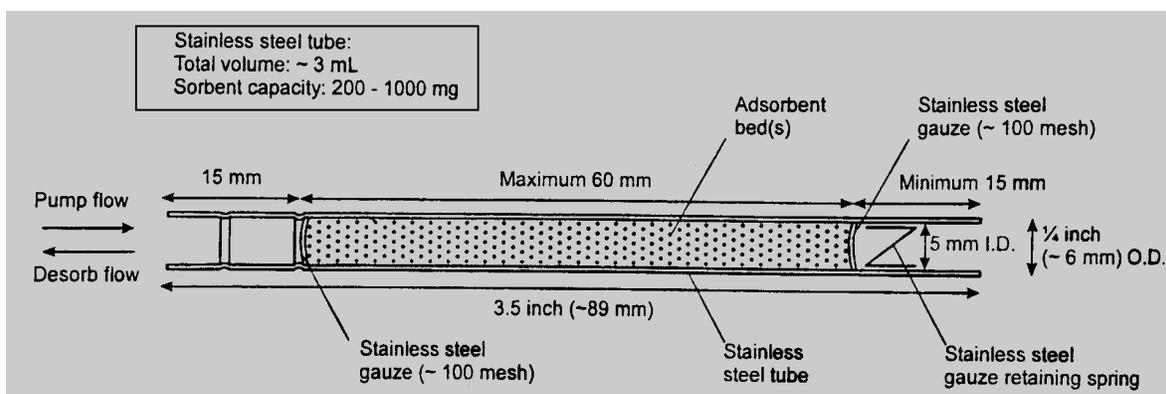


Figura 3.3 – Esquema de um tubo com um leito adsorvente para amostragem de COV. Fonte: USEPA (1999).

Segundo WOOLFENDEN (1997) e USEPA (1999), tubos com múltiplos adsorventes (*multi-bed or combination tubes*) são recomendados somente para a análise de atmosferas desconhecidas ou quando os compostos-alvos situam-se numa faixa muito ampla de volatilidade. Para campanhas rotineiras que objetivem a análise de compostos específicos, o uso de tubos com único leito adsorvente (*single bed sorbent tube*), específico para os compostos de interesse, é considerado mais adequado.

Tabela 3.1 – Faixa de aplicação de alguns adsorventes.

Adsorvente	n. de Carbonos nos compostos capturados	Analitos típicos
Carbotrap C	n-C <sub>8</sub> a n-C <sub>20</sub>	Alquil-benzenos e alifáticos
Carbotrap Carbopack B	(n-C <sub>4</sub> ) n-C <sub>5</sub> a n-C <sub>14</sub>	Cetonas, álcoois e aldeídos com pontos de ebulição maior que 75°C, e compostos apolares dentro da faixa de volatilidade especificada.
Chromosorb 106	n-C <sub>5</sub> a n-C <sub>12</sub>	Hidrocarbonetos com pontos de ebulição entre 50 e 200°C, além de compostos oxigenados.
Air Toxics*	n-C <sub>3</sub> a n-C <sub>12</sub> *	Compostos listados no EPA TO – 14*
Carbosieve SIII	(n-C <sub>2</sub> ) n-C <sub>3</sub> a n-C <sub>6</sub>	Hidrocarbonetos bastante voláteis, com pontos de ebulição entre -60 e 80°C, além de formas halogenadas e freons.
Tenax TA	n-C <sub>7</sub> a n-C <sub>26</sub>	Aromáticos, exceto o benzeno, compostos apolares com pontos de ebulição maiores que 100°C e compostos polares menos voláteis, com pontos de ebulição maiores que 150°C.

Fonte: Adaptada de USEPA (1999). \* Dado fornecido pelo "Users guide for prepacked sample tubes", PerkinElmer e Supelco.

### 3.2 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Coletados os COV, a próxima etapa é a transferência deles para o sistema de análise, normalmente, um cromatógrafo. Esta transferência, no caso de amostras de compostos orgânicos presentes na atmosfera, ocorre geralmente por técnicas que empregam dessorção térmica ou extração com solvente.

A transferência dos analitos por técnicas de extração requer a mistura do adsorvente com um volume fixo de solvente. O solvente retira os analitos do leito adsorvente e, posteriormente, o extrato obtido é injetado em um equipamento de análise (REEVE, 2002; HARPER, 2000). Técnicas como estas vêm sendo as mais empregadas para a análise de compostos como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos presentes na atmosfera (USEPA, 1998; MONTERO et al., 2001; POOL et al., 2002).

Técnicas que empregam dessorção térmica podem ocorrer por transferência direta para um equipamento de análise ou por um processo de dessorção em duas etapas. Segundo WOOLFENDEN (1997), a transferência de analitos por dessorção direta produz geralmente uma ampla distribuição dos componentes da amostra, a qual é compatível somente com cromatografia em colunas recheadas (*packed column chromatography*). Ainda segundo a mesma autora, colunas cromatográficas capilares de alta resolução exigem que a transferência dos analitos para o sistema de análise se dê por um processo em duas etapas, onde os analitos são, primeiramente, dessorvidos do sistema de coleta e pré-concentrados em sistema específico (*primary desorption*), para sofrerem em seguida nova dessorção (*secondary desorption*) e serem, portanto, transferidos para o equipamento de análise.

ALONSO et al. (1999) afirma que a etapa de pré-concentração, acima citada, pode ser encarada como uma exigência no caso da análise de COV presentes no ar, principalmente por causa da baixa concentração com que estes compostos são encontrados na atmosfera.

Na Figura 3.4a está ilustrado o esquema de dessorção em duas etapas existente no LPDTA/FEQ/UNICAMP, nele o dispositivo de pré-concentração é um "*sorbent packed focusing trap*", um tubo de vidro impregnado de material adsorvente que, através de um sistema de resfriamento elétrico do tipo Peltier, atinge temperaturas de até  $-30^{\circ}\text{C}$ . Na Figura 3.4b é mostrado o esquema de passagem de gás de arraste por dentro de um dispositivo de dessorção térmica, controlado por meio de válvulas solenóides (em verde), em azul válvulas agulha e em amarelo uma válvula de seis vias. Simplificadamente, o processo ocorre da seguinte maneira (PERKINELMER, 1998):

- O processo começa com a passagem de gás de arraste pelo dispositivo de coleta das amostras (neste caso um tubo adsorvente), o qual é submetido a altas temperaturas;
- A etapa anterior provoca a dessorção dos componentes retidos durante a coleta e seu arraste para o tubo pré-concentrador, "*Focusing Trap*", que se encontra resfriado a baixas temperaturas. Entrando em contato com a superfície resfriada

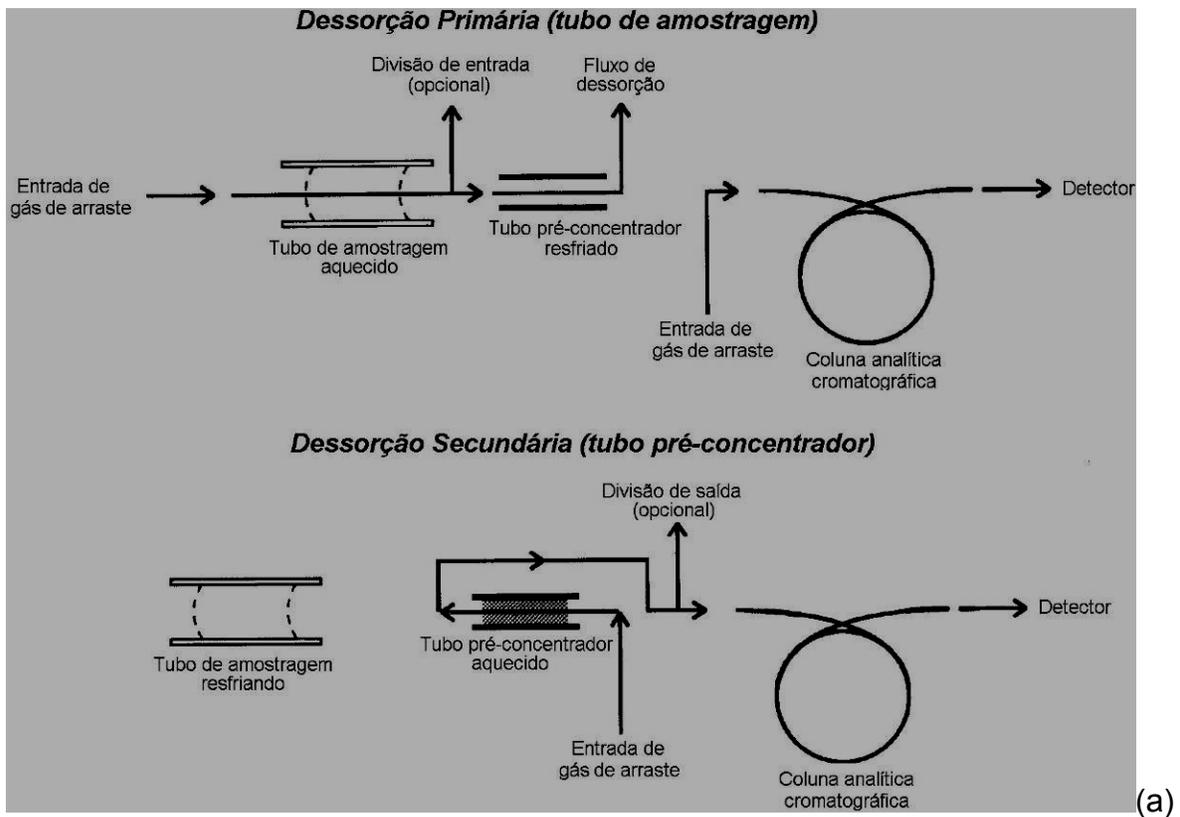
do “*Trap*”, há adsorção dos componentes voláteis no mesmo, onde estes compostos ficam concentrados;

- Terminada a primeira dessorção, o tubo pré-concentrador é rapidamente aquecido (até cerca de  $40^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ) e o gás de arraste é direcionado para este dispositivo no sentido contrário com que foi passado anteriormente. Este aquecimento rápido provoca uma nova dessorção, agora dos componentes retidos no “*Trap*”, que são finalmente direcionados para o sistema de análise, no caso da Figura 3.4a, uma coluna cromatográfica.

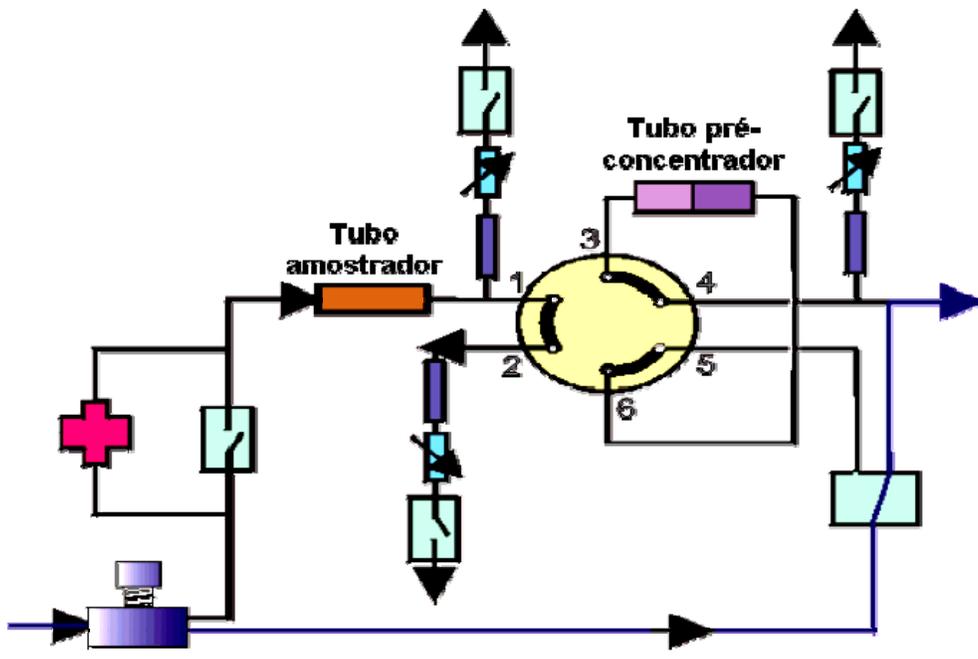
Existem diversos métodos analíticos que podem ser empregados para separar misturas de poluentes atmosféricos e analisar seus componentes. Segundo LOEPER (1995), um dos métodos mais empregados para análise de COV presentes na atmosfera é a Cromatografia Gasosa – GC usando uma grande variedade de detectores, tais como o de ionização de chama (Flame ionization Detector – FID), o de captura de elétrons (Electronic Capture Detector - ECD), o de Fotoionização (Photoionization Detector - PID) etc.

Em cromatografia gasosa a amostra é vaporizada e injetada em uma coluna cromatográfica. O transporte dos componentes desta amostra ocorre por meio de uma fase móvel, um gás de arraste inerte, que força a passagem destes por uma fase estacionária imiscível fixa, geralmente um líquido adsorvido ou ligado quimicamente a um sólido (IUPAC, 1995).

As fases móvel e estacionária são escolhidas de maneira que os componentes da mistura em análise se distribuam em diferentes intensidades nas mesmas: os componentes com maior afinidade pela fase estacionária tendem a ser mais fortemente retidos na mesma e, conseqüentemente, percorrem a coluna mais lentamente; o contrário ocorre aos componentes menos fortemente atraídos por esta fase, os quais deixam primeiro a coluna, movendo-se mais rapidamente. Tal diferença na mobilidade das espécies faz com que os componentes da amostra se separem em bandas ou zonas discretas, as quais são associadas aos tempos de saída dos analitos da coluna, tempo de retenção, e podem ser analisados qualitativa e/ou quantitativamente (SKOOG et al., 2002; COLLINS et al., 2006).



(a)



(b)

Figura 3.4 – (a) Dessorção em dois estágios empregando um tubo pré-concentrador, fonte: PERKINELMER (1998); (b) Esquema de passagem do gás de arraste dentro de um aparelho para dessorção térmica.

Frente a outras técnicas cromatográficas, a cromatografia gasosa apresenta a vantagem de combinar altas eficiências de separação com a disponibilidade de detectores bastante específicos e de alta sensibilidade (REEVE, 2002). Desta forma, com o detector apropriado, esta técnica possui excelente poder de resolução e sensibilidade, as quais tornam possível a análise de dezenas de substâncias presentes numa mesma amostra e em quantidades ínfimas, capacidade esta que impossibilita a utilização de outras técnicas.

Segundo ALONSO et al. (1999), um procedimento usual para a análise de hidrocarbonetos alifáticos, olefínicos, aromáticos e clorados presentes no ar é a adsorção em tubos empacotados com a resina Tenax TA (Óxido de 2,6-difenil-p-fenileno), seguida por dessorção térmica automática e análise cromatográfica utilizando detector de ionização em chama (ATD/GC/FID) ou um espectrômetro de massas (ATD/GC/MS).

GC/FID é uma técnica muito sensível para detecção de compostos orgânicos, pois o FID é considerado um detector altamente não-seletivo, que pode responder a quase todos os compostos orgânicos voláteis, sendo inclusive considerado um detector praticamente universal para compostos orgânicos (POOLE e POOLE, 1992). As grandes desvantagens de emprego do FID residem no fato de ser um detector destrutivo, ou seja, a amostra é perdida após a análise, e porque grupos funcionais como carbonila, álcool, halogênios e amina produzirem poucos ou nenhum íon na chama  $H_2/ar$ . Entretanto, dentre as vantagens apresentadas podem ser citadas a alta sensibilidade ( $\sim 10^{-13} \text{ g s}^{-1}$ ), a larga faixa de resposta linear ( $\sim 10^7$ ), o baixo nível de ruído (SKOOG et al., 2002) e o fato da resposta para hidrocarbonetos poder ser prevista pelo número de átomos de carbono presentes na molécula (CIOLA, 1985; POOLE e POOLE, 1992).

Segundo SKOOG et al. (2002), o princípio de funcionamento do FID é o seguinte:

- Ao sair da coluna cromatográfica, a mistura gasosa contendo os componentes da amostra atinge o FID. Lá a corrente gasosa é misturada com hidrogênio e ar num queimador, onde os componentes da mesma são eletricamente colocados em ignição;

- Quando queimados na temperatura de chama do  $H_2/ar$ , a maioria dos compostos orgânicos forma íons, capazes de conduzir eletricidade através da chama;
- Um potencial de algumas centenas de volts é aplicado através da extremidade do queimador e de um eletrodo coletor, com isso, uma corrente elétrica é gerada, a qual é enviada a um amplificador, onde é realizada a medida;
- A magnitude do sinal gerado é proporcional ao número de átomos de carbono presentes na molécula, sendo diminuída pelo processo de captura de elétrons envolvendo grupos eletronegativos formados na combustão.

A espectrometria de massas é uma técnica empregada para identificar compostos desconhecidos, quantificar compostos já identificados e também para elucidar a estrutura e propriedades químicas das moléculas. Vale destacar que a espectrometria de massas não é capaz de separar uma mistura. Se esta for analisada, o resultado será uma complexa sobreposição de espectros dos componentes da mesma (SOUSA, 2002), o que justifica a necessidade da cromatografia gasosa como método primário de separação dos componentes da amostra. Em muitos estudos que visam à determinação dos compostos orgânicos presentes na atmosfera tem sido empregado este método analítico (GC/MS). Os trabalhos de IOFEE et al. (1977), de GROSJEAN et al. (1998a) e de ALONSO et al. (1999) são alguns exemplos disto.

Identificar compostos empregando a espectrometria de massas consiste na determinação de sua relação massa/carga ( $m/z$ ) e do número de íons, que é calculado eletronicamente. Ao entrarem no espectrômetro, estando submetidos por um alto vácuo, os compostos da amostra são ionizados, freqüentemente utilizando uma fonte por impacto de elétrons. Tal fonte, normalmente um filamento de Tungstênio, desprende elétrons que são acelerados em direção da amostra a ser analisada. O choque dos elétrons com os componentes da amostra inicia o processo de fragmentação dos compostos, formando íons que são acelerados e separados de acordo com a relação ( $m/z$ ) neles existente. Isto é efetuado por meio

de analisadores que empregam geralmente campos elétricos e/ou magnéticos. Deixando o analisador, o feixe de íons vai para um transdutor que converte este feixe em sinal elétrico. Este último pode ser processado, armazenado na memória de um computador e visualizado e registrado de diferentes formas (SKOOG et al., 2002).

A identificação dos compostos é normalmente feita comparando-se o perfil de fragmentação obtido, espectro para cada pico cromatográfico, com os dados existentes em bancos de dados, como a biblioteca NIST, ou com o espectro de um composto puro. Análises criteriosas no espectro obtido podem fornecer importantes informações sobre os grupos químicos existentes e revelar a estrutura molecular do composto.

A seguir é apresentado o sistema analítico existente atualmente no LPDTA/FEQ/UNICAMP. Como pode ser observado, tal sistema é composto de um dessorvedor térmico automático (Modelo PerkinElmer ATD-400), um cromatógrafo gasoso (Modelo PerkinElmer AutoSystem XL) dotado de um detector FID e um espectrômetro de massas (Modelo PerkinElmer TurboMass).



Figura 3.5 – Fotografia do sistema analítico (ATD/GC/FID/MS) existente no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA/FEQ/UNICAMP). Fonte: SOUSA (2002).

### **3.3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS EMPREGADOS PARA COLETA E ANÁLISE DE COV NESTA PESQUISA.**

Em função dos dispositivos para amostragem e equipamentos disponíveis para análise de COV no LPDTA/FEQ/UNICAMP, foram empregadas nesta pesquisa as técnicas de amostragem ativa e passiva de COV em tubos de aço contendo um sólido adsorvente. A análise dos compostos retidos nos tubos foi realizada por dessorção térmica seguida de cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama. Mais detalhes sobre estes métodos de amostragem e análise são apresentados nas subseções seguintes.

#### **3.3.1 – Amostragem de COV em tubos adsorventes.**

Nas subseções que se seguem serão apresentadas informações a respeito do adsorvente empregado, dos princípios de funcionamento e montagem dos amostradores (tubos com material adsorvente) para coleta passiva e ativa de COV.

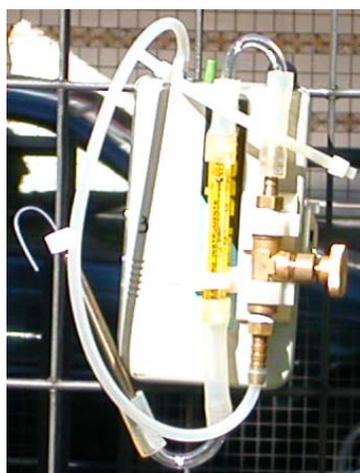
##### **3.3.1.1 – Adsorvente empregado.**

O TENAX TA (óxido de 2,6-difenil-p-fenileno) foi o sólido adsorvente empregado nas amostragens de COV efetuadas nesta pesquisa. Consiste de um polímero semicristalino, macroporoso, fabricado a partir do DPPO (sigla inglesa para o óxido de difenil-p-fenileno). Possui uma área superficial relativamente baixa (cerca de  $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , tamanho médio de poro de 200 nm, 60-80 mesh), o que normalmente faz com que este adsorvente seja empregado na coleta de compostos intermediários em termos de volatilidade e presentes em baixas concentrações (HARPER, 2000). Características como alta estabilidade térmica, baixo nível de contaminantes após condicionamento e hidrofobicidade fizeram com que este sólido se tornasse um dos mais empregados também na amostragem de COV presentes no ar ambiente ou em ambientes fechados com concentrações relativamente baixas (USEPA, 1999; HARPER, 2000).

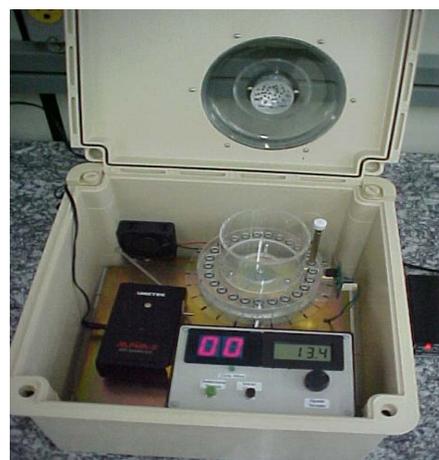
Nesta pesquisa, escolheu-se este sólido por conta das vantagens citadas anteriormente, por ser um dos materiais adsorventes mais estudados na literatura científica, por ser um dos mais empregados na coleta passiva de COV e por conta da experiência prévia com este material, registrada em outras pesquisas efetuadas no LPDTA/FEQ/UNICAMP (SOUSA, 2002; GHELIERI, 2003). Este sólido foi empregado nos tubos usados nas amostragens ativas e passivas.

### 3.3.1.2 – Coleta ativa de COV em tubos adsorventes.

A coleta por amostragem ativa é normalmente realizada por meio de dispositivos, tais como bombas do tipo diafragma, empregados para promoverem a passagem do ar ambiente dentro dos dispositivos de coleta. A quantidade total de ar amostrado (volume de ar coletado) pode, então, ser determinada a partir do produto da vazão média de ar coletado pelo tempo de amostragem. Na Figura 3.6 está ilustrado como podem ser montados os tubos adsorventes em sistemas para amostragem ativa.



(a)



(b)

Figura 3.6 – Montagens experimentais empregadas nesta pesquisa para amostragem ativa de COV em tubos contendo material adsorvente. (a) tubo adsorvente conectado a uma bomba diafragma, com vazão controlada por meio de válvula reguladora e rotâmetro; (b) amostrador seqüencial de tubos.

Na Figura 3.6a é mostrada uma montagem para coleta ativa de COV em tubos adsorventes através de uma bomba diafragma, onde um rotâmetro está sendo empregado no controle da vazão de ar coletado.

Na Figura 3.6b, é mostrado um amostrador seqüencial de tubos. Dentro deste equipamento, os tubos adsorventes são posicionados dentro de um carrossel que gira automaticamente à medida que um tempo preestabelecido de coleta por tubo é finalizado. Uma bomba do tipo diafragma promove a sucção do ar para dentro do tubo colocado em uma posição específica do carrossel. Deste modo, os diferentes tubos são amostrados em períodos específicos, possibilitando a obtenção de amostras representativas de momentos distintos. Por este tipo de coleta, perfis de variação temporal da concentração de poluentes podem ser conseguidos com o mínimo de intervenção humana na coleta de amostras.

### **3.3.1.3 – Coleta passiva de COV em tubos adsorventes.**

Um amostrador passivo é definido como um dispositivo capaz de coletar amostras de poluentes gasosos e vapores da atmosfera numa taxa controlada por um processo físico que, tal como ocorre na difusão por uma camada “estática” de ar ou na permeação por uma membrana, não envolve o movimento forçado de ar através do amostrador (HSE, 1994). Tais dispositivos já são bastante utilizados no monitoramento da exposição pessoal em ambientes de trabalho, datando de 1927, segundo CRUZ e CAMPOS (2002), o surgimento da primeira patente de um amostrador passivo para CO. Sua aplicação em ambientes externos, onde as concentrações podem ser muito menores, no entanto, só se tornou procedimento habitual nas últimas décadas.

Por conta dos amostradores passivos não requererem uma movimentação induzida de ar dentro do amostrador, seu emprego não despense nenhum gasto com fornecimento de energia, sendo assim uma técnica de coleta mais barata. Adicionalmente, não é exigido nenhum procedimento especial para a coleta passiva, visto que os amostradores passivos são simplesmente deixados em contato com o ar poluído para que o processo de coleta de amostras ocorra por

difusão ou permeação. Isto torna sua aplicação, manuseio e preparo para amostragem muito mais simples (BROWN, 2002).

O funcionamento de um amostrador passivo para coleta de voláteis, no qual ocorre difusão de um poluente em direção a um leito adsorvente, é descrito teoricamente pela equação abaixo, originada da 1ª Lei de Fick da Difusão (FERM, 2002):

$$C_i = \frac{m_{ads} \cdot Z}{D_{i,ar} \cdot A \cdot t} = \left( \frac{Z}{D_{i,ar} \cdot A} \right) \cdot \frac{m_{ads}}{t} \quad (3.1)$$

sendo:

- $C_i$  é a concentração do poluente  $i$  no ar;
- $m_{ads}$  é a massa efetivamente adsorvida no amostrador, medida em laboratório;
- $D_{i,ar}$  é o coeficiente de difusão do composto  $i$  no ar;
- $A$  é a área da seção transversal do amostrador;
- $Z$  é a espessura da camada de ar estagnado existente entre o ambiente externo e o leito adsorvente dentro do amostrador;
- $t$  é o tempo de amostragem.

A equação 3.1 foi concebida baseada nos seguintes pressupostos (TOLNAI et al., 2000):

- Processo em regime estacionário, ou seja, gradiente de concentração constante entre a entrada do amostrador e o leito adsorvente;
- Existência de uma camada de ar estagnada entre entrada do amostrador e o leito adsorvente;
- A concentração do composto de interesse na entrada do amostrador deve ser a mesma que no ar ambiente;
- A concentração do composto de interesse na camada de ar adjacente ao leito adsorvente deve ser nula, ou seja, à medida que os compostos atingem a interface gás-leito adsorvente, eles ficam adsorvidos.

Costuma-se definir na equação 3.1, uma constante chamada taxa de amostragem (“*uptake rate*” ou “*sampling rate*”), a qual fornece a massa efetivamente adsorvida em um dado tempo de amostragem e para uma determinada concentração média do poluente no ambiente. Esta constante corresponde ao inverso do termo apresentado entre parênteses na equação (3.1), como mostra equação 3.2 a seguir.

Como pode ser percebido, as suposições mencionadas anteriormente são bastantes restritivas e não devem ser observadas em processos reais. A hipótese de processo estacionário, por exemplo, não é observada durante a amostragem, visto que a concentração dos poluentes no ambiente varia bastante com o tempo em função da presença de fontes de emissão e de processos reacionais na atmosfera. Adicionalmente, a adsorção dos compostos só ocorre rapidamente no leito adsorvente se o sólido é um adsorvente forte, do contrário existirá uma concentração do poluente na interface com o leito adsorvente que se altera com o tempo, mudando assim o gradiente de concentração existente. Por conta disso, a constante é muitas vezes referida na literatura científica como taxa de amostragem ideal,  $U_i^{id}$ , sendo uma função somente do coeficiente de difusão do poluente no amostrador e das dimensões do amostrador.

$$U_i^{id} = \frac{D_{i,ar} \cdot A}{Z} \quad (3.2)$$

Na prática, alguns fatores externos também influenciam bastante a performance de amostradores passivos e, conseqüentemente, a taxa de amostragem, que se mostra variável em situações reais. Dentre estes podem ser citados: velocidade do vento, temperatura, pressão e umidade relativa do ar.

A velocidade do vento é um fator externo que atua diretamente no comprimento da camada gasosa estagnada dentro do amostrador. A situação de calmaria (baixas velocidades de vento) pode formar uma camada estática de ar na entrada do amostrador, aumentando o comprimento da camada gasosa estagnada. Inversamente, elevadas velocidades de vento geram turbulência dentro do amostrador, diminuindo o comprimento da camada gasosa estagnada (BALLACH et al., 1999).

Temperatura e pressão são fatores que afetam diretamente o coeficiente de difusão dos poluentes e podem alterar a capacidade de adsorção do material adsorvente, assim como ocorre com a umidade relativa do ar quando são empregados adsorventes hidrofílicos (BROWN et al., 1981; BALLACH et al., 1999; ROCHE et al., 1999).

Adicionalmente, quando adsorventes fracos são empregados, como é o caso quando se emprega dessorção térmica nas análises, difusão reversa (retro-difusão) pode ser um fator significativo, e em tais casos os amostradores devem ser calibrados nas condições reais de exposição (BROWN, 2002).

Os amostradores empregados nesta pesquisa (tanto na amostragem ativa quanto passiva) são chamados de amostradores passivos tipo-tubo (Figura 3.3). Segundo BROWN et al. (1981), eles foram especificamente desenvolvidos para o emprego da dessorção térmica na análise de amostras. Ainda segundo os mesmos autores, suas dimensões (1,5 cm de distância da entrada do tubo até o leito adsorvente e 5 mm de diâmetro interno) asseguram que não somente os efeitos advindos de variações velocidade do vento são minimizados, mas também que a quantidade de analito coletada é suficiente para análise.

Na Figura 3.7, mostrada a seguir, é apresentado como pode ser efetuada a montagem de um amostrador passivo para a coleta de COV. Tubos de aço inoxidável de fabricação da PerkinElmer foram desenvolvidos especificamente para este tipo de coleta e necessitam somente da adaptação de “cabeças de difusão” (*diffusion heads*) e cliques para sua fixação em um suporte. Segundo BROWN et al. (1981), as cabeças de difusão são um tipo de tampa de alumínio que auxilia no processo difusivo, pois possui uma peneira de aço inoxidável que tende a diminuir as possíveis interferências resultantes de variações nas correntes de ar do ambiente monitorado.

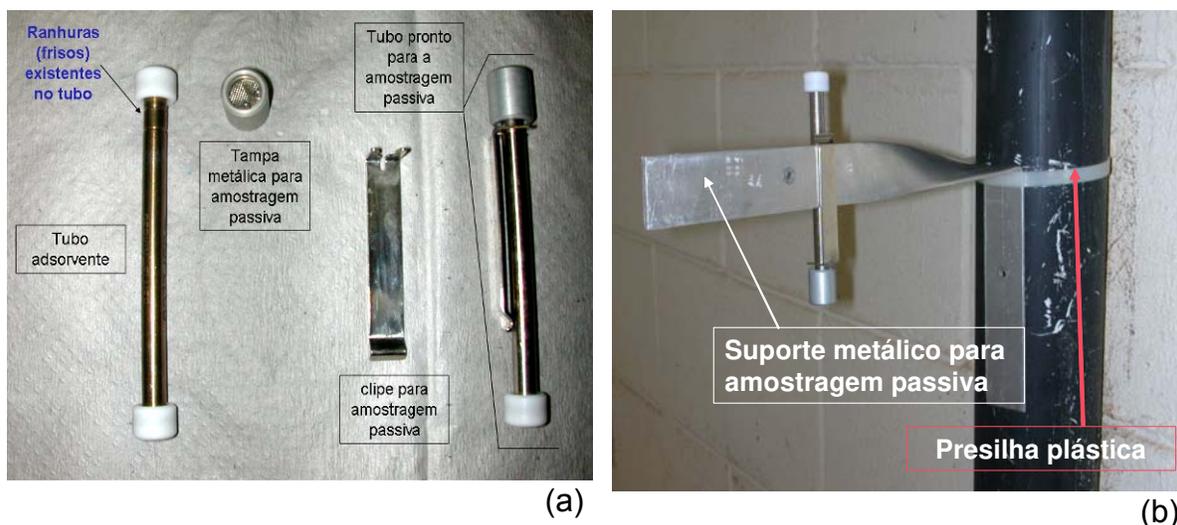


Figura 3.7 – Montagem para amostragem passiva: (a) preparo do tubo adsorvente, (b) instalação do amostrador passivo em um mastro.

#### 3.3.1.4 – Comparação entre amostragem ativa e passiva de COV em tubos adsorventes.

Comparando-se as duas estratégias de amostragem, a coleta ativa tem como principal vantagem, frente à amostragem passiva, o fato de ser possível, por meio da mesma, a identificação da variação das concentrações ambientais dos poluentes em curtos períodos de tempo (poucas horas), caracterizando uma alta representatividade temporal. Isto não é conseguido na coleta passiva porque um período de tempo muito maior (dias, semanas) é normalmente necessário até que sejam coletadas quantidades detectáveis analiticamente pelo processo de difusão natural dos compostos até o leito adsorvente.

Desta forma, uma das desvantagens da coleta passiva seria sua baixa resolução para períodos curtos de tempo, isto é, por meio desta técnica são estimadas somente concentrações médias referentes a longos períodos, ou seja, sua representatividade temporal é baixa.

A limitação citada no parágrafo anterior é, por outro lado, uma vantagem da amostragem passiva quando empregada no monitoramento prolongado de poluentes ao mesmo tempo e em localidades diferentes. Como se sabe, ocorre no

processo de amostragem ativa a necessidade de uma fonte fornecedora de energia para promover a passagem do ar ambiente dentro dos dispositivos de coleta. Esta etapa é muitas vezes uma grande limitação para o trabalho de campo e exige pessoal especializado para acompanhar/operar todo o processo de amostragem, visto que se empregam normalmente equipamentos sofisticados. Assim, estudos envolvendo campanhas de amostragem ativa, efetuadas simultaneamente em localidades diferentes, exigem em geral uma infra-estrutura complexa, com a participação de várias pessoas treinadas envolvidas no processo. Isto não ocorre na amostragem passiva, uma vez que o processo de captura dos compostos ocorre naturalmente sem o emprego de qualquer dispositivo sofisticado.

O processo de amostragem passiva se mostra, portanto, como uma alternativa melhor que a amostragem ativa quando avaliadas do ponto de vista da facilidade de execução, do custo-benefício e da resolução espacial dos resultados obtidos em campanhas realizadas por períodos de tempo maiores (BROWN, 2002).

As grandes desvantagens da coleta passiva advêm do fato de que as taxas de amostragem dos poluentes nos dispositivos de coleta serem, conforme citado anteriormente, dependentes do material adsorvente empregado e poderem variar em função de fatores externos como a velocidade do vento, a temperatura e a umidade do ar. Deste modo, o emprego de amostradores passivos é de certa forma limitado às características de cada local amostrado, exigindo um processo de validação, onde uma outra técnica de coleta é empregada para tornar possível estimar as taxas de amostragem reais dos poluentes no amostrador difusivo. Como deve ser notado, este processo de validação da coleta passiva é dispendioso, pois nele é necessário o funcionamento de um método de coleta ativa por um período de amostragem relativamente grande, constituindo numa desvantagem da coleta passiva.

Para a estimativa das taxas de amostragem reais, emprega-se equação (3.1) reescrita nas formas mostradas a seguir (equações 3.3 e 3.4). No Capítulo 5 estão descritos em mais detalhes os procedimentos empregados para realização do processo de validação empregado nesta pesquisa.

$$U_i = 1000 \cdot \frac{(m_i - m_{bi})}{C_i \cdot t} \quad (3.3)$$

$$U_i = 1000 \cdot \frac{(m_i - m_{bi})}{C_i \cdot t} \cdot \left( \frac{Mm_i}{24,5} \right) \cdot \left( \frac{298}{T} \right) \cdot \left( \frac{P}{101} \right) \quad (3.4)$$

Sendo:

- $U_i$  a taxa de amostragem, “uptake rate”, obtida para o composto  $i$  em um tempo  $t$  de exposição do amostrador no ambiente. Por meio da equação 3.3, estima-se este parâmetro em  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ , enquanto, por meio da equação 3.4, calcula-se a mesma em  $\text{ng ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ ;
- $m_i$  a massa média (ng) do composto  $i$  nas amostras coletadas em um tempo  $t$  de exposição do amostrador passivo no ambiente;
- $m_{bi}$  a massa média (ng) do composto  $i$ , obtida da análise dos brancos (tubos condicionados não empregados na amostragem, ver subseção seguinte);
- $C_i$  a concentração média ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) do composto  $i$ , obtida a partir da amostragem ativa para um tempo de coleta  $t$ ;
- $Mm_i$  a massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ ) do composto  $i$ ;
- $t$  é o tempo (minutos) de exposição dos tubos adsorventes no ambiente;
- 24,5 é o volume molar ( $\text{L mol}^{-1}$ ) a temperatura de 298 K e pressão de 101 kPa;
- $T$  a temperatura média ambiente (Kelvin) durante o período de coleta;
- $P$  a pressão atmosférica média (kPa) durante o período de coleta.

### 3.3.2 – Condicionamento do material adsorvente dos tubos e estimativas do nível “background”.

Antes dos tubos serem levados a campo para seu emprego na coleta de amostras, estes são normalmente condicionados, ou seja, passam por um processo de limpeza que objetiva remover compostos orgânicos voláteis e outras impurezas, os quais, por ventura, estejam impregnados ao material adsorvente

dos tubos (“*background*”), ocasionando erros no processo de quantificação das massas coletadas durante a amostragem. Este processo é de fundamental importância, porque garante a limpeza dos tubos antes da realização da amostragem, minimizando a influência de uma fonte importante de erro no processo de coleta de COV em tubos adsorventes já condicionados.

No sistema existente no LPDTA/FEQ/UNICAMP, o procedimento de condicionamento é sempre efetuado nos tubos que serão empregados nas campanhas de amostragem. Isto normalmente é realizado o mais próximo possível do dia de início da amostragem, para evitar que impurezas possam ser adsorvidas novamente no material adsorvente dos tubos que serão empregados.

O procedimento de condicionamento é realizado no próprio dessorvedor térmico automático, que dispõe de um modo operacional específico para condicionamento dos tubos. Isto é feito submetendo-se os tubos adsorventes a condições mais drásticas de dessorção que as empregadas para a análise das amostras. As condições normalmente recomendadas para o condicionamento de tubos contendo TENAX TA como adsorvente são (USEPA, 1999): fluxo mínimo de gás de arraste (Hélio 5.0 analítico) igual a  $100 \text{ mL min}^{-1}$  e dessorção a  $330^\circ\text{C}$  por um tempo mínimo de 60 minutos para tubos que serão reutilizados.

No início desta pesquisa, empregava-se o procedimento de condicionamento desenvolvido e validado por SOUSA (2002), o qual consistia na dessorção dos tubos a  $320^\circ\text{C}$ , mantida por uma hora. No decorrer desta pesquisa foi observado que muitas vezes os testes de limpeza (brancos de laboratório) apresentavam “*background*” significativo (massas de COV da ordem de 20 ng). Deste modo, condições mais severas são atualmente empregadas na limpeza dos tubos: duas dessorções a  $325^\circ\text{C}$ , por 40 minutos cada uma, com um fluxo de gás de arraste de aproximadamente  $100$  a  $110 \text{ mL min}^{-1}$ .

O conhecimento do nível (“*background*”) de compostos presentes em tubos condicionados antes da amostragem é de fundamental importância na adequada quantificação dos analitos de interesse. Tal nível é avaliado a partir da análise de “brancos de laboratório” (“*laboratory blanks*”) e “brancos de campo” (“*field blanks*”).

No caso dos “brancos de laboratório”, a efetividade do procedimento de condicionamento dos tubos adsorventes é testada analisando-se uma parcela dos tubos submetidos a tal condicionamento. Além desses, “brancos de campo” também são efetuados em cada campanha, constituindo tubos condicionados que são levados a campo e submetidos a todas as condições de armazenamento e transporte dos tubos empregados na amostragem, no entanto, não sendo empregados nesta. O objetivo destes últimos é avaliar a influência de todas estas etapas do procedimento de amostragem na adsorção de compostos de interesse antes da coleta propriamente dita. Em USEPA (1999), uma série de recomendações é sugerida a respeito da quantidade de tubos e dos procedimentos empregados nestas avaliações.

Em virtude das diferentes técnicas de amostragem empregadas nesta pesquisa (amostragem passiva, amostragem ativa direta em bombas tipo diafragma e amostragem ativa seqüencial em STS-25) diferentes procedimentos são efetuados para a obtenção dos “brancos de campo”. Mais detalhes são descritos a seguir:

- Durante a amostragem ativa em bombas tipo diafragma: Os brancos de campo são levados ao local de coleta e expostos ao meio ambiente deste local por um período de tempo muito curto (alguns segundos), após o qual são novamente tampados e levados para análise em laboratório (USEPA, 1999);
- Durante a amostragem ativa seqüencial: neste tipo de amostragem, os tubos adsorventes ficam submetidos a uma atmosfera concentrada de COV dentro do amostrador por períodos longos. Tem sido relatado no próprio manual de funcionamento do amostrador STS-25 que pode ocorrer transporte difusivo de poluentes para dentro dos tubos que não estão sendo amostrados num dado instante. Deste modo, os brancos de campo são tubos deixados em posições não amostradas dentro do carrossel do amostrador e, portanto, submetidos a todas as condições que os demais tubos empregados na amostragem;

- Durante a realização da amostragem passiva: os brancos de campo são tubos condicionados, levados a campo, porém não amostrados. Em virtude das taxas de amostragem bastante acentuadas que são registradas nos primeiros instantes de coleta passiva, optou-se por não realizar a exposição do tubo adsorvente ao ambiente em momento algum. Estes tubos são, desta forma, retornados ao laboratório para análise.

### **3.3.3 – Quantificação dos compostos de interesse nesta pesquisa.**

Conforme já se mencionou, a quantificação dos compostos de interesse nesta pesquisa foi realizada por dessorção térmica seguida de cromatografia gasosa e detecção por ionização em chama.

Um procedimento analítico preciso para a quantificação de compostos orgânicos por cromatografia passa pela construção das curvas analíticas que fornecem um sinal-resposta adequado em função da massa efetivamente introduzida no sistema de análise.

As subseções seguintes trazem mais detalhes sobre os métodos experimentais que foram empregados nesta pesquisa. Serão apresentados os procedimentos para injeção de soluções-padrão, a construção do método de análise cromatográfico e a construção das curvas analíticas empregadas nesta pesquisa.

#### **3.3.3.1 – Procedimentos para testes de injeção e calibração do sistema de análise de COV.**

O método empregado na realização de testes e para a calibração do sistema de análise ATD/GC/FID (dessorção térmica automática/cromatografia gasosa/detecção por ionização em chama) foi a injeção direta, um dos recomendados pelo compêndio TO-17 da USEPA - *U. S. Environmental Protection Agency* (USEPA, 1999).

Neste método de calibração, volumes fixos de soluções-padrão líquidas, contendo quantidades conhecidas dos compostos de interesse, são introduzidos em seringas cromatográficas e injetados diretamente dentro de um tubo contendo material adsorvente, conforme o esquema mostrado a seguir (Figuras 3.8 e 3.9). Metanol foi o solvente empregado na obtenção das soluções-padrão por não ficar retido no TENAX TA nem interagir com fases estacionárias apolares, normalmente empregadas nas análises dos COV de interesse nesta pesquisa (USEPA, 1998).

A injeção é efetuada por meio de um injetor, desenvolvido no LPDTA/FEQ/UNICAMP, o qual é semelhante ao existente em cromatógrafos que empregam colunas cromatográficas empacotadas, detalhe na Figura 3.8. Neste sistema, após sua injeção, o líquido é carregado ao longo do sólido adsorvente por meio da passagem de gás de arraste inerte ( $N_2$  5.0 analítico), que transporta os componentes vaporizados em velocidade suficiente para sua completa fixação no primeiro tubo adsorvente (tubo injetado).

Um segundo tubo (tubo verificação ou confirmatório) é deixado em série ao primeiro a fim de que se assegure a total adsorção dos compostos de interesse no primeiro tubo. A injeção deve ser tão lenta quanto possível para facilitar a adsorção gradativa dos compostos. O procedimento completo de passagem do gás inerte é realizado em aproximadamente 5 a 10 minutos, tempo suficiente para a eliminação do solvente (metanol). Nos métodos desenvolvidos no LPDTA/FEQ/UNICAMP, os valores geralmente empregados de volume injetado e de vazão de gás inerte estão situados, respectivamente, entre 0,1 - 1,0  $\mu$ L e 20 - 50  $mL\ min^{-1}$ .

Após a injeção, ambos os tubos (injetado e verificação) são submetidos ao processo de análise por ATD/GC/FID. Tendo sido os tubos injetados, estes são levados ao dessorvedor térmico automático, onde os mesmos serão submetidos a um processo de aquecimento com passagem de gás para transferência dos analitos ao cromatógrafo para análise. Na Figura 3.10 é mostrado como os tubos são colocados no carrossel existente dentro do dessorvedor térmico ATD-400. O gás de arraste é Hélio (5.0 analítico).

É necessário que todo o conteúdo de COV injetado fique retido no primeiro tubo para que a injeção ocorra com sucesso, de outro modo, passando algum composto de interesse para o segundo tubo, não pode ser garantido que todo o conteúdo injetado tenha ficado retido dentro do sistema. O segundo tubo (tubo verificação) funciona, portanto, como uma prova da adsorção eficiente de compostos no tubo injetado, sendo considerada adequada a injeção que ocorre quando a análise do segundo tubo não fornece nenhum pico significativo (até cerca 10 % do conteúdo injetado).

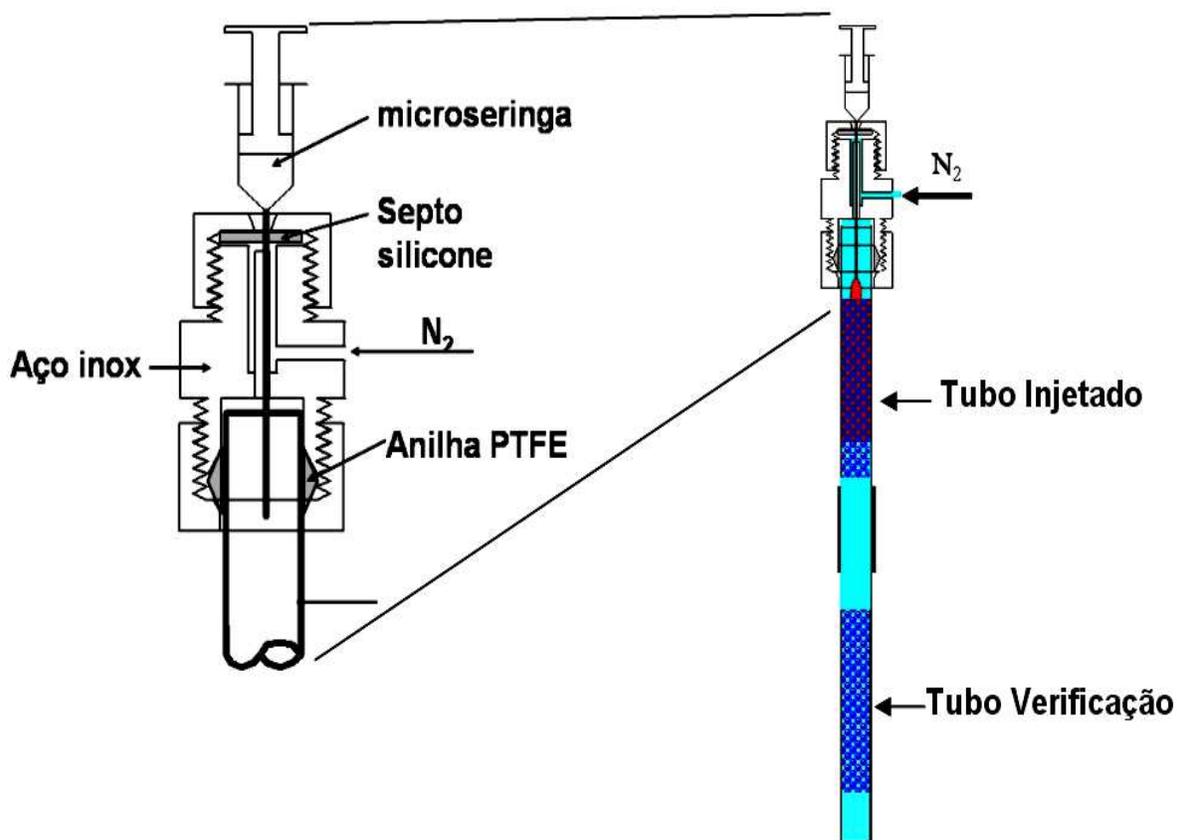


Figura 3.8 – Esquema do sistema de injeção de alíquotas líquidas em tubos adsorventes existente no LPDTA/FEQ/UNICAMP.

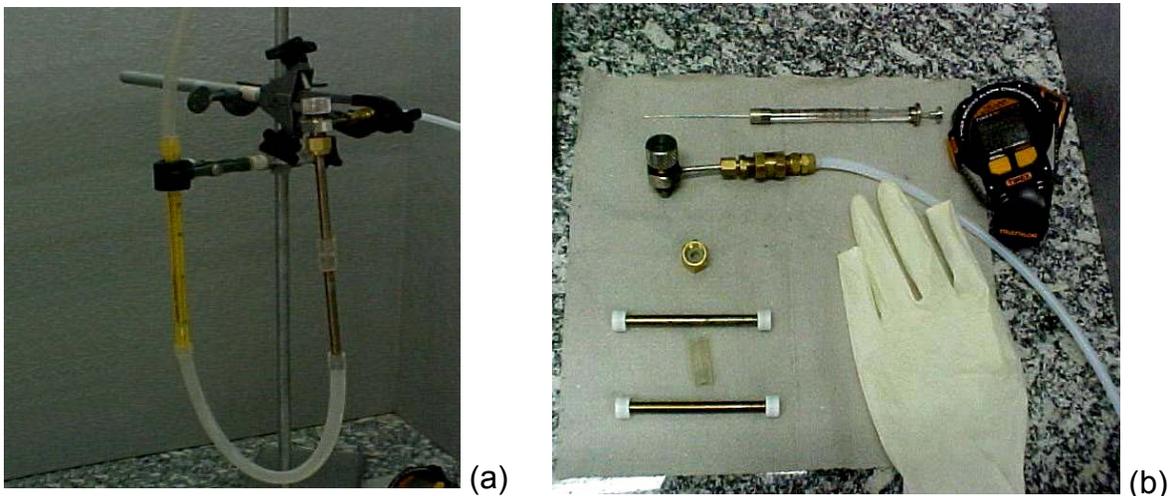


Figura 3.9 – Detalhes: (a) do injetor construído no LPDTA/FEQ/UNICAMP e (b) dos demais acessórios necessários realização do procedimento de injeção direta.



Figura 3.10 – Esquema de colocação de tubos adsorventes no carrossel do dessorvedor térmico automático ATD-400.

### 3.3.3.2 – Desenvolvimento do método cromatográfico empregado nas análises de COV.

Para a construção do método de análise, procurou-se inicialmente reunir informações para a seleção dos principais compostos-alvos da análise e para a escolha da coluna cromatográfica que seria empregada.

Optou-se por caracterizar aqueles COV que fossem encontrados em atmosferas urbanas com predominância de emissões veiculares, e que estivessem entre os que mais contribuíam para a formação de ozônio troposférico, características encontradas na RMSP. Este tipo de informação foi encontrado em artigos científicos e, especialmente, em um documento técnico da agência ambiental norte-americana (USEPA, 1998) que fornece uma revisão bastante vasta a respeito dos compostos normalmente presentes em atmosferas urbanas responsáveis pela geração do *smog* fotoquímico. São apresentados neste documento os principais métodos de análise, recomendações de colunas cromatográficas (fase estacionária e dimensões), indicando inclusive a programação de temperatura empregada para cada tipo de coluna.

Por questões de facilidade na calibração e adequação com o sistema de análise existente, foram escolhidos como alvos compostos que pudessem ser adequadamente quantificados pelos equipamentos disponíveis no LPDTA/FEQ/UNICAMP, ou seja, compostos que tivessem afinidade pelo sólido TENAX TA e pudessem ser quantificados por dessorção térmica automática acoplada à cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (ATD/GC/FID). Obedecendo a estas características, os COV de interesse seriam alcanos, cicloalcanos e/ou compostos aromáticos, com no mínimo seis átomos de carbono na molécula. Padrões cromatográficos foram adquiridos, portanto, para os seguintes compostos: n-alcanos (n-C5 a n-C10), alcanos de cadeia ramificada (2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 3-metilpentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,2,4-trimetilpentano), cicloalcanos (cicloexano, metilciclopentano, metilcicloexano), compostos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, estireno, cumeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno, o,m,p-xilenos) e clorobenzeno.

Vale lembrar que a literatura especializada, como é mostrado na Tabela 3.1, não recomenda o emprego da amostragem no adsorvente TENAX TA para compostos contendo menos de sete átomos de carbono na molécula. Como deve ter sido observado no parágrafo anterior, alguns compostos contendo seis átomos de carbono foram estudados nesta pesquisa. Testes de laboratório e de campo realizados mostraram ser possível amostrar tais substâncias nos níveis de concentração encontrados no ambiente externo. As pesquisas realizadas por GHELERI (2003) e SOUSA (2002) também indicaram ser possível o emprego de TENAX TA para estes compostos.

A coluna cromatográfica escolhida foi uma coluna CIOLA 1 (fase estacionária apolar - 100 % polidimetilsiloxano), uma fase estacionária para separação de compostos apolares ou de polaridade baixa. Neste tipo de coluna os compostos eluem seguindo praticamente a ordem crescente dos pontos de ebulição (USEPA, 1998). Esta coluna possuiu as seguintes dimensões: 60 m de comprimento, por 0,25 mm de diâmetro interno e 0,20  $\mu\text{m}$  de espessura de fase estacionária. As dimensões da mesma foram escolhidas por meio de consultas feitas a fabricantes, de forma que a separação entre os compostos fosse adequada e o tempo de análise minimizado. Em LEITE (2002) podem ser encontradas outras informações que auxiliaram neste processo.

Em cromatogramas disponíveis em catálogos de fabricantes e artigos científicos a respeito da análise de hidrocarbonetos pode ser observado que os compostos m-xileno e p-xileno não são adequadamente separados, e são considerados em geral um único componente (BROCCO et al., 1997; GROSJEAN et al., 1998b; MONOD et al., 2001). Além desses, a depender das condições empregadas na análise, compostos tais como cicloexano e benzeno, estireno e o-xileno aparecem bastantes próximos uns dos outros em termos de tempo de retenção. Ao se desenvolver o método cromatográfico empregado nesta pesquisa, levou-se em consideração estas tendências para melhorar a separação cromatográfica dos COV.

Baseado na ordem dos tempos de retenção dos compostos mostrada em cromatogramas como o apresentado na Figura 3.11, começou-se o procedimento com o preparo de três soluções-mãe com as características apresentadas na Tabela 3.2. A concentração em termos de massa de soluto foi encontrada a partir dos valores da densidade de cada composto na correspondente temperatura. As densidades foram estimadas pelo programa DIPPR (DIADEM versão 1.2.0) para previsão de dados termodinâmicos.

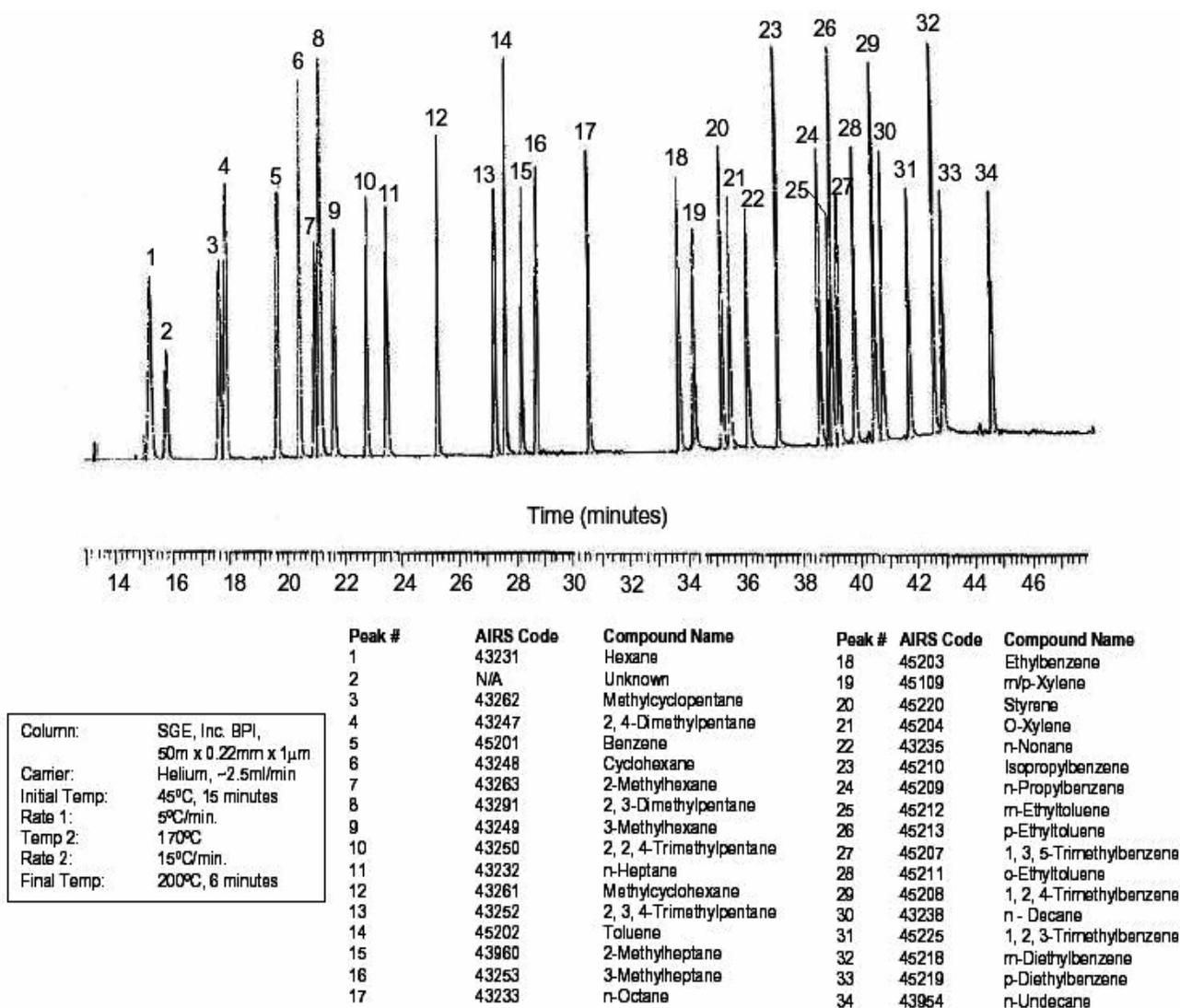


Figura 3.11 – Cromatograma típico para compostos precursores do ozônio em colunas analíticas com fase estacionária 100 % apolar. Fonte USEPA (1998).

Tabela 3.2 – Características das soluções-mãe preparadas inicialmente.

Solução-mãe	Componentes	Concentração aproximada
1	2,2 e 2,3-dimetilbutanos, n-hexano, n-pentano, metilciclopentano e benzeno	10 $\mu$ L de cada composto por 10 mL de solução a 27,5°C. Metanol foi o solvente empregado.
2	1,2,4-trimetilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, n-decano.	
3	n-heptano, tolueno e n-octano.	

De acordo com o que mostra a Figura 3.11, cada uma das soluções-mãe apresentou compostos em regiões distintas do cromatograma. O objetivo de se preparar tais soluções foi tentar verificar quais condições de temperatura do forno cromatográfico eram capazes de separar os compostos de interesse, assim facilitando a obtenção de uma programação de temperatura eficiente.

Injeções contendo de 0,1 a 1,0  $\mu$ L das soluções-mãe foram efetuadas em tubos adsorventes. As condições empregadas na dessorção térmica foram as mesmas efetuadas e otimizadas em trabalhos realizados previamente no LPDTA/FEQ/UNICAMP (SOUSA, 2002; GHELERI, 2003). Análises cromatográficas foram efetuadas em diferentes programações de temperatura. Inicialmente, foram testadas cada uma das soluções-mãe. Numa segunda etapa, misturas contendo todos os componentes destas soluções foram injetadas nos tubos adsorventes e avaliadas quanto à separação dos mesmos. Além dessas, os compostos que se suspeitavam saírem em tempos de retenção muito próximos foram injetados aos pares para avaliar sua separação nas condições testadas.

Os testes efetuados levaram à seguinte programação de temperatura: 35°C durante 10 min; 35-100°C a 5°C min<sup>-1</sup>; 100°C durante 2 min. A vazão de gás de arraste correspondeu a aproximadamente 1,7 mL min<sup>-1</sup> e a temperatura do detector foi mantida a 250°C, seguindo a recomendação de CIOLA (1985).

Como a temperatura final da coluna cromatográfica era relativamente baixa, compostos menos voláteis que os COV de interesse poderiam ficar retidos na coluna ao final da análise. Para evitar isto, a cada grupo de cinco a dez análises, uma corrida de limpeza era efetuada. Nestas corridas de limpeza a coluna era aquecida de 50 a 200°C (a 10°C min<sup>-1</sup>) e mantida nesta temperatura por 10 minutos. Além dessas, corridas de limpeza drástica foram efetuadas pelo menos uma vez por semana para garantir a limpeza de todo o sistema de análise. Nestas, a temperatura da coluna era elevada a 280-300°C e mantida por cerca de uma hora. A temperatura do detector nestas corridas era elevada para 330°C.

Desenvolvido um método de análise, os compostos foram injetados separadamente, para que fossem avaliados seus tempos de retenção. Misturas de diferentes COV, três a três, com pontos de ebulição bastante distintos, foram preparadas em metanol. Testes subseqüentes serviram, portanto, para marcar os respectivos tempos de retenção dos compostos na análise, para avaliar a intensidade do sinal-resposta do método e para avaliar se os COV eram efetivamente retidos nos tubos adsorventes. Tais testes demonstraram que os compostos 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano e n-pentano não eram retidos quantitativamente nos tubos. Posteriormente, o composto clorobenzeno apresentou problemas quanto ao aparecimento de um pico “fantasma”, que atrapalhou sua identificação/quantificação. Por conta desses fatos, estes compostos foram excluídos do método de análise.

O método de análise desenvolvido está disposto na Tabela 3.3 a seguir. Nele são quantificados os seguintes compostos: 3-metilpentano, n-hexano, metilciclopentano, benzeno, cicloexano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,2,4-trimetilpentano (2,2,4-TMP), n-heptano, metilcicloexano, tolueno, n-octano, etilbenzeno, m,p-xilenos, etnilbenzeno (vinilbenzeno ou estireno), o-xileno, n-nonano, i-propilbenzeno (cumeno), 1,3,5-trimetilbenzeno (1,3,5-TMB), 1,2,4-trimetilbenzeno (1,2,4-TMB) e n-decano. Os tempos de retenção médios obtidos para cada composto podem ser vistos na Tabela 3.4.

Tabela 3.3 – Método analítico empregado para a análise das amostras desta pesquisa.

Condições no dessorvedor térmico	Programação de temperatura no cromatógrafo e coluna empregada	Condições no detector
Gás de arraste: He Fluxo de He: $\approx 1,7 \text{ mL min}^{-1}$ (15 psi) Temperatura de dessorção: $300^{\circ}\text{C}$ Tempo de dessorção: 30 min Fluxo de dessorção: $60 \text{ mL min}^{-1}$ Split: $25 \text{ mL min}^{-1}$	Programação de temperatura: 35 por 10 min; 35 - $100^{\circ}\text{C}$ ( $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ); $100^{\circ}\text{C}$ por 2 min. Coluna CIOLA 1: (60 m x 0,25 mm, 0,20 $\mu\text{m}$ )	Fluxo de $\text{H}_2$ : $45 \text{ mL min}^{-1}$ Fluxo de ar sintético: $420 \text{ mL min}^{-1}$ Temperatura: $250^{\circ}\text{C}$

Além do método citado na Tabela 3.3, outros métodos de análise cromatográfica foram empregados durante estudos preliminares e testes efetuados em campo. Tais métodos foram otimizados nos trabalhos de SOUSA (2002) e GHELERI (2003).

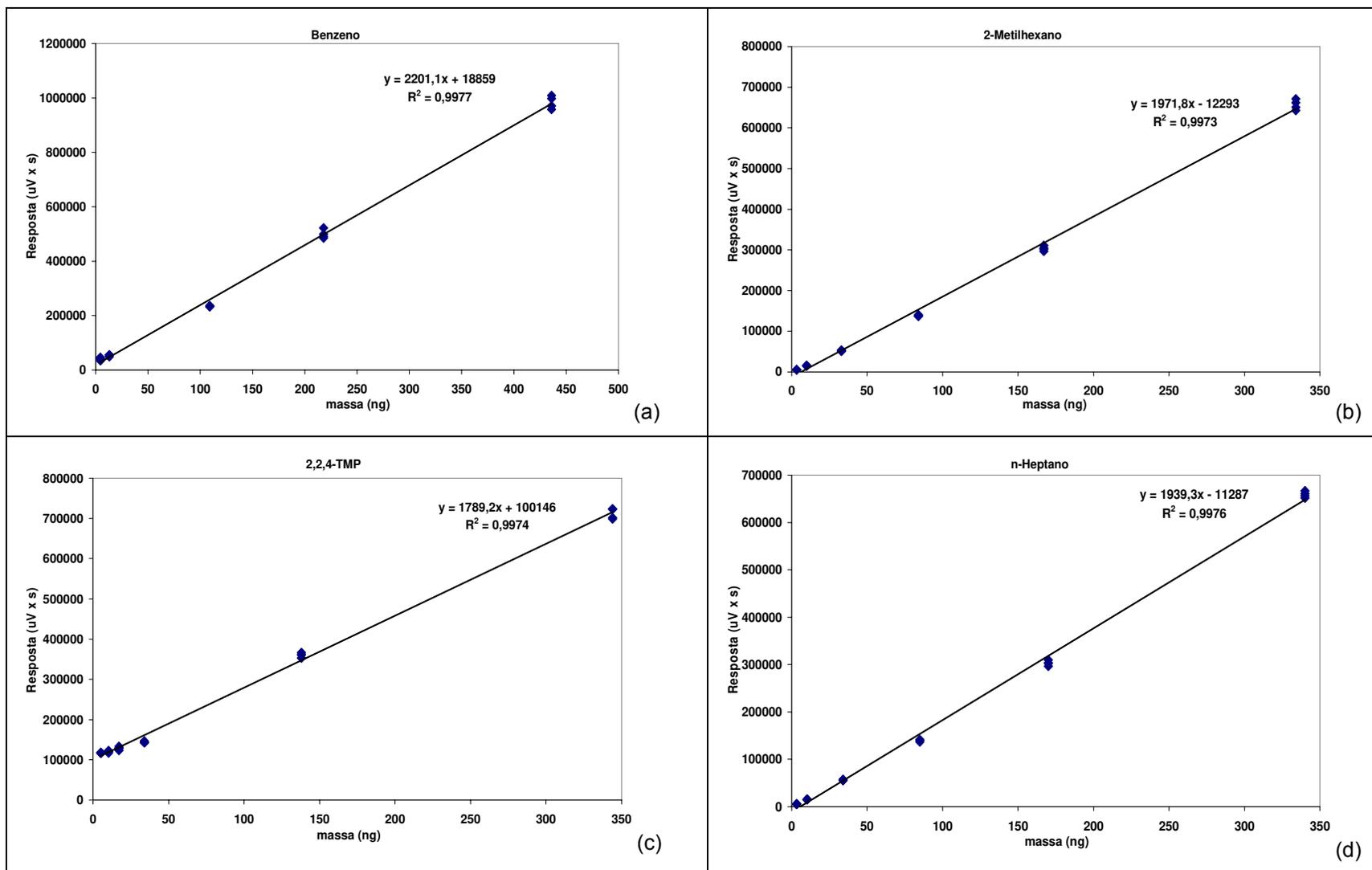
### 3.3.3.3 – Construção das curvas analíticas e determinação dos limites de quantificação dos compostos.

As curvas analíticas foram construídas injetando-se diversas soluções com concentrações variáveis (1-30  $\mu\text{L}$  do COV por 5-10 mL de solução, preparadas a temperaturas entre  $19$  e  $27^{\circ}\text{C}$ ), dos seguintes compostos: benzeno, 2-metilhexano, 2,2,4-trimetilbenzeno, n-heptano, metilcicloexano, tolueno, estireno, etilbenzeno, o-xileno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno e n-decano. Um volume de 1  $\mu\text{L}$  de cada solução foi injetado pelo menos cinco vezes, usando uma vazão de  $\text{N}_2$  de aproximadamente  $20 \text{ mL min}^{-1}$ .

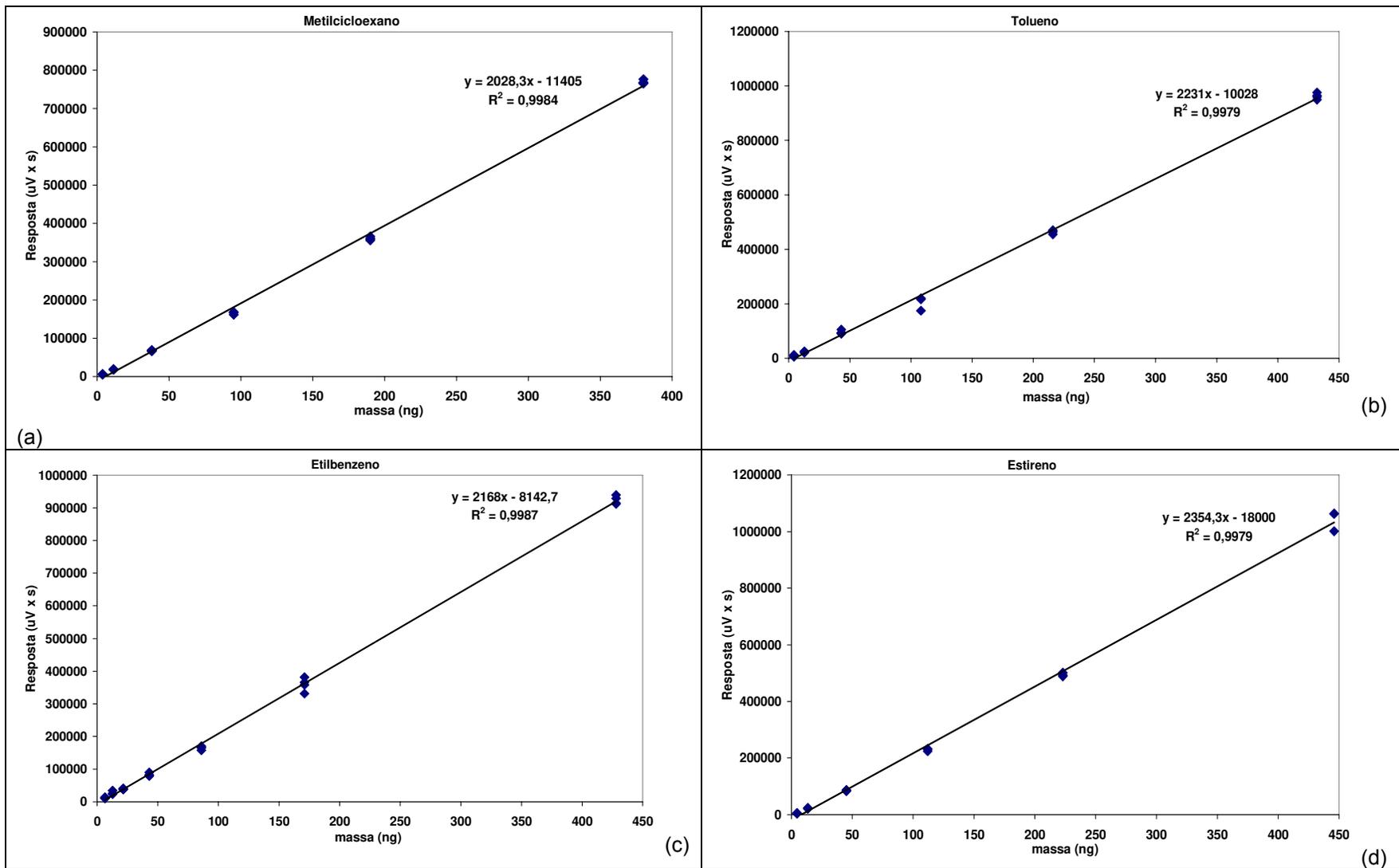
Tabela 3.4 – Tempos de retenção obtidos para o método de análise empregado.

COV	Tempo de retenção (minutos)
3-metilpentano	5,58
n-hexano	5,83
Metilciclopentano	6,35
Benzeno	6,92
Cicloexano	7,15
2-metilhexano	7,42
3-metilhexano	7,66
2,2,4-trimetilpentano	8,11
n-heptano	8,61
Metilcicloexano	9,47
Tolueno	11,4
n-octano	14,0
Etilbenzeno	16,4
m,p-xilenos	17,0
Estireno	17,8
o-xileno	18,0
n-nonano	19,2
cumeno	19,7
1,3,5-trimetilbenzeno	21,7
1,2,4-trimetilbenzeno	22,8
n-decano	23,7

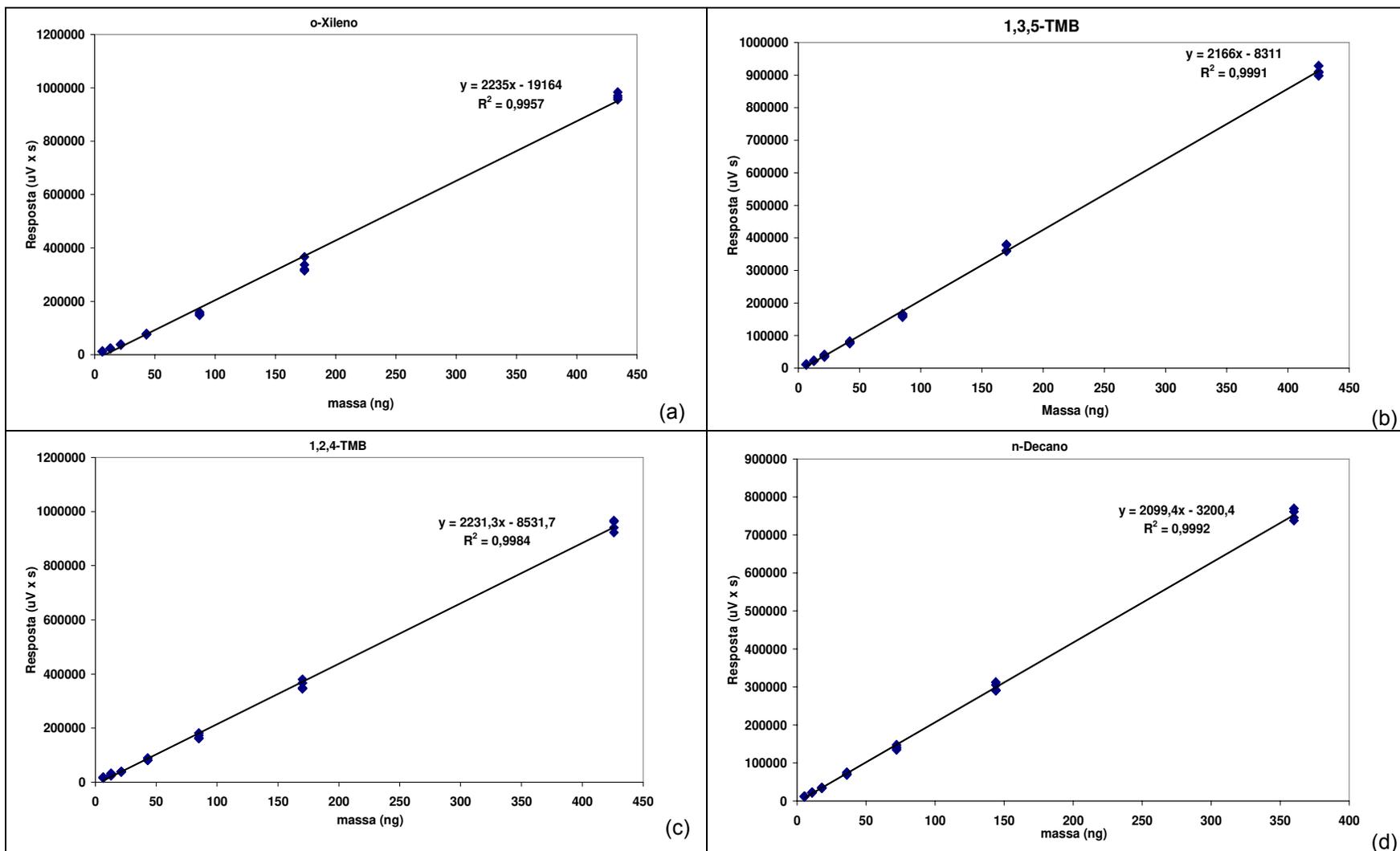
Os resultados médios de quatro dessas injeções, obtidos após o descarte do ponto mais desviado, podem ser vistos nos gráficos mostrados a seguir nos Quadros 3.1 a 3.3. Chamam atenção as curvas analíticas obtidas especialmente para benzeno e 2,2,4-TMP por apresentarem valores do coeficiente linear das retas significativamente maior que zero.



Quadro 3.1 – Curvas analíticas obtidas para os COV: (a) benzeno, (b) 2-metilhexano, (c) 2,2,4-TMP e (d) n-heptano.



Quadro 3.2 – Curvas analíticas obtidas para os COV: (a) metilcicloexano, (b) tolueno, (c) etilbenzeno e (d) estireno.



Quadro 3.3 – Curvas analíticas obtidas para os COV: (a) o-xileno, (b) 1,3,5-TMB, (c) 1,2,4-TMB e (d) n-decano.

Para o primeiro composto, benzeno, acredita-se que isto ocorreu em virtude de um processo de contaminação ocorrido no dessorvedor térmico, o qual fez com que este composto estivesse continuamente presente em todos os tubos adsorventes, mesmo após o condicionamento. Verificou-se que isto ocorreu somente nas campanhas efetuadas em 2004 e 2005. Diversas medidas foram efetuadas para tentar diminuir este problema, como será discutido nos capítulos posteriores. No caso do composto 2,2,4-TMP, não se tem uma explicação para o ocorrido. O comportamento da curva de resposta se mostrou bastante variável, havendo comportamento não-linear entre alguns dos pontos encontrados.

Para os demais compostos de interesse, procedeu-se à obtenção de fatores de calibração médios para cada composto, ou seja, uma determinada massa conhecida destes compostos foi injetada em triplicata, sendo obtida uma resposta média por unidade de massa injetada ( $\mu\text{V s ng}^{-1}$ ). A média de todas as razões entre a resposta registrada e a massa injetada fornece o valor do fator de calibração médio obtido para o composto. Na Tabela 3.5 são indicados os valores encontrados para estes COV.

Tabela 3.5 – Fatores médios de calibração obtidos para alguns COV analisados nesta pesquisa.

COV	Fator Médio de Calibração ( $\mu\text{V s ng}^{-1}$ )
3-metilpentano	2186,04
n-hexano	2302,68
metilciclopentano	2036,55
ciclohexano	2224,44
3-metilhexano	2005,82
n-octano	2217,23
n-nonano	2428,85
cumeno	2189,93

Devido a uma série de problemas ocorridos com o sistema de análise, a construção das curvas analíticas empregadas nesta pesquisa somente foi concluída em junho de 2006. Nas campanhas efetuadas anteriormente, fatores médios de calibração foram empregados na quantificação de todos os compostos. Estes resultados foram, posteriormente, reprocessados em função das curvas obtidas. Vale mencionar que ao longo das campanhas, soluções-padrão foram preparadas e injetadas para a verificação dos fatores médios de calibração que haviam sido encontrados.

A determinação do limite de detecção do método (quantidade mínima de analito estatisticamente diferente de zero para o método empregado) é normalmente realizada a partir do desvio padrão das respostas analíticas referentes a brancos. Geralmente, uma das três metodologias a seguir é empregada (HUBER, 2003):

- (a) Determinação direta do desvio padrão da resposta referente aos brancos por meio de análises repetidas dos brancos;
- (b) Determinação direta do desvio padrão da resposta referente análises repetidas de amostras com pequena quantidade do analito. Assume-se que a variância destas amostras não difere significativamente da variância dos brancos;
- (c) Determinação do desvio padrão dos resíduos de uma curva analítica. Esta curva é construída a partir das respostas analíticas de amostras contendo quantidades muito pequenas do analito.

Nesta pesquisa, as metodologias acima citadas foram empregadas e comparadas entre si. Como havia um problema de contaminação no sistema de análise, o limite de detecção do método analítico foi estimado a partir das respostas analíticas encontradas nas análises de tubos vazios (sem leito adsorvente) e brancos de laboratório (tubos analisados após o condicionamento). Foram ao longo do trabalho efetuadas mais de 100 análises, as quais forneceram os valores apresentados na Tabela 3.6. Os valores obtidos estão, mesmo diante dos problemas enfrentados, na mesma ordem de grandeza dos observados em outros estudos que empregaram TENAX TA como adsorvente (ALONSO et al., 1999; THIJSSSE et al, 1999; SOUSA, 2002).

Tabela 3.6 – Limites de detecção obtidos para o método de análise empregado nesta pesquisa.

COV	Limite de Detecção (ng)	* Limite de Detecção ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	# Limite de Detecção (ppb)
3-metilpentano	1,7	$1,4 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-2}$
n-hexano	6,2	$5,2 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-1}$
Metilciclopentano	0,60	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$
Benzeno	8,4	$7,0 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-1}$
Cicloexano	3,8	$3,2 \times 10^{-1}$	$9,2 \times 10^{-2}$
2-metilhexano	0,60	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$
3-metilhexano	1,7	$1,4 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-2}$
2,2,4-trimetilpentano	1,5	$1,3 \times 10^{-1}$	$2,7 \times 10^{-2}$
n-heptano	0,90	$7,5 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$
Metilcicloexano	0,30	$2,5 \times 10^{-2}$	$6,2 \times 10^{-3}$
Tolueno	3,8	$3,2 \times 10^{-1}$	$8,4 \times 10^{-2}$
n-octano	1,6	$1,3 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-2}$
Etilbenzeno	2,1	$1,8 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-2}$
m,p-xilenos	1,8	$1,5 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-2}$
Estireno	1,1	$9,2 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-2}$
o-xileno	2,0	$1,7 \times 10^{-1}$	$3,8 \times 10^{-2}$
n-nonano	2,1	$1,8 \times 10^{-1}$	$3,3 \times 10^{-2}$
cumeno	1,9	$1,6 \times 10^{-1}$	$3,2 \times 10^{-2}$
1,3,5-trimetilbenzeno	2,3	$1,9 \times 10^{-1}$	$3,9 \times 10^{-2}$
1,2,4-trimetilbenzeno	4,6	$3,8 \times 10^{-1}$	$7,8 \times 10^{-2}$
n-decano	2,8	$2,3 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-2}$

\* Valores estimados considerando um volume de 12,0 L de ar coletado;

# Valores estimados considerando um volume de 12,0 L de ar coletado, a 25°C e 1 atm.

### 3.3.3.4 – Quantificação dos COV.

Por meio dos fatores médios de calibração e das curvas analíticas dos compostos de interesse foram obtidas as massas dos COV presentes em cada tubo adsorvente amostrado, conversão do sinal-resposta (área do pico), em unidades de massa. Essa transformação ocorre da seguinte forma:

- Para compostos quantificados a partir de fatores médios de calibração:

$$m_i = \frac{\text{Área do pico}_i}{FR_i} \quad (3.5)$$

Sendo:

- ⇒  $m_i$  a massa quantificada do composto  $i$  (ng);
- ⇒ Área do pico $_i$  a resposta obtida no cromatograma para o COV  $i$  ( $\mu\text{V s}$ );
- ⇒  $FR_i$  o fator médio de calibração obtido para o composto  $i$  ( $\mu\text{V s ng}^{-1}$ ).

- Para compostos quantificados a partir de curvas analíticas:

$$m_i = \frac{\text{Área do pico}_i - b_i}{a_i} \quad (3.6)$$

Sendo:

- ⇒  $m_i$  a massa quantificada do composto  $i$  (ng);
- ⇒ Área do pico $_i$  a resposta obtida no cromatograma para o COV  $i$  ( $\mu\text{V s}$ );
- ⇒  $b_i$  o coeficiente linear da curva analítica para o composto  $i$  ( $\mu\text{V s}$ );
- ⇒  $a_i$  o coeficiente angular da curva analítica para o composto  $i$  ( $\mu\text{V s ng}^{-1}$ );

A quantificação dos compostos em termos de unidades de concentração é realizada levando-se em conta o volume de ar coletado (amostragem ativa) ou a taxa de amostragem do COV (amostragem passiva). Para esta última, a equação 3.3 deve ser empregada. Para a coleta ativa, a concentração do COV  $i$  é calculada a partir da divisão entre essas duas grandezas, da massa efetivamente adsorvida pelo volume total de ar coletado durante a amostragem, como mostra a equação 3.7:

$$C_i = \frac{m_i - m_{bi}}{V} \quad (3.7)$$

Sendo:

- ⇒  $C_i$  a concentração média do composto  $i$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ );
- ⇒  $m_i$  a massa quantificada do composto  $i$  na amostra (ng);
- ⇒  $m_{bi}$  a massa do composto  $i$  obtida da análise dos brancos (ng);
- ⇒  $V$  o volume total de ar coletado durante o período de amostragem (L).

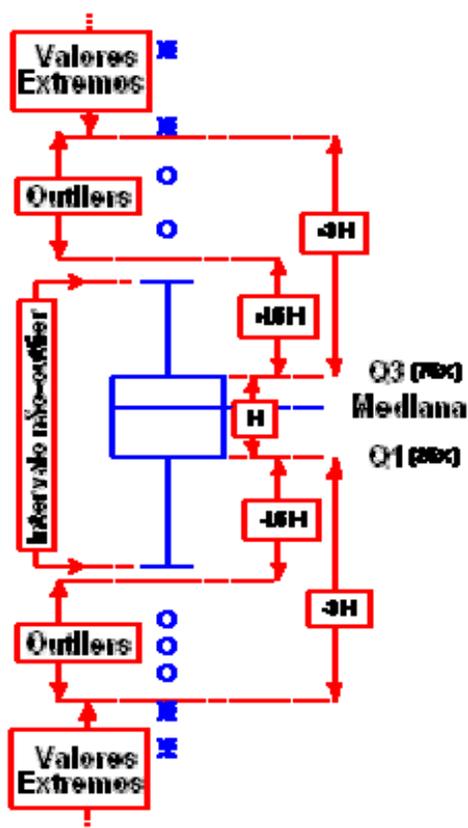
#### **3.4 – MÉTODOS ESTATÍSTICOS PARA ANÁLISE DE DADOS EMPREGADOS NESTA PESQUISA.**

Técnicas estatísticas são empregadas rotineiramente na análise de dados ambientais, seja na obtenção de medidas que indiquem características sobre a distribuição de um determinado conjunto de dados, seja na aplicação de técnicas multivariadas que auxiliam na interpretação dos mesmos.

Dois tipos de informações são usados normalmente para caracterizar uma distribuição de dados: medidas de tendência central e medidas de dispersão. Médias e medianas são medidas de tendência central, ou seja, indicam uma medida do centro da distribuição de valores, o valor registrado pela maior parte dos dados. Desvio padrão, intervalos de confiança e coeficientes de variação são medidas de dispersão e indicam o espalhamento dos dados em torno de uma medida de centro, normalmente a média.

Neste trabalho foram empregados médias aritméticas, medianas, desvios padrões, intervalos de confiança e coeficientes de variação para caracterizar os diversos conjuntos de dados obtidos.

Também foram utilizados diagramas conhecidos como “Diagramas de Caixa” ou, mais comumente, “*Box-plots*”. Estes diagramas constituem de gráficos que trazem informações simultâneas a respeito de medidas de centro, amplitude dos dados, podendo ser empregados para a identificação de amostras anômalas, “*outliers*” e de valores extremos. Os “*Box-plots*” podem incluir vários tipos de informações. Neste trabalho, tais diagramas indicam as informações apresentadas na figura a seguir:



Caixa:

- Valor mínimo = percentil 25 % (Q1)
- Valor destacado = percentil 50 % (mediana)
- Valor máximo = percentil 75 % (Q3)
- H = comprimento da caixa = (Q3 – Q1)

Intervalo não-outlier:

$$Q1 - 1,5 \times H \leq \text{Valor} \leq Q3 + 1,5 \times H$$

Outliers:

$$Q3 + 1,5 \times H < \text{Valor} < Q3 + 3 \times H$$

ou

$$Q1 - 3 \times H < \text{Valor} < Q1 - 1,5 \times H$$

Valores extremos:

$$\text{Valor} > Q3 + 3 \times H$$

ou

$$\text{Valor} < Q1 - 3 \times H$$

Figura 3.12 – Informações disponibilizadas nos Box-plots empregados nesta pesquisa. Fonte: STATISTICA (2001).

Além das medidas e gráficos indicados, nesta pesquisa duas técnicas multivariadas foram empregadas como ferramentas para o reconhecimento não-supervisionado de padrões nos dados obtidos, foram elas: Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA). Tais técnicas foram empregadas principalmente com o objetivo de fazer uma análise exploratória nos conjuntos de dados obtidos, identificando subconjuntos de dados com propriedades similares e possíveis “outliers” entre as amostras e variáveis estudados.

Nas subseções seguintes os princípios destas técnicas são apresentados em mais detalhes.

#### **3.4.1 – Análise de Componentes Principais (PCA).**

A análise de componentes principais é uma técnica multivariada na qual um número de variáveis correlacionadas é transformado em um conjunto menor de variáveis não correlacionadas (JACKSON, 1991). Consiste, portanto, numa redução da dimensionalidade de um conjunto de dados, sem perda significativa das informações contidas no mesmo. Esta técnica tem encontrado ampla aplicação em estudos de dados ambientais (SMEYERS-VERBEKE et al., 1984; EINAX et al., 1997; MUKERJEE et al., 2001), servindo inclusive de base para a criação de procedimentos para levantamento de fontes poluidoras (MILLER et al. 2002, GUO et al., 2004a e 2004b).

Na Figura 3.13 é ilustrado o processo de redução da dimensionalidade dos dados efetuado em PCA. As variáveis  $x_1$  e  $x_2$  estão plotadas em eixos perpendiculares entre si (Figura 3.13a), porém são linearmente correlacionadas, como mostra a reta  $u_1$ . A partir desta informação, um novo sistema de eixos é criado, tomando a reta  $u_1$  como uma das variáveis do novo eixo (Figura 3.13b). No novo sistema de coordenadas (Figura 3.13c), praticamente toda a variação dos dados pode ser observada projetando os dados no eixo  $u_1$  (Figura 3.12d). Como conclusão, pode-se empregar somente uma nova variável  $u_1$  para descrever praticamente a mesma variação observada nos dados por meio das duas variáveis  $x_1$  e  $x_2$ .

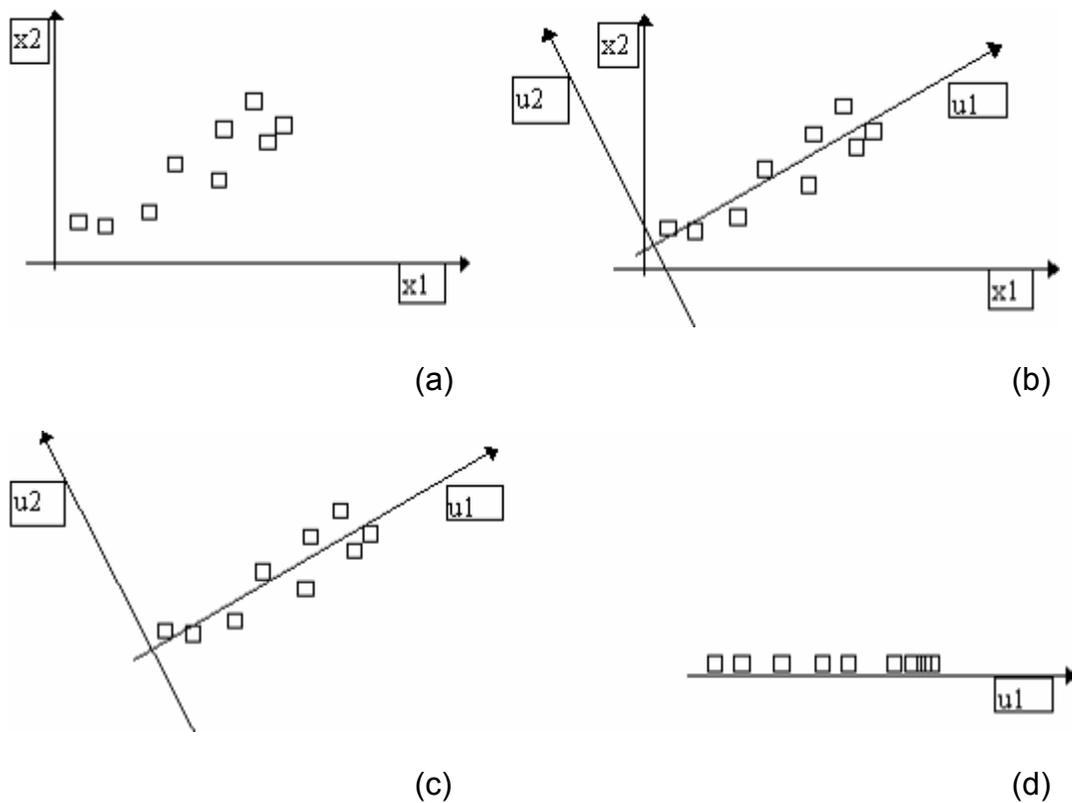


Figura 3.13 – Esquema do funcionamento da Análise de Componentes Principais. Adaptada de AMARAL (1996).

A idéia principal da PCA é projetar os dados a serem analisados para um novo sistema de eixos, onde novas variáveis (as componentes principais) são combinações lineares das variáveis que as originaram (BEEBE et al., 1998; OTTO, 1999). As novas variáveis possuem as seguintes propriedades:

- São ortogonais entre si;
- São criadas em ordem decrescente da quantidade de variância explicada, isto é, a primeira componente explica a maior parcela da variância dos dados, a segunda componente descreve uma variância menor que a primeira e assim por diante.
- O número das novas variáveis é escolhido de forma a preservar a maior parte da variância existente no conjunto de dados originais.

Antes de iniciar os cálculos propriamente ditos, muitas vezes a matriz dos dados originais  $[\tilde{X}^*]_{mn}$  precisa passar por transformações e/ou pré-processamentos que têm por objetivo tornar os dados, respectivamente, amostras e/ou variáveis mais apropriados à análise. Os procedimentos mais comuns consistem nos seguintes pré-processamentos aplicados às variáveis:

- Centrar na média (subtrair o valor médio da variável):

$$x_{ij}^* = x_{ij} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x_{ij} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad (3.8)$$

- Auto-escalar (subtrair o valor médio e dividir pelo desvio padrão da variável):

$$x_{ij}^* = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{m-1}}} \quad (3.9)$$

A criação do novo sistema de eixos se dá por meio da equação 3.10, conforme também está indicado na Figura 3.14:

$$[T] = [X^*] \cdot [P] \quad \text{ou}$$

$$\begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \cdots & t_{1k} \\ t_{21} & t_{22} & \cdots & t_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ t_{m1} & t_{m2} & \cdots & t_{mk} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11}^* & x_{12}^* & \cdots & x_{1n}^* \\ x_{21}^* & x_{22}^* & \cdots & x_{2n}^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{m1}^* & x_{m2}^* & \cdots & x_{mn}^* \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & \cdots & p_{1k} \\ p_{21} & p_{22} & \cdots & p_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ p_{n1} & p_{n2} & \cdots & p_{nk} \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

sendo:

-  $[X^*]$  a matriz dos dados (normalmente pré-processados), composta de m linhas (amostras) e n colunas (variáveis);

-  $[T]$  a matriz dos Scores, composta de m linhas e k colunas (número de componentes principais). Traz informações sobre as amostras e indica as coordenadas das mesmas no novo sistema de eixos;

- [P] a matriz dos Loadings (pesos), composta de n linhas e k colunas. Traz informações sobre as variáveis, indicando quanto cada variável original contribuiu para a formação dos novos eixos.

As matrizes T e P são obtidas de tal forma que seus vetores constituintes, respectivamente,  $\mathbf{t}_i$  (vetores colunas de T) e  $\mathbf{p}_i$  (vetores linhas de P) possuem as seguintes propriedades (WISE et al, 2003):

-  $\mathbf{t}_i$  é ortogonal:  $\mathbf{t}_i' \cdot \mathbf{t}_j = 0$ , para  $i \neq j$ ;

-  $\mathbf{p}_i$  é ortonormal:  $\mathbf{p}_i' \cdot \mathbf{p}_j = 0$ , para  $i \neq j$  e  $\mathbf{p}_i' \cdot \mathbf{p}_i = 1$ , para  $i = j \Rightarrow P' = P^{-1}$ .

As aspas foram empregadas para indicar matrizes e vetores transpostos, e o sobrescrito -1 para denotar matrizes inversas. Por conta dessas propriedades, a matriz  $X^*$  pode ser obtida da equação 3.11, onde se diz que a matriz dos dados pré-processados foi decomposta no produto de duas matrizes: T e P' (Figura 3.13b).

$$[X^*] = [T] \cdot [P'] \quad (3.11)$$

sendo P' a matriz transposta dos Loadings (pesos), com k linhas e p colunas.

De acordo com a equação 3.10, o problema matemático se resume em encontrar a matriz dos loadings (matriz de rotação) de tal forma que a variância descrita pela primeira componente principal seja a maior possível. Diversos algoritmos podem ser utilizados, sendo os mais empregados o algoritmo NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares) e métodos baseados em diagonalização de matrizes, como a diagonalização da matriz de covariância e a Decomposição em Valor Singular (SVD - Singular Value Decomposition), considerados mais eficientes (OTTO, 1999).

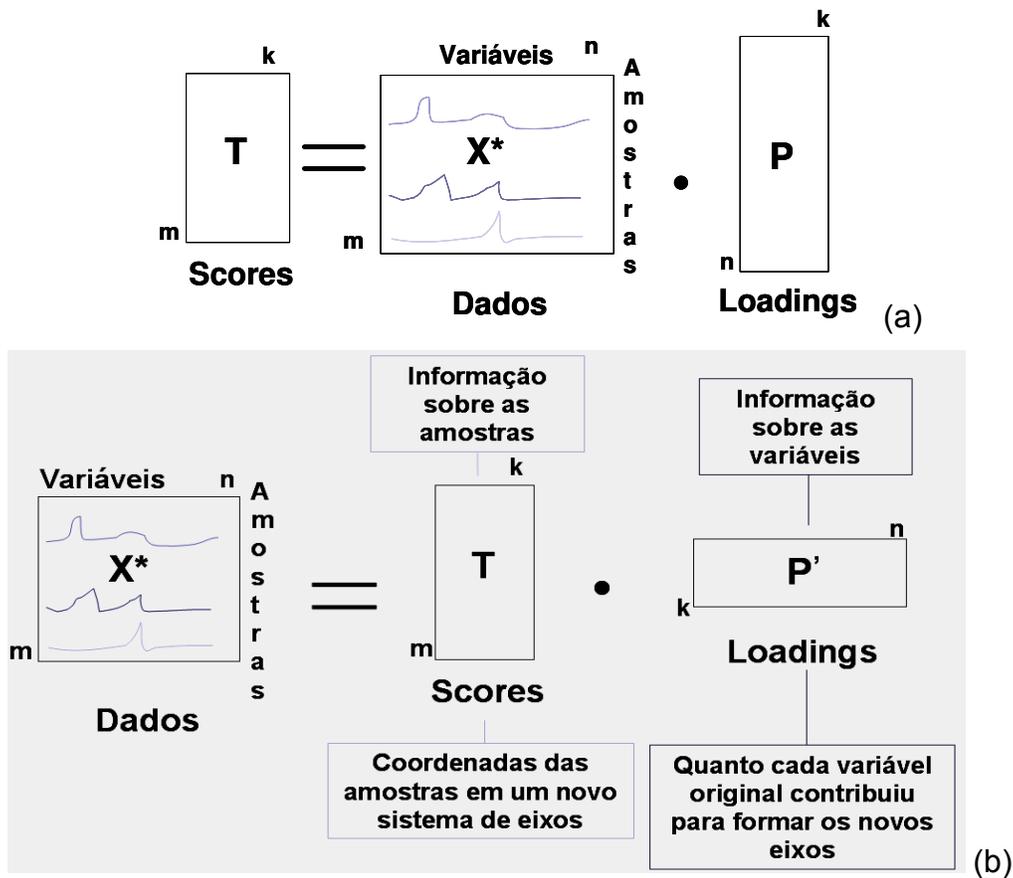


Figura 3.14 – (a) Cálculo dos scores em função das matrizes  $X$  e  $P$ ; (b) Decomposição da matriz dos dados na análise de PCA.

WISE et al. (2003) indicam que as exigências para a matriz dos loadings são satisfeitas fazendo os vetores  $\mathbf{p}_i$  iguais aos autovetores da matriz de covariância dos dados pré-processados (ou matriz de correlação, a depender do pré-processamento), equação 3.12.

$$\text{COV}(X^*) \cdot \mathbf{p}_i = \lambda_i \mathbf{p}_i \quad (3.12)$$

Sendo:

-  $\text{COV}(X^*) = \frac{[(X^*)'] \cdot [X^*]}{m-1}$  a matriz de covariância dos dados pré-processados;

-  $[(X^*)']$  a matriz transposta de  $X^*$ ;

-  $\lambda_i$  o autovalor associado ao autovetor  $\mathbf{p}_i$ , o qual indica uma medida da variância descrita pelo par  $\mathbf{t}_i, \mathbf{p}_i$ .

A variância explicada por cada componente principal é, em termos percentuais, calculada da seguinte forma:

$$\text{Variância percentual explicada pelo autovalor } \lambda_i = \frac{\lambda_i}{\sum_{i=1}^m \lambda_i} \cdot 100 \quad (3.13)$$

O próximo passo é encontrar o número de componentes principais,  $k$ , adequado à descrição da variância presente nos dados. Para tanto, diversos critérios podem ser empregados (JACKSON, 1991; EINAX et al., 1997). Nesta pesquisa, tentou-se empregar simultaneamente os seguintes critérios:

- Critério do Autovalor-Um, este critério considera importante somente as componentes principais cujo autovalor é maior que um. Esta sugestão surgiu do fato de, para dados auto-escalados, a soma de todos os autovalores da matriz de correlação ser igual ao número de variáveis;
- Critério conhecido como Scree Test, emprega o gráfico da variância residual (não descrita pelas componentes principais) ou dos próprios autovalores versus o número de componentes principais para a análise. Estabelece que o número de componentes principais adequado é indicado por uma mudança repentina na inclinação do gráfico, o qual estabiliza em um patamar posteriormente.

Adicionalmente aos critérios citados, tentou-se escolher um número de componentes principais que mantivesse uma comunalidade (variância explicada de cada variável pelas componentes selecionadas) acima de 70 %, critério satisfeito geralmente nos resultados de vários trabalhos científicos (SWIETLICKI et al., 1996; BRUNO et al., 2001; CASTANHO e ARTAXO, 2001).

Uma estratégia que costuma auxiliar na visualização dos dados, consiste em rotacionar as componentes principais (JACKSON, 1991; EINAX et al., 1997). Nesta pesquisa, empregou-se a chamada “Rotação Varimax” para avaliar como as

variáveis estudadas se agruparam nas várias componentes principais obtidas. Tal rotação consiste numa transformação ortogonal realizada nas componentes principais com o objetivo de maximizar a variância dos quadrados dos pesos dentro de uma mesma componente principal (OTTO, 1999). Como um resultado desta rotação, pesos maiores são aumentados, enquanto os menores são diminuídos, facilitando a interpretação dos resultados. O software empregado para esta análise, Statistica 6.0, efetua esta rotação nos pesos normalizados pelas comunalidades. Segundo OTTO (1999), isto é uma forma de tornar uniforme o peso de cada variável.

Vale destacar ainda que, antes da análise propriamente dita, o conjunto de dados é avaliado também em relação a parâmetros de controle que visam identificar amostras anômalas, as quais apresentam variações que não serão previstas adequadamente por um modelo de componentes principais. No caso desta pesquisa, foram empregadas as estatísticas Q residual (soma dos quadrados dos resíduos para cada amostra) e  $T^2$  de Hotelling (soma dos quadrados dos Scores normalizados) para esta avaliação. Ambas são determinadas pelo programa PLS TOOLBOX 2.0 do MATLAB.

A primeira destas estatísticas, Q residual, fornece uma idéia de quão bem cada amostra é descrita pelo modelo das componentes principais, indicando a variação dos dados que não pode ser descrita pelas componentes principais. Esta estatística determina, deste modo, uma distância fora do espaço descrito pelas PCs, a partir da qual, uma amostra é considerada não usual aos dados usados para a criação do modelo de componentes principais (WISE et al., 2003).

A estatística  $T^2$  de Hotelling, por sua vez, informa a respeito da variação de cada amostra dentro de um modelo de componentes principais, isto é, é uma medida de quão distante uma amostra (ou sua projeção) se encontra da média dos dados (origem dos eixos formados pelas componentes principais). Os limites descritos pela estatística  $T^2$  definem uma elipse no plano descritos pelas PCs, dentro da qual, os dados são normalmente projetados (WISE et al., 2003).

### 3.4.2 – Análise Hierárquica de Agrupamentos.

Análise Hierárquica de Agrupamentos - HCA - é uma técnica de reconhecimento não supervisionado de padrões que examina a distância entre os objetos de um conjunto de dados para agrupá-los de acordo com a similaridade de suas características (OTTO, 1999). Esta técnica também encontra vasta aplicação na interpretação de conjuntos de dados ambientais (EINAX et al., 1997; CETESB 2005a), especialmente por sua simplicidade e facilidade de interpretação dos resultados (BEEBE et al., 1998).

A noção de similaridade é fornecida pela distância entre os objetos, objetos mais próximos entre si são mais similares e, portanto, apresentam características mais parecidas entre os mesmos. A equação 3.14 mostra como é determinado o grau de similaridade entre dois objetos:

$$S_{ab} = 1 - \frac{d_{ab}}{\text{Max}(d_{ab})} \quad (3.14)$$

sendo:

- $S_{ab}$  o grau de similaridade entre os objetos  $x_a$  e  $x_b$ ;
- $d_{ab}$  a distância entre os objetos  $x_a$  e  $x_b$ ;
- $\text{Max}(d_{ab})$  a máxima distância registrada entre os objetos presentes no conjunto de dados.

O grau de similaridade definido na equação 3.14 depende, portanto, do tipo de distância (métrica) empregada no cálculo. Na Tabela 3.7 são citados os principais tipos de distâncias (métricas) disponibilizados pelo Statistica 6.0 e que foram empregados nesta pesquisa. Também é mostrado como a distância entre dois objetos (por exemplo, amostras)  $x_a$  e  $x_b$ , contendo cada uma  $n$  características (por exemplo, variáveis) pode ser calculada por cada uma das métricas apresentadas.

Tabela 3.7 – Métricas empregadas para cálculo do grau de similaridade nesta pesquisa.

Distância	Fórmula	Propriedade
Euclidiana	$d_{ab} = \sqrt{\sum_{j=1}^n (x_{aj} - x_{bj})^2}$	É o tipo de distância mais comumente empregado. Corresponde à distância geométrica entre amostras no espaço multidimensional.
City-block (Manhattan)	$d_{ab} = \sum_{j=1}^n  x_{aj} - x_{bj} $	Corresponde à soma de todas as diferenças entre as variáveis presentes nas amostras. Geralmente se aproxima da Euclidiana, mas o efeito da presença de outliers é diminuído. É conhecida como “distância da volta ao redor da esquina”.
Chebychev	$d_{ab} = \text{Max}  x_{aj} - x_{bj} $	Corresponde à máxima diferença entre as variáveis presentes nas amostras. É útil quando se deseja definir duas amostras como diferenciadas se estas são diferentes em relação a qualquer uma de suas variáveis.
1-Pearson r	$d_{ab} = 1 - r$ sendo: $r = \frac{\sum_{j=1}^n [(x_{aj} - \bar{x}_a) \cdot (x_{bj} - \bar{x}_b)]}{\sqrt{\left[ \sum_{j=1}^n (x_{aj} - \bar{x}_a)^2 \right] \cdot \left[ \sum_{j=1}^n (x_{bj} - \bar{x}_b)^2 \right]}}$	Esta distância é calculada em função do coeficiente de correlação de Pearson. Quanto maior o valor de r, menor a distância entre as amostras, e, conseqüentemente, maior a similaridade entre as mesmas.

Fontes: AMARAL (1996), STATISTICA (2001).

O agrupamento hierárquico dos objetos é efetuado em função de suas similaridades em relação aos demais. Para tanto, podem ser utilizados procedimentos divisivos e aglomerativos (EINAX et al, 1997, OTTO, 1999):

- Em procedimentos divisivos, parte-se de um único grupo contendo todos os objetos, o qual é passo a passo dividido, sendo as amostras menos similares separadas do grupo principal e reunidas em grupos nos quais estas são mais similares entre si;

- Na abordagem aglomerativa, a mais empregada, parte-se de objetos individualmente. O objetivo principal é unir objetos similares em grupos, adicionar objetos a estes grupos já formados e/ou unir os próprios grupos entre si.

No processo aglomerativo, objetos são unidos (ligados) em função de sua maior similaridade, por isso é necessário definir a noção de distância de um objeto em relação a um grupo e/ou a distância entre dois grupos. Isto pode ser feito de diversas formas, abaixo são citadas as formas mais empregadas nesta pesquisa:

Tabela 3.8 – Formas de conexão entre objetos empregadas nesta pesquisa.

Conexão ou Ligação	Definição
Simples (Conexão pelo vizinho mais próximo)	A distância entre um grupo e outro é igual a menor distância entre elementos dos dois grupos.
Completa (Conexão pelo vizinho mais distante)	A distância entre um grupo e outro é igual a maior distância entre elementos dos dois grupos.
Centróide	A distância entre um grupo e outro é igual a distância entre os centróides dos dois grupos.
Por médias aritméticas não-ponderadas	A distância entre dois grupos é calculada como a distância média entre todos os pares de elementos pertencentes a diferentes grupos.
Incremental (Método de Ward)	Este método se distingue dos demais por empregar um procedimento de análise de variância para avaliar as distâncias entre grupos. É considerado um método muito eficiente, mas que tende a gerar grupos de tamanhos pequenos.

Fonte: STATISTICA (2001).

Na Figura 3.15 é ilustrado como se dá o processo de estabelecimento das conexões. Por simplicidade, foi empregada a distância geométrica entre os objetos e o tipo de conexão pelo vizinho mais próximo:

(a) As distâncias entre todos os objetos são avaliadas em cada passo. Aqueles mais próximos (objetos 1 e 2) recebem a primeira conexão, formando o primeiro subgrupo;

(b) A conexão seguinte é estabelecida entre os outros dois objetos mais próximos (neste caso 4 e 5), os quais formam um novo subgrupo;

- (c) O último objeto a ser avaliado (objeto 3, situado mais distante dos demais) tem sua distância avaliada em relação aos subgrupos pré-estabelecidos, sendo conectado em relação ao subgrupo mais próximo;
- (d) Por fim, é estabelecida a conexão entre os dois grupos formados.

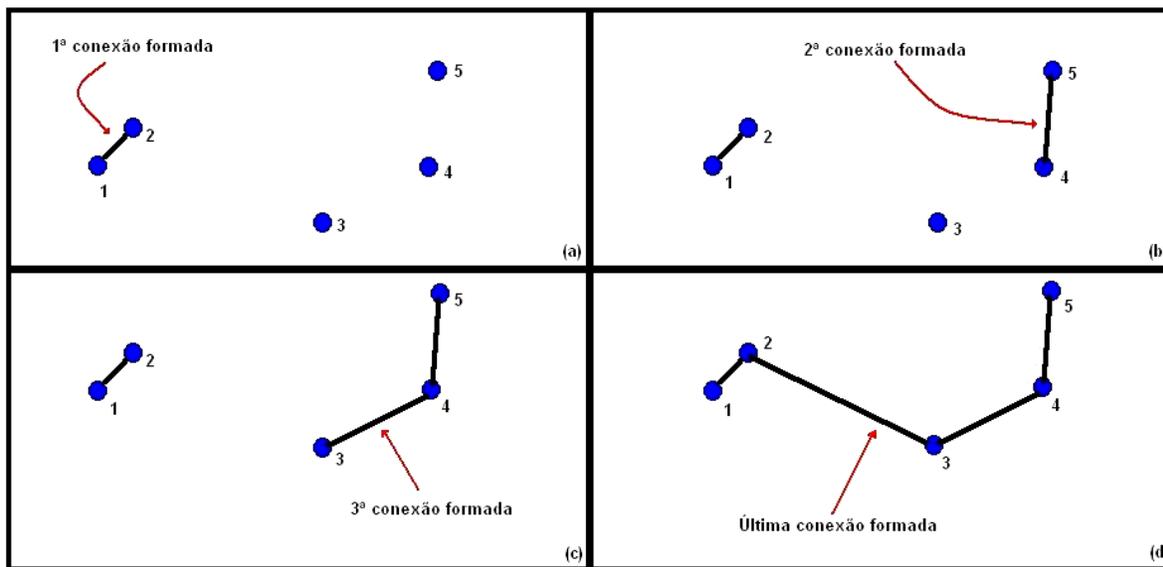


Figura 3.15 – Funcionamento da técnica HCA.

O resultado final do processo mostrado na Figura 3.15 são diagramas chamados dendrogramas (diagramas de árvore), nos quais os objetos estão interligados em função de sua similaridade, seguindo a seqüência de estabelecimento das conexões.

Para a seqüência seguida na Figura 3.15, o dendrograma obtido é mostrado na Figura 3.16. No eixo horizontal foi plotada a distância relativa percentual, quanto maior for seu valor, menor é a similaridade entre os objetos analisados. Vê-se que os objetos 1 e 2 foram os mais similares entre si, seguidos dos objetos 4 e 5. O objeto 3 esteve mais próximo ao subgrupo formado pelos objetos 4 e 5. Por último (menor similaridade), é mostrada a conexão entre os grupos formados anteriormente, a qual representou a maior distância registrada no conjunto de dados.

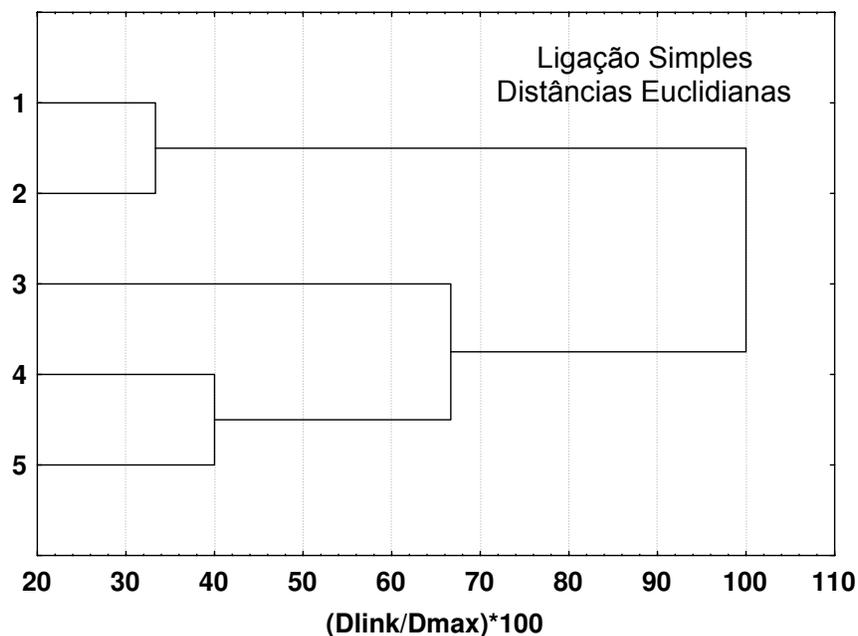


Figura 3.16 – Dendrograma obtido a partir do processo de estabelecimento das conexões mostrado na Figura 3.15.

As técnicas multivariadas empregadas neste trabalho PCA e HCA são consideradas técnicas complementares e diversos autores recomendam que as mesmas sejam empregadas em conjunto na análise de conjuntos de dados, visto que informações semelhantes a respeito do conjunto de dados podem ser obtidas por ambas técnicas por meios diferentes (BEEBE et al., 1998). Dentre estas informações, o reconhecimento de padrões nos dados e a detecção de outliers são algumas das mais importantes que foram empregadas neste trabalho.

### 3.5 – TESTES PRELIMINARES PARA AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE COV EM ATMOSFERAS URBANAS.

De acordo com o que foi proposto para esta pesquisa, testes preliminares foram efetuados em campo para treinamento nos procedimentos de coleta e análise de compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera. Diversas campanhas testes foram realizadas. Como se trataram dos primeiros contatos

com a metodologia de coleta e análise empregada nesta pesquisa, utilizaram-se os mesmos procedimentos que já que haviam sido empregados em pesquisas anteriores do LPDTA/FEQ/UNICAMP (SOUSA, 2002; GHELERI, 2003).

Desta forma, foi empregada em todas campanhas testes a amostragem ativa de COV, seja por meio de bombas diafragma dotadas de rotômetros e válvula para controle da vazão de ar amostrado ou por meio de amostragem seqüencial automática com amostrador STS-25. As análises foram efetuadas por meio de dessorção térmica, seguida de cromatografia gasosa e detecção por ionização em chama. Os métodos empregados para análise foram os desenvolvidos por SOUSA (2002).

Foram efetuados os seguintes estudos preliminares:

1. Amostragem “*indoor*” e “*outdoor*” do ar na cidade de Mauá na RMSP.

Estudo efetuado nos anos de 2001 e 2002, compreendendo a amostragem ativa e ativa seqüencial de compostos orgânicos selecionados. Foram efetuadas amostragens em ambientes externos e dentro de apartamentos. Verificou-se que as concentrações registradas eram maiores nos ambientes fechados, possivelmente em virtude de fontes específicas de emissão de alguns compostos e da ausência de processos eficientes de remoção/diluição dos mesmos nestes ambientes. Parte dos resultados obtidos estão descritos em ALBUQUERQUE e TOMAZ (2003) e ALBUQUERQUE et al. (2004);

2. Amostragem e análise de COV em um posto de abastecimento na cidade de Campinas.

Tal estudo consistiu no trabalho de iniciação científica desenvolvido pela ex-aluna do curso de graduação em Engenharia Química da Unicamp Fabiane Mendes Soares. Esta pesquisa foi realizada no LPDTA/FEQ/UNICAMP no ano de 2003.

O estudo efetuado foi de caráter superficial e preliminar, visto que as variações observadas nos perfis de concentração destes compostos foram registradas em somente dois dias de amostragem no período das 12:00 às 20:00h

e estiveram certamente sob forte influência das condições meteorológicas reinantes na área de estudo, as quais não foram consideradas no estudo efetuado. Contudo, independente das limitações existentes, os resultados analíticos do monitoramento efetuado em postos de abastecimentos revelaram algumas preocupações, pois compostos como benzeno e tolueno foram encontrados em concentrações relativamente altas na atmosfera destes locais (alguns valores da ordem de 40 a 60  $\mu\text{g m}^{-3}$  foram registrados). Mais detalhes podem ser encontrados em SOARES et al. (2003).

### 3. Amostragem do ar nas instalações da Universidade Presbiteriana Mackenzie, Rua da Consolação – São Paulo.

Objetivando a quantificação de poluentes numa área da cidade de São Paulo com intensa atividade veicular, diversos grupos de pesquisa da USP, IPEN e UNICAMP uniram-se com o objetivo de efetuar uma campanha de amostragem durante o inverno de 2003, período onde as condições de dispersão dos poluentes no ar são geralmente desfavoráveis e os níveis atmosféricos observados para a maioria dos poluentes são mais elevados. A campanha de amostragem compreendeu o período de 07 de julho a 05 de setembro de 2003. O local escolhido para este estudo foi a Universidade Presbiteriana Mackenzie, localizada na R. da Consolação, n. 930, no centro da cidade de São Paulo-SP.

Os resultados obtidos nesta campanha mostraram que, a exemplo de estudos realizados anteriormente na RMSP (GEE e SOLLARS, 1998; COLÓN et al., 2001; ALBUQUERQUE et al., 2004) e em outros centros urbanos brasileiros (GROSJEAN et al., 1998 e 1999; FERNANDES et al. 2002), tolueno foi, dentre os COV quantificados, o composto aromático presente em maiores concentrações na atmosfera urbana estudada. Adicionalmente, os resultados apontaram também variações semelhantes nas concentrações de compostos aromáticos, o que também tem sido registrado na literatura (MONOD et al. 2001), especialmente quando a atmosfera é dominada por emissões veiculares, mais especificamente combustão em veículos automotores. Maiores detalhes a respeito desta

campanha podem ser encontrados em MARTINS et al. (2004) e ALBUQUERQUE e TOMAZ (2004).

4. Pré-campanha de amostragem de compostos orgânicos voláteis nas instalações da CETESB (estação Pinheiros de monitoramento da qualidade do ar) no mês de dezembro de 2003.

Esta pré-campanha foi realizada nos dias 10 a 12 de dezembro de 2003 nas instalações da sede da CETESB, localizada na Rua Professor Frederico Hermann Jr., n. 345, Pinheiros, São Paulo. O objetivo principal desta pré-campanha seria efetuar uma primeira amostragem de compostos orgânicos voláteis numa das estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB, procurando avaliar as dificuldades que seriam encontradas em termos de logística, mão-de-obra e disponibilidade de pessoal para a realização das campanhas que seriam efetuadas futuramente na região metropolitana de São Paulo, seguindo o que havia sido previsto neste projeto de pesquisa e era interesse da própria CETESB.

Tolueno se mostrou como o composto presente em maiores concentrações. Uma análise das variações temporais dos níveis atmosféricos medidos para os COV quantificados indicou mudanças drásticas de concentração destes compostos ao longo do dia, conforme também observado em ALBUQUERQUE et al. (2004). Verificou-se ainda que, à exceção do composto n-hexano, os demais COV foram predominantemente emitidos por uma mesma fonte, pois altos valores de  $R^2$  ( $> 0,77$ ) foram obtidos nas curvas concentração de um COV versus concentração do outro.

As campanhas preliminares apresentadas permitiram o treinamento e aperfeiçoamento dos métodos de coleta e análise de COV empregados nesta pesquisa. Os resultados obtidos, embora ainda preliminares, em número limitado e sem uma análise mais aprofundada, revelaram algumas observações importantes para os estudos que seriam efetuados futuramente:

- As campanhas efetuadas em atmosferas próximas a regiões com intensa movimentação veicular (especialmente campanha na Universidade Mackenzie e na estação Pinheiros) mostraram que, dentre os compostos analisados, o tolueno foi o composto aromático presente em concentrações mais elevadas na atmosfera de São Paulo, o que também se observou em estudos anteriores encontrados na literatura (GEE e SOLLARS, 1998; COLÓN et al., 2001);
- Como indicado na literatura (DEWULF e VAN LANGENHOVE, 1999; LORA, 2000, ALBUQUERQUE et al., 2004), há uma intensa variação temporal das concentrações de COV ao longo do dia, sendo tal variação influenciada principalmente por fatores meteorológicos e características locais de fontes de emissão destes compostos. Os estudos efetuados confirmaram esta variação e revelaram a necessidade de se associar dados meteorológicos para a devida avaliação dos fatores preponderantes.

No capítulo seguinte serão mostrados os resultados dos estudos obtidos durante as campanhas de amostragem efetuadas dentro de túneis da cidade de São Paulo.

# Capítulo 4

Quantificação de COV  
na atmosfera de túneis  
da cidade de São Paulo  
e em suas imediações

## 4.1 - INTRODUÇÃO

Uma vez que as emissões veiculares são umas das principais fontes de compostos orgânicos voláteis na atmosfera, é de fundamental importância para caracterizar a emissão da frota veicular de uma cidade, região etc, a fim de caracterizar adequadamente sua contribuição na qualidade do ar de uma referida localidade. De posse deste tipo de informação, políticas públicas e planos de ação podem ser criados/estabelecidos com o intuito de minimizar o impacto negativo destes compostos na atmosfera e na saúde das pessoas. Estes estudos são ainda de maior relevância no caso do Brasil, onde tais informações são escassas, e a composição dos combustíveis automotivos é bastante diferenciada do restante do mundo, pela presença significativa do etanol, estimada em 34 % do total de combustíveis consumidos (base volumétrica), segundo CETESB (2005).

Tendo em conta as considerações acima citadas, vários grupos que pesquisam poluição do ar no estado de São Paulo e a CETESB se uniram com o intuito de efetuar uma campanha de monitoramento das emissões veiculares em túneis da cidade de São Paulo. Deste modo, efetuou-se em conjunto com outras instituições (IAG – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas/USP, IF – Instituto de Física/USP, IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) duas campanhas de amostragem em túneis: uma primeira nos dias 23 a 25/03/04 no Túnel Jânio Quadros (TJQ) e imediações, e uma segunda campanha, ocorrida nos dias 05 e 06/05/04 no Túnel Maria Maluf (TMM) e imediações. Nas Figuras 4.1(a), 4.1(b), 4.2 e 4.3 e na Tabela 4.1 são trazidas algumas informações sobre os túneis amostrados.

Os objetivos principais destas campanhas eram estimar fatores de emissão de vários poluentes atmosféricos em veículos automotores, tentar estabelecer perfis de emissão dos mesmos durante os dias de campanha, procurando relacionar as concentrações registradas com o número de veículos e verificar a variação diurna da concentração de poluentes especificamente relacionados a emissões veiculares. Esperava-se encontrar fatores de emissão distintos nos dois túneis amostrados em função de diferentes contribuições das fontes nos mesmos, pois no Túnel MM supostamente haveria maior influência de veículos movidos a diesel (veículos pesados). Pensava-se assim porque no Túnel

JQ não é permitida a passagem de veículos pesados (caminhões, carretas etc) e no Túnel MM tanto veículos leves quanto pesados podem atravessá-lo.

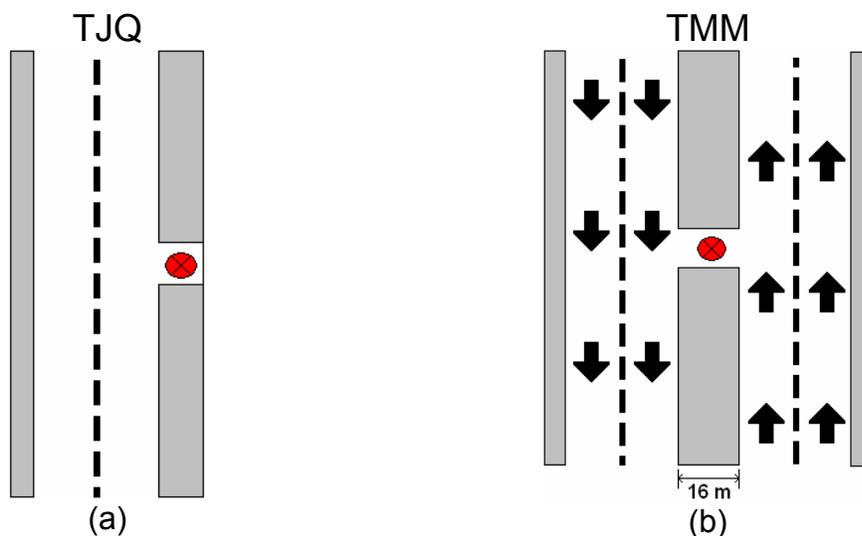


Figura 4.1 – Esquema indicando características dos túneis amostrados. Os pontos em vermelho indicam a posição dos locais de coleta dentro dos respectivos túneis: (a) Túnel Jânio Quadros (TJQ) e (b) Túnel Maria Maluf (TMM).

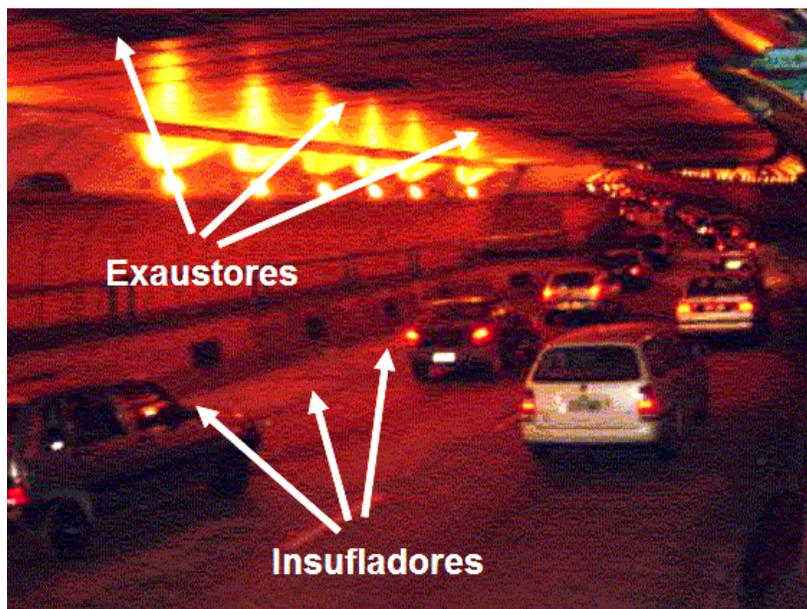


Figura 4.2 – Fotografia mostrando a existência de sistema de exaustão e insufladores de ar dentro do Túnel Jânio Quadros, obtida durante a campanha de amostragem.

Tabela 4.1 – Informações sobre os túneis amostrados.

Dados	Túnel JQ	Túnel MM
Construção	1994	1994
Localização	Sudoeste da cidade de São Paulo. Interliga a Av. Pres. Juscelino Kubitschek com as avenidas Lineo de Paula Machado e Eng. Oscar Americano, passando sob o canal do Rio Pinheiros.	Sudeste da cidade de São Paulo. Interliga as rodovias Anchieta e Imigrantes.
Extensão (m)	1900	1020
Ventilação	Exaustores e insufladores funcionam continuamente. Segundo a CET, os insufladores operam normalmente com cerca de 30 % da capacidade total. Sempre que há indicação de níveis elevados de CO dentro do túnel, este valor é aumentado. Controle feito pela CET (Figura 4.2).	Ventiladores são localizados na parte superior do túnel, sendo normalmente acionados nos períodos da manhã e da tarde, ficando desligados à noite. O controle da vazão dos mesmos e do número de ventiladores acionados é feito pela CET em função dos níveis de CO registrados dentro do túnel.
Características das vias	1 via com sentido único, possuindo 2 faixas para a circulação dos veículos.	2 vias em sentido contrário, cada uma com duas faixas, separadas a uma distância de 16 metros por uma parede de concreto (Figura 4.1).
Frota circulante	Basicamente veículos leves (mistura gasolina-etanol, etanol e gás natural).	Veículos leves e pesados (mistura gasolina-etanol, etanol, gás natural e diesel).
Observação	Este túnel diariamente tem seu sentido de fluxo invertido, das 4h30 às 9h30, para atender o fluxo dos moradores do Morumbi e arredores em direção ao Itaim, Ibirapuera, Aeroporto e Centro.	

Conforme descrito anteriormente, foram monitorados locais dentro dos túneis e em suas imediações. As coletas se deram paralelamente, pois as amostras coletadas nas localidades externas aos túneis forneceriam os níveis base dos poluentes presentes no ar da região de estudo, ou seja, os níveis de poluentes no ar que entrava nos túneis.

Os locais de coleta, tanto dentro como fora dos túneis, foram escolhidos em função da disponibilidade de espaço, disponibilidade de energia elétrica, segurança, facilidade de acesso etc. Os locais externos teriam de ser os mais próximos possíveis da entrada dos túneis, a fim de caracterizar adequadamente o ar que penetrava dentro dos túneis em função da movimentação dos veículos. Os locais internos deveriam ser devidamente afastados da entrada dos túneis, a fim de minimizar interferências do ar externo nas concentrações registradas internamente aos túneis.

Em virtude das necessidades acima mencionadas, foram utilizados como pontos de amostragem:

- No Túnel Jânio Quadros:

⇒ Local interno: Consistiu de um vão situado na porção média do túnel, local de onde se acessa o sistema elétrico deste túnel. Na Figura 4.1(a) é ilustrada a localização do ponto de amostragem dentro do túnel;

⇒ Local externo: Posto Administrativo da empresa CONSLADEL, responsável pela administração dos túneis de São Paulo. Este local está situado na esquina da Av. Presidente Juscelino Kubitschek com a Rua Henrique Chamma;

- No Túnel Maria Maluf:

⇒ Local interno: O local de amostragem foi um espaço que interliga as duas vias de sentido contrário. A Figura 4.1(b) mostra a localização do local de coleta dentro deste túnel. Em função disto, verifica-se que neste caso os poluentes monitorados são oriundos de emissões provenientes de veículos circulando em ambos os sentidos dentro do túnel;

⇒ Local externo: Posto de monitoramento da CET, localizado a poucos metros da entrada do túnel no lado direito, sentido Anchieta-Imigrantes.

Para alcançar estes objetivos foram monitorados todos os poluentes especificados na atual Legislação Federal, além de outros poluentes e análises não-exigidos por lei. Dentre estes, foram também monitorados compostos orgânicos voláteis. Especificamente para estes compostos, três tipos de métodos e de coleta e análise foram empregados:

1. Sistema empregado pelo LPDTA/FEQ/UNICAMP: coleta por meio de tubos de aço contendo a resina adsorvente TENAX TA e análise por Dessorção Térmica seguida de Cromatografia Gasosa e detecção por Ionização em Chama. Foram analisados por este sistema hidrocarbonetos contendo entre seis e dez átomos de carbono na molécula (n-alcanos, alcanos ramificados, cicloalcanos, aromáticos);
2. Sistema empregado pelo LQA/IPEN – coleta baseados nos métodos TO-14 e TO-15 da U.S. EPA – Environmental Protection Agency empregando canisters com 6 L de capacidade, eletropolidos internamente. As análises ocorreram por cromatografia gasosa e detecção paralela por espectrometria de massas (identificação) e ionização em chama. Por este método foram analisados hidrocarbonetos com mais de 4 átomos de carbono (n-alcanos, alcanos ramificados, alcenos, cicloalcanos, aromáticos);
3. Sistema empregado pelo grupo de pesquisa coordenado pela Profa. Pérola C. Vasconcellos do Instituto de Química da USP: As amostras foram coletadas em cartuchos Sepak C18 impregnados com 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH). As amostras foram eluídas com acetonitrila em balões de 5 mL. As análises se deram por Cromatografia Líquida de Alto Desempenho acoplada a um detector espectrofotométrico. Os compostos avaliados por esta metodologia foram carbonilas (formaldeído, acetaldeído, acetona, dentre outros).

Um resumo contendo todos os métodos de coleta e de análise empregados durante as campanhas de amostragem nos túneis encontra-se listado na Tabela 4.2. As Figuras 4.3a e 4.3b mostram estações móveis da CETESB dentro dos locais internos de amostragem. Como pode ser notado, diversos equipamentos foram instalados na parte superior das estações, tendo os demais sua alimentação através do “*manifold*” (tubo por onde são feitas as tomadas para amostragem de gases) das mesmas.



(a)



(b)

Figura 4.3 – Fotografias mostrando estações móveis da Cetesb dentro dos túneis, respectivamente, (a) Jânio Quadros e (b) Maria Maluf.

A estimativa do número de veículos que circulou durante os períodos de amostragem nos túneis foi efetuada no posto administrativo da CET por pesquisadores do LAPAt/IAG. A contagem se deu em intervalos de 15 minutos, sendo os veículos contados manualmente através da visualização por meio de câmeras, no caso do Túnel Jânio Quadros, e por visualização direta no caso do Túnel Maria Maluf. Os veículos foram inicialmente agrupados em:

- Leves (carros) – veículos leves em geral movidos à mistura gasolina-etanol ou somente a etanol;
- Motos – todos os tipos de motos e similares foram contabilizados. Em geral, esses veículos são movidos à mistura gasolina-etanol;

- Táxis – todos os táxis quando assim identificados foram contados. Esses veículos são normalmente movidos a gás natural veicular, mistura gasolina-etanol ou álcool etílico;
- Pesados – foram considerados os veículos que, em geral, utilizam diesel como combustível. Deste modo, contabilizou-se nesta classe: vans, pickups, camionetas e pequenos caminhões que eventualmente passaram pelos túneis.

Nos parágrafos a seguir são apresentados mais detalhes sobre os métodos empregados pelo LPDTA/DPQ/FEQ/UNICAMP para a coleta e análise de compostos orgânicos voláteis.

#### **4.2 – METODOLOGIA DE COLETA E ANÁLISE EMPREGADA NAS CAMPANHAS REALIZADAS EM TÚNEIS DA CIDADE DE SÃO PAULO.**

Foi coletada uma amostra a cada período de 2 h (duas horas) de duração, iniciando às 8:00 h e finalizando às 18:00 h, correspondendo a 5 amostras coletadas por dia por local.

A amostragem dentro dos túneis foi efetuada com amostrador automático (STS-25, PerkinElmer), segundo um esquema mostrado na Figura 4.4, isto é, um tubo de Teflon<sup>®</sup> com cerca de 1 metro de comprimento serviu de conexão entre o amostrador automático STS-25 e o “manifold” de entrada dos poluentes nas estações. A sucção do ar ambiente para dentro do amostrador foi efetuada por uma bomba diafragma dotada de controle de fluxo e compensação de alterações da perda de carga do sistema (AMETEK ALPHA-2 AIR SAMPLER). Para a amostragem na área externa aos túneis, foram empregadas bombas diafragmas (SHIRUBA K-202), com controle de fluxo por meio de rotâmetros (AALBORG INSTRUMENTS), ver Figura 4.5. Os tubos de adsorção empregados continham o sólido adsorvente TENAX TA e foram previamente condicionados e mantidos refrigerados até o momento da coleta.

Tabela 4.2 - Medições efetuadas durante as campanhas de amostragens nos Túneis Jânio Quadros e Maria Maluf.

Variáveis	Espécies	Grupo responsável	Instrumento / método analítico	Tempo de amostragem
Distribuição de tamanho e composição do aerossol	Elementos, íons e cátions	LAPAt – IAG	Impactador em cascata – MOUDI Minivol / análise por PIXE e HPLC Partículas do solo do túnel (manual)	8:00 – 18:00 h, MOUDI-2 h (interno). Minivol 2 h de amostragem (interno e externo)
Carbonilas	Formaldeído, acetaldeído, acetona e outras carbonilas.	LAPAt - IAG e LEMA - IQ	Sepaks, com DNPH HPLC/ espectrofotometria de absorção (vis)	8:00 – 18:00 h, 2 h de amostragem (interno e externo)
Hydrocarbonetos	n-alcanos, alcanos ramificados, cicloalcanos e aromáticos (C6-C10) etc.	LPDTA - Unicamp	Cartuchos com adsorvente Tenax TA (supelco)/ Quantificação por dessorção térmica/CG/FID	8:00 – 18:00 h, 2 h de amostragem (interno e externo)
Hydrocarbonetos	n-alcanos, alcenos, alcanos ramificados, cicloalcanos e aromáticos (C4-C11)	LQA - IPEN	Canisters/ identificados por CG/MS e quantificados por FID	8:00 – 18:00 h amostragem a cada 2 horas (interno e externo).
Gases e aerossol	CO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , MP <sub>10</sub> , UR, T	CETESB	Monitores contínuos	Contínuo (interno) e externo – CO e NO <sub>x</sub>
Material Particulado	Carbono elementar e total	CETESB	Dicotômico	10:00 – 14:00 h (interno)
Gases	CO <sub>2</sub>	LAPAt - IAG	Monitor semicontínuo Infravermelho	8:00 – 18:00 h (interno e externo) média 1h
Aerossol	Distribuição de número do aerossol, concentração.	GEPA*	Amostradores contínuos SMPS, Aetalômetro, Nefelômetro, MP <sub>2,5</sub>	Contínuo (interno)
Número de veículos	Quantificação dos veículos por tipo (carros, motos, táxis e camionetas-vans.	LAPAt - IAG	Contagem manual ou pelo sistema de câmeras da CET	8:00 – 18:00 h (interno)

Fonte: Relatório de Campo referente às campanhas de amostragem nos túneis.

LAPAt = Laboratório Ambiental de Poluição do Ar - IAG/USP; LEMA = Laboratório de Estudos do Meio Ambiente – IQ/USP; GEPA = Grupo de Estudos de Poluição do Ar – IF/USP; LQA = Laboratório de Química Ambiental – IPEN; LPDTA = Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Tecnologias Ambientais – FEQ/UNICAMP; CETESB = Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental; MOUDI= Micro-Orifice Uniform Deposit Impactador; PIXE= Proton Induced X-ray Emission; HPLC= High Performance Liquid Chromatography; CG/MS= Cromatografia Gasosa/Espectrômetro de Massa; DNPH= 2,4-dinitrofenil-hidrazina; STS-25= Sequential Tube Sampler; CG/FID= Cromatografia Gasosa/Flame Ionization Detector; SMPS= System Matter Particulate Sample;

\* O GEPA participou somente da campanha de amostragem no Túnel Jânio Quadros.

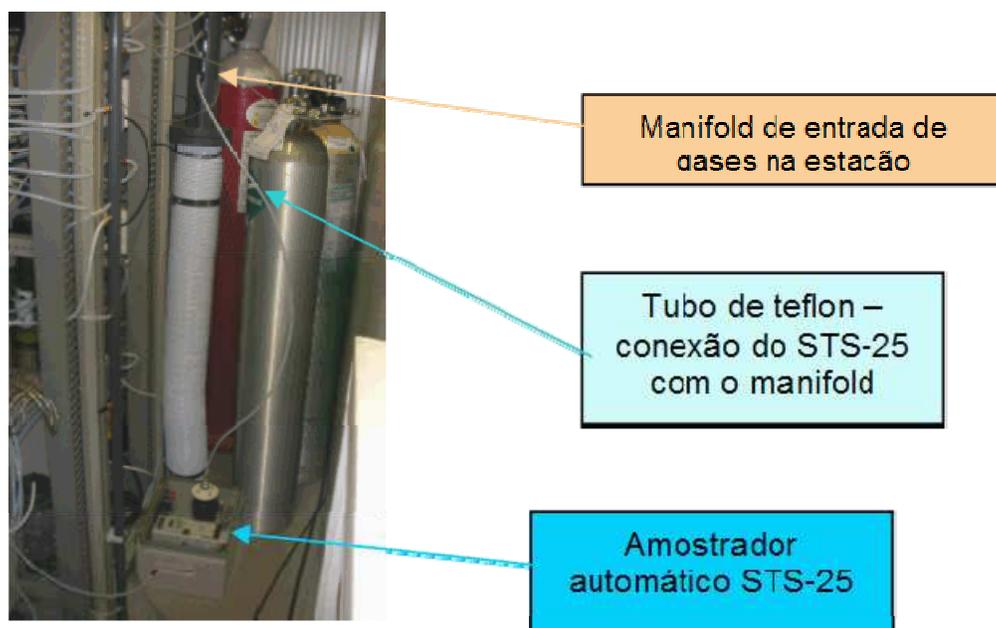


Figura 4.4 – Esquema de adaptação do amostrador sequencial automático STS-25 para amostragem de COV em estações de monitoramento da qualidade do ar.

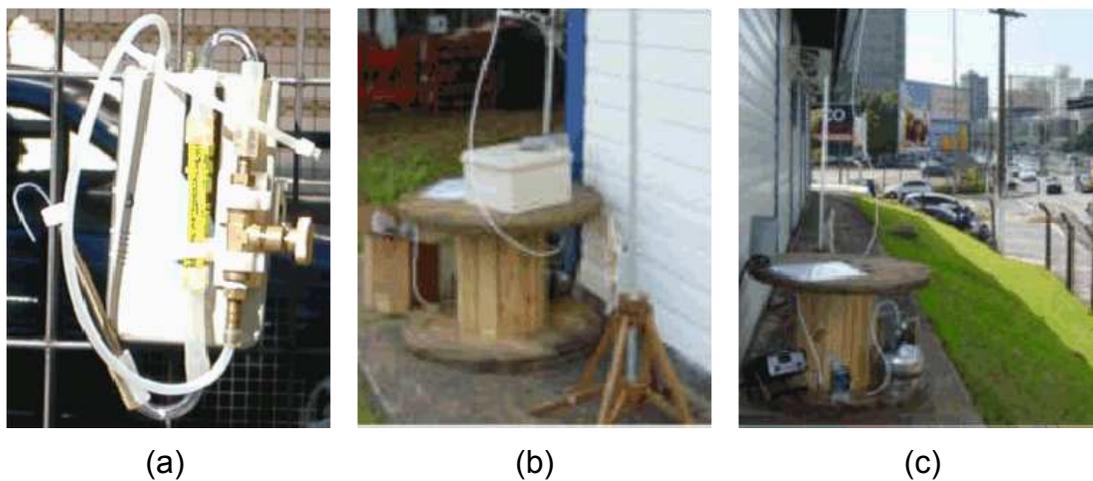


Figura 4.5 – Fotografias mostrando: (a) detalhes da amostragem ativa de tubo adsorvente em bomba diafragma, (b) instalação do aparato de amostragem ativa no local externo ao Túnel JQ e (c) local de amostragem ao lado da Av. Juscelino Kubitschek.

Tanto para a amostragem dentro, quanto fora dos túneis, foram efetuados brancos de campo, que tiveram como finalidade registrar o erro associado à adsorção de poluentes durante a montagem dos aparatos experimentais. A massa média registrada nos brancos foi descontada da massa medida em cada tubo para o cálculo da concentração final dos poluentes nas amostras. Diferentes brancos foram efetuados para dentro e fora dos túneis em função dos diferentes níveis a que estes amostradores estariam expostos. O volume total amostrado foi calculado por meio da integração da curva de variação da vazão registrada em função do tempo, sendo empregada a Regra dos Trapézios para este fim.

A análise das amostras ocorreu por dessorção térmica seguida de separação dos compostos em cromatógrafo gasoso dotado de detecção por ionização em chama, sistema de análise existente no LPDTA/FEQ/UNICAMP. Os parâmetros empregados nas análises foram os citados no capítulo 3 (seção 3.3.3.2). Foram analisados os seguintes compostos: 3-metilpentano, n-hexano, metilciclopentano, benzeno, cicloexano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,2,4-TMP, n-heptano, metilcicloexano, tolueno, n-octano, etilbenzeno, m,p-xilenos, estireno, o-xileno, n-nonano, cumeno, 1,3,5-TMB, 1,2,4-TMB e n-decano.

#### **4.3 – RESULTADOS OBTIDOS NAS CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM NOS TÚNEIS JÂNIO QUADROS E MARIA MALUF.**

Resultados do trabalho de campo efetuado durante a amostragem nos túneis podem ser visualizados nas Tabelas 4.3 a 4.9. Nestas são apresentados os valores monitorados de vazão em função do tempo, volume total de ar coletado e são citadas as observações que se julgou relevantes durante a amostragem.

Como pode ser verificado nas Tabelas 4.8 e 4.9, houve alguns períodos que em função de problemas de inicialização do amostrador STS-25 não foi coletada nenhuma amostra, ficando tais períodos sem registro das concentrações de compostos orgânicos voláteis pela metodologia empregada pelo LPDTA/FEQ/UNICAMP.

Chamam a atenção as variações observadas nas vazões medidas dentro dos túneis, na amostragem com o amostrador seqüencial STS-25. Isto não deveria ter sido registrado, pois a bomba diafragma empregada na amostragem possui mecanismo compensador de vazão para alterações na perda de carga do sistema. Atribuem-se tais variações a imprecisões durante a leitura da vazão, visto que foi empregado um bolhómetro (digital flow meter PerkinElmer) em tais medidas. Como foi verificado em campanhas de amostragem posteriores, estes instrumentos não são os mais apropriados ao trabalho de campo, que exige robustez e rapidez nas medidas. Em conseqüência destas observações, optou-se por empregar as vazões médias registradas em um mesmo dia no cálculo dos volumes de ar coletados em cada tubo.

Outro fato que merece destaque se refere aos valores registrados nos brancos de campo, indicando grande quantidade de massas adsorvidas durante a colocação dos tubos nos respectivos amostradores. Isto não era esperado e não tinha sido observado, em campanhas efetuadas anteriormente pelo LPDTA/FEQ/UNICAMP. Este fato pode ter sido o reflexo das altas concentrações de COV obtidas principalmente dentro dos túneis. Em virtude disso, os resultados aqui apresentados são aqueles referentes aos horários e poluentes que não apresentaram “massa negativa” após o desconto das massas registradas na análise do branco.

Os resultados obtidos nas análises realizadas estão apresentados nas figuras que se seguem. As concentrações médias registradas nos períodos de amostragem podem ser visualizadas nas Figuras 4.6a e 4.6b. Pode-se notar que alguns compostos analisados não foram apresentados nestas. Foram estes os casos de cicloexano, 2-metilhexano e 2,2,4-trimetilpentano para as amostras coletadas no Túnel Jânio Quadros e 3-metilpentano, cicloexano e 2,2,4-trimetilpentano para as coletas no Túnel Maria Maluf. Tais compostos apresentaram grandes incertezas nas massas quantificadas, chegando, em alguns períodos, a registrar maiores massas quantificadas nos brancos de campo que aquelas obtidas em alguns períodos nos tubos amostrados. Em função disso, optou-se por não incluí-los nas discussões subseqüentes.

Tabela 4.3 - Resultados da amostragem externa ao túnel Jânio Quadros no dia 23/03/2004. Vazões em mL min<sup>-1</sup>.

Tubo	CO12930		CO12505		CO11096		CO12933		CO13040	
Medida	Horário	Vazão								
<b>1</b>	08:10	45	10:12	45	12:15	45	14:16	46	16:25	45
<b>2</b>	09:00	46	11:40	45	13:20	45	15:07	45	17:08	45
<b>3</b>	10:10	45,5	12:10	44	14:12	45	16:17	45	19:00	45
<b>Volume</b>	5478 mL		5295 mL		5265 mL		5471 mL		5625 mL	

Observações de campo (dia 23/03/04):

1. Tempo úmido, garoa das 8 às 8:30 h. Das 9 às 12:00 h, tempo nublado com presença de ventos fortes e garoas esparsas.
2. 13:25 h começou a garoar novamente. A chuva permaneceu por 10 min e o céu continuou nublado.
3. Tempo bom a partir das 15:00 h, sol com presença de nuvens.
4. Tempo nublado às 16:00 h. Cheiro forte de compostos orgânicos. Havia aplicação de asfalto na R. Henrique Chamma, a cerca de 50 m da Consladel e bastante próximo à entrada do túnel.
5. Reapareceu o sol a partir das 17:00 h. O cheiro de compostos orgânicos ainda era observado.

Tabela 4.4 - Resultados da amostragem externa ao túnel Jânio Quadros no dia 24/03/2004. Vazões em mL min<sup>-1</sup>.

Tubo	A96653		A96646		CO13400		CO13415		A97514	
Medida	Horário	Vazão								
<b>1</b>	08:05	45	10:10	45	12:15	45	14:10	45	16:10	44
<b>2</b>	08:57	46,5	11:20	44	13:17	45	15:06	46	17:08	44
<b>3</b>	10:05	46,5	12:10	44	14:07	45	16:07	46	18:06	42
<b>Volume</b>	5541 mL		5315 mL		5040 mL		5354 mL		5046 mL	

Observações de campo (dia 24/03/04):

1. 8:45 h Cheiro de fumaça de cigarro nas proximidades. O tempo esteve bom, ensolarado com nuvens esparsas.
2. 10-11:30 h, detectada uma queimada próxima ao local de coleta, cerca de 200 m, na R. Henrique Chamma.
3. 12:00 h tempo bom, incidência direta de radiação solar no local de amostragem.
4. 13-15:00 h, tempo parcialmente nublado;
5. 16:00-18:00 h Apareceu novamente o sol, no entanto, observou-se queda da temperatura.

Tabela 4.5 - Resultados da amostragem externa ao túnel Jânio Quadros no dia 25/03/2004. Vazões em mL min<sup>-1</sup>.

Tubo	A87672		CO7692		A97926		A96756		CO9082	
Medida	Horário	Vazão								
1	08:03	44	10:06	45	12:00	45,5	14:05	45	16:07	45
2	09:00	45	11:00	45,5	13:01	44,5	15:00	44	16:59	46
3	10:04	45	11:55	45	13:58	45	16:01	44	18:01	46
<b>Volume</b>	5417 mL		4932 mL		5296 mL		5132 mL		5218 mL	

Observações de campo (dia 25/03/04):

1. O tempo se manteve estável durante todo o dia, com ausência de chuvas e presença parcial de nuvens;
2. Na amostragem do tubo A96756, a tampa contendo o capilar por onde entra o ar nos tubos adsorventes foi trocada, pois tal capilar estava amassado, ocasionando erro na leitura da vazão.

Tabela 4.6 - Resultados da amostragem externa ao Túnel Maria Maluf no dia 05/05/2004. Vazões em mL min<sup>-1</sup>.

Tubo	A98942		A98623		A98646		A95294		A98031	
Medida	Horário	Vazão								
1	<b>08:10</b>	<b>46</b>	<b>10:15</b>	<b>46</b>	<b>12:10</b>	<b>46</b>	<b>14:15</b>	<b>45</b>	<b>16:14</b>	<b>44</b>
2	<b>08:59</b>	<b>40</b>	<b>11:00</b>	<b>48</b>	<b>12:58</b>	<b>46</b>	<b>15:00</b>	<b>46</b>	<b>17:00</b>	<b>41</b>
3	<b>10:06</b>	<b>38</b>	<b>12:06</b>	<b>50</b>	<b>14:08</b>	<b>48</b>	<b>15:10</b>	<b>50</b>	<b>18:05</b>	<b>41</b>
<b>Volume</b>	4720 mL		5349 mL		5498 mL		5408 mL		4620 mL	

Observação de campo (dia 05/05/04): O tempo se manteve bom, ensolarado com presença de nuvens durante toda a amostragem.

Tabela 4.7 - Resultados da amostragem externa ao Túnel Maria Maluf no dia 06/05/2004. Vazões em mL min<sup>-1</sup>.

Tubo	A97661		A91049		A97509		A97916		A97173	
Medida	Horário	Vazão								
1	08:22	50	10:06	50	12:06	50	14:07	50	16:03	50
2	10:05	50	12:03	50	14:07	50	16:00	50	18:00	50
<b>Volume</b>	5150 mL		5850 mL		6050 mL		5650 mL		5850 mL	

Observações de campo (dia 06/05/04):

1. O tempo se manteve nublado, com ocorrência de chuva nos períodos das 8:00 às 10:00 h e das 16:00 às 18:00 h;
2. Em função das chuvas, os amostradores foram deslocados para local coberto, situado a uns três metros mais distante da via.

Tabela 4.8 - Resultados da amostragem dentro do túnel Jânio Quadros.

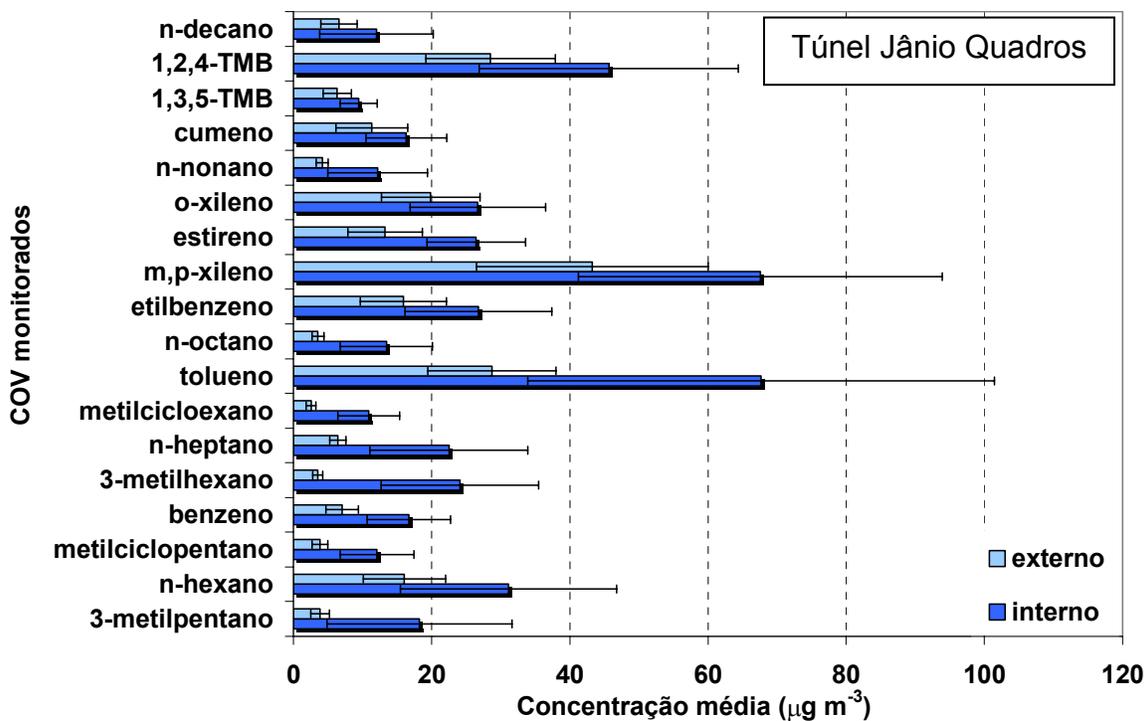
	N. do tubo	Horário	Vazão medida no período	Volume coletado*	Observações de campo
TER 23/03/04	-	8:00 - 12:00	-	-	Problemas na inicialização do amostrador STS - 25 causaram perda das duas primeiras amostras.
	CO13610	12:00 - 14:00	36 mL min <sup>-1</sup>	4320 mL	
	CO12677	14:00 - 16:00	36 mL min <sup>-1</sup>	4320 mL	
	CO13577	16:00 - 18:20	36 mL min <sup>-1</sup>	4320 mL	
QUA 24/03/04	CO13320	8:05 - 10:05	52,2 <sup>Δ</sup> mL min <sup>-1</sup>	3948 mL	Durante o período das 8:00 – 9:15h foram registrados momentos com trânsito muito lento (engarramento às 8:00h).
	CO8698	10:05 - 12:05	Não registrado	3948 mL	
	CO13399	12:05 - 14:05	32 mL min <sup>-1</sup>	3948 mL	
	CO13317	14:05 - 16:05	32,9 mL min <sup>-1</sup>	3948 mL	
	CO13522	16:05 - 18:00	33,8 mL min <sup>-1</sup>	3783,5 mL	
QUI 25/03/04	A97650	7:58 - 9:58	35,3 mL min <sup>-1</sup>	4008 mL	Próximo ao meio-dia foi registrada a presença de fumante desavisado próximo ao local de coleta de COV.
	A97920	9:58 - 11:58	35,2 mL min <sup>-1</sup>	4008 mL	
	A97434	11:58 - 13:58	32,2 mL min <sup>-1</sup>	4008 mL	
	A99540	13:58 - 15:58	32,2 mL min <sup>-1</sup>	4008 mL	
	A97814	15:58 - 17:58	32,3 mL min <sup>-1</sup>	4008 mL	

\* Os volumes foram estimados em função das vazões médias registradas para cada dia de coleta. <sup>Δ</sup> Não empregado no cálculo da média.

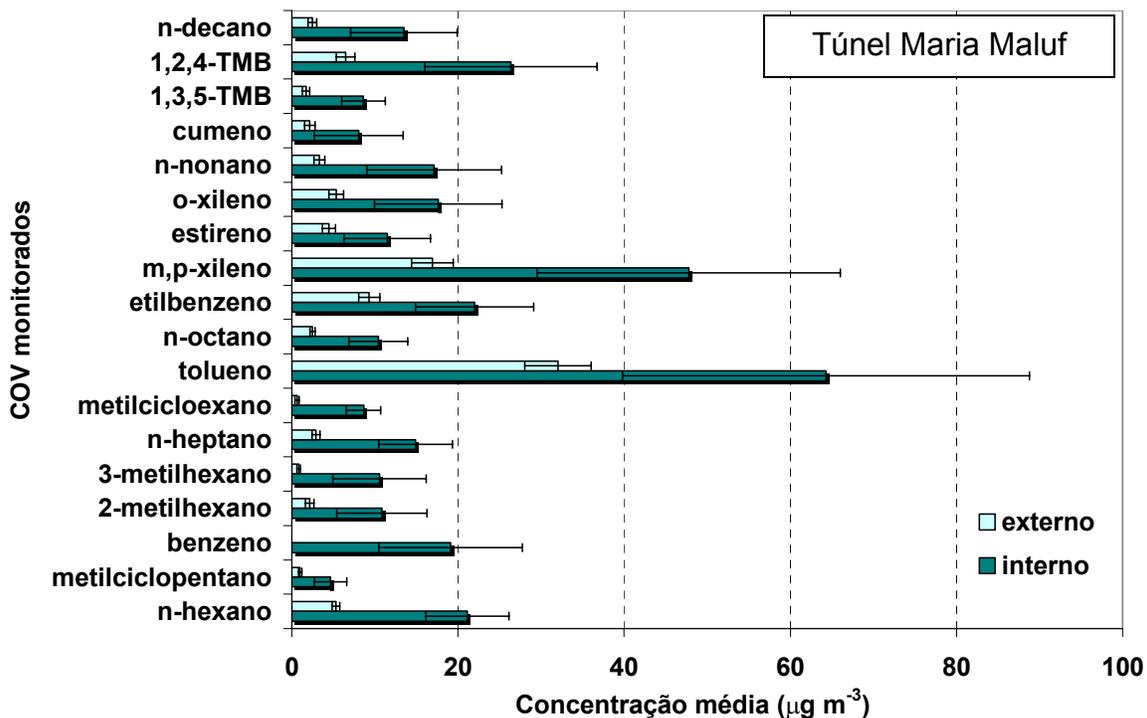
Tabela 4.9 - Resultados da amostragem dentro do Túnel Maria Maluf.

	N. do tubo	Horário	Vazão medida no período	Volume coletado *	Observações de campo
QUA 05/05/04	A96743	8:40 - 10:43	32 mL min <sup>-1</sup>	4034 mL	Problemas na inicialização dos equipamentos provocaram atrasos no início da amostragem. Registro de pouco trânsito no início do monitoramento (8:40h). Por volta das 15:00h, notou-se breve lentidão no tráfego dos veículos. Por volta das 17:45h mais uma vez observou-se lentidão no fluxo de veículos.
	A85924	10:43 - 12:07	33,1 mL min <sup>-1</sup>	2755 mL	
	CO9062	12:08 - 14:05	33,8 / 33,2 mL min <sup>-1</sup>	3838 mL	
	A96966	14:05 - 16:05	32,7 / 32,6 mL min <sup>-1</sup>	3936 mL	
	A96078	16:05 - 18:05	32,7 / 32,0 mL min <sup>-1</sup>	3936 mL	
QUI 06/05/04	-	8:00 - 10:00	-	-	Por conta de engarrafamento no túnel não foi possível iniciar o STS-25 no primeiro período. Das 8:30 às 9:30h foi registrado trânsito lento nos dois sentidos do túnel. Por volta das 17:00h, o trânsito voltou a ficar lento, mantendo-se assim até o fim da amostragem.
	A97337	10:00 - 12:00	32,6 mL min <sup>-1</sup>	3948 mL	
	A99526	12:00 - 14:00	Não foi registrada	3948 mL	
	A98541	14:00 - 15:55	33,8 mL min <sup>-1</sup>	3784 mL	
	A99439	15:55 - 17:55	32,2 mL min <sup>-1</sup>	3948 mL	

\* Os volumes coletados foram estimados em função das vazões médias registradas para cada dia de coleta.



(a)



(b)

Figura 4.6 – Intervalos com 95 % de confiança para as concentrações médias registradas de compostos orgânicos voláteis no interior e exterior dos túneis: (a) Túnel Jânio Quadros nos dias 23 a 25/03/2004 e (b) Túnel Maria Maluf nos dias 05 e 06/05/04, das 8:00 às 18:00 h.

Fato semelhante ao que foi relatado no parágrafo anterior foi observado para o composto benzeno em algumas amostras coletadas no ambiente interno ao Túnel Maria Maluf. Nas amostras coletadas fora deste túnel, as massas quantificadas nas amostras coletadas e no branco de campo foram inferiores, em todos os períodos, ao limite de detecção do método analítico para este composto (8,4 ng). Deste modo, tal composto não foi quantitativamente detectado neste local. Mesmo diante destas observações, resolveu-se manter o composto benzeno nas análises subseqüentes por conta de sua importância em termos da sua toxicidade e do seu potencial cancerígeno.

Como pode ser observado na Figura 4.6, vê-se que, dentre os compostos analisados, os compostos aromáticos foram, em termos médios, os presentes em maiores níveis, tanto fora quanto dentro dos túneis. Na Tabela 4.10 abaixo, estão dispostos, em ordem decrescente de concentração, os COV presentes em maiores níveis nos locais monitorados.

Tabela 4.10 – COV presentes em maiores níveis nos locais estudados (ordem decrescente de concentração,  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

Túnel Jânio Quadros (interior do túnel)	Túnel Jânio Quadros (exterior ao túnel)	Túnel Maria Maluf (interior do túnel)	Túnel Maria Maluf (exterior ao túnel)
tolueno (67,7)	m,p-xilenos (43,3)	tolueno (64,3)	tolueno (32,0)
m,p-xilenos (67,6)	tolueno (28,7)	m,p-xilenos (47,8)	m,p-xilenos (16,9)
1,2,4-TMB (45,6)	1,2,4-TMB (28,5)	1,2,4-TMB (26,3)	etilbenzeno (9,3)
n-hexano (31,1)	o-xileno (19,9)	etilbenzeno (22,0)	1,2,4-TMB (6,4)
etilbenzeno (26,8)	n-hexano (16,1)	n-hexano (21,1)	n-hexano (5,3)
o-xileno (26,7)	etilbenzeno (15,9)	* benzeno (19,1)	o-xileno (5,3)

Os valores mostrados entre parênteses indicam os valores médios de concentração registrados.

\* Concentração calculada somente para as amostras nas quais foi verificada presença do COV.

O resultado mostrado na tabela anterior tem sido normalmente observado em campanhas de amostragem efetuadas em túneis por todo o mundo. Na Tabela 4.11 são apresentados comparativamente os resultados desta pesquisa com outros dados obtidos da literatura. Semelhantemente aos demais estudos, vê-se que, dentre os COV analisados neste trabalho, em geral os compostos aromáticos são encontrados em concentrações mais elevadas que os n-alcanos. Verifica-se, adicionalmente, que tolueno e m,p-xilenos são os compostos geralmente encontrados nos túneis em maiores níveis e que o n-hexano é em geral, entre os n-alcanos avaliados, aquele presente maiores concentrações.

Os valores médios de concentração encontrados nesta pesquisa são bastante semelhantes aos registrados em uma outra pesquisa efetuada em túneis da cidade de São Paulo: COLÓN et al. (2001). Este estudo, realizado pela CETESB em conjunto com a EPA (Environmental Protection Agency), foi efetuado, dentre outras localidades, no Túnel 9 de Julho. Este estudo objetivou comparar o emprego de canisters e tubos adsorventes (tipo air toxics) na coleta de várias classes de COV presentes na atmosfera paulistana. Foram coletadas somente duas amostras para cada tipo de sistema de coleta no período da tarde durante um período de uma hora de duração.

Pode também ser notado que os resultados médios de concentração registrados em São Paulo são aparentemente maiores que os medidos em túneis existentes em cidades norte-americanas situadas na Califórnia, como é o caso de Azusa e de Los Angeles. Isto pode ser um reflexo de diversos tipos de fatores, os quais podem incluir diferenças na composição dos combustíveis empregados pela frota veicular, dimensões dos túneis, existência e regime de funcionamento de um sistema de ventilação dentro do túnel, características relacionadas ao trânsito de veículos nos locais amostrados (velocidade média dos veículos etc), emprego de catalisadores nos veículos etc. De qualquer modo, os valores medidos aqui estão normalmente situados entre os valores mínimo e máximo registrados no estudo efetuado por ZIELINSKA et al. (1996) em túneis em Baltimore e na Pennsylvania, indicando que as concentrações destes compostos em túneis são geralmente encontradas na mesma ordem de grandeza.

Tabela 4.11 – Comparação entre as concentrações médias ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) obtidas nesta pesquisa com resultados da literatura.

COV	TJQ tubos	TMM tubos	COLÓN et al. (2001) canister	COLÓN et al. (2001) tubos	LA Study-Lonneman*	Azusa*	ZIELINSKA et al. (1996) Fort McHenry Tunnel <sup>Δ</sup>	ZIELINSKA et al. (1996) Tuscarora Tunnel <sup>Δ</sup>
benzeno	16,7	19,1	35,7	1,3	4,2	4,2	8,7 - 102	2,5 - 18,9
tolueno	67,7	64,3	52,5	19,9	16,1	15,3	19,4 - 186	4,2 - 29,1
etilbenzeno	26,8	22,0	13,2	7,5	3,1	2,2	3,5 - 49,2	0,7 - 6,1
m,p-xilenos	67,6	47,8	47,7	32,2	11,5	7,5	11,8 - 169	2,9 - 23,3
o-xileno	26,7	17,6	18,1	11,9	4,0	3,1	4,8 - 59,4	0,9 - 8,9
estireno	26,5	11,5	11,7	10,8	2,2	0,9	1,1 - 20,5	0,8 - 3,5
1,3,5-TMB	9,4	8,6	-	6,5	2,0	1,0	1,7 - 27,5	0,6 - 3,7
1,2,4-TMB	45,6	26,3	-	22,0	4,5	3,0	5,2 - 112	1,7 - 12,1
n-hexano	31,1	21,1	18,3	-	4,3	5,4	2,7 - 34,4	0,7 - 5,3
n-heptano	22,5	14,9	15,4	-	2,9	2,9	-	-
n-octano	13,4	10,4	14,2	-	1,4	0,9	-	-
n-nonano	12,2	17,1	8,0	-	1,6	0,5	-	-
n-decano	12,0	13,5	5,3	-	1,2	1,8	0,9 - 8,4	0,5 - 1,4

\* Resultados citados por COLÓN et al. (2001);

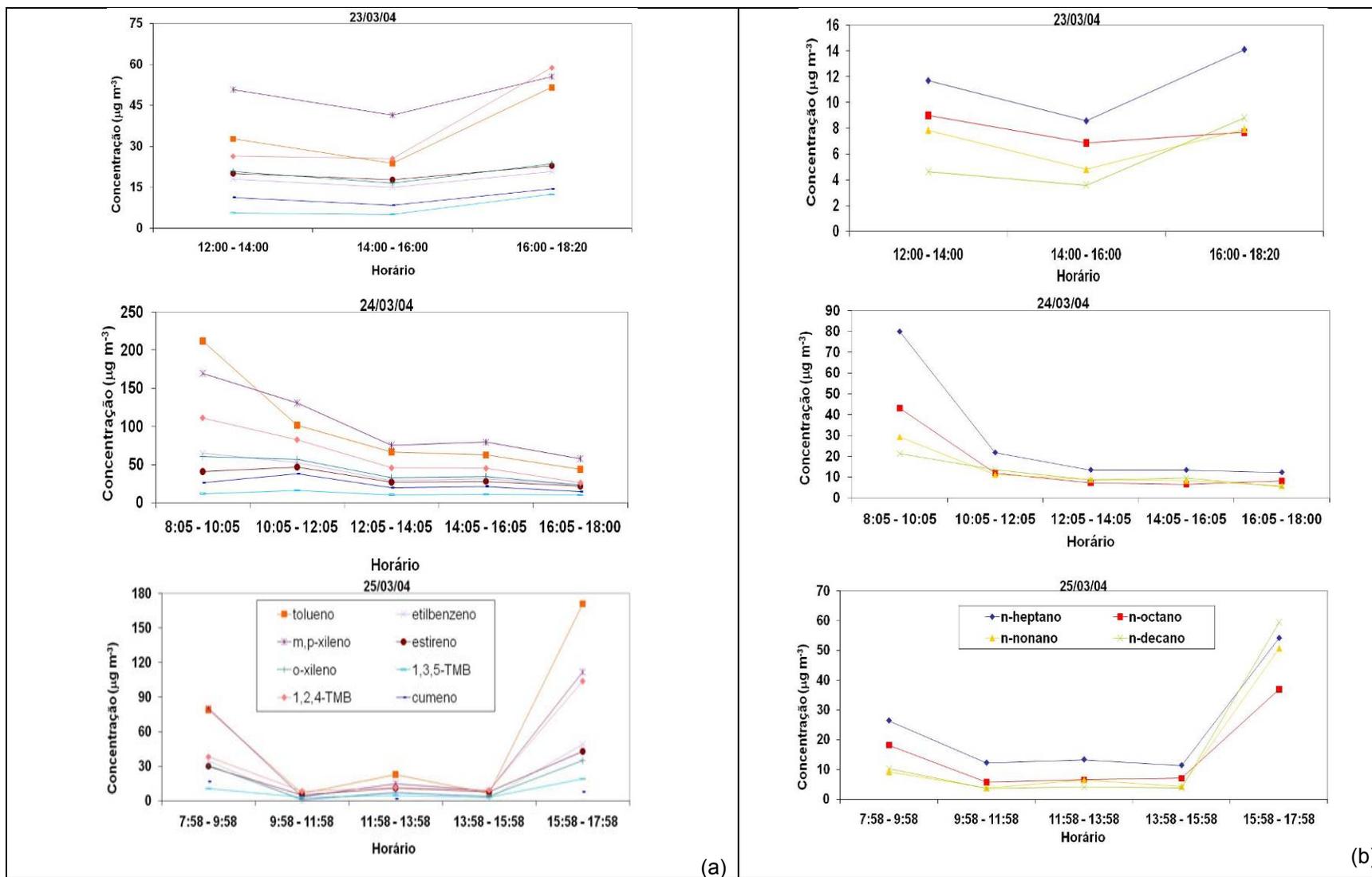
<sup>Δ</sup> Nestas colunas são indicados os valores mínimo e máximo de concentração registrados nas respectivas pesquisas;

- Os valores destacados em cores diferenciadas indicam em termos médios: azul - maior nível, vermelho - segundo maior nível e verde - terceiro maior nível.

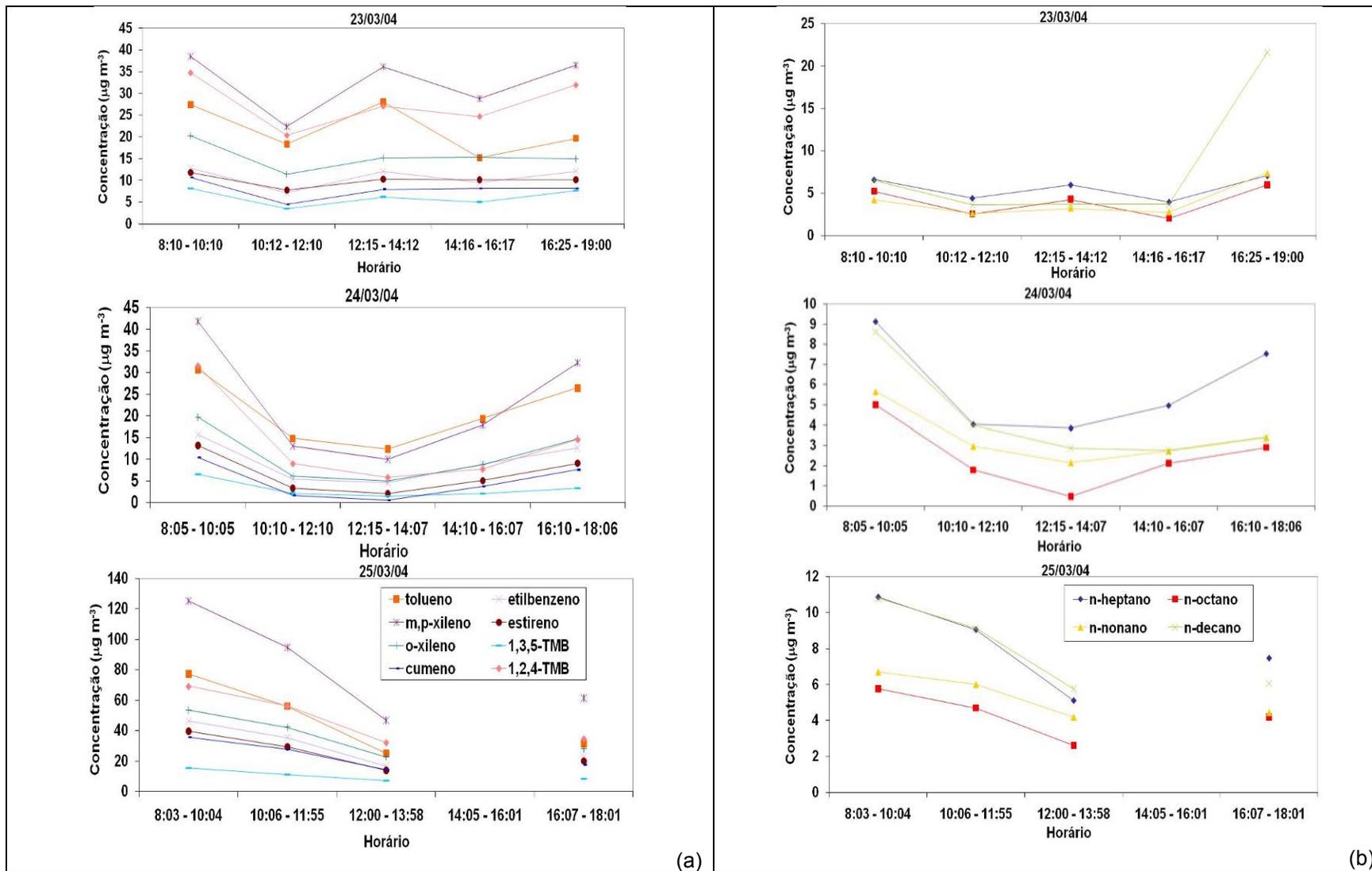
Avaliando-se ainda os resultados apresentados na Figura 4.6, observa-se que houve uma boa concordância (distribuição relativa similar das concentrações médias) entre as concentrações registradas dentro e fora dos túneis, principalmente para compostos menos voláteis que o n-heptano (com maior número de átomos de carbono na molécula). Isto ocorreu porque nesta região há menores incertezas associadas à quantificação, seja pela detecção de menor número de compostos de interesse ou pelo fato dos cromatogramas, no método de análise empregado, apresentarem melhor resolução entre compostos a partir dessa faixa.

Como era de se esperar, as concentrações dentro dos túneis foram, em geral, bem maiores que as obtidas na atmosfera externa, a qual conta com a dispersão dos poluentes e com as reações fotoquímicas para a diminuição dos níveis desses compostos. Vê-se complementarmente, conforme indicam os intervalos com 95 % de confiança obtidos, que houve uma intensa variação nas concentrações registradas, sobretudo dentro dos túneis, nos quais tais intervalos chegaram a cerca de 50 % do valor médio registrado. Esta intensa variação de concentração ao longo dos períodos estudados pode ser verificada nos Quadros 4.1 a 4.6, sendo também verificada nos resultados mostrados na Tabela 4.11 para o estudo efetuado por ZIELINSKA et al. (1996).

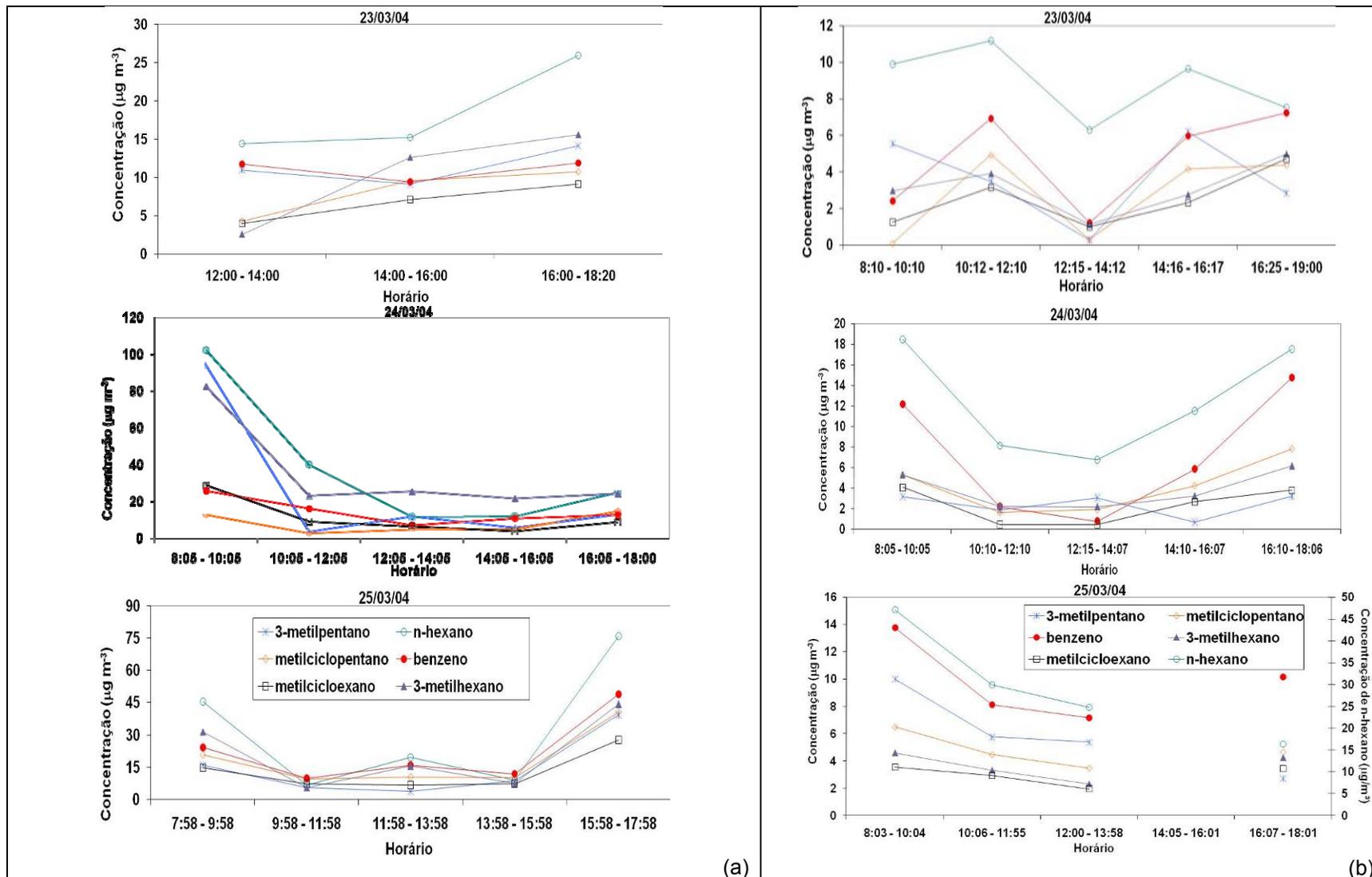
Nota-se que perfis semelhantes de variação diária de concentração foram obtidos para a grande maioria dos compostos presentes, especialmente n-alcenos e aromáticos, indicando o predomínio de uma mesma fonte de emissão para os mesmos, as emissões provenientes especialmente do escapamento dos veículos que atravessaram os locais estudados nos períodos amostrados. Tais perfis de variação de concentração foram, entretanto, diferentes ao longo dos dias, refletindo certamente a influência de diversos fatores, dentre eles as variações nos números de veículos que atravessaram este túnel e suas imediações, bem como as características do trânsito (existência de congestionamentos etc) nestes mesmos lugares e variações nas condições meteorológicas do ambiente externo. Pode ainda ser observado que os perfis obtidos não foram necessariamente os mesmos dentro e fora dos túneis, possivelmente pelos efeitos da diluição, de reações fotoquímicas e alterações nas condições meteorológicas observadas no ambiente externo.



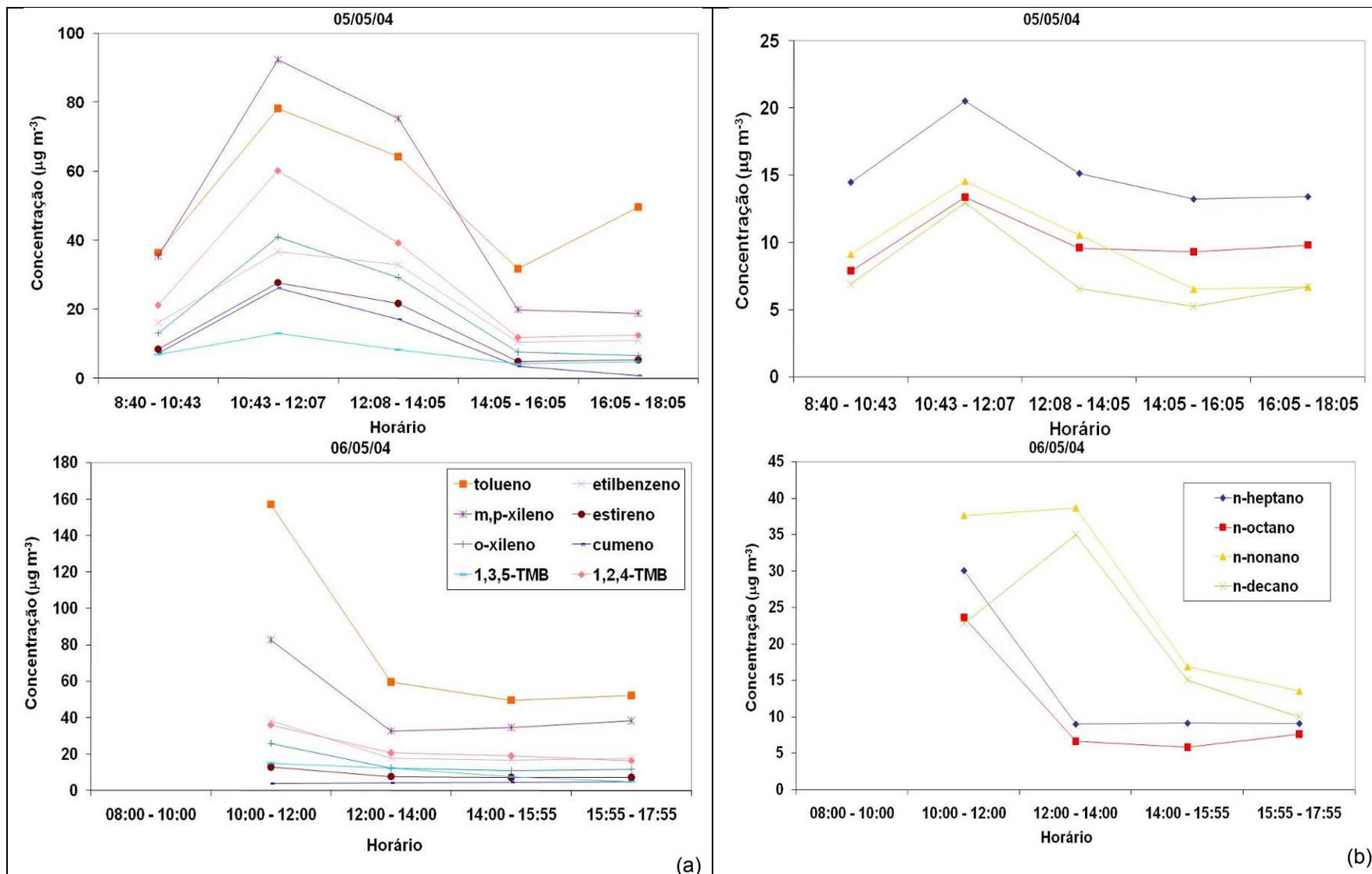
Quadro 4.1 – Perfis de concentração observados dentro do Túnel JQ: (a) compostos aromáticos e (b) n-alcenos.



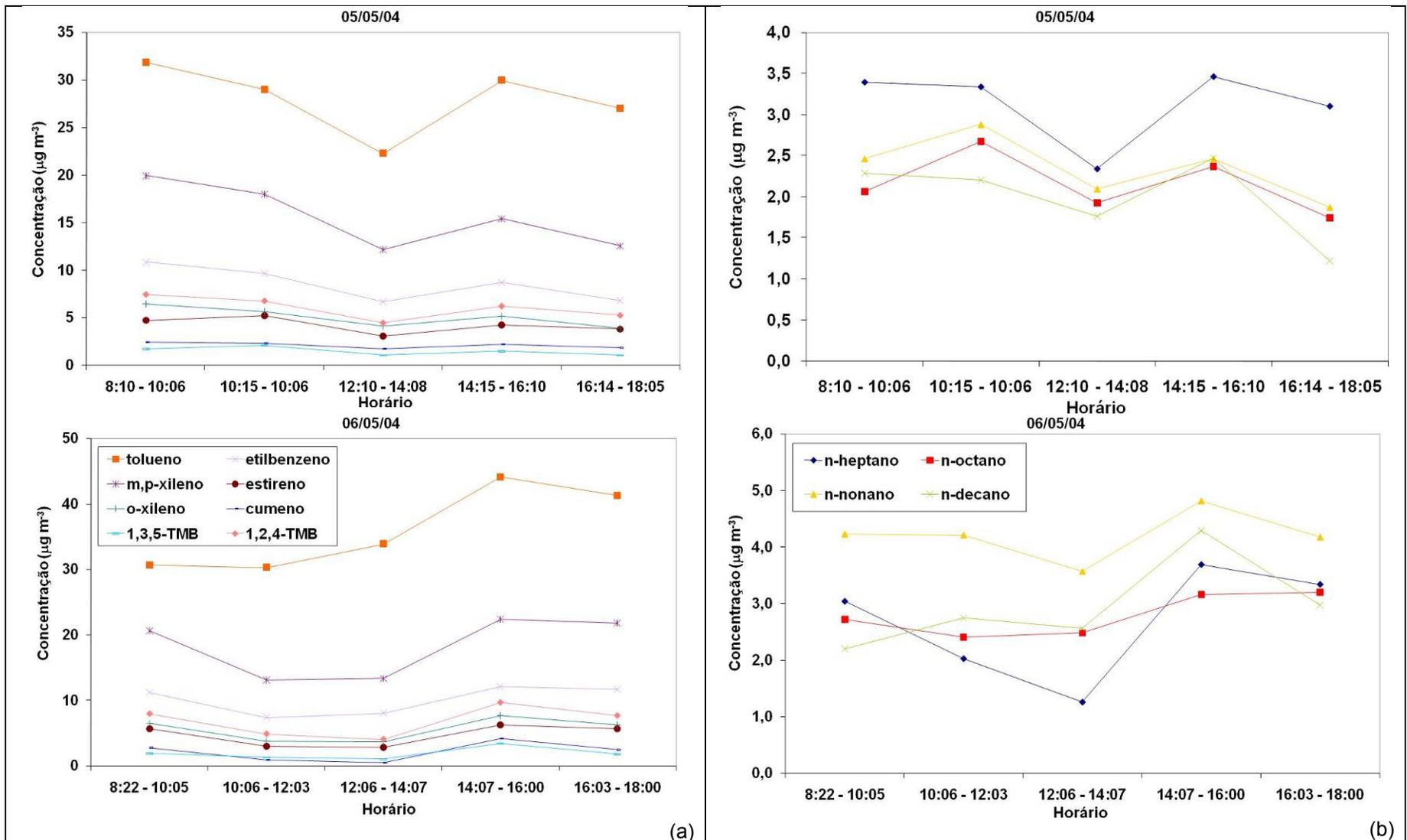
Quadro 4.2 – Perfis de concentração observados fora do Túnel JQ: (a) compostos aromáticos e (b) n-alcacos.



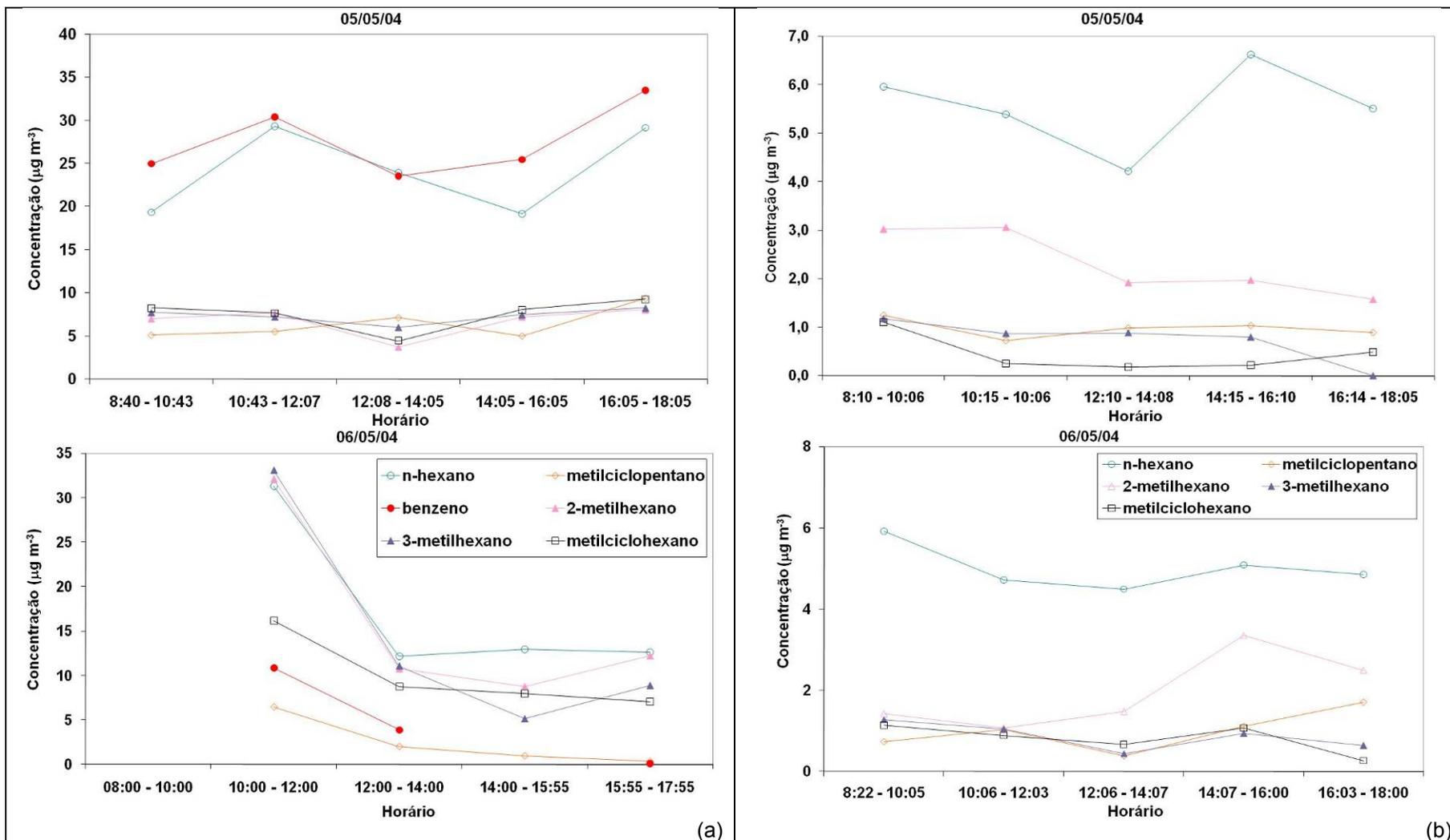
Quadro 4.3 – Perfis de concentração para compostos mais voláteis que o n-heptano no Túnel JQ: (a) dentro e (b) fora.



Quadro 4.4 – Perfis de concentração observados dentro do Túnel MM: (a) compostos aromáticos e (b) n-alcenos.



Quadro 4.5 – Perfis de concentração observados fora do Túnel MM: (a) compostos aromáticos e (b) n-alcenos.



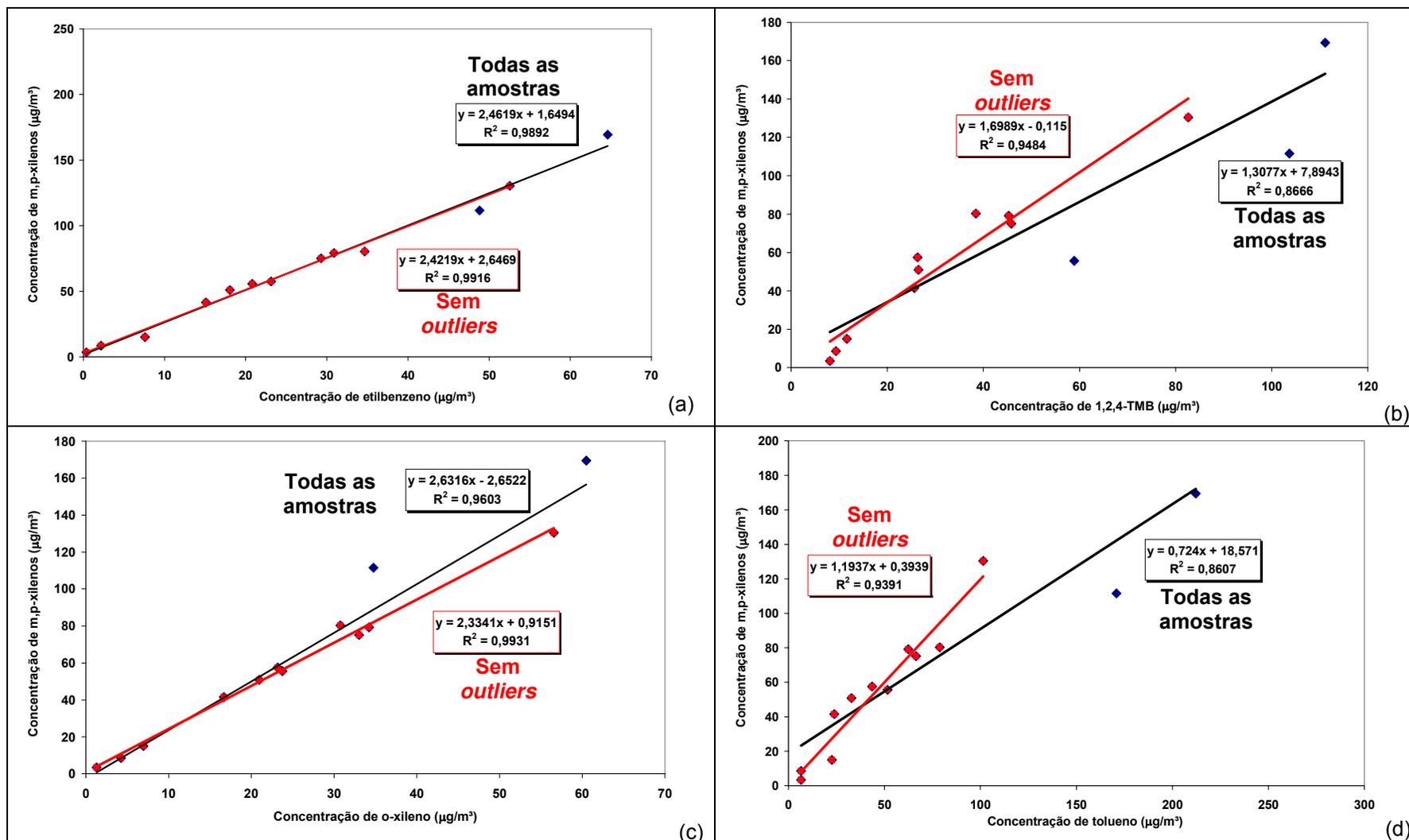
Quadro 4.6 – Perfis de concentração para compostos mais voláteis que o n-heptano no Túnel MM: (a) dentro e (b) fora.

Para compostos mais voláteis que o n-heptano, Quadros 4.3 e 4.6, vê-se que houve compostos que apresentaram perfis de variação de concentração semelhantes aos obtidos para os compostos presentes em maiores concentrações, enquanto que outros mostraram perfis bastante diferentes. Acredita-se que isto tenha ocorrido por conta das incertezas associadas à determinação das massas desses compostos. Tais incertezas foram causadas pela baixa resolução de separação dos picos em alguns cromatogramas, ou seja, muitos desses compostos se mostraram como picos superpostos em boa parte das análises, dificultando sua quantificação.

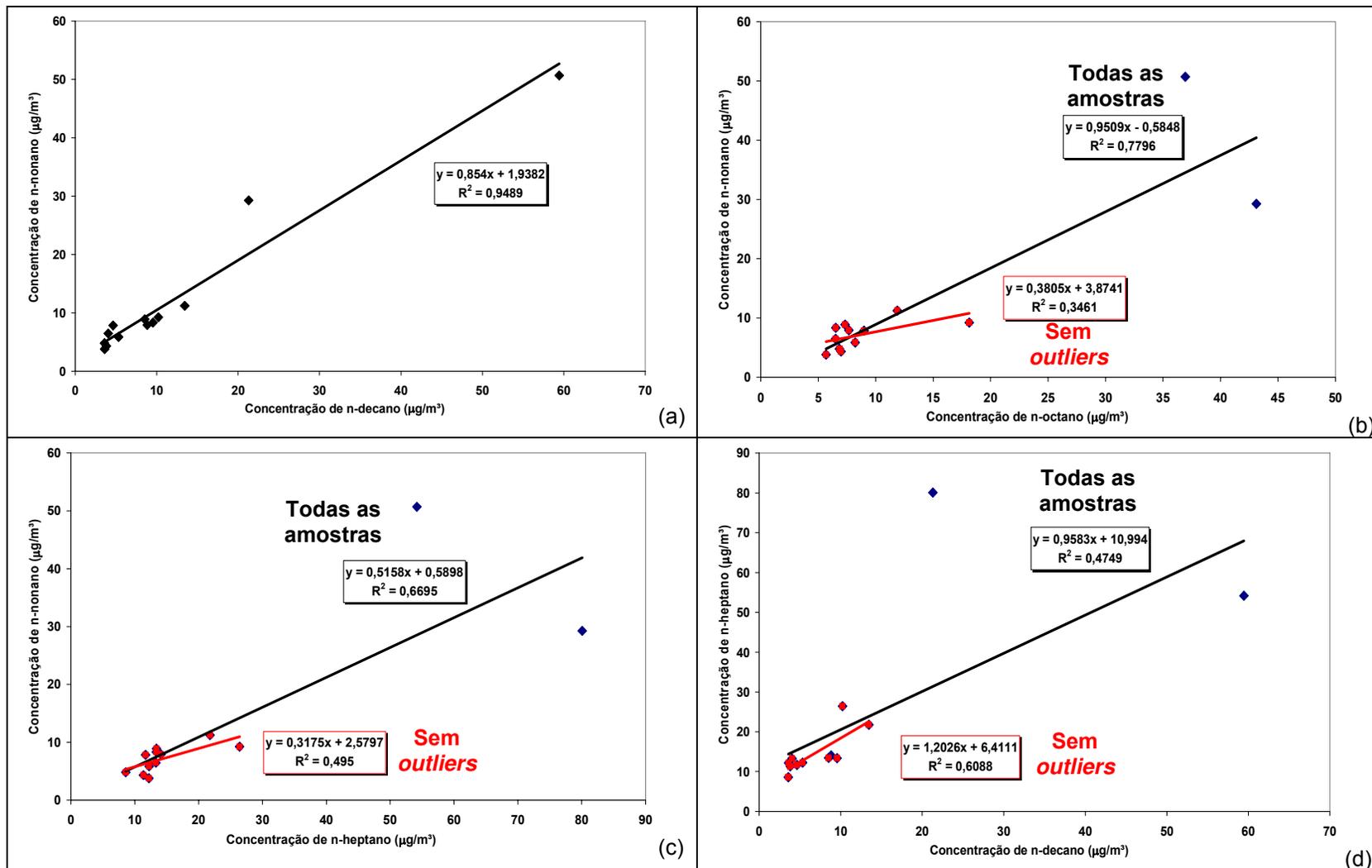
A razão do fato relatado acima está possivelmente relacionada com problemas que ocorreram nesta época com o dessorvedor térmico: excessivas perdas de pressão e problemas na válvula de seis vias que controla o fluxo de gás de arraste dentro deste equipamento. Ocorreu, portanto, em alguns casos, alargamento dos picos em função destes problemas. Isso afetou predominantemente os picos com tempos de retenção menores, mais voláteis, pois é registrado um número grande de picos situados muito próximos uns dos outros nessa região dos cromatogramas.

Em função da grande semelhança entre os perfis de variação de concentração obtidos em todos os períodos, foram também observadas correlações lineares bem definidas (valores de  $R^2$  próximos a 1) para a grande maioria dos compostos quando correlacionados aos pares (Quadros 4.7 a 4.14). Isto foi observado tanto dentro como fora dos túneis, sendo os maiores valores de  $R^2$  obtidos entre compostos aromáticos.

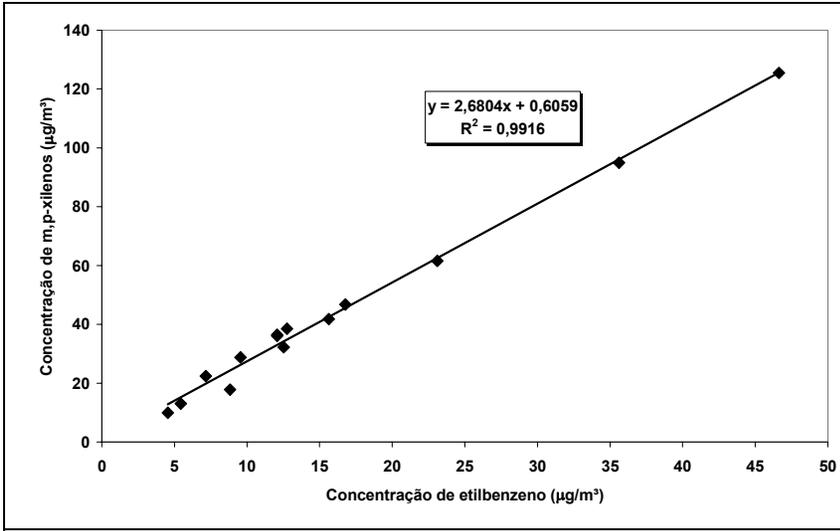
Observando-se os coeficientes angulares para as “melhores” retas obtidas, vê-se que as inclinações das retas não se alteraram significativamente para a maioria dos compostos, quando comparados os resultados dentro e fora do Túnel JQ (Quadros 4.7 a 4.10). Exceções ocorreram, entretanto, quando foram plotadas, por exemplo, as concentrações dos compostos m,p-xilenos versus tolueno, n-nonano versus n-decano e n-heptano versus n-decano.



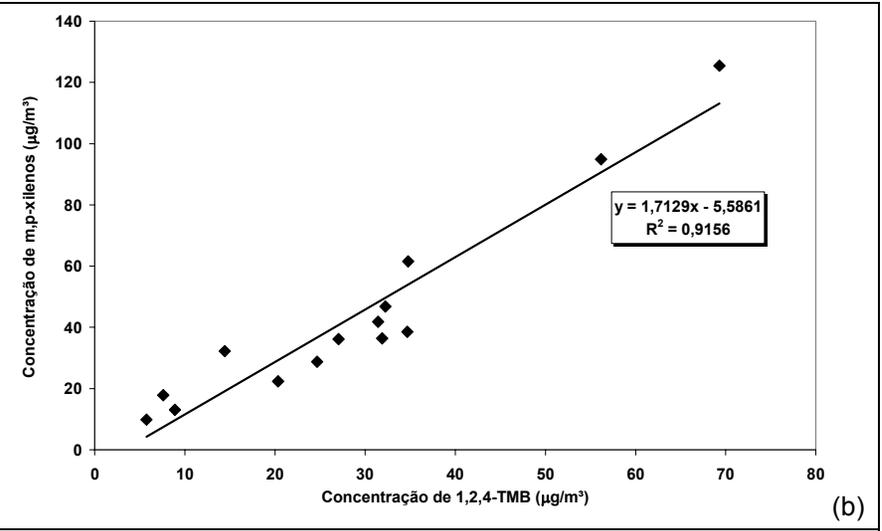
Quadro 4.7 – Correlações lineares obtidas para compostos aromáticos dentro do Túnel Jânio Quadros: (a) m,p-xilenos e etilbenzeno, (b) m,p-xilenos e 1,2,4-trimetilbenzeno, (c) m,p-xilenos e o-xileno e (d) m,p-xilenos e tolueno.



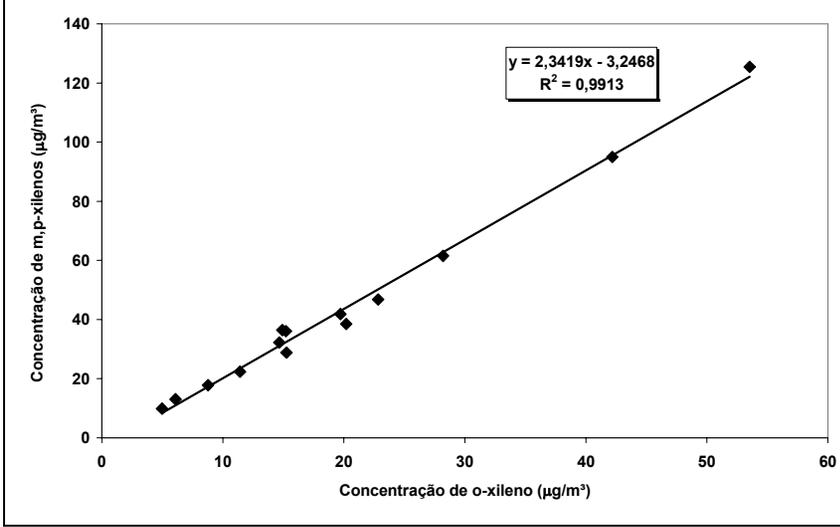
Quadro 4.8 – Correlações lineares obtidas para n-alcenos dentro do Túnel Jânio Quadros: (a) n-nonano e n-decano, (b) n-nonano e n-octano, (c) n-nonano e n-heptano e (d) n-heptano e n-decano.



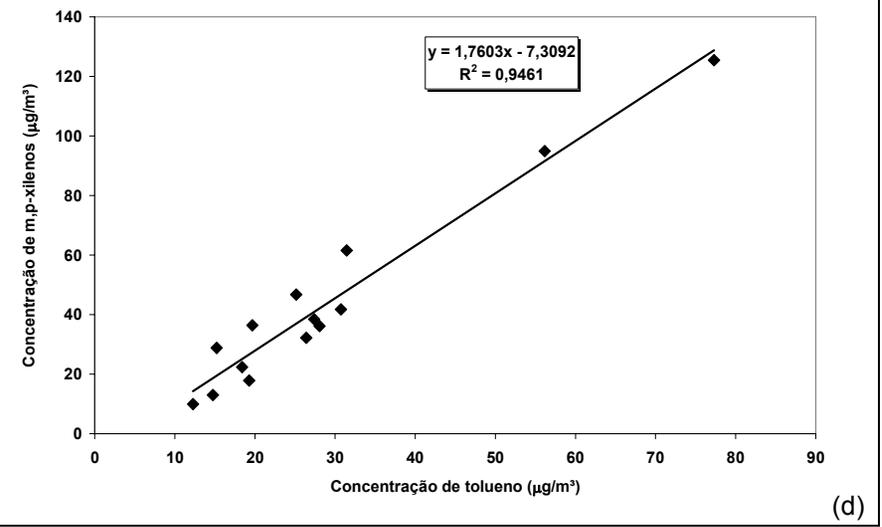
(a)



(b)

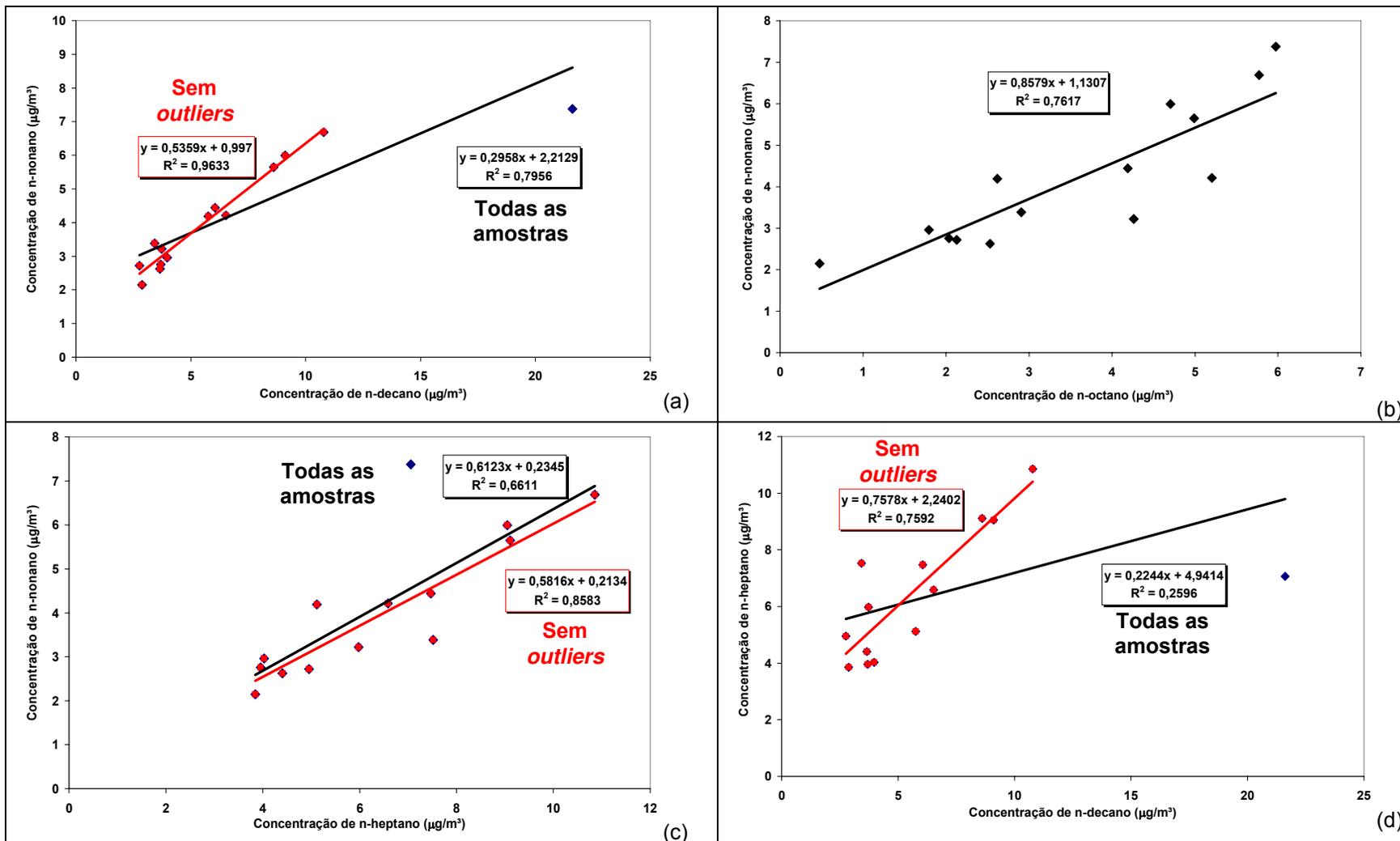


(c)



(d)

Quadro 4.9 – Correlações lineares obtidas para compostos aromáticos fora do Túnel Jânio Quadros: (a) m,p-xilenos e etilbenzeno, (b) 1,2,4-trimetilbenzeno e m,p-xilenos, (c) m,p-xilenos e o-xileno e (d) m,p-xilenos e tolueno.

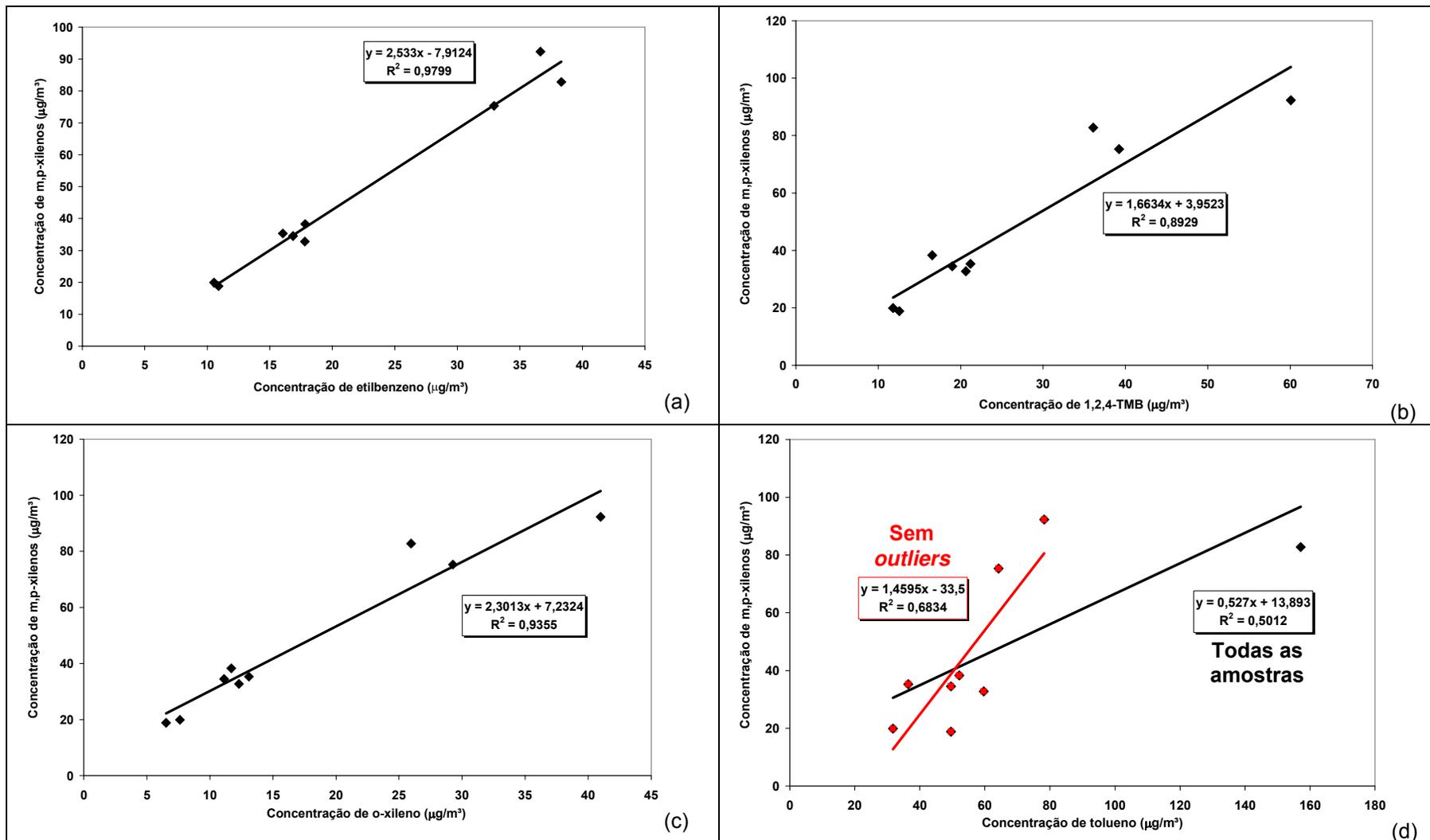


Quadro 4.10 – Correlações lineares obtidas para n-alcenos fora do Túnel Jânio Quadros: (a) n-nonano e n-decano, (b) n-nonano e n-octano, (c) n-nonano e n-heptano e (d) n-heptano e n-decano.

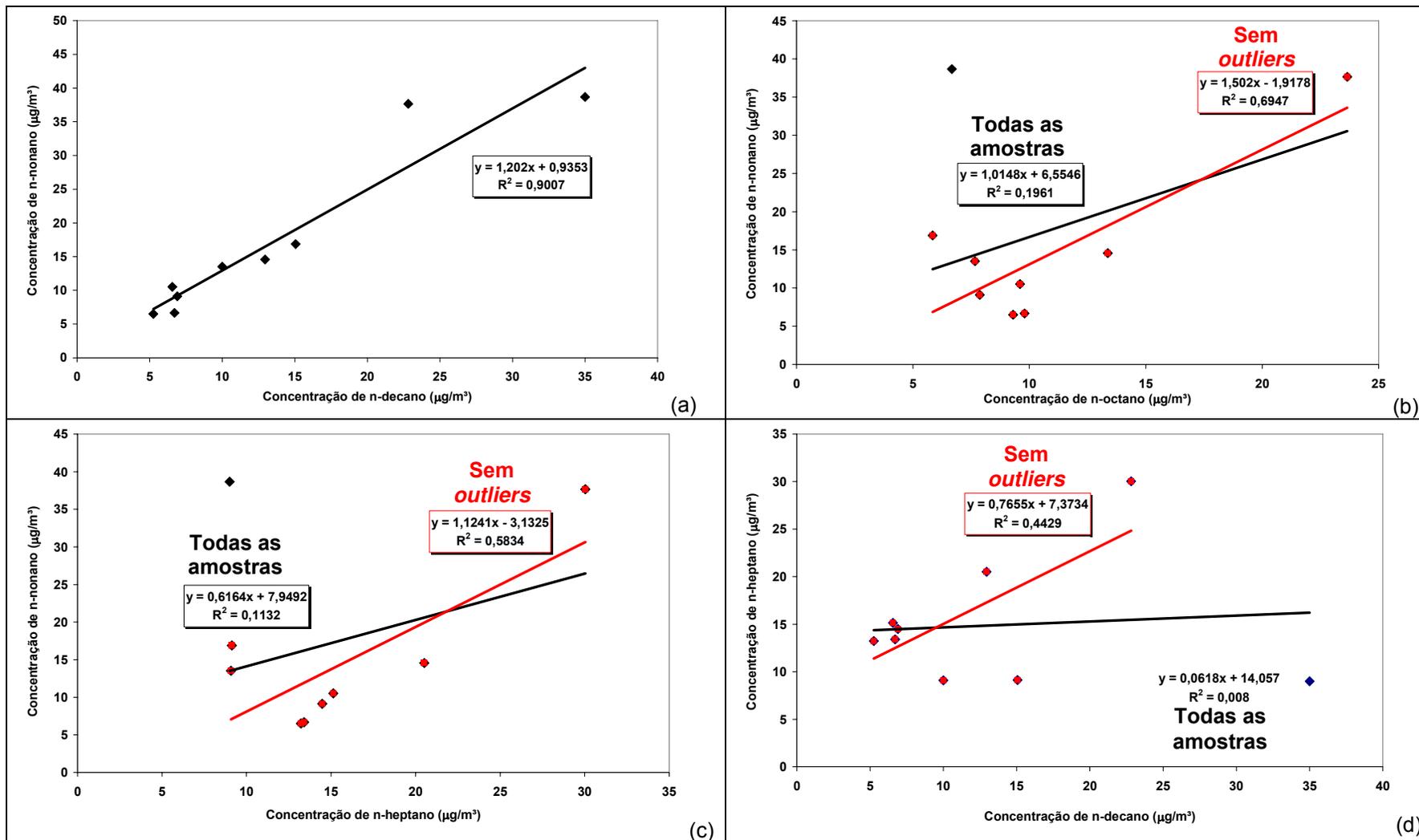
Para os resultados do Túnel MM, houve diferenças maiores entre as inclinações obtidas nas concentrações de COV dentro e fora deste túnel (Quadros 4.11 a 4.14). Nenhuma causa aparente foi diretamente associada a este fato, mas isto pode ter sido influenciado pelas diferenças no tipo de emissão durante os dias de amostragem, visto que no dia 06/05/04 houve intenso congestionamento em vários horários, o que não ocorreu no dia 05/05/04. Adicionalmente, outro fator que pode ter influenciado foi o fato do local externo ao Túnel MM esteve situado mais próximo a um dos lados do túnel, ou seja, as concentrações medidas externamente ao Túnel MM sofreram maior influência dos veículos que circularam em um dos sentidos deste túnel, enquanto que o local interno sofreu influência dos veículos que circularam em ambos os sentidos de circulação de veículos. Isto possivelmente causou distorções, as quais podem ter se refletido nas diferenças de inclinação das retas obtidas dentro e fora do Túnel MM.

Merecem ser destacadas a alta correlação e a grande semelhança registrada nas inclinações das retas obtidas quando foram plotadas as concentrações de m,p-xilenos versus etilbenzeno e m,p-xilenos versus o-xileno em ambos os túneis. Isto demonstra que os resultados obtidos são bastante consistentes entre si.

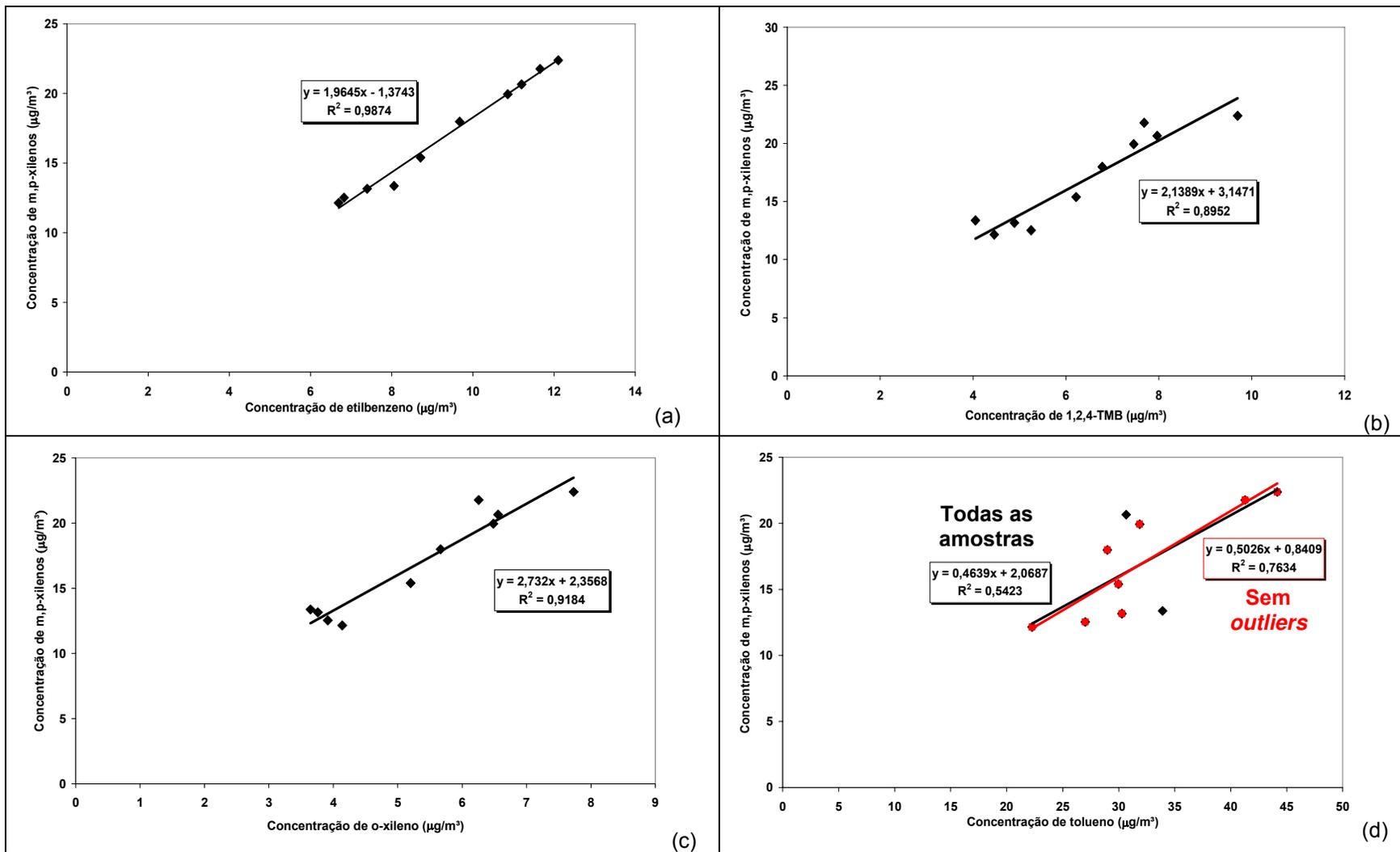
Empregando-se a correlação obtida por MONOD et al. (2001) para as concentrações dos compostos m-xileno e p-xileno em ambientes com intensa movimentação veicular ( $m\text{-xileno}/p\text{-xileno} = 2,42$ , Tabela 2.11), obteve-se a concentração de m-xileno em cada amostra. Tal concentração foi colocada em gráfico contra as concentrações de etilbenzeno (Figuras 4.7a e 4.7b) e as concentrações de o-xileno (Figuras 4.8a e 4.8b), para ambos ambientes internos e externos aos túneis. Nas Figuras 4.7 e 4.8, as cores das bordas das molduras onde se encontram as equações correspondem às cores dos respectivos conjuntos de dados e retas obtidos. Vê-se que as inclinações das retas encontradas, considerando todos os dados obtidos, são próximas às obtidas por MONOD et al. (2001) em seu estudo, sendo relativamente menor para o etilbenzeno e relativamente maior para o o-xileno.



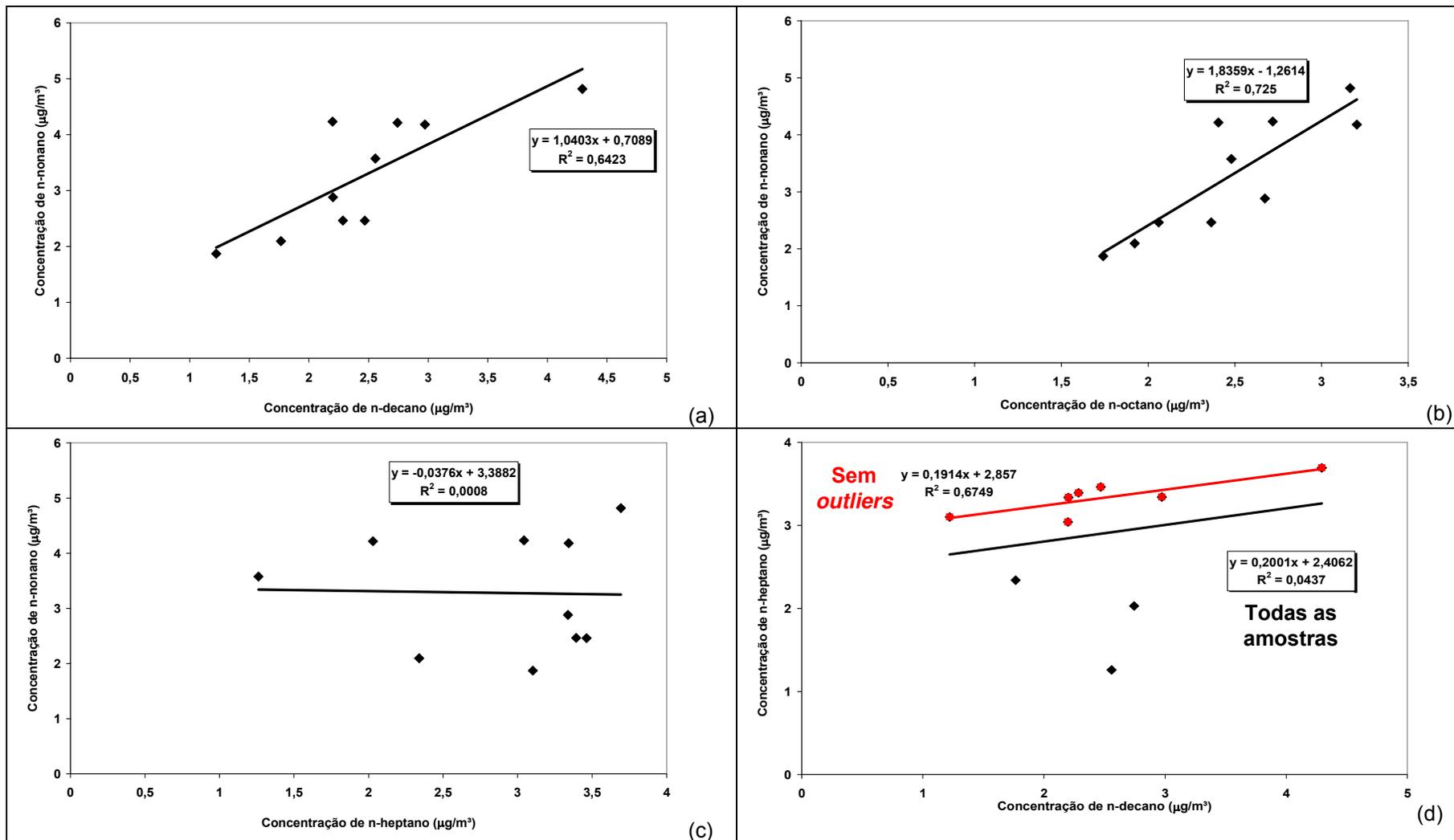
Quadro 4.11 – Correlações lineares obtidas para compostos aromáticos dentro do Túnel Maria Maluf: (a) m,p-xilenos e etilbenzeno, (b) m,p-xilenos e 1,2,4-trimetilbenzeno, (c) m,p-xilenos e o-xileno e (d) m,p-xilenos e tolueno.



Quadro 4.12 – Correlações lineares obtidas para n-alcenos dentro do Túnel Maria Maluf: (a) n-nonano e n-decano, (b) n-nonano e n-octano, (c) n-nonano e n-heptano e (d) n-heptano e n-decano.



Quadro 4.13 – Correlações obtidas para compostos aromáticos fora do Túnel Maria Maluf: (a) m,p-xilenos e etilbenzeno, (b) m,p-xilenos e 1,2,4-trimetilbenzeno, (c) m,p-xilenos e o-xileno e (d) m,p-xilenos e tolueno.



Quadro 4.14 – Correlações lineares obtidas para n-alcenos fora do Túnel Maria Maluf: (a) n-nonano e n-decano, (b) n-nonano e n-octano, (c) n-nonano e n-heptano e (d) n-heptano e n-decano.

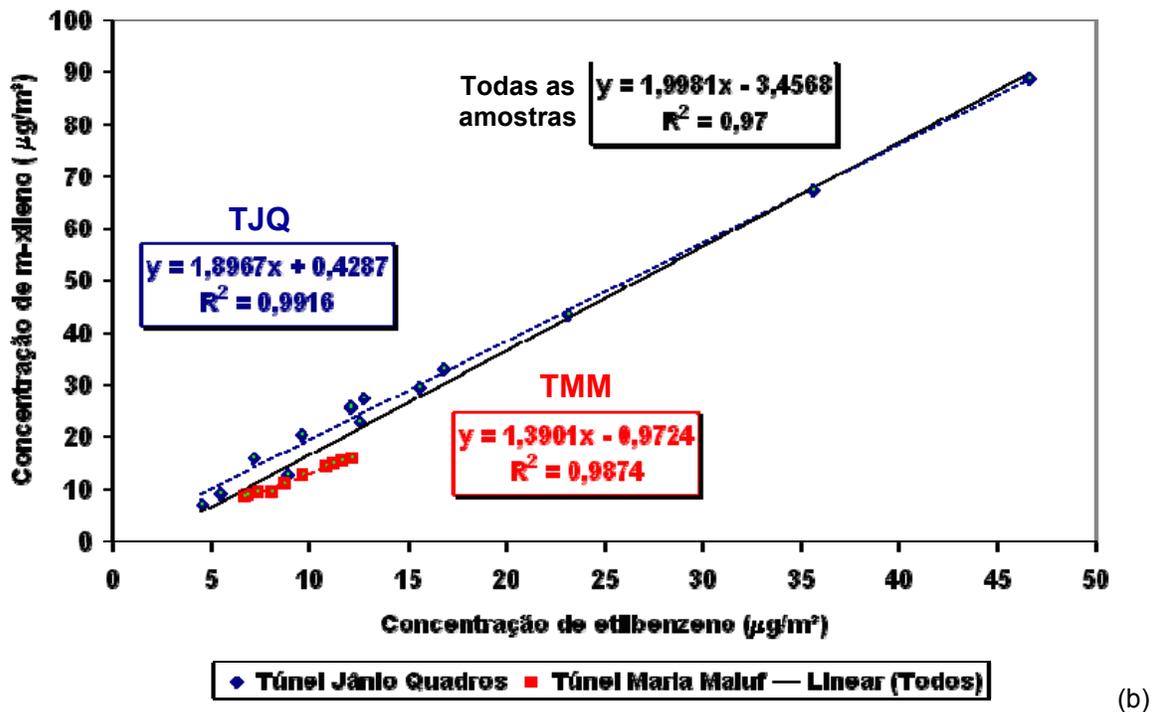
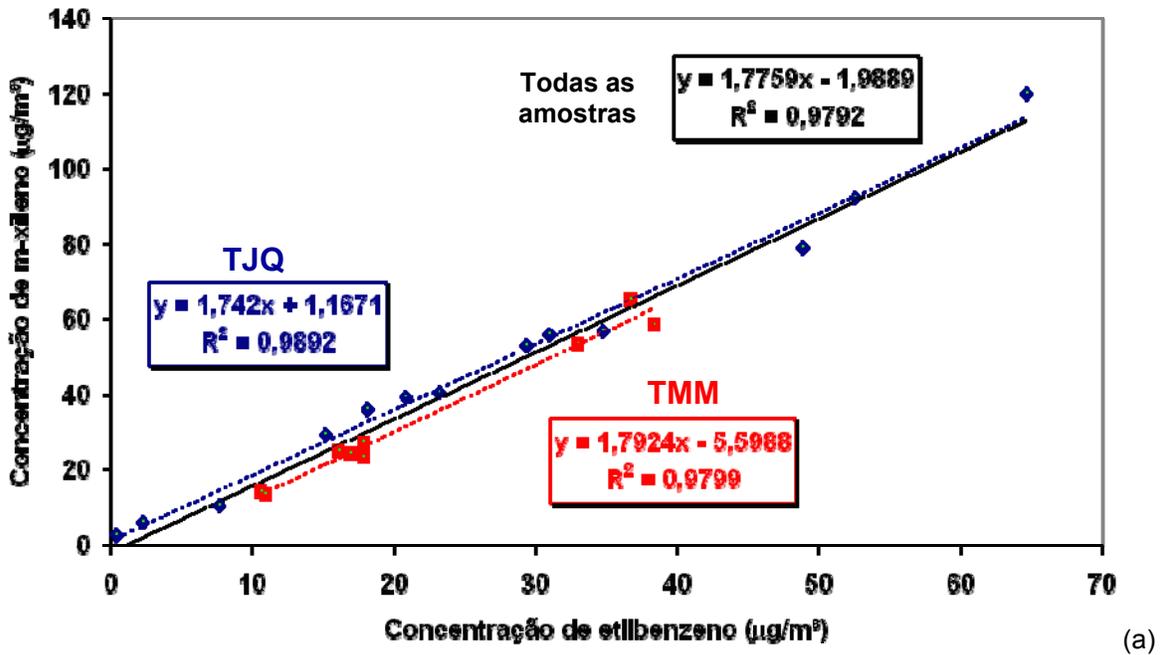


Figura 4.7 – Correlações obtidas para os compostos m-xileno e etilbenzeno nos ambientes: (a) interior e (b) exterior aos túneis estudados.

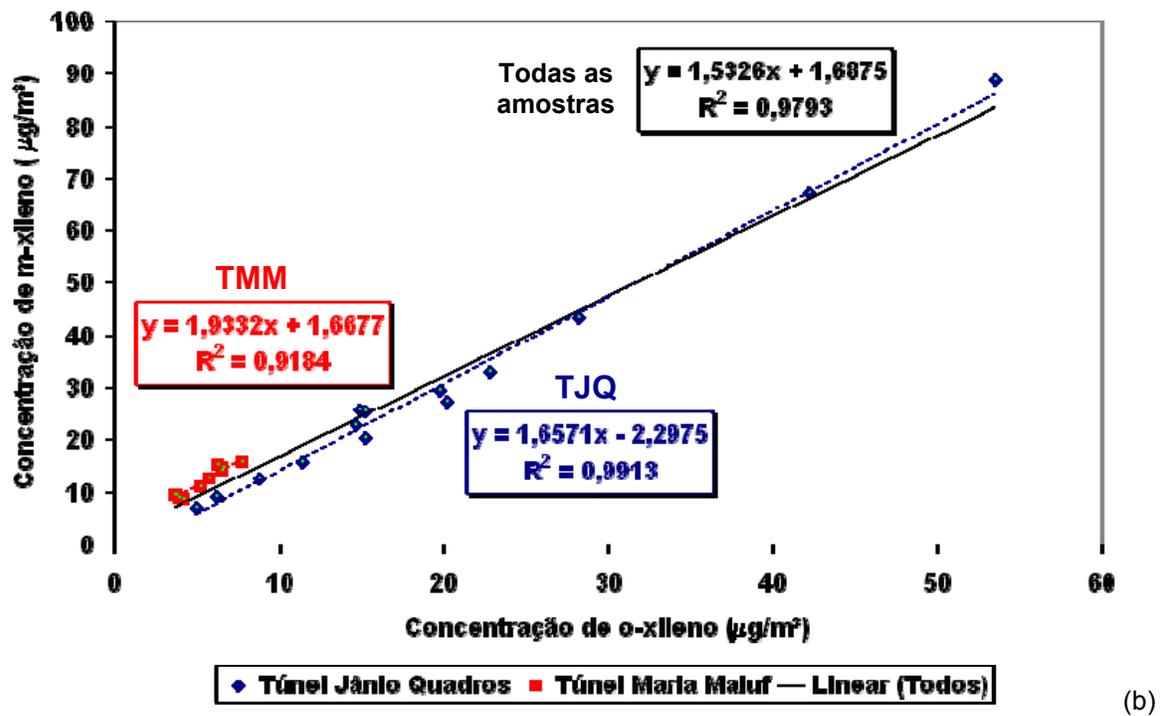
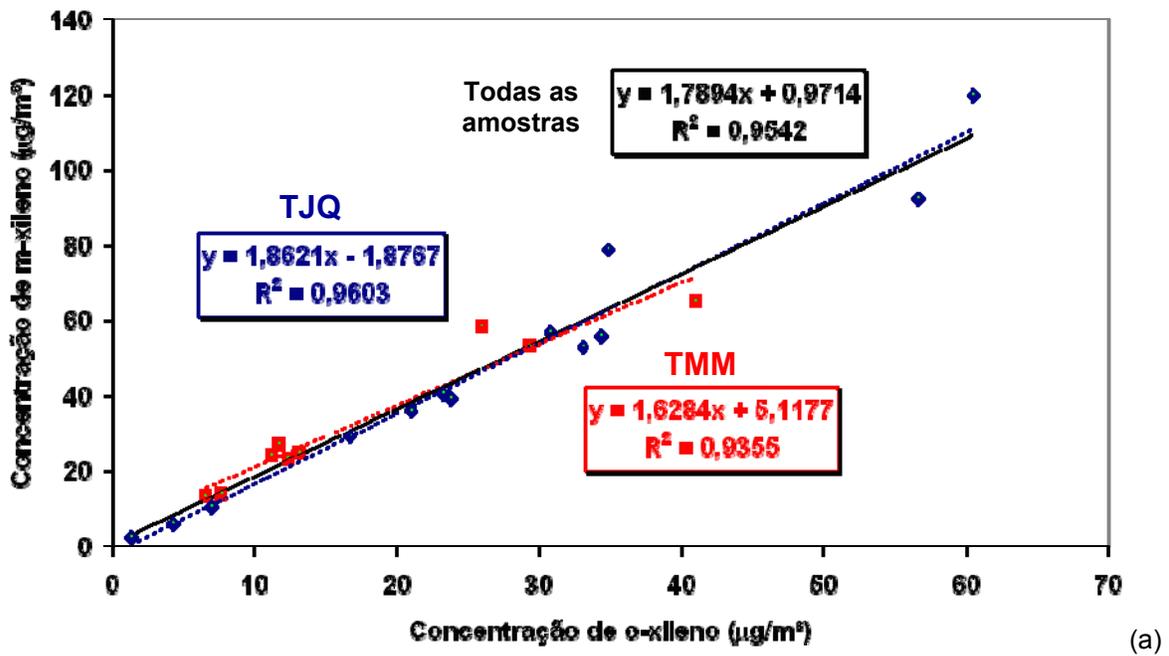


Figura 4.8 – Correlações obtidas para os compostos m-xileno e o-xileno nos ambientes: (a) interior e (b) exterior aos túneis estudados.

Por fim, ressalta-se o fato de que grande parte dos COV analisados pelo LPDTA/FEQ/UNICAMP também foi quantificada, como comentado anteriormente, pelo sistema de coleta e análise existente no LQA/IPEN, sob coordenação da pesquisadora Dra. Luciana Vanni Gatti.

Destaca-se o fato de que, em geral, os perfis de variação de concentração obtidos pelo grupo do IPEN foram semelhantes aos encontrados nesta pesquisa e que correlações lineares bem estabelecidas também foram observadas, sobretudo para compostos aromáticos, semelhantemente ao que foi observado anteriormente nos resultados do LPDTA/FEQ/UNICAMP.

Na Tabela 4.12 é mostrada uma comparação entre as concentrações médias registradas por ambas as metodologias. Foram considerados no cálculo da média somente os períodos onde ambas as técnicas foram empregadas em paralelo para o monitoramento de COV. Os intervalos apresentados indicam, com 95 % de confiança, o valor médio da concentração observada para cada COV. Sua estimativa foi baseada somente na variação dos valores de concentração medidos nas amostras.

Os valores de concentração obtidos nos períodos amostrados por cada grupo de pesquisa apresentaram algumas diferenças. Vê-se que, na média, os níveis atmosféricos obtidos pelo grupo do IPEN foram mais elevados para a maioria dos COV comparados. As diferenças observadas podem ter sido causadas por alterações no posicionamento dos amostradores em relação às fontes emissoras, sobretudo no ambiente interno aos túneis. Nas amostras coletadas pelo LPDTA/FEQ/UNICAMP (amostrador automático de tubos STS-25), os amostradores foram acoplados ao “*manifold*” de entrada dos poluentes nas estações de monitoramento. Os canisters, por seu lado, foram colocados a altura em relação ao solo e a uma distância mais próxima ao nível do escapamento e à passagem dos veículos nos túneis. Estas constatações, entre outros fatores, podem ter acarretado nas maiores concentrações medidas nos canisters e deverão ser objeto de discussão mais prolongada em um artigo científico no qual as duas metodologias de análise serão comparadas.

Tabela 4.12 – Comparação entre as concentrações médias ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) encontradas pelas metodologias de coleta empregadas pelo LQA/IPEN e o LPDTA/FEQ/UNICAMP.

COV	TJQ tubos	TJQ tubos (sem branco)	TJQ canisters*	TMM tubos	TMM tubos (sem branco)	TMM canisters*
benzeno	16,7 ± 6,1	<b>21,3 ± 6,1</b>	53,7	19,1 ± 8,7	<b>20,2 ± 8,7</b>	49,0
tolueno	<b>67,7 ± 34</b>	90,6 ± 34	73,4	64,3 ± 25	<b>90,9 ± 25</b>	129,9
etilbenzeno	26,8 ± 11	<b>37,7 ± 11</b>	41,4	22,0 ± 7,1	<b>30,5 ± 7,5</b>	27,2
m,p-xilenos	67,6 ± 26	<b>90,2 ± 27</b>	122,6	<b>47,8 ± 18,2</b>	65,7 ± 19	49,8
o-xileno	26,7 ± 9,8	<b>35,6 ± 9,9</b>	41,4	17,6 ± 5,2	<b>25,6 ± 5,8</b>	38,3
estireno	<b>26,5 ± 7,1</b>	28,4 ± 7,1	13,3	<b>11,5 ± 7,7</b>	19,3 ± 8,2	6,8
1,3,5-TMB	9,4 ± 2,7	<b>11,6 ± 2,7</b>	13,4	8,6 ± 2,6	<b>10,9 ± 2,7</b>	14,5
1,2,4-TMB	<b>45,6 ± 19</b>	50,9 ± 19	34,9	26,3 ± 10	<b>34,8 ± 11</b>	34,5
n-hexano	31,1 ± 15	<b>43,2 ± 15</b>	37,8	21,1 ± 5,0	<b>23,4 ± 5,1</b>	40,8
n-heptano	22,5 ± 11	<b>26,3 ± 11</b>	27,7	14,9 ± 4,4	<b>18,2 ± 4,5</b>	27,3
n-octano	13,4 ± 6,7	<b>14,2 ± 6,7</b>	18,0	10,4 ± 3,5	<b>11,6 ± 3,6</b>	19,0
n-nonano	<b>12,2 ± 7,2</b>	13,0 ± 7,2	12,5	<b>17,1 ± 8,1</b>	18,9 ± 8,1	16,5
n-decano	<b>12,0 ± 8,2</b>	12,9 ± 8,2	7,6	<b>13,5 ± 6,4</b>	15,1 ± 6,4	10,6

\* Dados gentilmente fornecidos pelo LQA/IPEN.

Em vermelho e negrito são destacados os valores de concentração média, obtidos para os tubos adsorventes, que mais se aproximaram da concentração média obtida para os canisters. Merece destaque o fato de que quando as massas presentes nos brancos de campo foram desprezadas nos cálculos de concentração nos tubos adsorventes, houve melhor concordância entre os resultados obtidos por ambas as metodologias de coleta e análise. Isto pode ser um indicativo de que houve interferência significativa das massas presentes nos brancos de campo no cálculo das concentrações encontradas empregando-se tubos adsorventes.

#### 4.4 – ESTIMATIVA DOS FATORES DE EMISSÃO MÉDIOS DE COV DENTRO DOS TÚNEIS ESTUDADOS.

Os dados coletados pelo LPDTA/FEQ/UNICAMP foram empregados para a estimativa de fatores de emissão médios para os compostos orgânicos voláteis monitorados nas campanhas. Um dos objetivos foi verificar se houve alguma diferença significativa na emissão de compostos orgânicos voláteis nos túneis estudados, pois no Túnel Jânio Quadros não circularam veículos de grande porte, os quais geralmente são movidos a óleo diesel. Um dado importante para este tipo de análise é o número de veículos que circulou dentro dos túneis em cada período monitorado. Estes resultados foram obtidos pelo grupo do LPAI/IAG/USP. Os resultados desta contagem estão dispostos nas Tabelas 4.13 e 4.14, apresentadas a seguir.

Tabela 4.13 – Resultados da contagem de veículos no Túnel Jânio Quadros.

Horário	Leves	Pesados	Motos	Táxis	Total
23/03 08:00 - 10:00	4128	52	342	188	4710
23/03 10:00 - 12:00	4244	136	334	222	4936
23/03 12:00 - 14:00	4866	194	328	252	5640
23/03 14:00 - 16:00	5004	234	446	182	5866
23/03 16:00 - 18:00	6804	442	604	260	8110
24/03 08:00 - 10:00	4358	100	384	204	5046
24/03 10:00 - 12:00	4008	122	390	250	4770
24/03 12:00 - 14:00	5790	214	418	234	6656
24/03 14:00 - 16:00	5250	384	492	254	6380
24/03 16:00 - 18:00	6998	528	674	230	8430
25/03 08:00 - 10:00	4404	110	392	208	5114
25/03 10:00 - 12:00	4116	202	424	230	4972
25/03 12:00 - 14:00	5376	168	384	220	6148
25/03 14:00 - 16:00	5104	244	548	248	6144
25/03 16:00 - 18:00	6834	226	622	284	7966

Tabela 4.14 – Resultados da contagem de veículos no Túnel Maria Maluf.

Horário	Leves	Pesados	Motos	Total
05/05 8:40 - 10:43	10754	1884	1644	14282
05/05 10:43 - 12:07	5308	1100	826	7234
05/05 12:08 - 14:05	10804	1874	1440	14118
05/05 14:05 - 16:05	12742	2394	1998	17134
05/05 16:05 - 18:05	12674	1768	1778	16220
06/05 08:00 - 10:00	8982	1438	1228	11648
06/05 10:00 - 12:00	6594	1242	1484	9320
06/05 12:00 - 14:00	10280	2144	1596	14020
06/05 14:00 - 15:55	10334	2350	1742	14426
06/05 15:55 - 17:55	12200	2056	1696	15952

Colocando-se estes dados em termos de porcentagem, ou seja, contribuição percentual de cada tipo de veículo para as emissões totais, obtém-se os resultados exibidos na Figura 4.9.

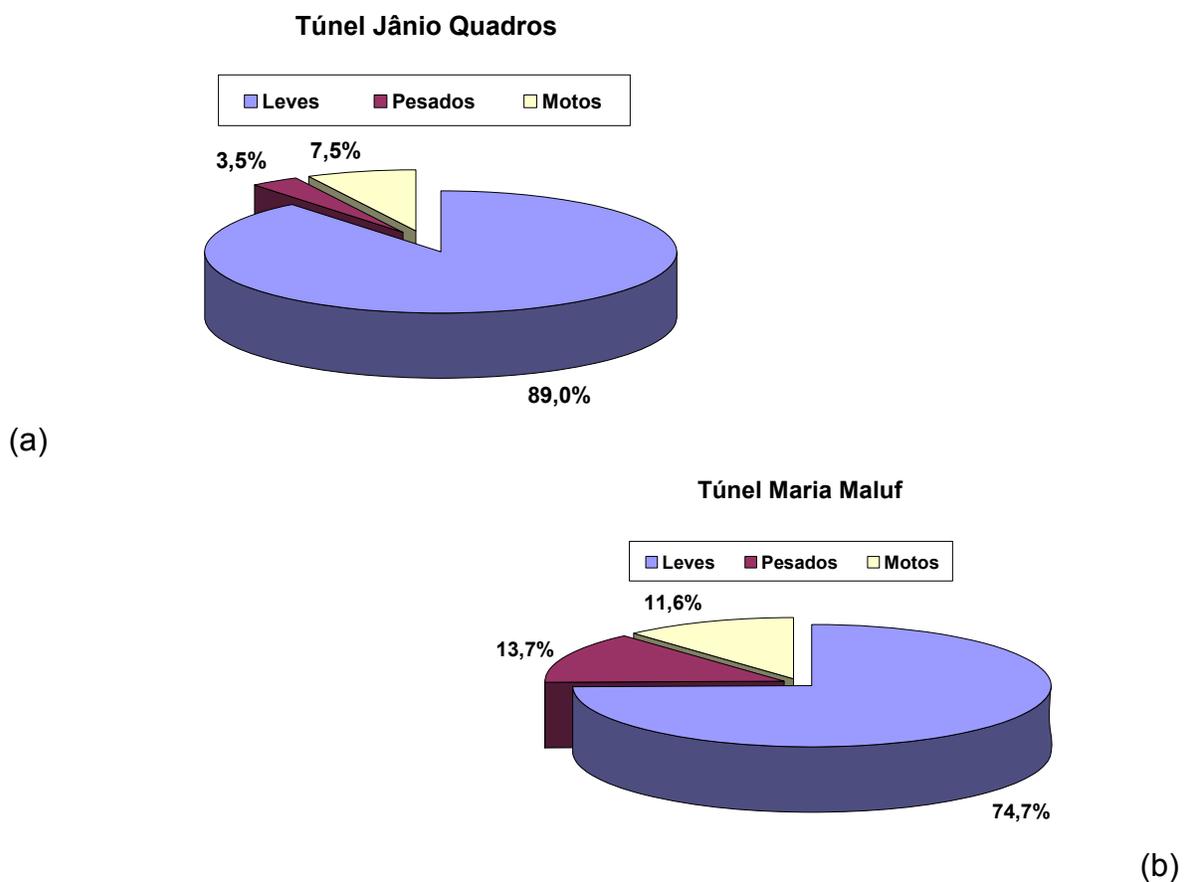


Figura 4.9 – Contribuições relativas, em termos de número de veículos, para as emissões dos túneis. O número de táxis quantificados foi adicionado ao número de veículos leves.

Observando-se os resultados da Figura 4.9, vê-se que há realmente uma contribuição cerca de 10 % maior, em termos de números de veículos pesados (veículos movidos a óleo diesel), para as emissões no Túnel Maria Maluf.

As estimativas dos fatores de emissão de COV foram realizadas empregando-se as concentrações medidas nos ambientes externos e internos aos túneis. A partir de um balanço de massa para a quantidade de carbono total emitido, calcula-se o fator de emissão para cada composto. A equação (4.1) foi empregada com esta finalidade, seguindo o procedimento proposto em McGAUGHEY et al. (2004):

$$FE_i = \frac{\Delta(C_i)}{12/44 \cdot \Delta(C_{CO_2}) + 12/28 \cdot (\Delta C_{CO})} \quad (4.1)$$

sendo:

- $FE_i$  é o fator de emissão obtido para o poluente  $i$  em (g de poluente por kg de carbono total emitido);
- $\Delta(C_i)$  é a diferença entre as concentrações do poluente  $i$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) medidas dentro e fora dos túneis para os mesmos horários em que as mesmas foram registradas;
- $\Delta(C_{CO_2})$  é a diferença entre as concentrações de dióxido de carbono ( $\text{mg m}^{-3}$ ) medidas dentro e fora dos túneis para os mesmos horários em que as mesmas foram registradas;
- $\Delta(C_{CO})$  é a diferença entre as concentrações de monóxido de carbono ( $\text{mg m}^{-3}$ ) medidas dentro e fora dos túneis para os mesmos horários em que as mesmas foram registradas.

Na aplicação da equação (4.1) são assumidas implicitamente algumas premissas, dentre as quais podem ser destacadas:

- A concentração dos poluentes dentro de um túnel é homogênea e uniforme, portanto, a concentração dentro do túnel é a mesma em qualquer local dentro

do mesmo, inclusive na saída. Deste modo o posicionamento do local de amostragem não interfere significativamente nas concentrações registradas;

- A concentração externa dos poluentes é igual à sua concentração na entrada do túnel, de forma que as concentrações de poluentes no ar medido na entrada de túnel representam as concentrações na atmosfera exterior;
- As reações químicas entre as espécies dentro dos túneis são desprezíveis.

Como deve ser percebido, o modelo assumido para emprego da equação (4.1) é limitado e não seria rigorosamente aplicável aos túneis que foram estudados, pois, por exemplo, há insuflação de ar externo e retirada do ar interno dos túneis. Além disso, a emissão de cada veículo não é uniforme, varia com fatores como a velocidade do veículo, tipo de combustível consumido, tipo de tecnologia empregada nos motores, existência de dispositivos de controle de emissão entre outros. Deste modo, acredita-se que os valores obtidos pelo emprego da equação (4.1) são mais importantes por permitir a identificação de quais os poluentes são mais emitidos pelos veículos e por fornecer uma descrição das variações apresentadas nestas emissões ao longo do dia.

Efetuada-se os cálculos dos fatores de emissão para os compostos monitorados em ambos os túneis, obtêm-se os resultados apresentados nas Tabelas 4.15 e 4.16. Nestas podem ser visualizados os fatores de emissão para os poluentes analisados nos Túneis Jânio Quadros e Maria Maluf. Verifica-se, como esperado, fatores de emissão muito menores para os COV quando comparados aos fatores de emissão de outros poluentes atmosféricos emitidos predominantemente pela queima de combustíveis fósseis (NO, CO etc).

Observa-se ainda nas Tabelas 4.15 e 4.16 que os fatores de emissão calculados foram negativos (valores destacados em vermelho negrito) para alguns COV e em determinados períodos, indicando que a concentração medida no ambiente externo foi maior que a registrada no ambiente interno ao túnel durante o mesmo período. Isto ocorreu principalmente nas três primeiras amostras coletadas no dia 25/03/04 (Túnel JQ).

Tabela 4.15 – Fatores de emissão (g de poluente por kg de carbono emitido) para os poluentes simultaneamente encontrados nos ambientes interno e externo ao Túnel Jânio Quadros.

Data	3-metil-pentano	n-hexano	metilciclo-pentano	benzeno	3-metil-hexano	n-heptano	metilcicloexano	tolueno	n-octano	etilbenzeno	m,p-xileno
23/03 8 - 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23/03 10 - 12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23/03 12 - 14	0,32	0,24	0,12	0,31	0,04	0,17	0,09	0,14	0,14	0,18	0,44
23/03 14 - 16	0,10	0,19	0,19	0,12	0,34	0,16	0,17	0,30	0,17	0,19	0,44
23/03 16 - 18	0,37	0,60	0,21	0,15	0,35	0,23	0,15	1,05	0,06	0,29	0,63
24/03 8 - 10	1,07	0,98	0,09	0,16	0,91	0,83	0,29	2,12	0,45	0,57	1,49
24/03 10 - 12	0,05	0,79	0,03	0,34	0,51	0,43	0,21	2,12	0,25	1,15	2,87
24/03 12 - 14	0,27	0,16	0,09	0,19	0,71	0,29	0,18	1,64	0,21	0,75	1,97
24/03 14 - 16	0,19	0,02	0,03	0,19	0,68	0,31	0,05	1,58	0,16	0,81	2,25
24/03 16 - 18	0,34	0,26	0,24	<b>-0,07</b>	0,62	0,16	0,17	0,58	0,18	0,36	0,85
25/03 8 - 10	0,12	<b>-0,03</b>	0,29	0,21	0,54	0,31	0,23	0,03	0,25	<b>-0,24</b>	<b>-0,90</b>
25/03 10 - 12	0,00	<b>-0,90</b>	0,20	0,07	0,09	0,12	0,17	<b>-1,95</b>	0,04	<b>-1,38</b>	<b>-3,59</b>
25/03 12 - 14	<b>-0,06</b>	<b>-0,18</b>	0,24	0,30	0,46	0,28	0,17	<b>-0,09</b>	0,13	<b>-0,32</b>	<b>-1,10</b>
25/03 14 - 16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25/03 16 - 18	1,13	1,83	1,10	1,19	1,23	1,44	0,75	4,28	1,01	0,79	1,54

Tabela 4.15 (continuação) – Fatores de emissão (g de poluente por kg de carbono emitido) para os poluentes simultaneamente encontrados nos ambientes interno e externo ao Túnel Jânio Quadros.

Horário	estireno	o-xileno	n-nonano	cumeno	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	n-decano	CO <sub>2</sub>	CO	NO	NO <sub>2</sub>	NOx
23/03 8 - 10	-	-	-	-	-	-	-	3317	222,47	14,98	0,28	15,26
23/03 10 - 12	-	-	-	-	-	-	-	3370	188,91	16,44	0,34	16,78
23/03 12 - 14	0,30	0,17	0,14	0,10	-0,02	-0,02	0,03	3417	159,13	14,14	0,41	14,55
23/03 14 - 16	0,27	0,05	0,07	0,01	0,00	0,03	0,00	3523	91,32	15,41	0,63	16,04
23/03 16 - 18	0,42	0,29	0,02	0,21	0,16	0,89	-0,42	3383	180,37	13,74	0,35	14,09
24/03 8 - 10	0,32	0,48	0,28	0,18	0,06	0,93	0,15	3359	195,95	7,59	0,17	7,76
24/03 10 - 12	1,07	1,23	0,20	0,88	0,33	1,80	0,23	3334	211,82	14,63	0,65	15,28
24/03 12 - 14	0,76	0,85	0,20	0,57	0,27	1,21	0,17	3385	179,30	14,40	0,74	15,14
24/03 14 - 16	0,84	0,93	0,21	0,65	0,33	1,38	0,25	3336	210,36	15,84	0,86	16,70
24/03 16 - 18	0,43	0,29	0,08	0,24	0,23	0,40	0,06	3305	230,23	16,20	0,42	16,63
25/03 8 - 10	-0,19	-0,45	0,05	-0,38	-0,10	-0,62	-0,01	3215	287,21	11,92	0,21	12,13
25/03 10 - 12	-0,96	-1,60	-0,09	-1,09	-0,32	-1,89	-0,22	3237	273,59	17,26	1,49	18,75
25/03 12 - 14	-0,10	-0,55	0,08	-0,43	-0,10	-0,72	-0,06	3365	191,68	12,74	2,57	15,31
25/03 14 - 16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25/03 16 - 18	0,70	0,20	1,42	-0,31	0,33	2,12	1,64	3350	201,72	12,92	0,49	13,41

Tabela 4.16 – Fatores de emissão (g de poluente por kg de carbono emitido) para os poluentes simultaneamente encontrados nos ambientes interno e externo ao Túnel Maria Maluf.

Horário	n-hexano	metilciclo-pentano	benzeno	2-metil-hexano	3-metil-hexano	n-heptano	metilciclo-exano	tolueno	n-octano	etilbenzeno	m,p-xileno
05/05 8 - 10	0,53	0,15	0,99	0,16	0,26	0,44	0,28	0,18	0,23	0,21	0,61
05/05 10 - 12	0,74	0,15	0,94	0,14	0,20	0,53	0,23	1,52	0,33	0,84	2,30
05/05 12 - 14	0,39	0,12	0,47	0,04	0,10	0,26	0,08	0,84	0,15	0,52	1,26
05/05 14 - 16	0,19	0,06	0,39	0,08	0,10	0,15	0,12	0,03	0,11	0,03	0,07
05/05 16 - 18	0,35	0,13	0,49	0,10	0,12	0,15	0,13	0,33	0,12	0,06	0,09
06/05 8 - 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
06/05 10 - 12	0,39	0,08	0,16	0,45	0,47	0,41	0,22	1,84	0,31	0,45	1,01
06/05 12 - 14	0,11	0,02	0,06	0,14	0,16	0,12	0,12	0,39	0,06	0,15	0,29
06/05 14 - 16	0,19	<b>-0,003</b>	0,00	0,13	0,10	0,13	0,17	0,13	0,06	0,11	0,29
06/05 16 - 18	0,14	<b>-0,02</b>	0,002	0,17	0,15	0,10	0,12	0,19	0,08	0,11	0,29

Tabela 4.16 (continuação) – Fatores de emissão (g de poluente por kg de carbono emitido) para os poluentes simultaneamente encontrados nos ambientes interno e externo ao Túnel Maria Maluf.

Horário	estireno	o-xileno	n-nonano	cumeno	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	n-decano	CO <sub>2</sub>	CO	NO	NO <sub>2</sub>	NOx
05/05 8 - 10	0,14	0,26	0,26	0,19	0,20	0,54	0,18	3179	310,04	51,01	5,00	56,01
05/05 10 - 12	0,70	1,09	0,36	0,74	0,34	1,65	0,33	3307	229,02	45,59	4,45	50,04
05/05 12 - 14	0,37	0,50	0,17	0,31	0,14	0,69	0,10	3416	159,40	29,47	3,25	32,72
05/05 14 - 16	0,01	0,04	0,06	0,02	0,04	0,09	0,04	3456	134,38	21,97	2,96	24,93
05/05 16 - 18	0,02	0,04	0,07	-0,02	0,06	0,11	0,08	3415	160,17	21,66	2,27	23,93
06/05 8 - 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
06/05 10 - 12	0,14	0,32	0,49	0,05	0,20	0,45	0,29	3201	296,63	21,65	6,07	27,73
06/05 12 - 14	0,07	0,13	0,53	0,06	0,17	0,25	0,49	3381	181,60	23,19	4,10	27,29
06/05 14 - 16	0,02	0,08	0,29	0,01	0,10	0,22	0,26	3286	242,36	36,72	3,29	40,01
06/05 16 - 18	0,03	0,10	0,16	0,05	0,06	0,16	0,12	3316	222,98	26,45	2,48	28,92

Avaliando-se as informações coletadas em campo durante a amostragem (Tabelas 4.5 e 4.6) não existe nenhuma razão evidente que justifique este fato, sendo as concentrações dentro dos túneis normalmente maiores que as medidas no ambiente externo. Nota-se, entretanto que, conforme visto anteriormente nos Quadros 4.7 a 4.14, em vários dos gráficos apresentados houve presença de valores de concentração com tendências distintas das demais para praticamente todos os compostos. É importante notar que, na maioria dos casos, as amostras discrepantes foram observadas nos mesmos dias e períodos, dentro ou fora dos túneis.

O fato citado acima indica a existência de eventos particulares que provavelmente aumentaram as concentrações de COV no ambiente externo ou as diminuiram dentro dos túneis durante alguns períodos nos dias de campanha. Isto possivelmente ocasionou o registro de fatores de emissão negativos, ou discrepantes dos demais registrados. Deve ser lembrado que a presença de insufladores e exaustores de ar dentro dos túneis modifica sua concentração, podendo gerar discrepâncias.

Vale ser ressaltado ainda que a dinâmica atmosférica é diferente dentro e fora dos túneis, podendo trazer, portanto, comportamentos diferentes para as concentrações dos poluentes.

Nas Figuras 4.10 e 4.11 são mostrados Box-plots obtidos para os fatores de emissão de cada COV em ambos os túneis estudados. Verifica-se nas Figuras 4.10 e 4.11, especialmente para os valores obtidos no Túnel Jânio Quadros, a existência de diversos “*outliers*” (indicados por círculos) e “valores extremos” (indicados por asteriscos), muitos deles negativos, dentre os fatores de emissão obtidos.

Para se obter uma estimativa mais confiável dos fatores de emissão, investigou-se os fatores de emissão obtidos para cada COV eliminando os valores negativos, “*outliers*” e extremos indicados nos Box-plots. Os resultados deste processo são verificados nas Tabelas 4.17 e 4.18. Nestas tabelas são apresentados os valores obtidos para cada túnel estudado considerando duas possibilidades: a) desprezando os valores negativos dos fatores de emissão e b) desprezando todos os valores (negativos, “*outliers*” e extremos) indicados pelos

Box-plots. Procedeu-se deste modo porque se observa em diversos trabalhos da literatura que os “*outliers*” são desconsiderados no cálculo dos fatores de emissão médios. Por acreditar que mesmo estes valores devam ser considerados, visto que representam emissões de situações de tráfego real, optou-se por apresentar os resultados obtidos nas duas formas.

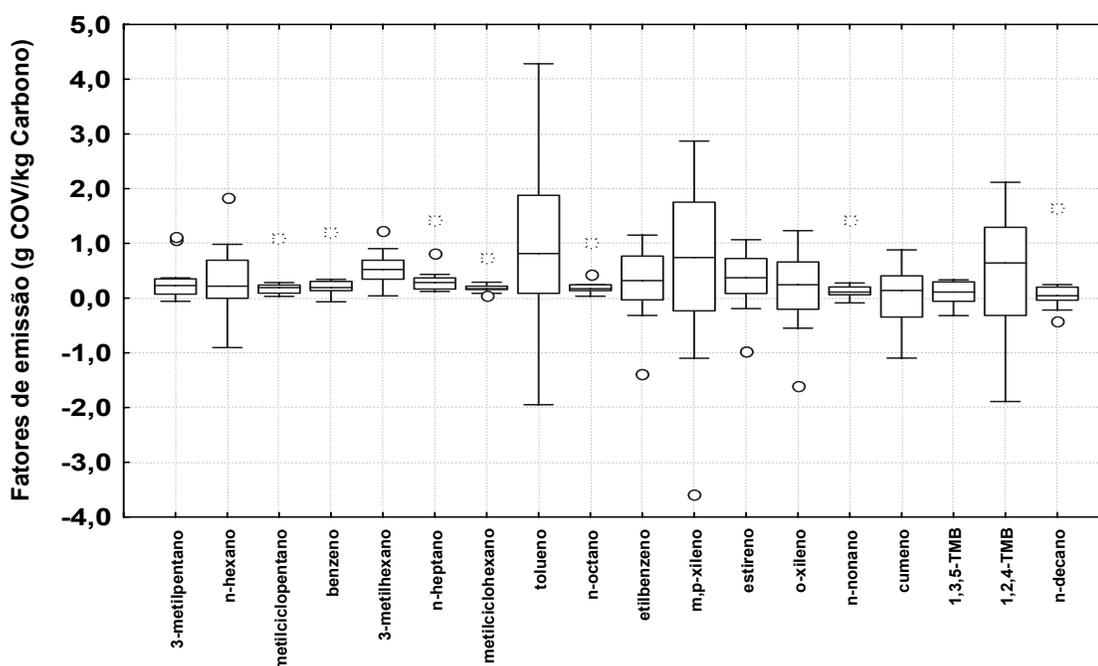


Figura 4.10 - Box-plots para os fatores de emissão de cada COV na campanha efetuada no Túnel Jânio Quadros, 23 a 25/03/04.

Vale ser destacado, que no caso dos resultados do Túnel Jânio Quadros, os resultados obtidos no dia 25/03/04 foram desconsiderados para praticamente todos os compostos, pois diversos fatores de emissão estimados foram negativos e o fator referente ao período das 16:00 às 18:00 h se mostrou bastante elevado, quando comparado aos resultados obtidos nos demais dias de campanha (Tabela 4.15). Estas evidências indicam que os fatores de emissão obtidos neste dia apresentaram tendências anômalas quando comparados aos demais dias de campanha. Para os resultados obtidos no Túnel Maria Maluf, a maioria dos compostos indicou o fator de emissão referente ao período das 10:00 às 12:00 h do dia 05/05/04 como “*outlier*” (Tabela 4.16).

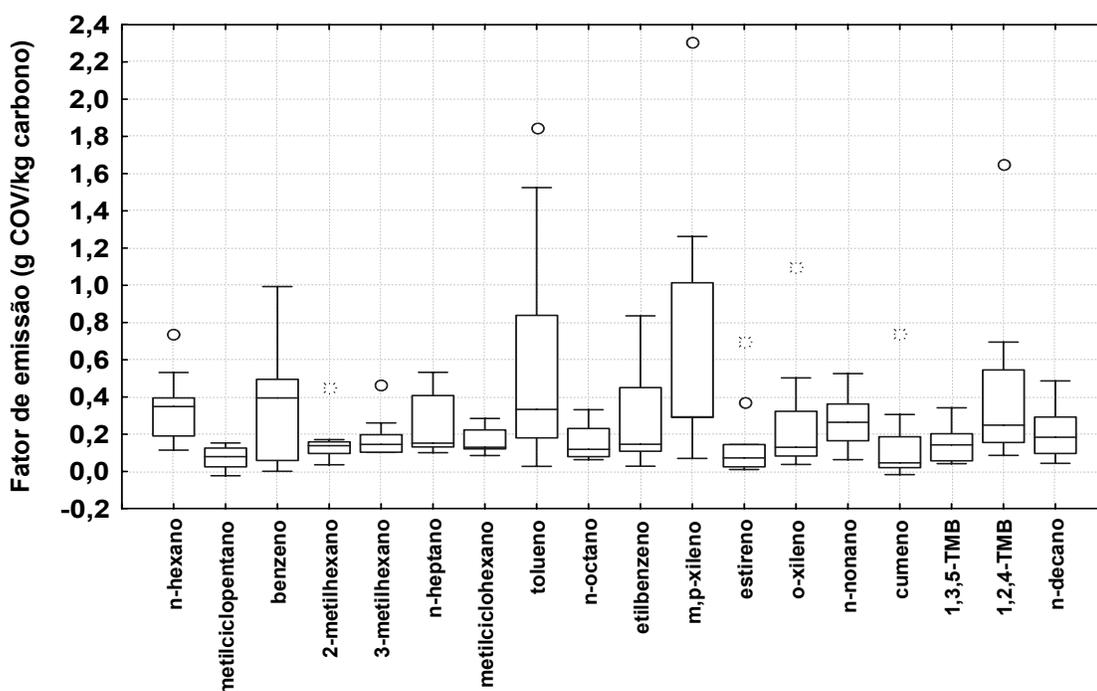


Figura 4.11 - Box-plots para os fatores de emissão de cada COV na campanha efetuada no Túnel Maria Maluf, 05 e 06/05/04.

Observando-se os valores obtidos, constata-se que alguns dos fatores de emissão médios se apresentaram com incertezas bastante elevadas. Em azul, são destacados aqueles compostos que tiveram seus fatores de emissão médios iguais aos seus respectivos desvios padrões, enquanto, em vermelho, são mostrados os fatores de emissão médios que foram menores que os seus desvios padrões e iguais à variação de seus intervalos com 95 % de confiança. Para estes últimos, pode-se afirmar que, com um nível de confiança de 95 %, não há diferença estatística entre o fator de emissão médio estimado e o zero. Deste modo, para tais compostos, sugere-se que, em virtude das variações encontradas nos fatores de emissão obtidos, a presença destes compostos dentro do referido túnel se deveu à entrada de ar do ambiente externo e, não necessariamente, à emissão dos mesmos pelos veículos dentro do túnel. Este foi o caso dos seguintes compostos: metilciclopentano, n-nonano e n-decano (Túnel Jânio Quadros) e cumeno (Túnel Maria Maluf).

Tabela 4.17 – Fatores de emissão médios (em g do poluente por kg de carbono total emitido) para os compostos monitorados no Túnel Jânio Quadros.

COV	Túnel Jânio Quadros (sem valores negativos)				Túnel Jânio Quadros (sem valores negativos, “outliers” e extremos)			
	Média	Desvio Padrão	Interv. Conf. 95 %	Mediana	Média	Desvio Padrão	Interv. Conf. 95 %	Mediana
3-metilpentano	0,4	0,4	$2 \times 10^{-1}$	0,3	0,2	0,1	$8 \times 10^{-2}$	0,2
n-hexano	0,6	0,6	$4 \times 10^{-1}$	0,3	0,4	0,3	$2 \times 10^{-1}$	0,3
<b>metilciclopentano</b>	0,2	0,3	$2 \times 10^{-1}$	0,2	0,16	0,09	$5 \times 10^{-2}$	0,19
benzeno	0,3	0,3	$2 \times 10^{-1}$	0,2	0,21	0,09	$6 \times 10^{-2}$	0,19
2-metilhexano	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>3-metilhexano</b>	0,5	0,3	$2 \times 10^{-1}$	0,5	0,5	0,3	$2 \times 10^{-1}$	0,5
n-heptano	0,4	0,4	$2 \times 10^{-1}$	0,3	0,2	0,1	$6 \times 10^{-2}$	0,3
metilciclohexano	0,2	0,2	$1 \times 10^{-1}$	0,2	0,17	0,06	$4 \times 10^{-2}$	0,17
tolueno	1,4	1,3	$8 \times 10^{-1}$	1,3	1,1	0,8	$5 \times 10^{-1}$	1,0
n-octano	0,3	0,3	$1 \times 10^{-1}$	0,2	0,16	0,07	$4 \times 10^{-2}$	0,16
etilbenzeno	0,6	0,3	$2 \times 10^{-1}$	0,6	0,5	0,3	$2 \times 10^{-1}$	0,5
m,p-xileno	1,4	0,9	$6 \times 10^{-1}$	1,5	1,4	0,9	$6 \times 10^{-1}$	1,5
<b>estireno</b>	0,6	0,3	$2 \times 10^{-1}$	0,4	0,6	0,3	$2 \times 10^{-1}$	0,4
o-xileno	0,5	0,4	$3 \times 10^{-1}$	0,3	0,5	0,4	$3 \times 10^{-1}$	0,3
<b>n-nonano</b>	0,2	0,4	$2 \times 10^{-1}$	0,1	0,13	0,08	$5 \times 10^{-2}$	0,11
<b>cumeno</b>	0,4	0,3	$2 \times 10^{-1}$	0,2	0,4	0,3	$2 \times 10^{-1}$	0,2
1,3,5-TMB	0,2	0,1	$9 \times 10^{-2}$	0,3	0,2	0,1	$9 \times 10^{-2}$	0,3
<b>1,2,4-TMB</b>	1,1	0,7	$5 \times 10^{-1}$	1,1	1,1	0,7	$5 \times 10^{-1}$	1,1
<b>n-decano</b>	0,4	0,6	$4 \times 10^{-1}$	0,2	0,15	0,09	$7 \times 10^{-2}$	0,16

Tabela 4.18 – Fatores de emissão médios (em g do poluente por kg de carbono total emitido) para os compostos monitorados no Túnel Maria Maluf.

COV	Túnel Maria Maluf (sem valores negativos)				Túnel Maria Maluf (sem valores negativos, “outliers” e extremos)			
	Média	Desvio Padrão	Interv. Conf. 95 %	Mediana	Média	Desvio Padrão	Interv. Conf. 95 %	Mediana
3-metilpentano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-hexano	0,3	0,2	$1 \times 10^{-1}$	0,3	0,3	0,1	$1 \times 10^{-1}$	0,3
<b>metilciclopentano</b>	0,10	0,05	$4 \times 10^{-2}$	0,12	0,10	0,05	$4 \times 10^{-2}$	0,12
benzeno	<b>0,4</b>	<b>0,4</b>	<b><math>3 \times 10^{-1}</math></b>	0,4	<b>0,4</b>	<b>0,4</b>	<b><math>3 \times 10^{-1}</math></b>	0,4
2-metilhexano	0,2	0,1	$8 \times 10^{-2}$	0,1	0,12	0,04	$3 \times 10^{-2}$	0,13
<b>3-metilhexano</b>	0,2	0,1	$8 \times 10^{-2}$	0,1	0,15	0,06	$4 \times 10^{-2}$	0,13
n-heptano	0,3	0,2	$1 \times 10^{-1}$	0,2	0,3	0,2	$1 \times 10^{-1}$	0,2
metilcicloexano	0,16	0,07	$4 \times 10^{-2}$	0,13	0,16	0,07	$4 \times 10^{-2}$	0,13
tolueno	<b>0,6</b>	<b>0,7</b>	<b><math>4 \times 10^{-1}</math></b>	0,3	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b><math>3 \times 10^{-1}</math></b>	0,3
n-octano	0,2	0,1	$7 \times 10^{-2}$	0,1	0,2	0,1	$7 \times 10^{-2}$	0,1
etilbenzeno	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b><math>2 \times 10^{-1}</math></b>	0,1	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b><math>2 \times 10^{-1}</math></b>	0,1
m,p-xileno	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	<b><math>5 \times 10^{-1}</math></b>	0,3	0,5	0,4	$3 \times 10^{-1}$	0,3
<b>estireno</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b><math>1 \times 10^{-1}</math></b>	0,1	<b>0,06</b>	<b>0,06</b>	<b><math>4 \times 10^{-2}</math></b>	0,03
o-xileno	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b><math>2 \times 10^{-1}</math></b>	0,1	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b><math>1 \times 10^{-1}</math></b>	0,1
<b>n-nonano</b>	0,3	0,2	$1 \times 10^{-1}$	0,3	0,3	0,2	$1 \times 10^{-1}$	0,3
<b>cumeno</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b><math>2 \times 10^{-1}</math></b>	0,1	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b><math>8 \times 10^{-2}</math></b>	0,05
1,3,5-TMB	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b><math>6 \times 10^{-2}</math></b>	0,1	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b><math>6 \times 10^{-2}</math></b>	0,1
<b>1,2,4-TMB</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b><math>3 \times 10^{-1}</math></b>	0,2	0,3	0,2	$2 \times 10^{-1}$	0,2
n-decano	0,2	0,1	$9 \times 10^{-2}$	0,2	0,2	0,1	$9 \times 10^{-2}$	0,2

Merece ser destacado que, para os compostos citados anteriormente, após a retirada de valores indicados como “*outliers*” e extremos, os valores médios se mostraram estatisticamente diferentes de zero, embora estas médias ainda sejam iguais aos desvios padrões associados para quase todos estes compostos.

Uma justificativa para estas incertezas seria o fato de que as amostras foram coletadas em várias situações de tráfego (de tráfego lento a intenso), o que certamente ocasionou variações no perfil de emissão médio monitorado para os COV. Além disso, algumas particularidades do processo de amostragem devem ser mencionadas. Havia, em cada túnel, sistemas de exaustão e renovação do ar interno, os quais eram acionados em função do nível de Monóxido de Carbono registrado pela CET. Isto certamente influenciou as concentrações registradas dentro nos túneis em determinados períodos, influenciando também nas estimativas dos fatores de emissão obtidos.

Adicionalmente, para o Túnel Jânio Quadros, o local de coleta externo esteve situado aproximadamente a 100 metros da entrada do respectivo túnel e ao lado de uma avenida bastante movimentada (Av. Pres. Juscelino Kubitschek). Deste modo, as concentrações monitoradas neste local refletiram principalmente às variações do fluxo de veículos desta avenida e, não necessariamente, variações da composição do ar que entrava neste túnel. Este fato pode, inclusive, ter ocasionado as variações nos perfis de variação de concentração dentro e fora deste túnel, apresentados nos Quadros 4.1, 4.2 e 4.3. Além deste fato, o local de coleta interno ao Túnel Maria Maluf recebeu emissões dos veículos que atravessavam este túnel em ambos os sentidos (Imigrantes - Anchieta e Anchieta – Imigrantes, ver Figura 4.1b), enquanto o local externo esteve situado em um dos lados deste túnel.

Todas as particularidades listadas ocasionaram uma série de variações que possivelmente influenciaram os resultados obtidos. Entretanto, é importante esclarecer que as mesmas somente aconteceram porque existiam problemas logísticos, de segurança de pessoal e dos equipamentos etc, que foram priorizados durante o planejamento das campanhas, e que sem resolver os mesmos seria impossível a realização de um estudo deste porte.

Observando-se a quantidade de valores destacados em azul nas Tabelas 4.17 e 4.18, vê-se que as incertezas associadas às médias diminuíram após a retirada de valores “*outliers*” e extremos, especialmente para os fatores de emissão do Túnel Jânio Quadros. Para o Túnel Maria Maluf também houve diminuição dos valores das mesmas, porém se observa que, para compostos como benzeno, etilbenzeno e 1,3,5-TMB, as incertezas não se modificaram porque não houve, segundo os Box-plots, fator de emissão classificado como “*outlier*” ou extremo.

Comparando-se nos dois túneis os resultados obtidos somente com a eliminação dos valores negativos, verifica-se que os fatores de emissão médios e medianos encontrados foram normalmente maiores no Túnel Jânio Quadros. Entretanto, pode-se afirmar que não houve diferença estatística entre os valores médios obtidos para a maioria dos compostos, pois os intervalos de confiança obtidos para as concentrações médias apresentaram interseções, exceção feita para o composto estireno, o qual teve um fator de emissão maior no Túnel JQ.

Estas mesmas observações do parágrafo anterior são notadas quando são comparados os fatores de emissão obtidos sem levar em conta os “*outliers*” e valores extremos. Nota-se que a presença de “*outliers*” e valores extremos modificou significativamente os fatores médios de emissão de alguns compostos, por exemplo, n-octano e n-nonano (Túnel JQ) e estireno e cumeno (Túnel MM).

Em função de não haver diferença estatística entre os fatores de emissão médios encontrados para cada túnel, conclui-se que a diferença observada na composição da frota veicular, aumento de 3,5 a 13,7 % na contribuição de veículos pesados, foi insuficiente para ocasionar modificação significativa nos fatores de emissão registrados, sobretudo para COV menos voláteis (1,3,5-TMB, 1,2,4-TMB e n-decano). Mesmo neste caso, os fatores de emissão foram maiores no Túnel JQ, o que não era esperado em função do maior número de veículos que atravessou o Túnel Maria Maluf. Aparentemente, o aumento no número de veículos pesados no Túnel Maria Maluf não foi significativo o bastante para distinguir um perfil de emissão característico deste tipo de veículo, visto que houve ainda uma contribuição muito maior de veículos leves e, portanto, fatores de emissão semelhantes foram encontrados em ambos os túneis.

Os resultados apresentados para ambos os túneis mostram ainda algumas semelhanças entre si e resultados da literatura (McGAUGHEY et al., 2004; FRASER et al., 1998; ZIELINSKA et al. 1996). Por exemplo, considerando-se os COV analisados nesta pesquisa, os compostos tolueno, m,p-xilenos e 1,2,4-trimetilbenzeno estão sempre os compostos com maiores fatores de emissão na faixa de n-C<sub>6</sub> a n-C<sub>10</sub>, ou seja, situados entre o n-hexano e o n-decano em termos de volatilidade. O composto n-hexano tem sido encontrado como o n-alcano mais emitido, dentre os analisados. No entanto, algumas diferenças também são observadas. Nas pesquisas citadas, notam-se fatores de emissão relativamente mais elevados para alcanos ramificados, tais como 3-metilpentano, 2- e 3-metilhexano e para o benzeno. É possível que isto seja um reflexo dos problemas enfrentados na quantificação destes compostos.

#### **4.5 – ESTABELECENDO DIFERENÇAS ENTRE A EMISSÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS DENTRO DOS TÚNEIS ESTUDADOS.**

Em virtude das evidências destacadas nos parágrafos anteriores, os dados das Tabelas 4.15 e 4.16 foram, juntamente com os dados das contagens de veículos, submetidos a procedimentos de análise multivariada a fim de que fossem estabelecidos/identificados padrões e diferenças nos fatores de emissão obtidos para cada poluente. Por conta da quantidade de fatores de emissão negativos registrados no dia 25/03/04, sem uma causa aparente, a análise multivariada foi efetuada englobando os fatores de emissão registrados nos dias 23 e 24/03/04 para o Túnel Jânio Quadros, e 05 e 06/05/04 para o Túnel Maria Maluf.

Nas análises seguintes, foram considerados somente aquelas substâncias que apresentaram fatores de emissão positivos em todos os períodos monitorados. Desta forma, os compostos metilciclopentano, benzeno, cumeno, 1,3,5-TMB, 1,2,4-TMB e n-decano não foram investigados. Deste modo a matriz de dados contou com 17 linhas (amostras - fatores de emissão) e 18 colunas (variáveis - poluentes e número de veículos). Esta matriz foi submetida às análises estatísticas por PCA e HCA. Os dados foram auto-escalados em virtude da distinção de ordens de grandeza das variáveis analisadas.

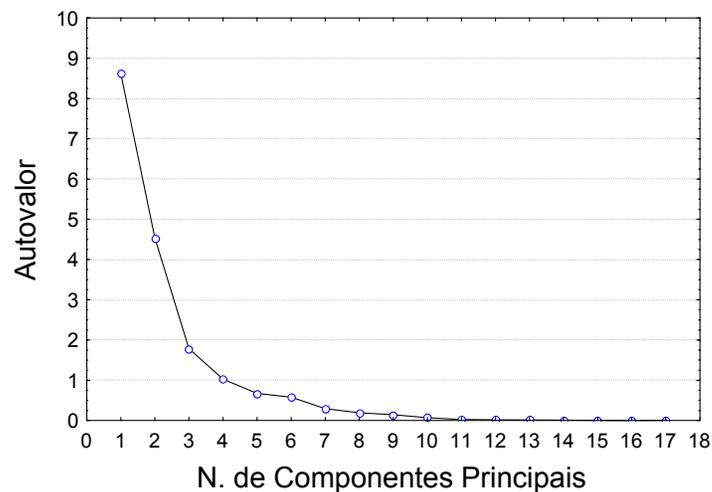
#### **4.5.1 – Análise multivariada dos fatores de emissão obtidos durante os estudos nos Túneis Jânio Quadros e Maria Maluf.**

A análise de componentes principais foi efetuada na matriz de dados. Como mostrado no Quadro 4.15a e 4.15b, quatro componentes principais foram escolhidas, as quais explicaram aproximadamente cerca de 88,7 % da variância total dos dados. Aumentos progressivos no número de componentes escolhidos não mostraram resultados mais esclarecedores.

Dando início à análise, o gráfico dos Scores (amostras no espaço gerado pelas Componentes Principais - PCs) foi construído em relação a Q residual e  $T^2$  de Hotelling. Observa-se que nenhum dos fatores de emissão avaliados se mostrou fora dos limites com 95 % de confiança obtidos (linhas tracejadas em verde, Quadro 4.15c).

No Quadro 4.15d, os Scores foram apresentados nos eixos descritos pelas duas primeiras componentes principais (cerca de 73,0 % da variação total dos dados). Vê-se que, alguns fatores de emissão 05/05/04 (8:00 às 10:00 h) e 05/05/04 (10:00 às 12:00 h) estiveram próximos aos limites de 95 % de confiança determinados pelas duas primeiras componentes principais (elipse de cor verde), no entanto, sem ultrapassá-los. Tais limites foram calculados a partir da Distribuição t-Student dos Scores (WISE et al., 2003).

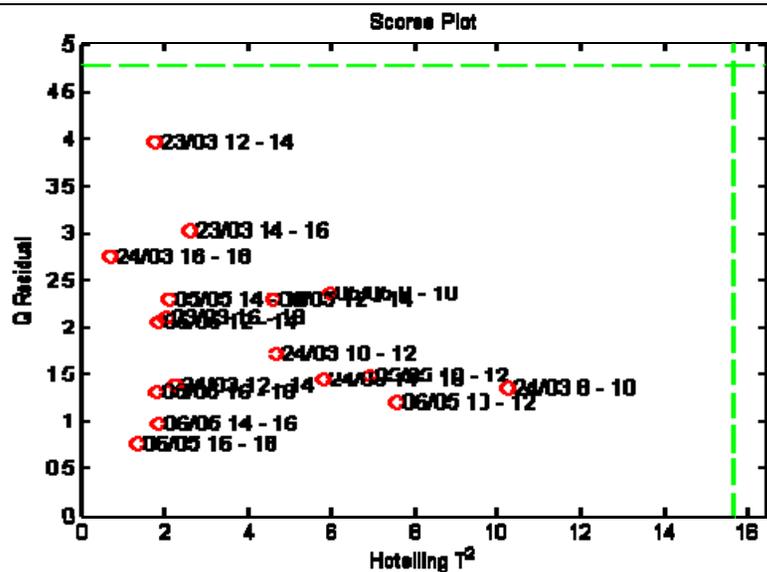
No mesmo tipo de gráfico do parágrafo anterior, ao mostrar a terceira e a quarta componentes principais indicou que algumas amostras estiveram fora do limite de 95 % de confiança para estas componentes principais. Entretanto, estes fatores de emissão foram mantidos na análise posterior, mesmo apresentando com uma tendência distinta de uma distribuição normal de Scores, pois Q residual e  $T^2$  de Hotelling mostraram que as variações dos mesmos podiam ser descritas pelas quatro componentes principais. Diante destas evidências, nenhuma das “amostras analisadas” (fatores de emissão obtidos em determinados dia e período) foi considerada um “*outlier*”.



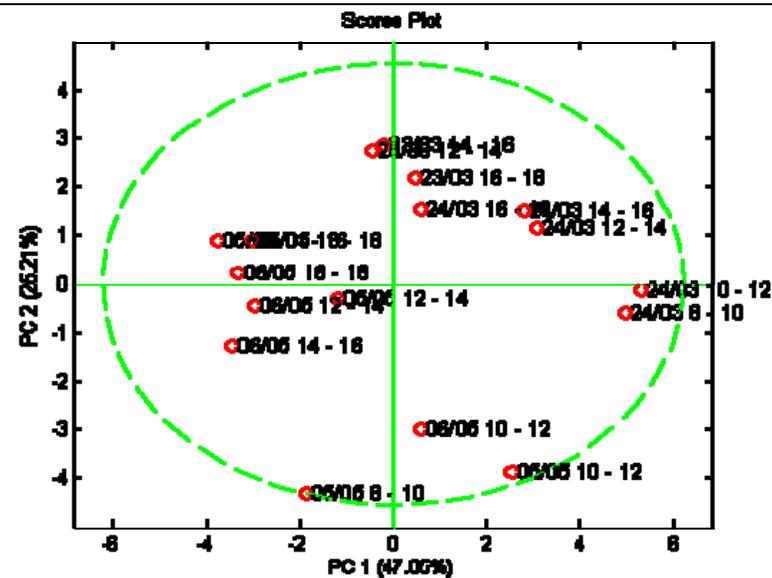
(a)

	Autovalor	Variância %	Variância Acumulada
1	8,613145	47,85081	47,8508
2	4,537449	25,20805	73,0589
3	1,786401	9,92445	82,9833
4	<b>1,026586</b>	<b>5,70326</b>	<b>88,6866</b>
5	0,674178	3,74543	92,4320
6	0,581192	3,22884	95,6608
7	0,297824	1,65458	97,3154
8	0,190865	1,06036	98,3758
9	0,143785	0,79881	99,1746
10	0,071464	0,39702	99,5716

(b)



(c)



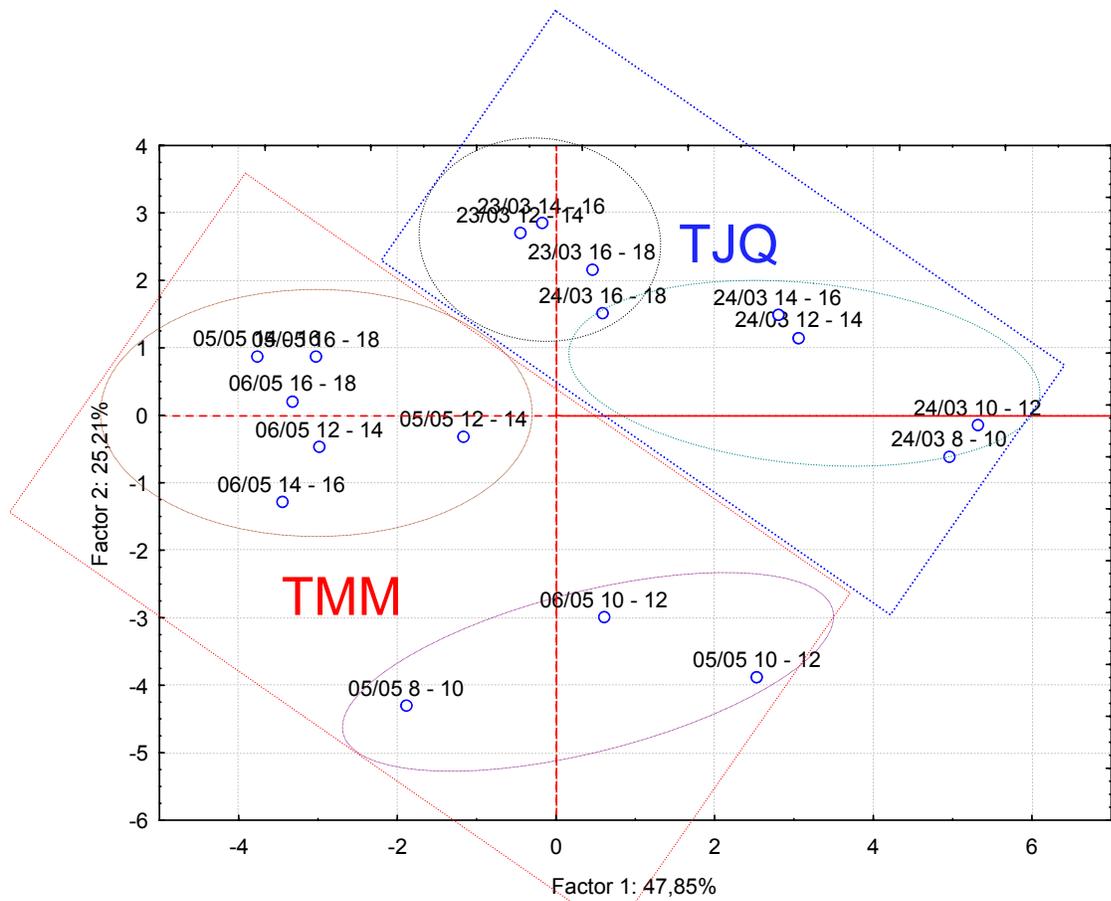
(d)

Quadro 4.15 – Análise de Componentes Principais para identificação de “outliers” nos fatores de emissão.

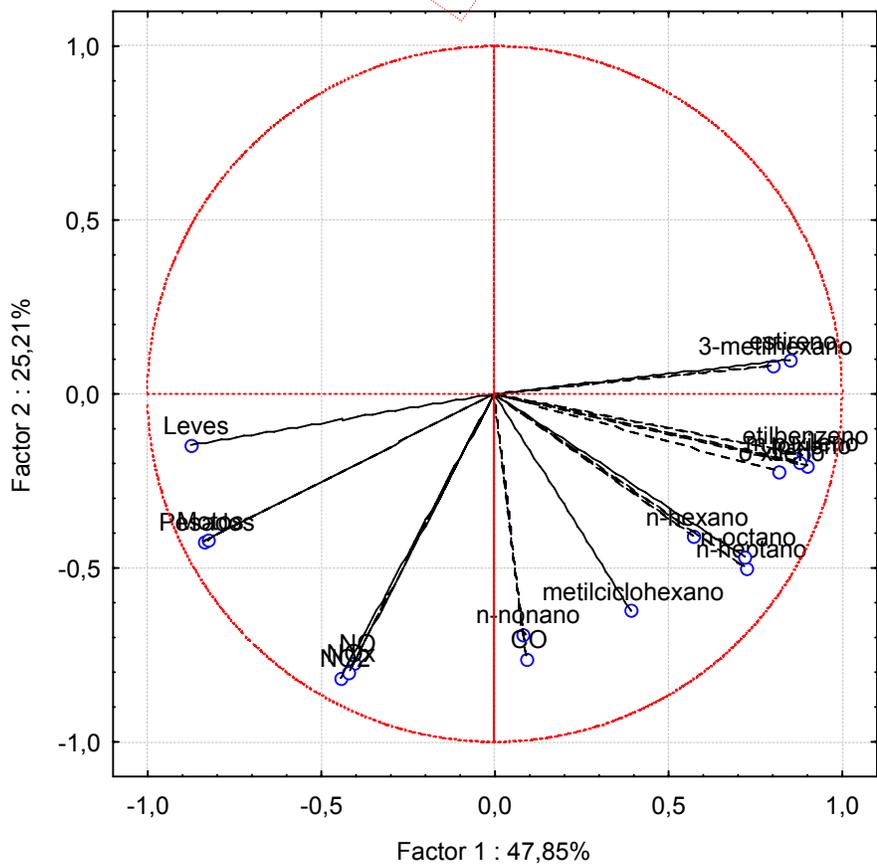
Observando-se os resultados da análise de PCA para os Scores, Figura 4.12a, vê-se que há uma separação nítida entre os fatores de emissão obtidos nos dois túneis. Os fatores de emissão obtidos no Túnel Jânio Quadros estão situados mais acima e à direita (conjunto circundado em azul na Figura 4.12a), enquanto os encontrados para o Túnel Maria Maluf encontram-se situados mais abaixo e à esquerda do gráfico (conjunto circundado em vermelho). Adicionalmente, nota-se a existência de subconjuntos específicos em cada um desses conjuntos, os quais também estão destacados na Figura 4.12a.

Avaliando-se a separação das amostras em termos das componentes principais, vê-se que a primeira componente principal separou os fatores de emissão obtidos nos dias 23/03/04 (elipse sombreada em cinza na Figura 4.12a) e 24/03/04 (elipse sombreada em verde na Figura 4.12a) no Túnel Jânio Quadros e fatores de emissão encontrados no período da manhã do dia 24/03/04 do restante desses dados. Já a segunda componente principal também distinguiu os fatores de emissão obtidos no dia 23/03/04 daqueles obtidos no dia 24/03/04, além de separar as amostras relativas ao período da manhã (elipse sombreada em violeta na Figura 4.12a) daquelas obtidas no período da tarde (elipse sombreada em marrom na Figura 4.12a) no Túnel Maria Maluf.

Na Figura 4.12b é mostrado o gráfico dos Loadings (pesos) para as duas primeiras componentes principais. Nele pode-se notar que há uma distinção nítida, por meio da primeira componente principal, entre os fatores de emissão de COV e CO em relação aos fatores de emissão encontrados para outros poluentes atmosféricos e em relação ao número e tipo de veículos que atravessou o túnel durante a amostragem. Os COV e CO apresentam valores positivos da primeira componente principal, enquanto os demais parâmetros estiveram agrupados em valores negativos desta mesma componente.



(a)



(b)

Figura 4.12 – (a) Gráfico dos Scores e (b) Gráfico dos Loadings, para as duas primeiras componentes principais.

As retas mostradas indicam os ângulos formados pela posição de cada variável em relação à origem dos eixos das componentes principais (*Loadings direction*). Alguns resultados muito úteis para avaliação de correlações entre as variáveis são extraídos analisando-se os ângulos formados pelas retas obtidas para duas variáveis distintas (OTTO, 1999):

- Ângulos agudos: quanto menor o ângulo formado pelas retas obtidas para duas variáveis, maior é a semelhança entre o comportamento destas variáveis, ou seja, maior a sua correlação linear;
- Ângulos retos ( $90^\circ$ ): indicam que não há semelhança nos comportamentos entre as variáveis investigadas;
- Ângulos obtusos: quanto mais próximo de  $180^\circ$  for o ângulo, maior a correlação linear inversa entre as variáveis, ou seja, o coeficiente de correlação entre as variáveis investigadas é negativo e tende a -1.

Levando-se em conta as informações do parágrafo anterior, vê-se que há semelhança nos perfis de emissão da maioria dos COV, especialmente entre aromáticos (à exceção do estireno) e entre n-alcanos (à exceção do n-nonano). Nota-se também esta mesma semelhança entre os óxidos de nitrogênio, entre o número de veículos pesados e motos, e entre o composto n-nonano e CO. Por outro lado, foi observada uma ausência de correlação entre algumas variáveis, tais como: fator de emissão de CO e o número de veículos leves, ou ainda entre os fatores de emissão de n-hexano e óxidos de nitrogênio.

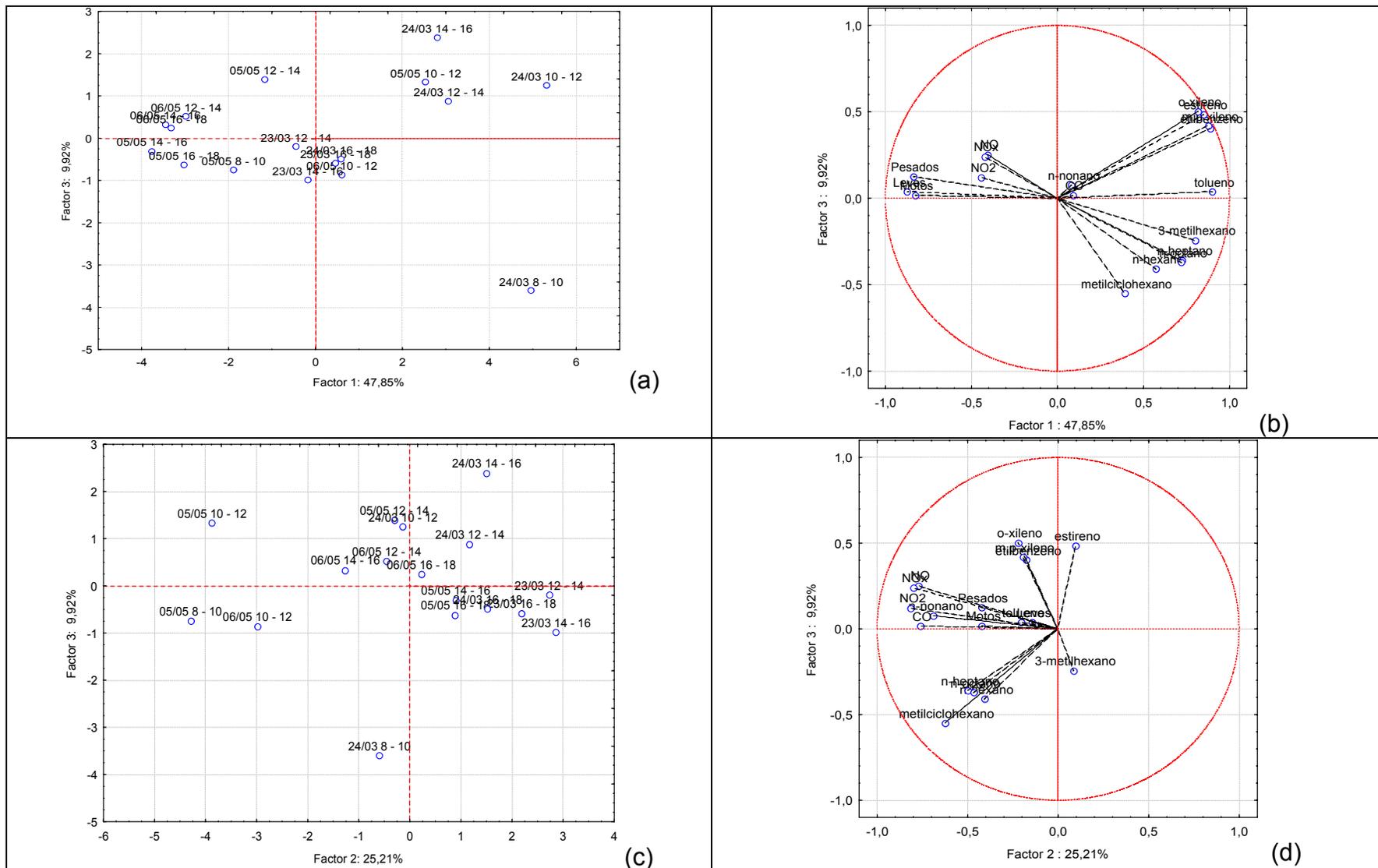
Verifica-se na mesma figura citada acima que NO, CO e a maioria dos COV apresentaram variações um tanto distintas. Não se esperava um comportamento tão adverso, por tais substâncias serem poluentes primários. Entretanto, deve-se observar que no caso dos COV, as variações distintas em suas emissões podem ocorrer em virtude de emissões evaporativas, provenientes dos tanques de armazenamento de combustíveis dos veículos. Principalmente em horários de tráfego mais lento, é possível que aumentem as contribuições de perdas evaporativas nas emissões, deste modo trazendo distinções entre as emissões de COV e as emissões de outros poluentes originados da combustão parcial dos combustíveis, como é o caso de CO e NO.

Como já foi dito anteriormente, houve distinção nas emissões dos COV entre si. A maioria dos compostos aromáticos foi agrupada em valores extremos da primeira componente principal. n-alcenos se dividiram em dois subgrupos: n-hexano, n-heptano e n-octano estiveram mais próximos entre si, enquanto n-nonano se mostrou mais próximo do CO. 3-metilhexano e metilciclohexano apresentaram tendências distintas entre si, sendo localizados em regiões bastante diferentes no gráfico dos loadings.

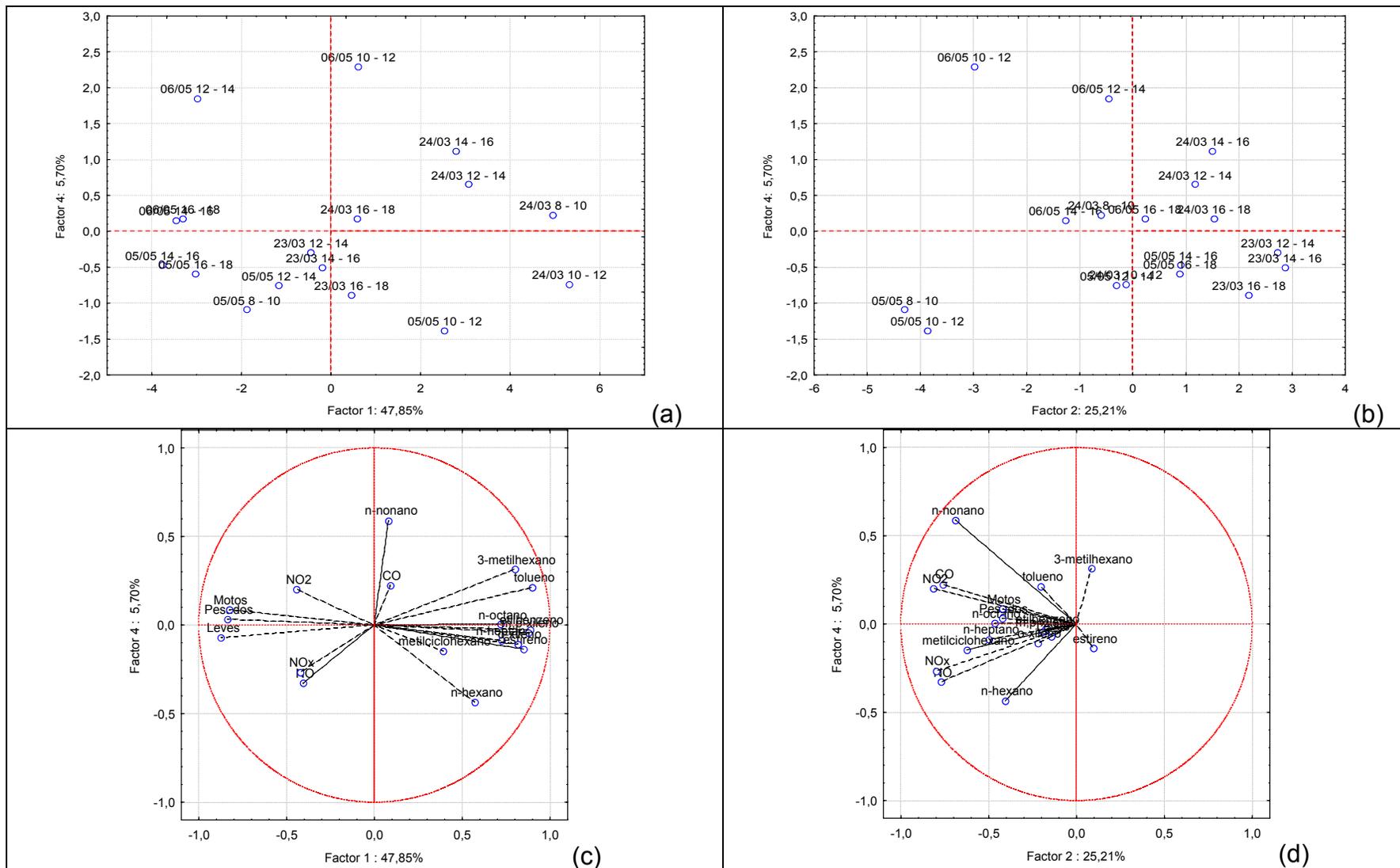
Confrontando-se os gráficos dos Scores com o dos Loadings para as duas primeiras componentes principais (Figura 4.12), vê-se que a distinção entre as emissões dos dois túneis esteve principalmente relacionada a variáveis situadas na direção da diagonal dos primeiro e terceiro quadrantes na Figura 12. Deste modo, pode-se afirmar que especialmente óxidos de nitrogênio (NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>), números de veículos (Motos e Pesados) e, em menor intensidade, os fatores de emissões de alguns COV (3-metilhexano, estireno) foram os parâmetros que mais distinguiram os dois conjuntos de dados. Estas observações podem ser verificadas comparando-se os valores dispostos nas Tabelas 4.13 a 4.16. Por exemplo, para os óxidos de nitrogênio, os fatores de emissão calculados são de, pelo menos, 1,5 a 3,0 vezes maiores no Túnel Maria Maluf.

No Quadro 4.16, são observados os gráficos dos Scores e Loadings com um dos eixos sendo a terceira componente principal. Vê-se que não é evidente o papel da terceira componente principal na separação das amostras. Nota-se que ela distingue claramente o fator de emissão referente ao dia 24/03/04 das 8:00 às 10:00 h dos demais fatores de emissão obtidos (Quadro 4.16a e 4.16c). Observa-se que, complementarmente em relação às variáveis, esta componente principal distingue variações do fator de emissão do tolueno em relação aos dos demais aromáticos e também fornece uma separação entre as emissões dos compostos estireno e 3-metilhexano (Quadro 4.16b e 4.16d).

O mesmo tipo de análise para a quarta componente principal, mostrada no Quadro 4.17, demonstrou que esta componente forneceu a distinção entre as variações observadas nos fatores de emissão do n-nonano em relação ao CO, do n-hexano em relação aos demais n-alcenos e do NO<sub>2</sub> em relação a NO e NO<sub>x</sub>. Com respeito às amostras, nenhuma tendência foi observada.



Quadro 4.16 – Gráficos dos Scores e dos Loadings envolvendo a terceira componente principal.



Quadro 4.17 – Gráficos dos Scores e dos Loadings envolvendo a quarta componente principal.

Investigando-se os subgrupos mostrados na Figura 4.12a, vê-se que:

- A distinção entre as emissões observadas nos dias 23/03/04 e 24/03/04 no Túnel Jânio Quadros deve-se, sobretudo, aos fatores de emissão de compostos aromáticos e n-alcenos (ver Tabela 4.15). Tais fatores foram geralmente maiores no dia 24/03, exceção para o período das 16:00 às 18:00 h, no qual, segundo mostrado na Figura 4.12a, aparenta estar mais próximo das amostras coletadas no dia 23/03 do que das demais obtidas no dia 24/03. Outras variáveis, tais como o fator de emissão do CO, também apresentaram tendências que permitem distinguir estes subgrupos. Para CO, os fatores de emissão foram geralmente menores no dia 23/03 em comparação dos encontrados no dia 24/03;
- Ainda em relação ao conjunto de amostras coletadas nos dias 23 e 24/03/04 também chamam a atenção as duas amostras coletadas no período da manhã (24/03 das 8:00 às 10:00 h e 24/03 das 10:00 às 12:00 h), as quais claramente se distinguem das demais. Observando a Tabela 4.13, vê-se que o número de veículos leves, pesados e motos foram menores nestes períodos daquele dia. Além desses, nota-se que os fatores de emissão de COV, tais como metilcicloexano, n-alcenos (n-hexano, n-heptano e n-octano) e tolueno (Figuras 4.12 e Quadro 4.16, e Tabela 4.15), também mostraram diferenças entre estas amostras e as demais de seu subgrupo. Para tais amostras, os fatores de emissão obtidos para os referidos COV foram bem maiores que os encontrados no restante dos períodos deste mesmo dia;
- A distinção entre as amostras referentes aos períodos da manhã no Túnel Maria Maluf estiveram relacionadas principalmente a menores números de veículos atravessando os túneis (congestionamentos), de forma semelhante à análise anterior (Tabela 4.14). Além dessas variáveis, fatores de emissão de compostos tais como NO<sub>2</sub> e alguns COV (metilcicloexano, n-hexano, n-heptano e n-octano) também forneceram distinções destas amostras em relação às demais obtidas no Túnel Maria Maluf (Figuras 4.12 e Quadro 4.16, e Tabela 4.16).

Os resultados da análise anterior propõem, portanto, um outro tipo de distinção entre as amostras indicadas na Figura 4.12, a qual é atribuída aos períodos do dia em que as amostras foram coletadas.

A Figura 4.13 é uma réplica da Figura 4.12a destacando agora a distinção entre as amostras em termos do horário em que se iniciaram as amostragens. Por exemplo, MM10 refere-se às amostras coletadas no Túnel Maria Maluf cuja amostragem foi iniciada às 10:00 h da manhã e assim por diante. Nota-se claramente que há uma distinção nas emissões em função dos horários em que foram realizadas as amostragens. Como já identificado anteriormente, os menores números de veículos e os maiores fatores de emissão de alguns COV (metilcicloexano, n-hexano, n-heptano e n-octano) são variáveis que distinguem as amostras coletadas durante a manhã, períodos mais congestionados, das demais coletadas em ambos os túneis estudados.

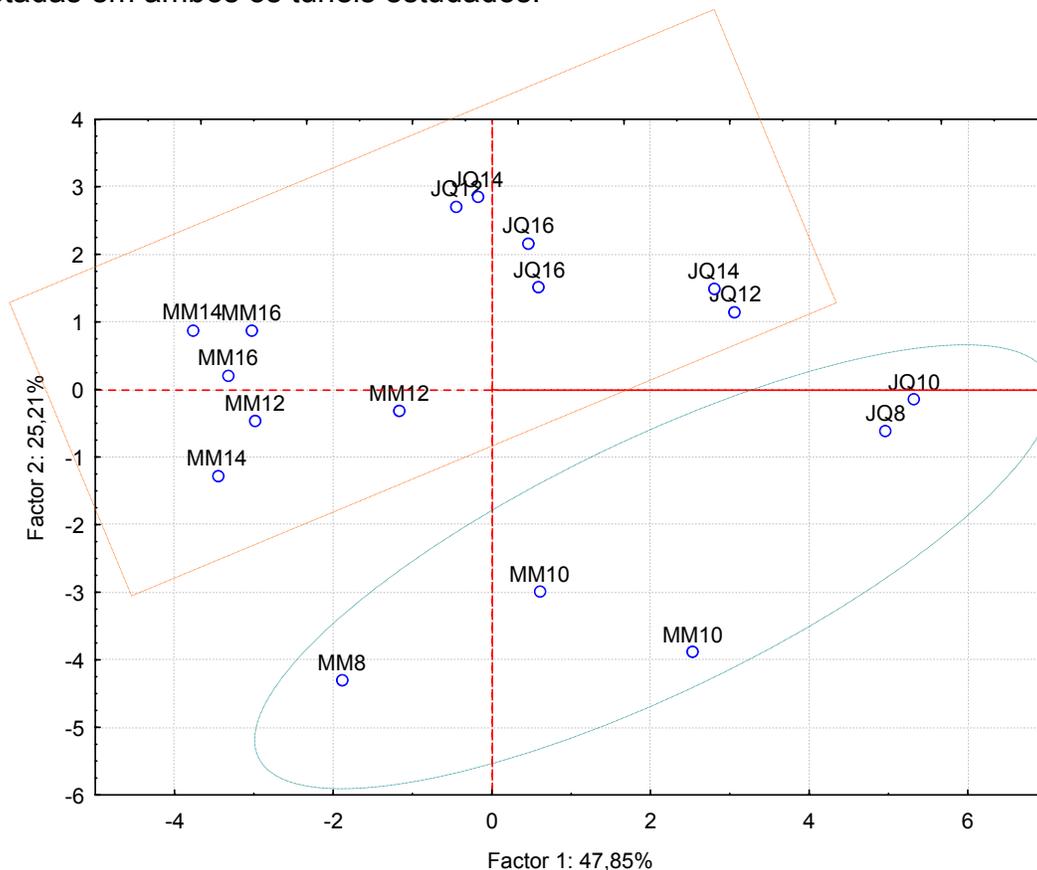


Figura 4.13 – Gráfico dos Scores para as duas primeiras componentes principais. Destaque é dado à distinção das amostras quanto ao horário de coleta.

Para finalizar a análise de componentes principais realizou-se o agrupamento dos “Loadings” (pesos) obtidos em função de cada componente principal. Este procedimento procura distinguir variáveis em função do conjunto de valores dos pesos em cada componente principal, neste caso chamada de “fator principal” por conta da rotação realizada. Quanto mais próxima a distribuição dos pesos em cada fator, maior é a semelhança entre as variáveis. A rotação Varimax (normalizada pelas comunalidades) foi empregada para auxiliar nesta análise. Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.19.

São destacados em negrito e em cores diferentes os pesos maiores que 0,60 (em módulo). Em vermelho, são mostrados aqueles cujo valor foi positivo e, em azul, aqueles cujo peso foi negativo.

Tabela 4.19 – Resultados da Análise de Fatores Principais para os Loadings, após a rotação Varimax normalizada pelas comunalidades.

COV	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
n-hexano	0,251706	0,047057	<b>0,874840</b>	-0,137742
3-metilhexano	0,397547	<b>-0,661773</b>	0,396428	0,222971
n-heptano	0,369204	-0,102449	<b>0,850799</b>	0,207599
metilcicloexano	0,012937	0,091195	<b>0,902691</b>	0,211122
tolueno	<b>0,692717</b>	-0,368225	0,429157	0,313714
n-octano	0,342068	-0,166249	<b>0,813028</b>	0,263756
etilbenzeno	<b>0,941585</b>	-0,138241	0,237971	0,114707
m,p-xileno	<b>0,950574</b>	-0,107361	0,237725	0,110009
estireno	<b>0,956042</b>	-0,220328	0,068327	-0,127793
o-xileno	<b>0,969933</b>	-0,000807	0,187080	0,076032
n-nonano	0,105823	0,182242	0,143768	<b>0,879088</b>
CO	0,120247	0,368380	0,335984	<b>0,614020</b>
NO	-0,032130	<b>0,944469</b>	0,123117	0,157317
NO2	-0,201648	<b>0,703377</b>	0,051864	<b>0,613475</b>
NOx	-0,057184	<b>0,939169</b>	0,116772	0,226907
Leves	<b>-0,610230</b>	0,551638	-0,338266	0,005160
Pesados	-0,512957	<b>0,704698</b>	-0,274863	0,248421
Motos	-0,579899	<b>0,634709</b>	-0,215931	0,286186

Em função dos pesos mais altos obtidos para cada componente principal, pode-se concluir que quatro grandes grupos são observados:

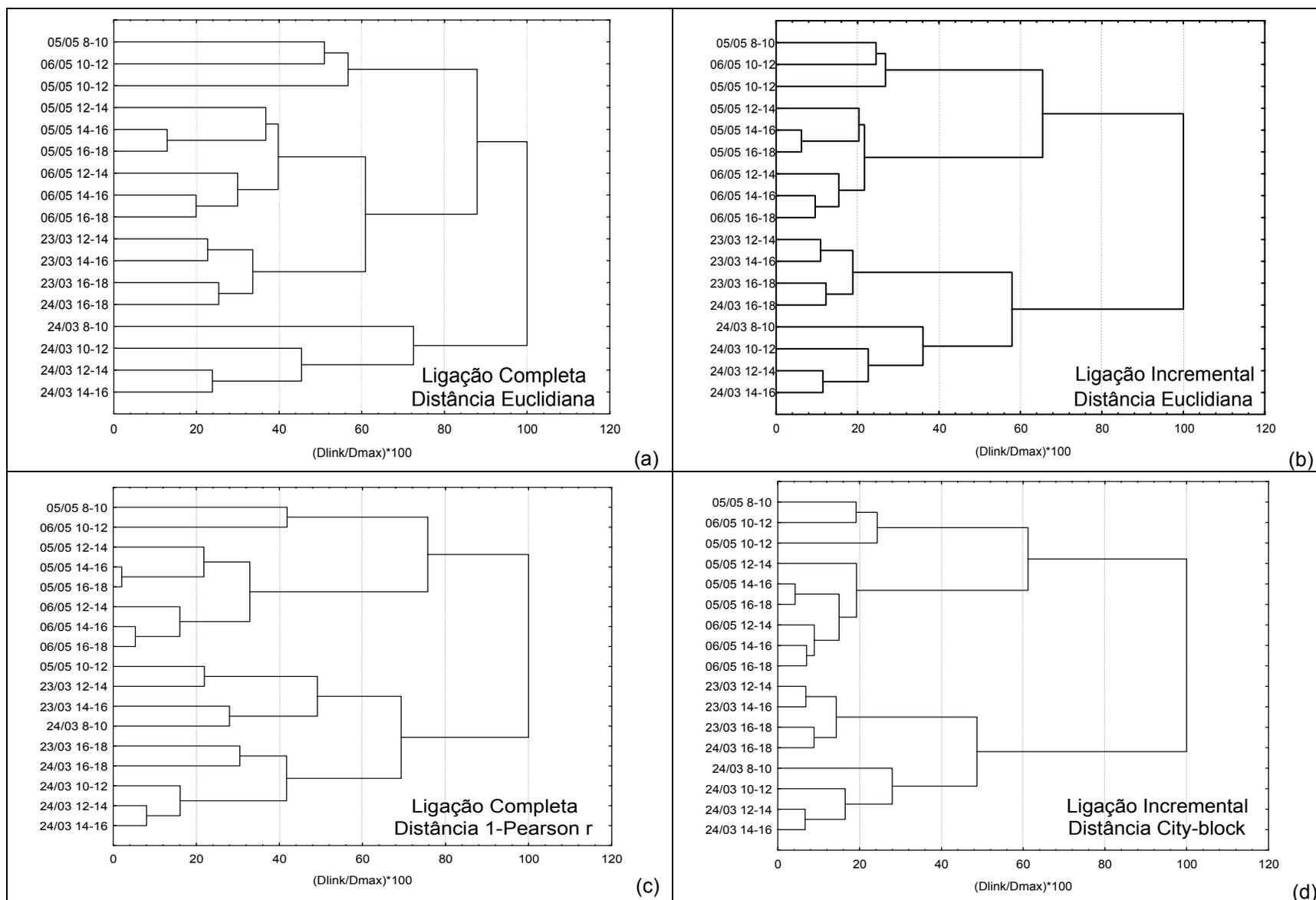
- Grupo 1: Variáveis cujo peso é maior que 0,60 para valores positivos no primeiro fator. Tal grupo inclui somente compostos aromáticos. A distribuição dos pesos é bastante semelhante especialmente para os xilenos e etilbenzeno. Tolueno e estireno apresentaram algumas diferenças. Tolueno mostrou um peso relativamente menor no primeiro fator e pesos maiores, em módulo, nos demais fatores. Estireno, por sua vez, apresentou pesos relativamente maiores em módulo no segundo fator, um peso relativamente menor no terceiro fator e um peso negativo em relação ao quarto fator;
- Grupo 2: Variáveis cujo peso é maior que 0,60 no fator 2 e cujo peso é negativo em relação ao primeiro fator. Tal grupo inclui os óxidos de nitrogênio e número de veículos pesados e motos. Vê-se neste grupo que a distribuição dos pesos é muito semelhante para os óxidos de nitrogênio entre si, os quais formam um subgrupo à parte. NO<sub>2</sub> mostra certa distinção principalmente pelo maior peso observado em relação ao fator 4. São também semelhantes os conjuntos dos pesos entre os números de veículos pesados e motos. Estes têm, como característica que os distingue dos demais, um peso negativo em relação ao terceiro fator. O número de veículos leves tem uma distribuição dos pesos que se assemelha aos demais números de veículos;
- Grupo 3: Variáveis cujo peso é maior que 0,60 no terceiro fator. Tal grupo incluiu os n-alcenos, à exceção do n-nonano, e o metilcicloexano. Nota-se que entre os compostos n-hexano, n-heptano e n-octano há uma semelhança maior na distribuição dos pesos, pois o segundo maior peso ocorre no primeiro fator, enquanto no metilcicloexano, o segundo maior peso está localizado no fator 4. N-hexano se distingue dos demais n-alcenos deste grupo por apresentar um peso negativo em relação ao quarto fator;
- Grupo 4: Variáveis cujo peso é maior no quarto fator, o que foi observado para as variáveis n-nonano e CO. Tais poluentes demonstram um conjunto de pesos com algumas semelhanças entre si, mas que se distinguem por pesos diferentes em relação aos fatores dois, três e quatro.

Observa-se que ainda há pelo menos duas variáveis com distribuições de pesos distintas das demais destacadas na Tabela 4.19, são elas: número de veículos leves e fator de emissão do composto 3-metilhexano. A primeira destas já foi avaliada anteriormente e, por conta de seu elevado peso negativo no primeiro fator, tem um perfil de variação mais próximo aos números de veículos pesados e motos. O conjunto de pesos do composto 3-metilhexano (pesos positivos e relativamente parecidos nos fatores 1 e 3, e peso negativo na segunda componente principal) não mostrou grandes semelhanças com nenhuma outra variável. Somente o composto tolueno demonstra algumas semelhanças na distribuição dos pesos.

Os dados de fatores de emissão referentes aos dias 23 e 24/03/04 (Túnel Jânio Quadros) e 05 e 06/05/04 (Túnel Maria Maluf) foram ainda submetidos à Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) a fim de que fossem comparados os resultados desta análise com os resultados obtidos na Análise de Componentes Principais. Para o emprego da técnica HCA, os dados foram previamente auto-escalados e analisados no módulo “*Cluster Analysis*” do programa computacional Statistica 6.0.

Inicialmente a Análise de Hierárquica de Agrupamentos foi empregada para identificação de “*outliers*” e no agrupamento das amostras estudadas. Os resultados obtidos desta análise são mostrados, para várias métricas e formas de ligação, no Quadro 4.18.

Os resultados obtidos são praticamente os mesmos descritos pela Análise de Componentes Principais. As amostras foram geralmente agrupadas em dois grandes conjuntos: dados obtidos nas coletas dos dias 23 e 24/03/04 (Túnel Jânio Quadros) e dados encontrados a nas coletas dos dias 05 e 06/05/04 (Túnel Maria Maluf). Mais uma vez, pode-se notar que houve distinção entre as emissões quantificadas nos dois túneis.



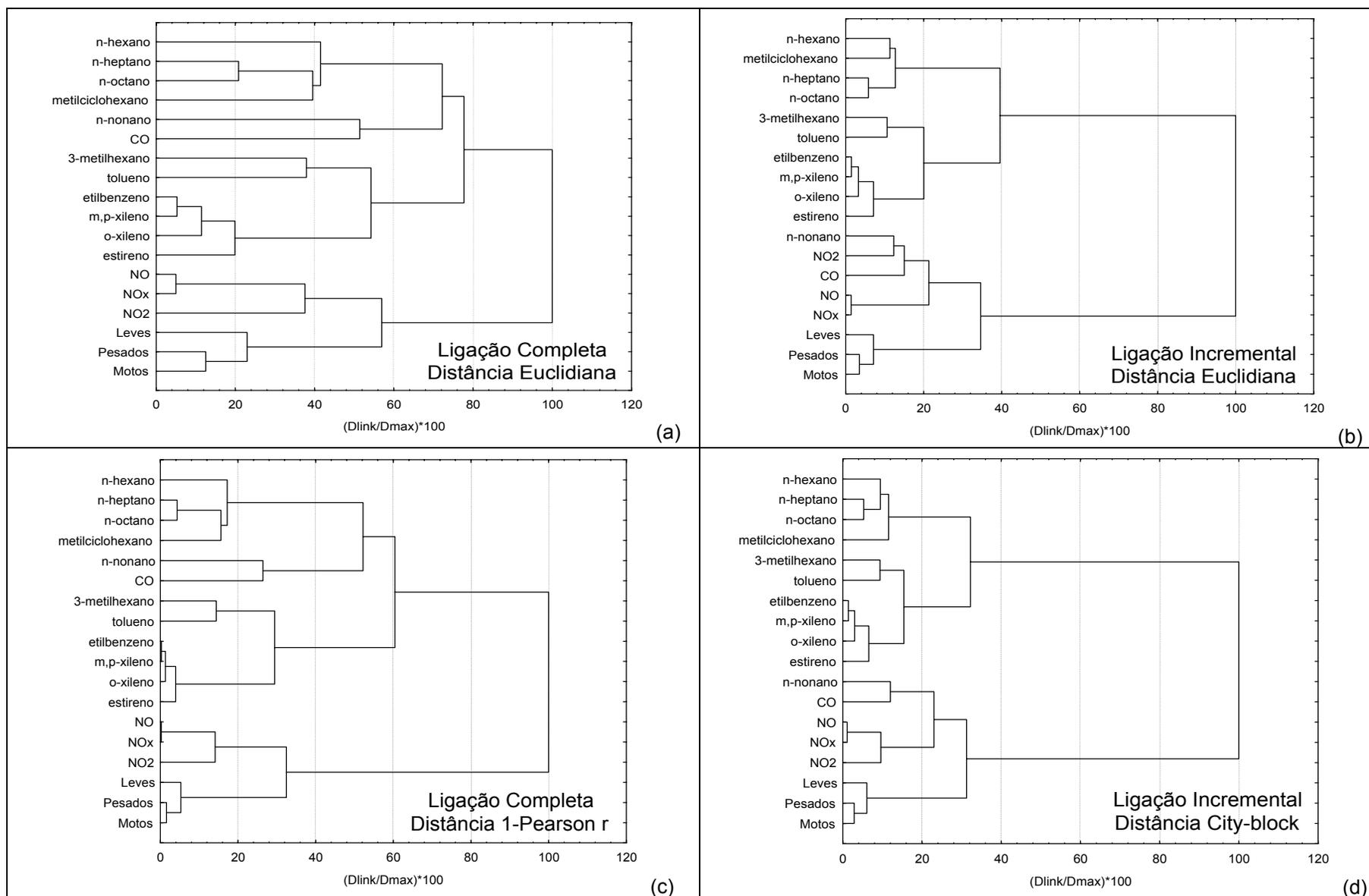
Quadro 4.18 – Resultados da Análise Hierárquica de Agrupamentos para as amostras coletadas nos túneis.

Tais grupos se mostraram ainda sub-divididos, cada um, em dois subgrupos. Os dados referentes ao Túnel Jânio Quadros foram divididos em função dos diferentes dias de coleta, estando a amostra coletada no dia 24/03 das 16:00 às 18:00h agrupada, geralmente, com as demais amostras coletadas no dia 23/03/04. As amostras referentes à manhã do dia 24/03 estiveram relativamente mais distantes, com menor similaridade, em relação às demais coletadas neste mesmo dia. Estas tendências também foram observadas na Análise de Componentes Principais.

A respeito das amostras referentes ao Túnel Maria Maluf, vê-se que estas foram agrupadas em função do horário de coleta, estando divididas em amostras coletadas pela manhã e amostras coletadas no período da tarde. Nos dendrogramas mostrados no Quadro 4.18, vale destacar que, dentro do subgrupo referente às amostras coletadas à tarde, há uma certa distinção entre as amostras coletadas nos diferentes dias de amostragem. Esta observação não havia ficado nítida na Análise de Componentes Principais.

No Quadro 4.19 são mostrados os resultados encontrados efetuando-se HCA para as variáveis (fatores de emissão e número de veículos). Observaram-se também tendências bastante semelhantes as que foram obtidas quando se efetuou a Análise de Fatores Principais com rotação Varimax normalizada (Tabela 4.19). Em geral as variáveis foram agrupadas em dois grandes grupos: o primeiro incluiu a grande maioria dos fatores de emissão relativos aos COV e CO, enquanto o segundo englobou os fatores de emissão de óxidos de nitrogênio e os números de veículos que atravessaram os túneis.

De maneira semelhante ao que foi observado na Tabela 4.19, os COV estiveram divididos em dois subgrupos: a) metilcicloexano e n-alcanos (exceto n-nonano) e b) aromáticos e 3-metilhexano. Viu-se, no subgrupo contendo os n-alcanos, que o metilcicloexano apresentou a menor similaridade e, no subgrupo dos aromáticos, estireno e tolueno apresentaram menores similaridades em relação às demais variáveis, estando o tolueno com uma emissão bastante similar a do 3-metilhexano.



Quadro 4.19 – Resultados da Análise Hierárquica de Agrupamentos para fatores de emissão e n. de veículos nos túneis.

No grupo dos óxidos de nitrogênio e números de veículos, notou-se que estes dados foram normalmente separados em dois subgrupos: c) óxidos de nitrogênio e d) número de veículos.

A análise dos dendrogramas não deixou muito clara qual seria a classificação dos fatores de emissão de n-nonano e CO. Embora, como na PCA, estes fatores de emissão continuem bastante similares entre si, ora eles foram classificados com maior similaridade ao subgrupo dos n-alcanos, ora classificados como pertencentes ao subgrupo dos óxidos de nitrogênio. Se forem novamente observadas as Figuras 4.12b e o Quadro 4.16c, vê-se que estes fatores de emissão estiveram situados aproximadamente à mesma distância destes subgrupos, embora o Quadro 4.16b indique uma proximidade maior em relação ao subgrupo formado pelos óxidos de nitrogênio.

Finalmente, notou-se que houve bastante concordância entre os resultados das duas técnicas multivariadas empregadas (PCA e HCA), o que ressalta a validade das tendências observadas nos dados. Pode-se, portanto, afirmar que houve distinção entre as emissões encontradas nos dois túneis e que nos diferentes dias de coleta algumas diferenças também foram observadas.

#### **4.6 – CONCLUSÕES GERAIS DO ESTUDO EFETUADO NOS TÚNEIS**

Neste estudo foram obtidas informações valiosas a respeito das concentrações de compostos orgânicos voláteis dentro de túneis e na atmosfera vizinha a estes na cidade de São Paulo. Observou-se haver uma intensa variação de concentração destes compostos nos horários monitorados.

Em geral, houve boa correlação entre as concentrações medidas para diversos compostos, principalmente entre n-alcenos e aromáticos, o que pode ser entendido como a contribuição significativa de uma mesma fonte de emissão, os gases emitidos pelos escapamentos dos veículos que circulam nos túneis e em suas imediações.

Como esperado, as concentrações medidas dentro dos túneis foram, em praticamente todas as situações e para quase todos os compostos, maiores que aquelas registradas no ambiente externo, o que pode ser atribuído às melhores condições de dispersão dos poluentes fora dos túneis, bem como pela influência de reações fotoquímicas que tendem a degradar os COV principalmente no ambiente externo. Os níveis de concentração obtidos dentro dos túneis e os compostos presentes em maiores concentrações estiveram em concordância com resultados apresentados em outras pesquisas efetuadas na cidade de São Paulo e em outras cidades do mundo.

Foram estimados os fatores de emissão médios durante as campanhas efetuadas em ambos os túneis. Tolueno, m,p-xilenos, n-hexano, 1,2,4-trimetilbenzeno e etilbenzeno foram alguns dos COV que apresentaram maiores fatores de emissão.

Análises multivariadas (PCA - Análise de Componentes Principais e HCA - Análise Hierárquica de Agrupamentos) foram efetuadas nos dados obtidos (fatores de emissão e número de veículos) com o objetivo de eliminar amostras estatisticamente anômalas e estabelecer padrões entre as amostras e variáveis medidas. Uma distinção entre as emissões nos dois túneis foi observada através destas análises, as quais foram mais significativas em termos dos fatores de emissão dos óxidos de nitrogênio e do número de veículos que atravessou os túneis (especialmente veículos pesados e motocicletas).

Os resultados das análises multivariadas foram concordantes entre si e indicaram haver, além das distinções entre as emissões dos dois túneis, distinções entre as emissões observadas em diferentes períodos do dia. Especialmente nas amostras coletadas no Túnel Maria Maluf, ficou evidente que as emissões de vários poluentes são maiores durante a manhã, quando são registrados os maiores congestionamentos. Adicionalmente, estas mesmas técnicas multivariadas sugeriram o agrupamento das variáveis em dois grandes grupos: 1) fatores de emissão de COV e 2) fatores de emissão de óxidos de nitrogênio e número de veículos. Também foram notadas diferenças de emissões entre os COV. N-alcanos e compostos aromáticos apresentaram diferenças nas variações sofridas por seus fatores de emissão.

Foram citadas algumas limitações em relação aos locais de amostragem, aos procedimentos empregados para medição das vazões durante as amostragens e ao funcionamento dos sistemas de exaustão e ventilação dos túneis. Tais limitações podem ter prejudicado a exatidão dos resultados aqui apresentados. Nota-se, entretanto, que em virtude da amplitude do estudo e da necessidade de uma infra-estrutura adequada, não havia outra forma de se realizar estas campanhas. No entanto, mesmo com a existência destas limitações, os resultados deste trabalho são expressivos por trazerem algumas informações inéditas sobre os fatores de emissão de alguns COV e suas concentrações em determinados locais da cidade de São Paulo. Parte destes resultados já foi apresentada à comunidade científica em alguns congressos, tendo sido publicada recentemente em revista científica (MARTINS et al., 2006).

# Capítulo 5

## Campanha de validação da amostragem passiva de COV

## 5.1 - INTRODUÇÃO

Em virtude da escassa quantidade de informação existente a respeito de COV na atmosfera da RMSP, era necessária a realização de um estudo abrangente sobre esse tema, o qual focasse um período mais longo e uma área abrangente. O primeiro passo para tal estudo foi a pré-campanha de amostragem efetuada em dezembro de 2003 na estação Pinheiros de avaliação da qualidade do ar. Esta campanha revelou uma série de dificuldades/preocupações especialmente quanto à segurança do equipamento de amostragem, disponibilidade de pessoal treinado para auxiliar na instalação e operação do mesmo e impossibilidade de efetuar campanhas de duração maior (mais de uma semana) ao mesmo tempo em locais diferentes.

Tendo em vista resultados que vinham sendo encontrados na literatura científica e, mais especificamente, os obtidos no trabalho de GHELIERI (2003), a saída encontrada foi o emprego de métodos de amostragem complementares: a amostragem ativa forneceria um indicativo da variação temporal das concentrações dos COV e a amostragem passiva forneceria a resolução espacial requerida para comparar regiões diferentes dentro da RMSP, com as vantagens do fácil manuseio dos amostradores, além do fato dos mesmos funcionarem independentemente de fontes de energia (BROWN, 2002).

O estudo de monitoramento dos COV na RMSP foi, portanto, efetuado em três etapas distintas, a saber:

- Uma primeira campanha para a validação da amostragem passiva, ou seja, para a comparação da massa acumulada neste tipo de amostragem com a concentração efetivamente registrada por outro tipo de coleta de COV no mesmo período;
- O monitoramento de compostos orgânicos voláteis na atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo empregando-se amostragem passiva, durante períodos de doze dias, em duplicata, a ser efetuado em oito das estações automáticas de monitoramento atualmente em funcionamento. O período de duração de campanhas desta natureza foi de aproximadamente cinco meses;

- Realização de campanhas ativas periódicas (uma vez por mês) para avaliação do perfil diário de variação de concentração de compostos orgânicos voláteis. Estas campanhas tiveram a duração de 48 horas, sendo prolongadas até o final das campanhas com amostradores passivos. Em função das facilidades de logística, devido ao deslocamento de Campinas a São Paulo, e por questões de segurança do amostrador automático, tais campanhas foram efetuadas somente na estação Pinheiros, sede da CETESB na cidade de São Paulo.

Seguindo o que havia sido estabelecido, efetuou-se a campanha de validação da amostragem passiva englobando dois tipos distintos de métodos para a amostragem de COV: amostragem passiva em tubos adsorventes e amostragem ativa em tubos adsorventes por meio de amostragem automática seqüencial. Tal campanha objetivou, portanto, efetuar a validação da amostragem passiva e a conseqüente estimativa das taxas de amostragem (*“uptake rates”*) para os compostos de interesse.

Neste capítulo serão apresentados os resultados da campanha de validação da amostragem passiva efetuada em setembro de 2004. Nos capítulos seguintes serão apresentados os resultados encontrados no monitoramento passivo de COV nas estações de monitoramento da RMSP e nas campanhas periódicas de monitoramento ativo efetuadas na Estação Pinheiros.

## 5.2 – METODOLOGIA DE COLETA E ANÁLISE EMPREGADA NA CAMPANHA DE VALIDAÇÃO DA AMOSTRAGEM PASSIVA.

Iniciou-se a campanha de validação da amostragem passiva no período de 1 a 13/09/04, quando se instalou um conjunto de 10 tubos adsorventes contendo o sólido TENAX TA em um suporte metálico colocado na parte superior da Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do Ar, em São Paulo. Mais detalhes sobre o amostrador empregado podem ser vistos na Figura 5.1. Como pode ser visto, foram empregados cliques para a fixação do amostrador e “*diffusion heads*” (tampas metálicas dotadas de peneiras para minimizar flutuações da velocidade do vento). No caso desta pesquisa, estas tampas metálicas não foram dotadas de membranas de silicone, também usadas para minimizar os efeitos da turbulência nas taxas de amostragem (BROWN et al., 1981).

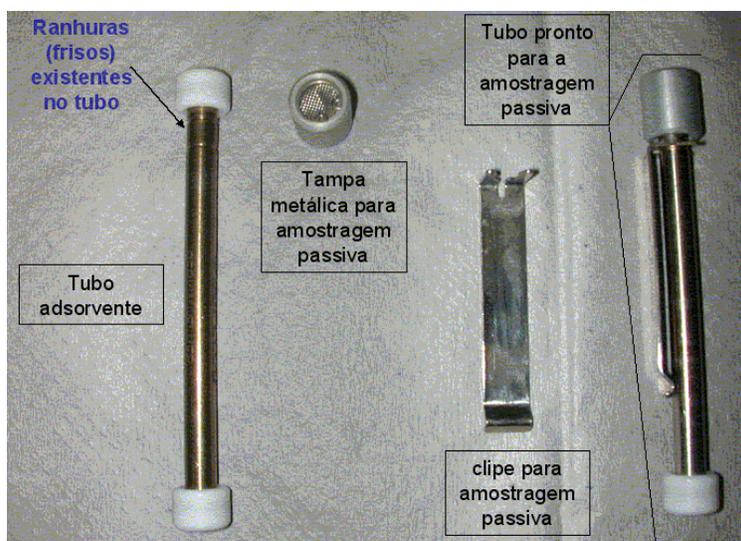


Figura 5.1 – Esquema da montagem de um amostrador passivo tipo tubo.

O suporte metálico foi posicionado na mesma altura em que ocorre a captação de gases analisados nos equipamentos que monitoram a concentração dos demais poluentes gasosos naquela estação (Figura 5.2). Os amostradores foram posicionados com a extremidade dotada da “*diffusion head*” voltada para baixo. Isto foi feito para evitar a entrada de água de chuva dentro do amostrador, o que poderia comprometer o empacotamento do leito adsorvente e bloquear a entrada dos poluentes no mesmo por difusão.



Figura 5.2 – Esquema de colocação dos amostradores passivos nas instalações da estação Pinheiros de monitoramento da qualidade do ar.

Durante o mesmo período, foi realizada amostragem ativa, acoplado-se o amostrador seqüencial STS-25 em uma das saídas do tubo central (*manifold*) por onde entram as correntes gasosas dentro da estação (ver Figura 4.4).

As programações das coletas passiva e ativa podem ser visualizadas na Tabela 5.1 e no Quadro 5.1. A amostragem passiva foi efetuada em duplicata, cada uma correspondente a um dos períodos de 8 a 12 dias, isto é, foi coletado um total de dez amostras, duas amostras representativas da composição atmosférica média do local para períodos variando de 8 a 12 dias. Na coleta ativa, foram amostrados 72 tubos adsorventes em intervalos de quatro horas por tubo. Deste modo, foram empregados no total 82 tubos.

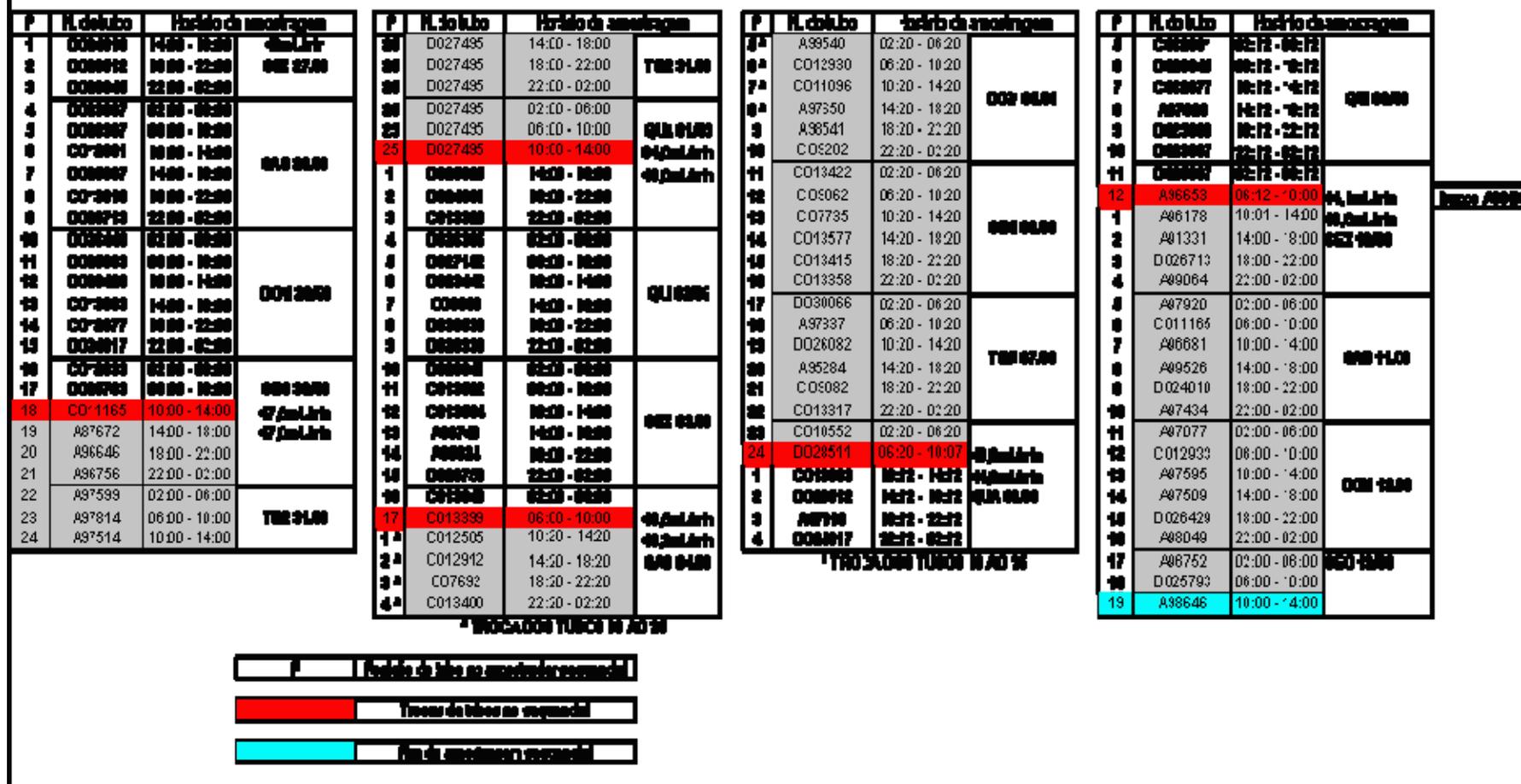
Tabela 5.1 – Cronograma da amostragem passiva realizada para validação deste procedimento de coleta.

1/set	2/set	3/set	4/set	5/set	6/set	7/set	8/set	9/set	10/set	11/set	12/set	13/set	Duração total
qua	qui	sex	sáb	dom	seg	ter	qua	qui	sex	sab	dom	seg	
A96966								A96966					8 dias
A95294								A95294					8 dias
A97661									A97661				9 dias
A97173									A97173				9 dias
		A98623										A98623	10 dias
		A86362										A86362	10 dias
	A98942											A98942	11 dias
	A98031											A98031	11 dias
A96078												A96078	12 dias
A91049												A91049	12 dias

Os números e letras indicados nos quadros referem-se aos números de série dos tubos empregados para a amostragem passiva.

	dias de amostragem passiva
	Dias de colocação de tubos/início de amostragem passiva
	Dias de retirada de tubos/fim de amostragem passiva

**Cronograma STS 25 durante a validação da amostragem passiva**



Quadro 5.1 – Cronograma seguido durante a coleta ativa em amostrador seqüencial STS-25 durante a validação da amostragem passiva.

Para a quantificação dos compostos coletados nos tubos adsorventes foi empregado o sistema existente no LPDTA/FEQ/UNICAMP para a análise de COV, isto é, dessorção térmica automática acoplada a um cromatógrafo gasoso com detecção por ionização em chama. Mais detalhes sobre o método analítico empregado já foram transmitidos nos capítulos anteriores. Os compostos quantificados foram os mesmos monitorados nos túneis em São Paulo.

### **5.3 – RESULTADOS OBTIDOS NO MONITORAMENTO ATMOSFÉRICO EFETUADO PELA CETESB DURANTE ESTA CAMPANHA.**

São apresentados na Tabela 5.2 os resultados obtidos do monitoramento de poluentes atmosféricos e parâmetros meteorológicos efetuado na Estação Pinheiros durante esta campanha (dados horários). Os diferentes números de observações, mostrados na segunda linha desta tabela, são observados principalmente por conta da necessidade de calibração de cada analisador, a qual difere de poluente para poluente.

Observando-se os valores assumidos pela concentração dos diversos poluentes no período estudado, conclui-se que houve uma intensa variação nestas concentrações, caracterizada por elevados coeficientes de variação (alguns maiores que 100 %). Nos parâmetros meteorológicos, tais variações foram mais amenas, sendo as maiores variações apresentadas pela umidade relativa e velocidade do vento. Relativo à velocidade do vento, está apresentado na Tabela 5.2 um valor mínimo de  $0,22 \text{ m s}^{-1}$ , o qual corresponde à situação de calmaria, onde a velocidade não supera  $0,44 \text{ m s}^{-1}$ .

Não constam na Tabela 5.2 dados sobre a precipitação pluviométrica no período. Estes dados não são disponibilizados por estação e são normalmente apresentados para a estação climatológica de São Paulo, localizada no Mirante Santana (Latitude:  $23^{\circ} 30'S$ , Longitude:  $46^{\circ} 37'S$ , Altitude: 792 m). Para os dados disponibilizados em CETESB (2005b), no período de monitoramento foi registrada a ocorrência de chuva somente no dia 12/09/04 (2,5 mm).

Tabela 5.2 – Resultados (a partir de médias horárias) do monitoramento atmosférico efetuado pela CETESB durante a campanha de 01 a 13/09/04.

Dados estatísticos	CO (ppm)	NOx (ppb)	NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NO (µg m <sup>-3</sup> )	O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	MP <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	*Velocidade do Vento (m s <sup>-1</sup> )	Umidade relativa (%)	<sup>Δ</sup> Pressão (hPa)	Temperatura (°C)
Número de observações	282	281	281	281	274	288	288	288	288	288
Mínimo	0,18	2,40	5,19	0,91	0,00	1,66	0,22	10,77	925,29	14,11
Máximo	10,34	671,80	210,85	745,04	171,61	191,33	4,83	91,23	937,74	33,77
Média	1,72	100,98	65,06	84,69	31,74	71,09	1,71	59,13	931,15	21,02
Mediana	1,21	48,15	55,31	17,92	19,30	63,67	1,69	66,72	930,93	18,96
Desvio Padrão	1,46	126,72	38,68	144,49	37,58	46,56	0,94	20,76	2,85	5,08
Coefficiente de Variação (%)	84,81	125,49	59,45	170,61	118,41	65,49	55,28	35,11	0,31	24,16
Intervalo com 95 % de confiança para a média	0,17	14,82	4,52	16,89	4,45	5,38	0,11	2,40	0,33	0,59

\* O valor mínimo apresentado (0,22 m s<sup>-1</sup>) corresponde à situação de calmaria, onde a velocidade mínima registrada é inferior a 0,44 m s<sup>-1</sup>.

<sup>Δ</sup> Este parâmetro foi registrado na Estação Ibirapuera.

De posse dos valores da velocidade do vento e do desvio padrão do ângulo azimute do vetor vento ( $\sigma_\theta$  ou  $\sigma_A$ ), dado fornecido pela CETESB, calculou-se a correspondente Classe de Estabilidade de Pasquill-Gifford para cada período monitorado (Tabela 5.3). Nesta também é apresentada uma Classe G, criada nesta pesquisa a fim de diferenciar os períodos de tempo relativos à calmaria, isto é, quando  $\sigma_\theta$  não foi determinado. Em particular, vale destacar que estes períodos de calmaria foram sempre observados em períodos noturnos e no início da manhã (22:00 às 6:00h).

É também mostrado na Tabela 5.3, um valor numérico atribuído à Classe de Estabilidade a fim de auxiliar na avaliação da Classe de Estabilidade por período. Os valores apresentados, à exceção do referente à Classe G (sem valor atribuído), são empregados pela CETESB em suas análises.

Tabela 5.3 – Associação numérica para a Classe de Estabilidade de Pasquill-Gifford.

Classe	Denominação	Valor numérico
A	Extremamente instável	1,1
B	Moderadamente instável	1,2
C	Ligeiramente instável	1,3
D	Neutral	1,4
E	Ligeiramente estável	1,5
F	Moderadamente estável	1,7
*G	Indefinida (calmaria)	-

\* Classe criada nesta pesquisa para diferenciar os períodos em que a velocidade do vento foi baixa ( $< 0,44 \text{ m s}^{-1}$ ), a direção do vento variada e sem valor de  $\sigma_A$  associado.

Na Figura 5.3 é mostrada a distribuição média por período da classe de estabilidade atmosférica, estimada pelo valor numérico atribuído na Tabela 5.3. Os valores respectivos à Classe G não foram considerados. Em função dos resultados obtidos, vê-se que os períodos da maior estabilidade atmosférica foram observados especialmente no período noturno, o que é consistente com a ocorrência de inversões térmicas, que provocam maior estabilidade atmosférica, durante as noites de inverno em São Paulo (CETESB, 2003; CETESB, 2006b).

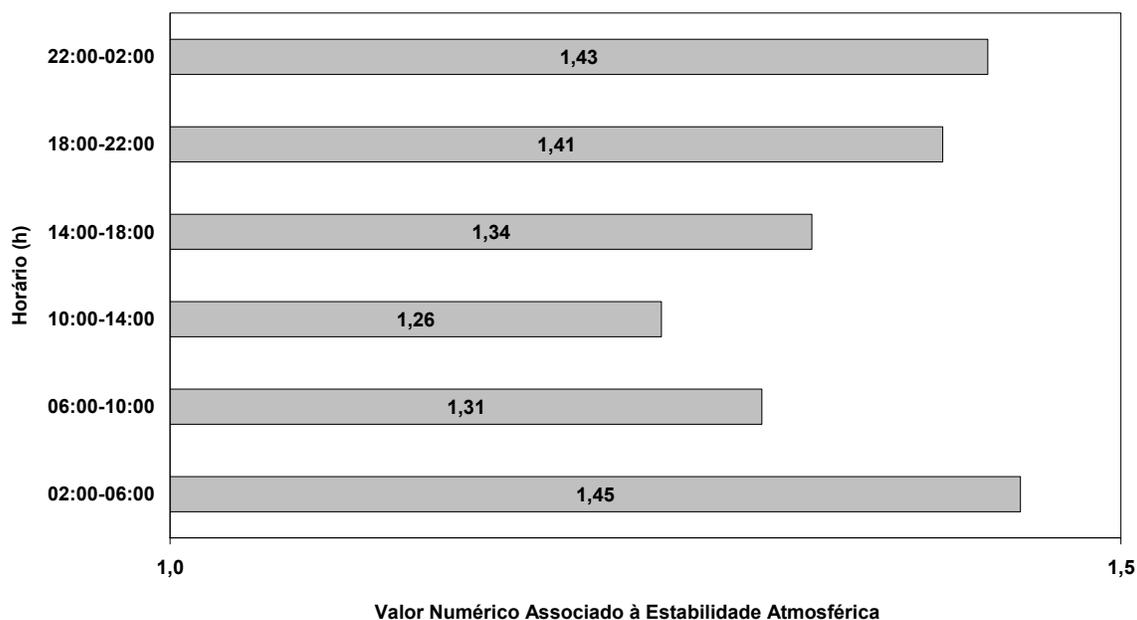


Figura 5.3 – Distribuição da Classe de Estabilidade Atmosférica por período.

Na Tabela 5.4 são mostrados valores médios dos parâmetros meteorológicos e das concentrações de poluentes em função da Classe de Estabilidade de Pasquill-Gifford. Vê-se que as menores temperaturas, menores velocidades de vento e maiores umidades relativas do ar estiveram presentes nos períodos correspondentes às classes E, F e G, isto é, quando a estabilidade atmosférica foi maior.

Da mesma maneira, percebe-se na Tabela 5.4 que, para poluentes primários (CO, NO) e material particulado (MP<sub>10</sub>), as maiores concentrações foram observadas nos períodos de calmaria. Diferentemente, poluentes tais como ozônio e dióxido de nitrogênio, apresentaram tendências diferentes. Vê-se que algumas de suas maiores concentrações destes poluentes ocorreram em períodos de instabilidade atmosférica, o que parece estar relacionado à formação fotoquímica dos mesmos. Estas evidências sugerem que durante o período de monitoramento houve forte influência de fatores meteorológicos na concentração dos poluentes.

Tabela 5.4 – Valores médios de parâmetros meteorológicos e concentração de poluentes em função da Classe de Estabilidade de Pasquill-Gifford.

Classe de Estabilidade	% tempo numa dada classe	Temperatura média (°C)	Velocidade do vento (m s <sup>-1</sup> )	Umidade relativa do ar (%)	CO (ppm)	*NO <sub>2</sub>	*NO	*O <sub>3</sub>	*MP <sub>10</sub>
A	6,9	26,5	1,4	38,5	1,7	97,7	55,4	62,5	69,8
B	5,2	25,9	1,6	39,9	1,9	74,3	89,5	67,1	66,4
C	12,5	23,8	1,8	47,7	1,3	67,6	53,9	49,7	54,4
D	56,3	19,8	2,2	62,9	1,2	53,4	35,1	27,6	56,1
E	1,0	17,5	1,6	73,3	0,9	27,2	6,1	29,7	50,0
F	3,1	19,1	1,2	70,5	1,2	47,6	13,2	13,4	77,0
G	14,9	18,3	0,2	69,5	4,3	91,6	369,1	1,8	142,8

Todos os valores foram calculados a partir de médias horárias.\* Valores de concentração em µg m<sup>-3</sup>.

Nas figuras mostradas a seguir, são apresentadas as variações temporais e os perfis médios de variação por horário de alguns poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados durante esta campanha. Na Figura 5.4 são apresentadas as variações temporais para os parâmetros meteorológicos (temperatura, velocidade do vento e umidade) ao longo do tempo de campanha.

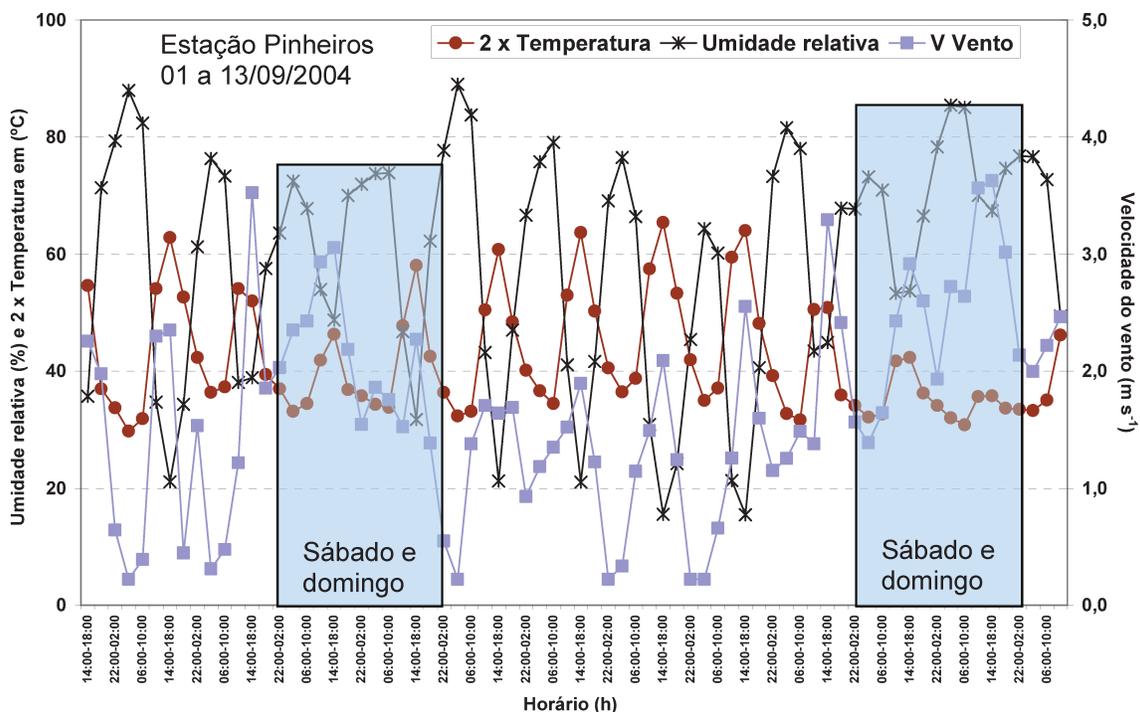
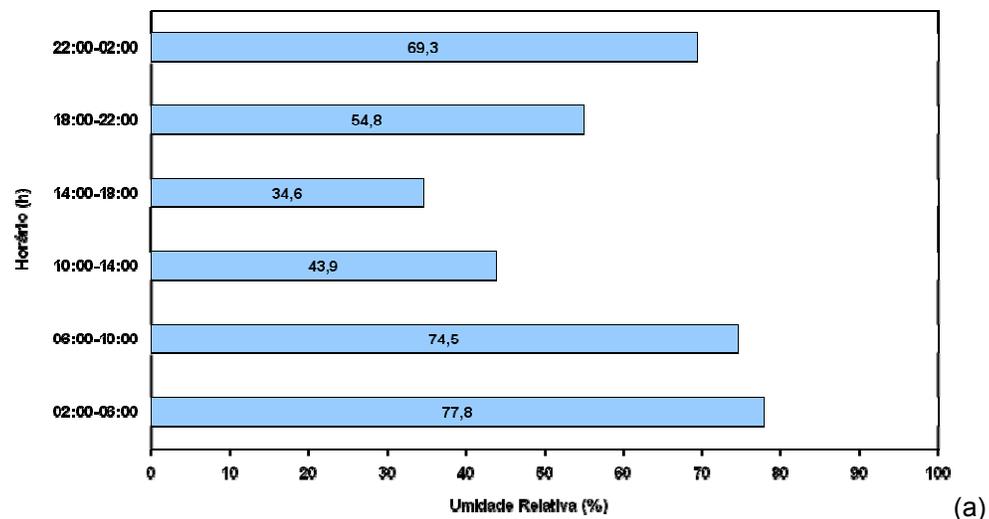


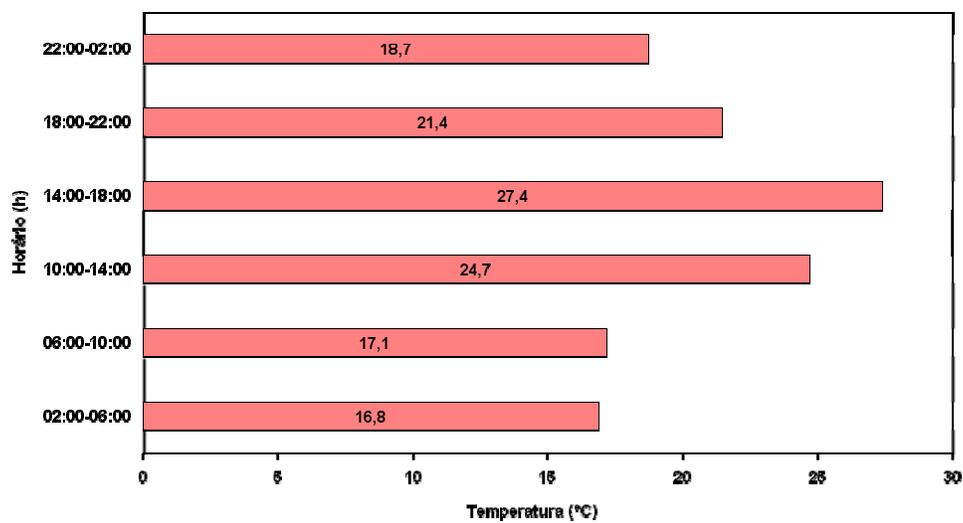
Figura 5.4 - Variação temporal dos parâmetros meteorológicos temperatura, umidade relativa e velocidade do vento durante a campanha de validação da amostragem passiva de COV.

Observam-se variações temporais similares entre a velocidade do vento e a temperatura ambiente, tendências estas opostas às apresentadas pela umidade relativa do ar. Em geral, há máximos de temperatura e velocidade do vento no horário das 14:00 às 18:00 h e mínimos durante a madrugada (22:00 às 02:00 h ou 02:00 às 06:00 h). Inversamente, a umidade relativa foi maior durante a madrugada e menor do meio ao final da tarde (14:00 às 18:00 h). As variações médias observadas por estes parâmetros, em função do período, podem ser visualizadas na Figura 5.5. Nela, as tendências descritas acima são visualizadas mais claramente.

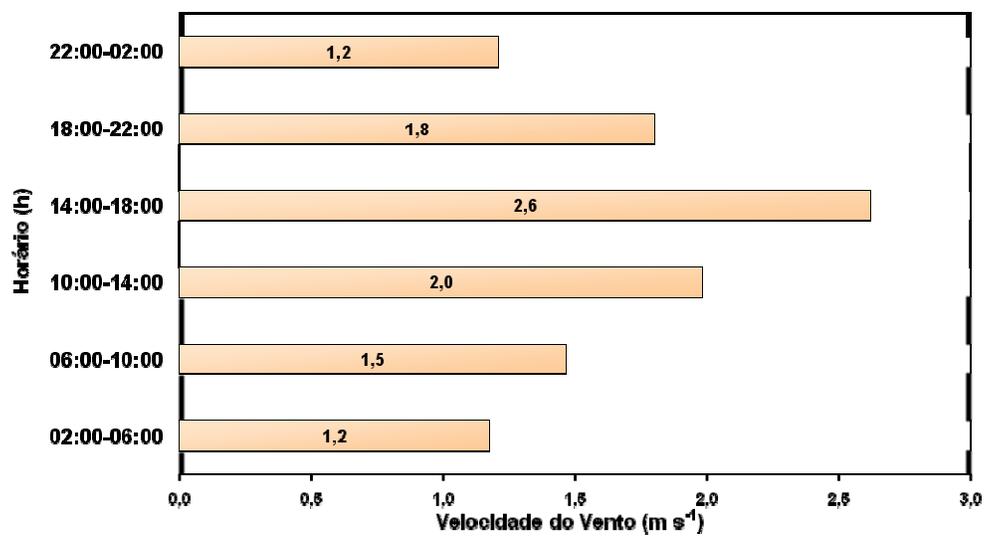
Mostrados em destaque na Figura 5.4 estão os valores assumidos por estes parâmetros meteorológicos nos dias correspondentes ao fim de semana (sábado e domingo). Aparentemente as velocidades do vento registradas nestes dias foram relativamente maiores que as observadas nos demais dias de campanha.



(a)



(b)



(c)

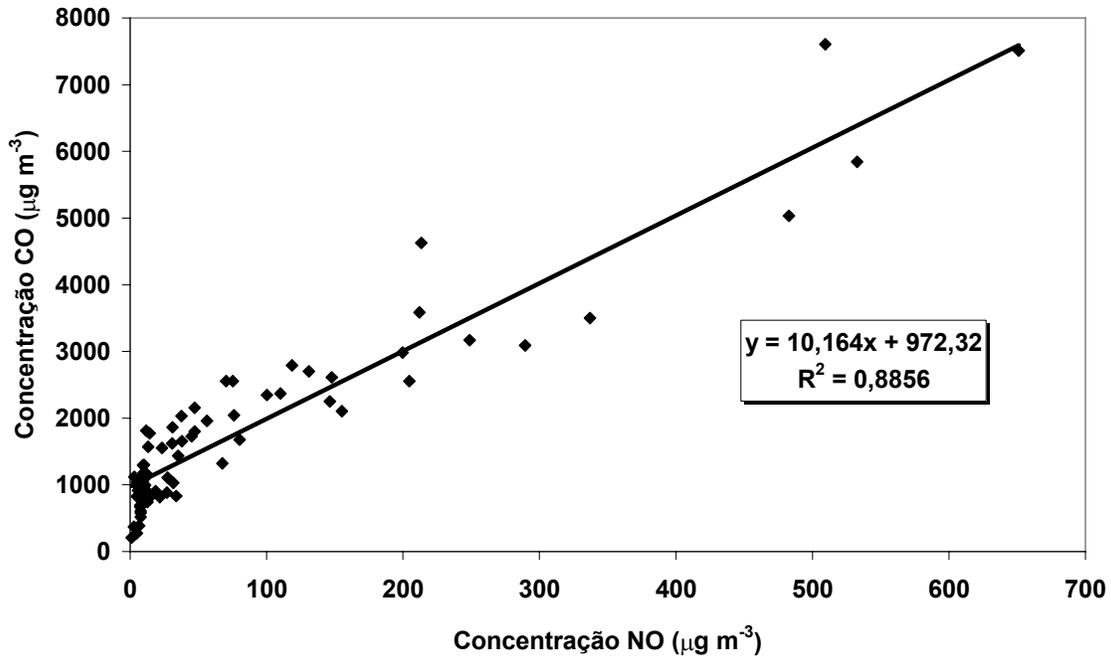
Figura 5.5 - Valores médios por período obtidos durante a validação da amostragem passiva de COV: (a) umidade relativa do ar, (b) temperatura e (c) velocidade do vento.



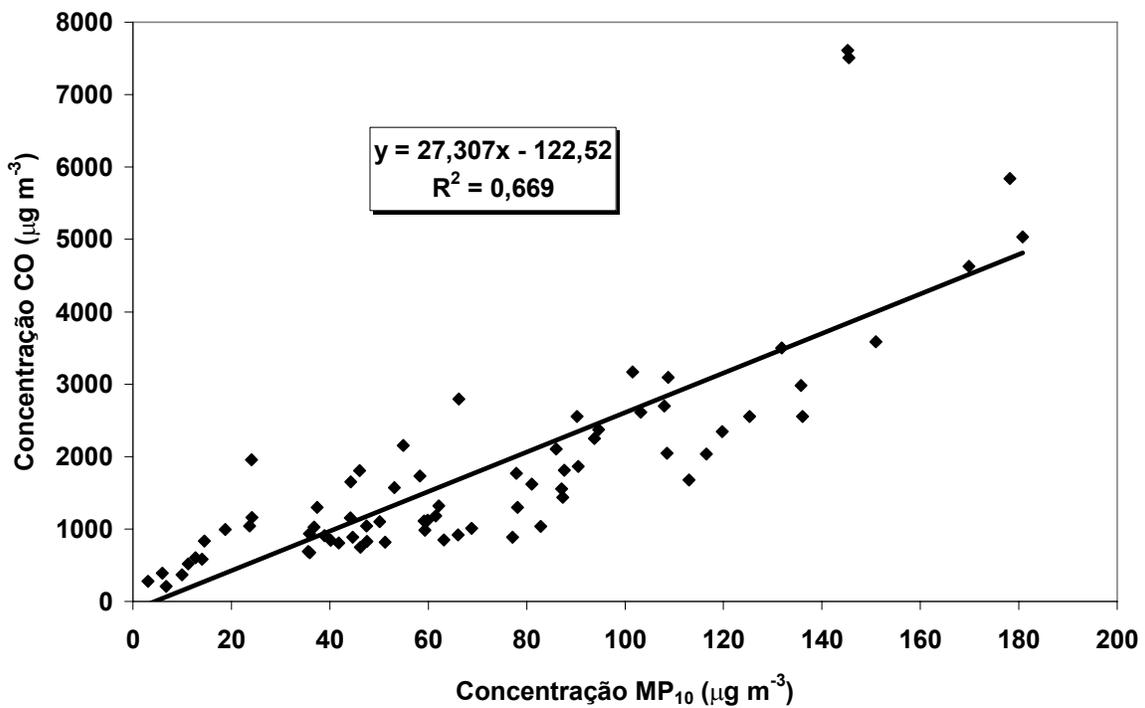
Destacado em azul na Figura 5.6, estão os valores obtidos nos dias correspondentes aos fins de semana (sábado e domingo). Vê-se que nestes dias foram geralmente observadas as menores concentrações do período, reforçando o fato de serem as emissões veiculares as fontes preponderantes destes compostos no local estudado. Adicionalmente, como já foi comentado (Figura 5.4), as velocidades do vento mais elevadas nestes dias também auxiliaram na diminuição das concentrações, por melhorarem as condições de dispersão destes poluentes na atmosfera.

Ainda na Figura 5.6, nota-se que, na maioria dos dias, as maiores concentrações foram registradas em períodos noturnos, quando não se observa grande movimentação de veículos nesta região. Observa-se uma tendência semelhante à classe de estabilidade atmosférica e a umidade relativa do ar, sendo oposta às apresentadas pela temperatura e pela velocidade do vento. Inversamente, as menores concentrações foram observadas em horários quando a temperatura e a velocidade do vento são maiores, períodos nos quais a dispersão e a degradação fotoquímica dos poluentes são normalmente maiores. Como havia sido comentado, tais constatações mostram que no período de campanha houve intensa influência de fatores meteorológicos, os quais no período noturno provocaram o aumento da concentração dos poluentes por conta da elevada estabilidade atmosférica, agravada pela ocorrência de inversões térmicas.

Nas Figuras 5.7 e 5.8 são apresentadas as correlações obtidas entre as concentrações destes poluentes no local estudado. Como pode ser visualizado, relações lineares foram obtidas entre as concentrações de NO e CO, e entre CO e MP<sub>10</sub>. Este fato sugere que um mesmo tipo de fonte de emissão e uma influência similar de parâmetros meteorológicos foram os fatores responsáveis pelas variações nas concentrações registradas por estes poluentes no período investigado.



Figuras 5.7 – Correlação obtidas entre as concentrações de CO e NO durante a campanha de validação da amostragem passiva de COV.



Figuras 5.8 – Correlação obtidas entre as concentrações de CO e MP<sub>10</sub> durante a campanha de validação da amostragem passiva de COV.

Na Figura 5.9 são mostradas as concentrações médias encontradas nos correspondentes períodos de quatro horas, quando foram amostrados COV por amostragem ativa. Vê-se, como era esperado, partindo-se do resultado da Figura 5.6, que CO, NO e MP<sub>10</sub> apresentaram variações de concentração muito semelhantes por período. Comparando-se com os dados das Figuras 5.3 e 5.5, nota-se um perfil de distribuição de concentrações semelhantes ao apresentado pela classe de estabilidade e pela umidade relativa do ar. As maiores concentrações médias foram registradas em períodos noturnos, especialmente das 22:00 às 02:00 h, ou no rush da manhã (06:00 às 10:00 h) para o caso do NO. As menores concentrações médias foram obtidas nos horários onde a temperatura e a velocidade do vento são maiores (10:00 às 14:00 h e 14:00 às 18:00h), ou seja, maior dispersão dos poluentes e maior atividade fotoquímica, as quais levam à diminuição da concentração destes poluentes na atmosfera.

Nas Figuras 5.10 e 5.11 as afirmações acima podem ser confirmadas para o óxido nítrico. Nota-se que os vales correspondentes às concentrações de NO ocorrem nos mesmos períodos dos picos de temperatura e vice-versa. As mesmas observações podem ser feitas em relação à velocidade do vento, indicando mais uma vez a influência destes parâmetros nas concentrações dos poluentes.

É apresentada na Figura 5.12 a variação temporal da concentração dos poluentes NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> durante o período de campanha. Vê-se uma variação de concentração bastante coerente com o que é apresentado na literatura científica para a química troposférica destes compostos:

*“No momento em que grande parte do NO tenha sido oxidada para a NO<sub>2</sub>, a decomposição fotoquímica de NO<sub>2</sub> forma NO mais oxigênio atômico, e este último combina-se rapidamente com o oxigênio molecular para gerar ozônio... A concentração de ozônio não aumenta de modo importante até que a maioria do NO tenha sido convertida em NO<sub>2</sub>, dado que NO e O<sub>3</sub> destroem-se mutuamente se ambos estão presentes em concentrações significativas. Somente depois que a maior parte do NO tenha sido oxidada a NO<sub>2</sub>, como resultado das reações com radicais livres peróxido, ocorre o acúmulo característico de ozônio urbano”. (BAIRD, 2002).*

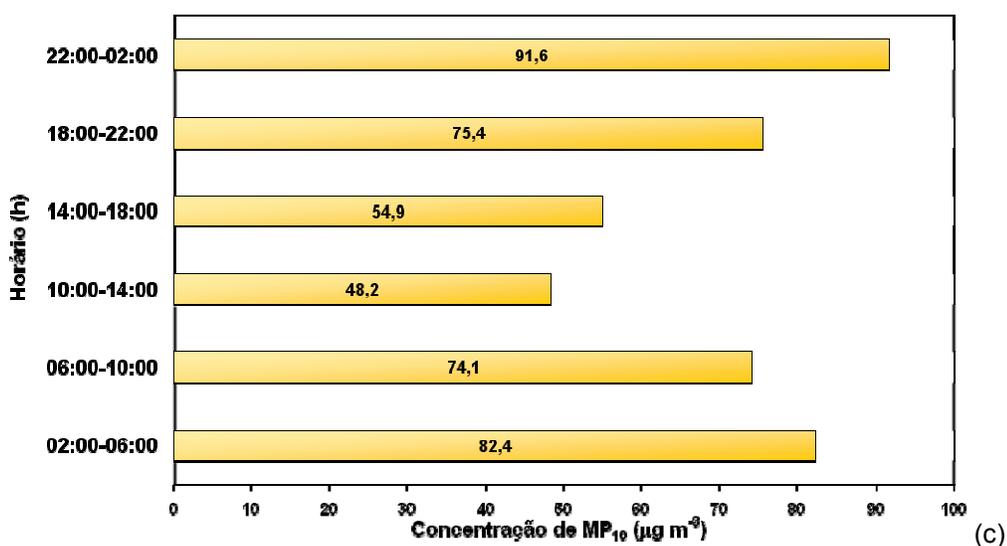
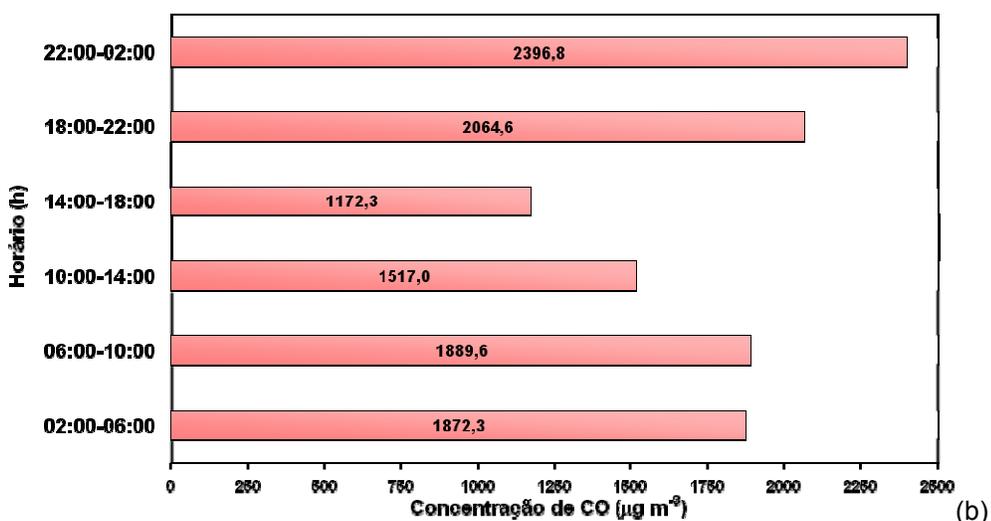
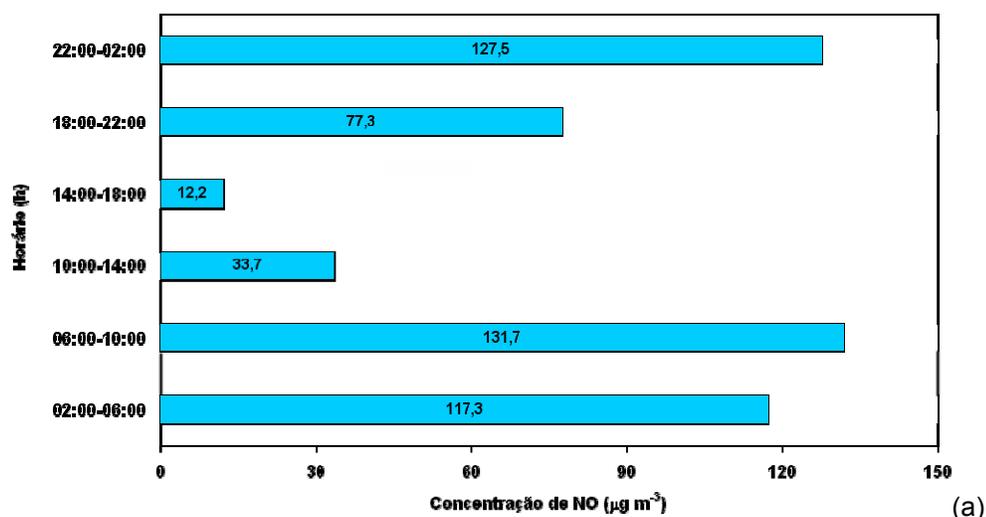


Figura 5.9 – Concentrações médias por período obtidas durante a validação da amostragem passiva de COV: (a) CO, (b) NO e (c) MP<sub>10</sub>.

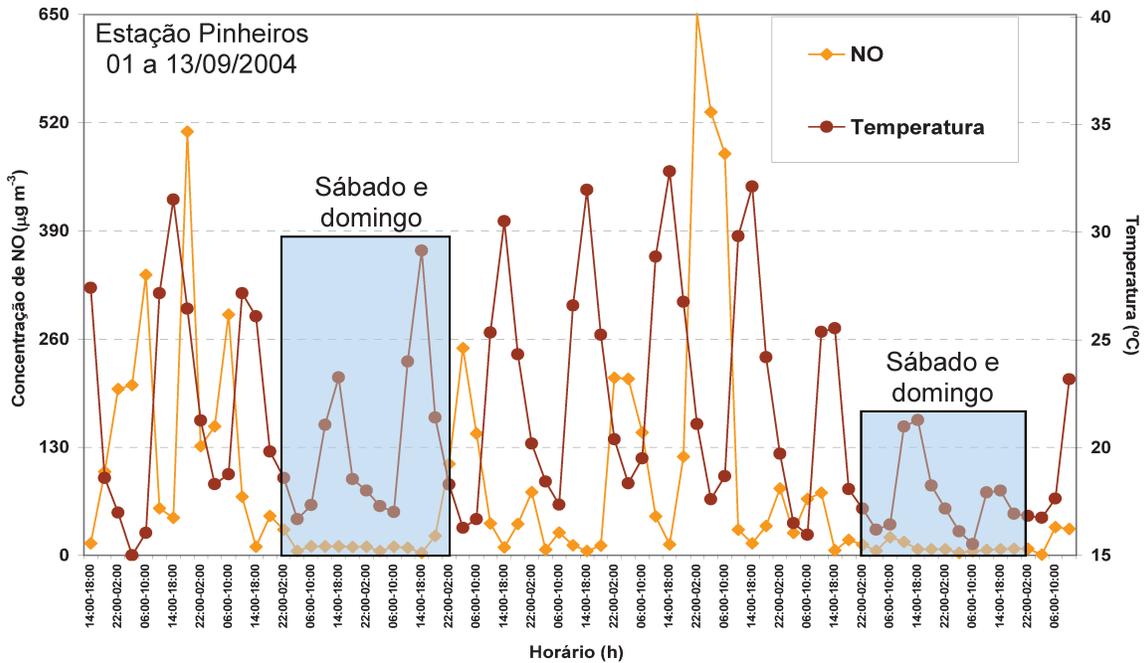


Figura 5.10 – Variações temporais da concentração de NO e temperatura ambiente durante a campanha de validação da amostragem passiva de COV.

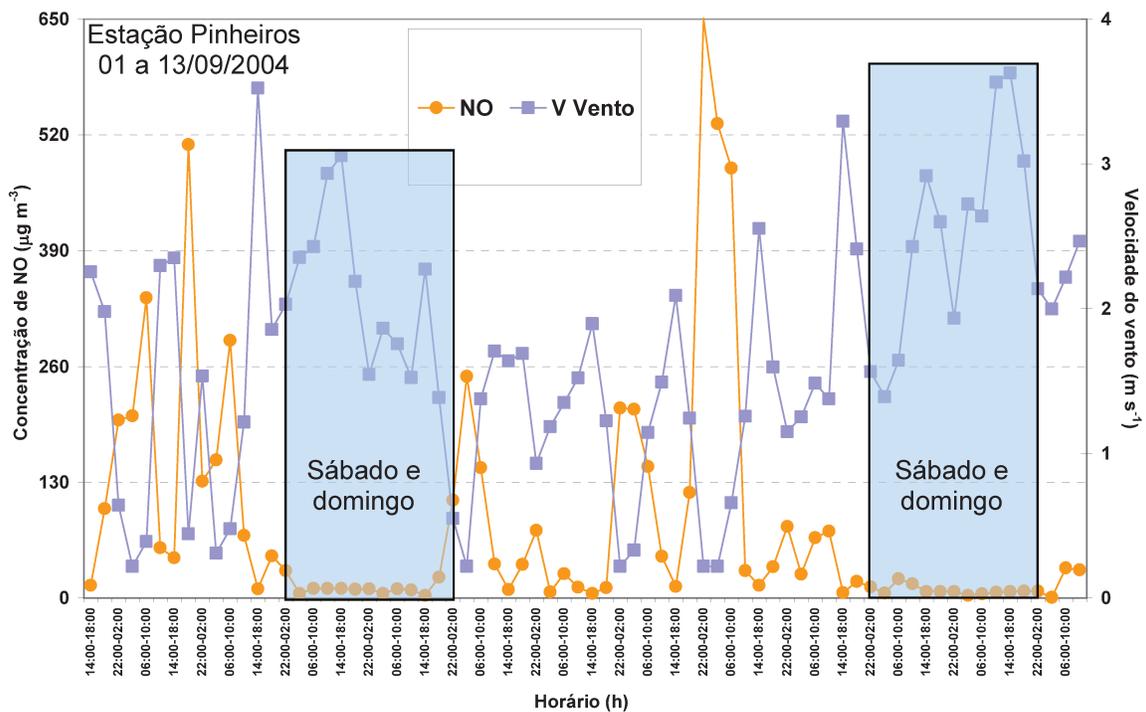


Figura 5.11 – Variações temporais da concentração de NO e velocidade do vento durante a campanha de validação da amostragem passiva de COV.

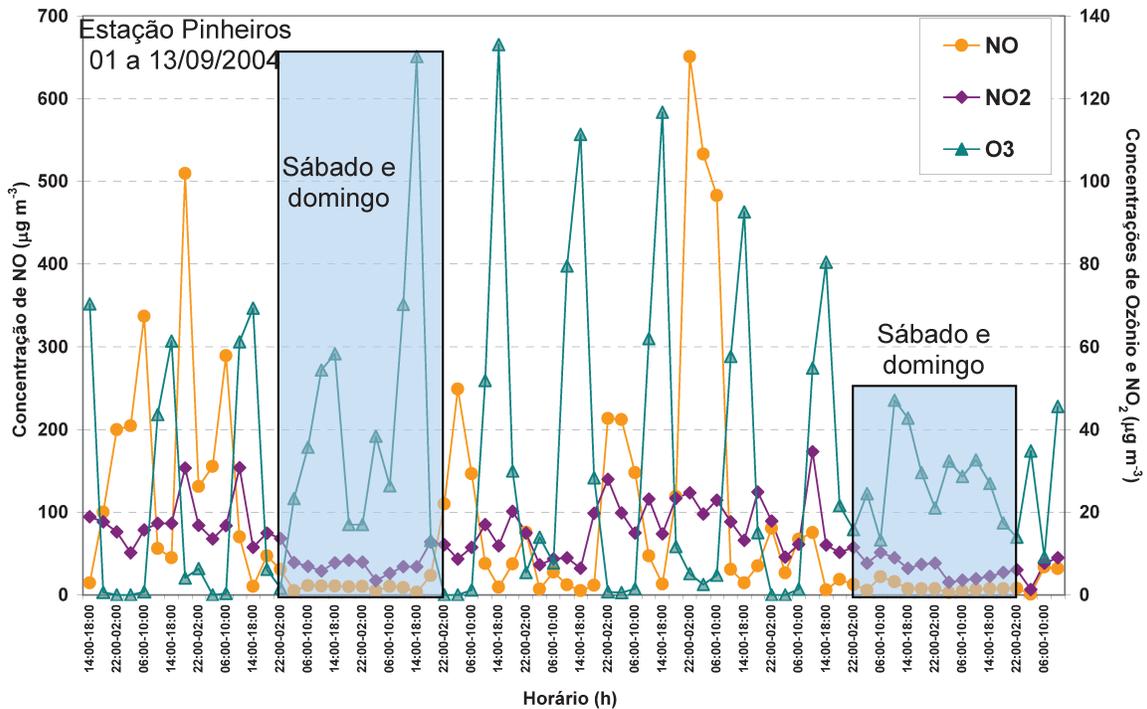
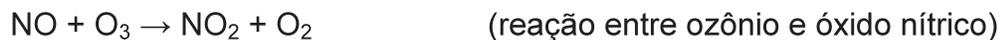


Figura 5.12 – Variação temporal dos poluentes NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> durante a campanha de validação da amostragem passiva de COV.

As reações citadas no trecho anterior são descritas abaixo:



Como pode ser visto na Figura 5.12, picos de ozônio estão intercalados com picos de NO, apresentando estes poluentes tendências contrárias. Para a maioria dos dias, as maiores concentrações de ozônio foram registradas nos horários onde é menor a concentração de NO, ou seja, quando houve maior temperatura e velocidade de vento. Vales de ozônio aparecem normalmente no período noturno, quando não há mais formação fotoquímica do mesmo.

O composto  $\text{NO}_2$ , por sua vez, apresentou comportamento variado, com alguns máximos situados em períodos entre os picos obtidos para  $\text{NO}$  e ozônio, demonstrando uma característica de formação fotoquímica em horários próximos ao meio-dia, mas também se observaram máximos em períodos noturnos, um possível reflexo da estabilidade atmosférica nestes horários.

Merece ser comentado que, nos fins de semana (destacados em azul), a concentração de ozônio se manteve não-nula, mesmo nos horários noturnos. Isto aparentemente acontece por conta da baixa concentração de  $\text{NO}$  presente, incapaz de degradar totalmente o ozônio durante o dia e gerar  $\text{NO}_2$  suficiente para a degradação noturna deste, isto possivelmente acaba promovendo o acúmulo do ozônio nestes períodos. Vale lembrar que, na química noturna do  $\text{NO}_2$ , um dos principais processos consiste na reação deste com  $\text{O}_3$  para gerar radicais nitrato, os quais são, durante o dia, fotolisados de volta a  $\text{O}_3$  e dióxido de nitrogênio (JENKIN e CLEMITSHAW, 2000; ATKINSON, 1995).

Na Figura 5.13 observam-se as distribuições relativas de concentração por período destes poluentes. Nela, verificam-se todas as tendências apresentadas pelos poluentes ozônio ( $\text{O}_3$ ) e dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) em comparação com poluentes primários, como o óxido nítrico ( $\text{NO}$ ). Conforme, comentou-se nos parágrafos anteriores, as maiores concentrações de ozônio ocorreram em horários quando há maior atividade fotoquímica. Para o  $\text{NO}_2$ , vê-se que as maiores médias temporais ocorreram sempre em períodos consecutivos aos horários de pico de tráfego de veículos da manhã e da tarde, isto é, nos períodos das 10:00 às 14:00 h e das 18:00 às 22:00 h. No primeiro, a formação fotoquímica é a justificativa mais evidente e no segundo uma combinação entre a atividade fotoquímica do fim da tarde aliada ao aumento da estabilidade atmosférica do início da noite.

Nas Figuras 5.14 e 5.15, observam-se as variações sofridas pelos parâmetros temperatura e velocidade do vento e concentração de ozônio. Variações temporais semelhantes foram observadas por estes parâmetros, o que pode significar que eles influenciaram na formação do ozônio.

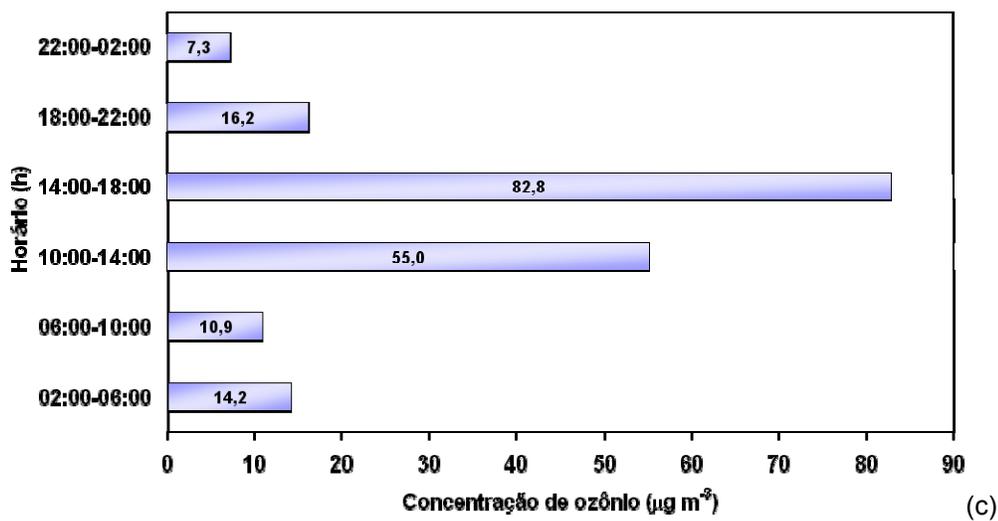
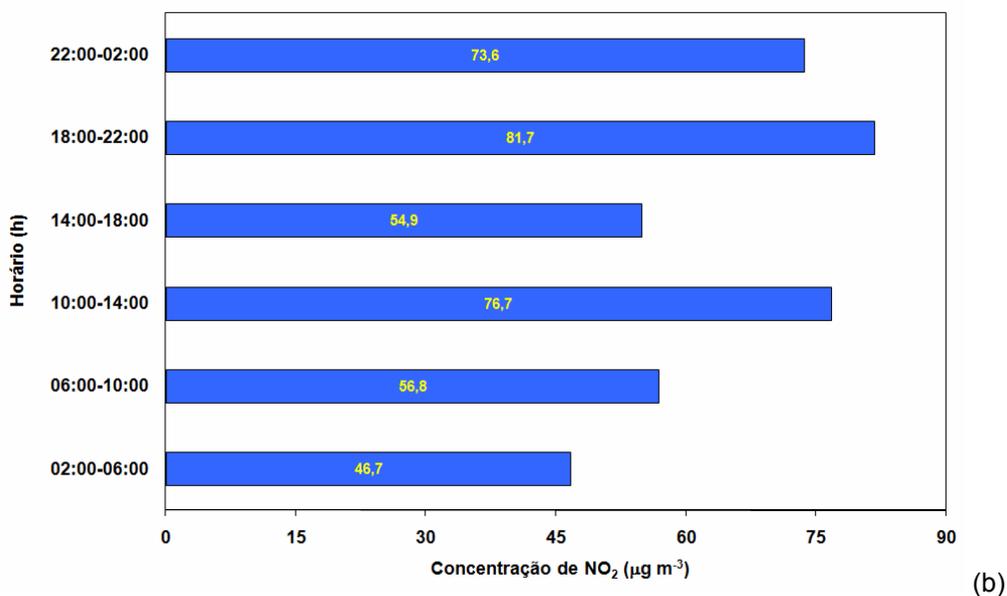
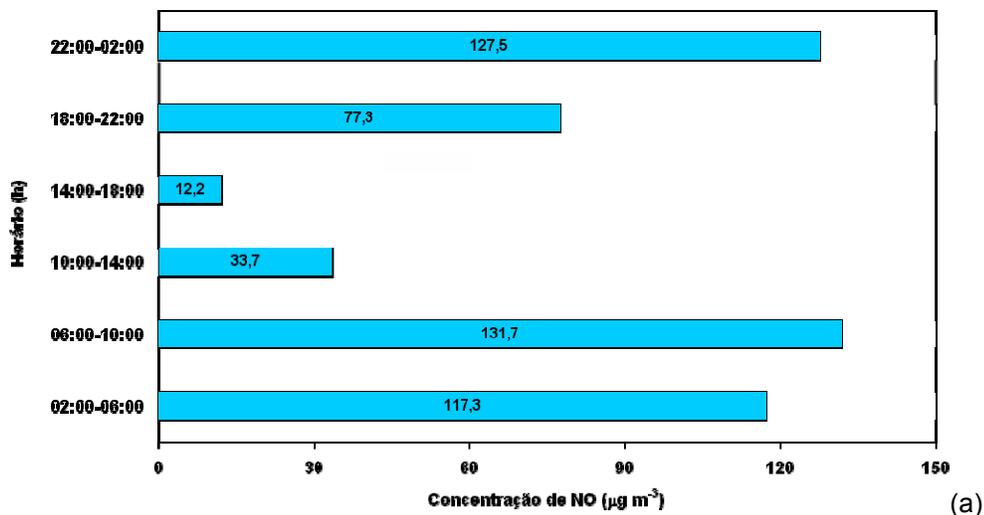
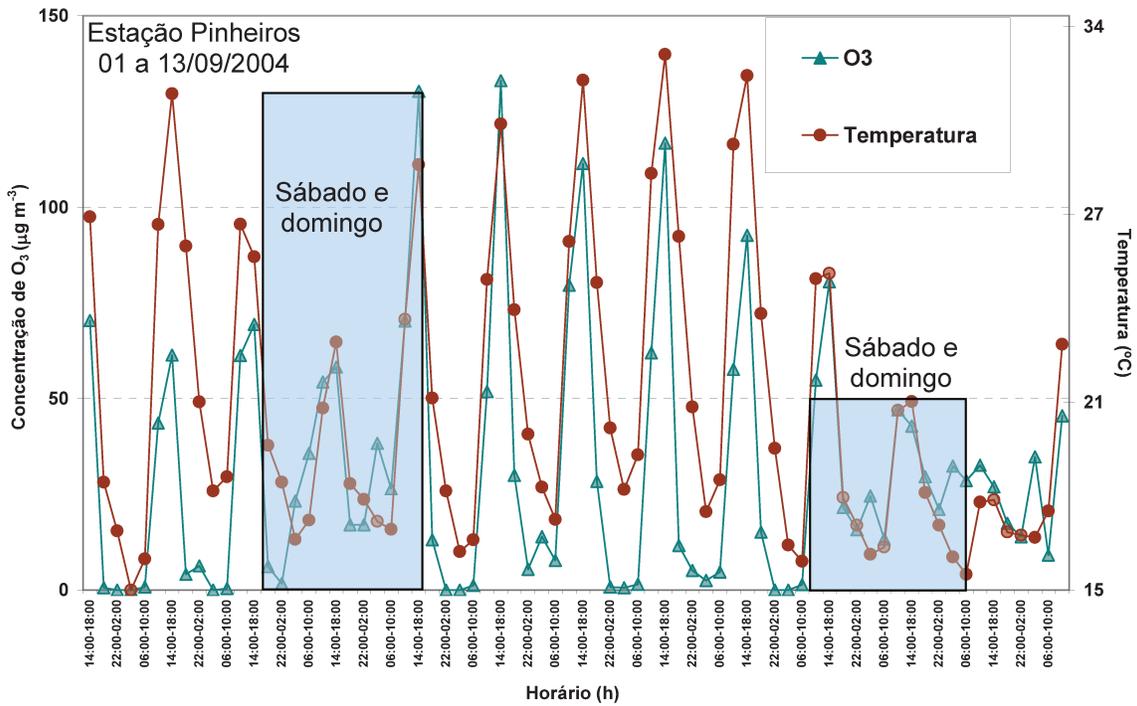
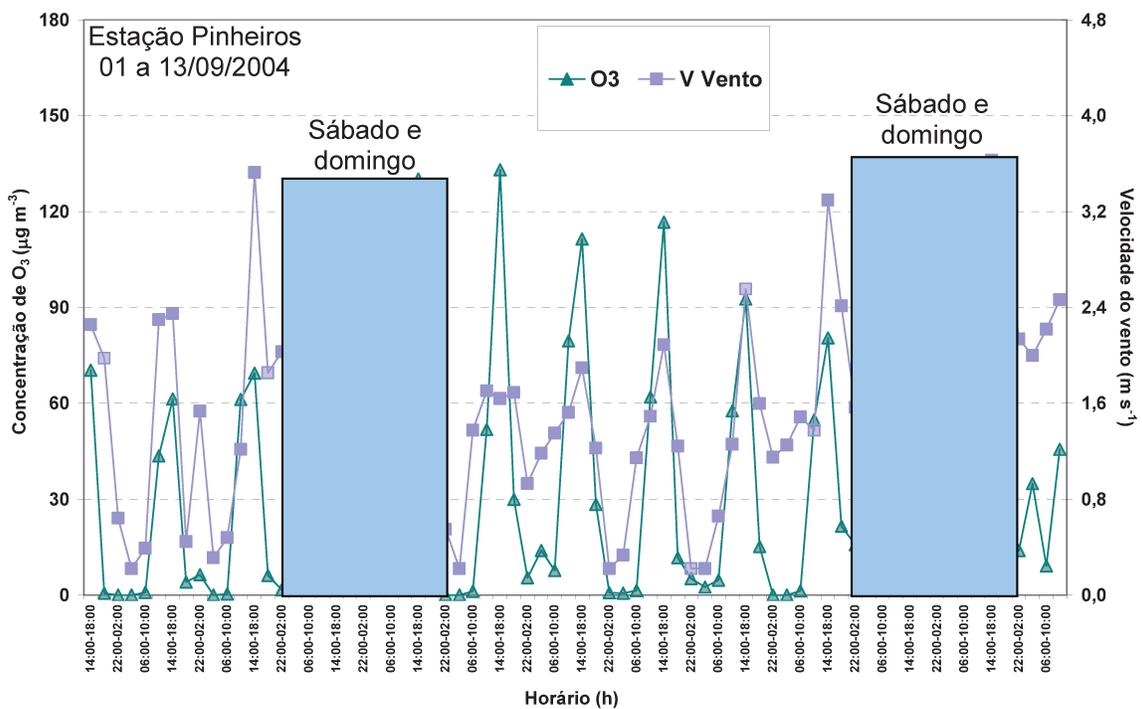


Figura 5.13 - Concentrações médias por período obtidas durante a validação da amostragem passiva de COV: (a) NO, (b) NO<sub>2</sub> e (c) O<sub>3</sub>.



Figuras 5.14 – Variação da temperatura ambiente e da concentração de ozônio no período de monitoramento.



Figuras 5.15 - Variação da velocidade do vento e da concentração de ozônio no período de monitoramento.

Na Tabela 5.5 é mostrada a variação média dos parâmetros meteorológicos e das concentrações dos poluentes em função da direção do vento, durante o período estudado. Avaliando os valores apresentados, vê-se que não fica clara a influência da velocidade do vento na formação e/ou transporte de ozônio a partir de outras regiões. Dentre os maiores valores registrados para a concentração média do ozônio, vê-se que uma contribuição do transporte poderia existir na direção Leste, pois nesta direção a velocidade do vento esteve em níveis intermediários e a temperatura foi relativamente baixa, o que poderia indicar que não houve formação fotoquímica. No entanto, isto somente foi observado durante uma única hora do monitoramento inteiro e no horário das 11:00 às 12:00 h, portanto, quando pode haver maior incidência de radiação solar. Nas demais direções onde o ozônio se encontrou em concentrações maiores, a temperatura foi relativamente mais elevada, sugerindo uma formação fotoquímica do mesmo.

Conforme foi verificado nos parágrafos anteriores, durante a análise dos dados apresentados, pode-se afirmar que as variações de concentração apresentadas pela maioria dos poluentes monitorados pela CETESB estiveram, no período estudado, ligadas diretamente às variações das condições meteorológicas típicas do inverno paulistano, especialmente a estabilidade atmosférica do período noturno, o qual é geralmente caracterizado por inversões térmicas, períodos de calmaria e baixas temperaturas.

#### **5.4 – RESULTADOS OBTIDOS NA AMOSTRAGEM ATIVA DE COV**

São discutidos nesta seção os resultados obtidos na quantificação de COV (amostragem ativa e análise cromatográfica) durante o período de campanha.

Em face do que foi exposto na seção 5.3, serão obtidos perfis de variação temporal das concentrações de COV, os quais serão comparados com os perfis obtidos anteriormente para os poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados pela CETESB no mesmo período.

Tabela 5.5 – Valores médios de parâmetros meteorológicos e concentração de poluentes em função da direção do vento.

Direção do vento	% de tempo numa dada direção	Velocidade do vento	Temperatura (°C)	CO (ppm)	*O <sub>3</sub>	*NO <sub>2</sub>	*NO	*MP <sub>10</sub>
Norte (N) (337,5 a 22,5°)	1,04	0,8	21,5	2,5	13,5	112,7	135,0	95,4
Nordeste (NE) (22,5 a 67,5°)	8,33	1,5	19,8	1,6	22,4	59,8	74,3	61,7
Leste (E) (67,5 a 112,5°)	0,35	1,4	22,6	0,9	60,2	28,4	8,7	21,0
Sudeste (SE) (112,5 a 157,5°)	31,60	2,2	19,9	1,0	34,2	44,6	19,6	37,9
Sul (S) (157,5 a 202,5°)	33,68	2,1	21,7	1,3	36,7	63,9	35,0	69,2
Sudoeste (SW) (202,5 a 247,5°)	4,51	1,2	27,0	1,8	64,2	104,8	73,4	81,0
Oeste (W) (247,5 a 292,5°)	2,08	1,2	26,1	3,0	31,7	109,6	188,8	103,9
Noroeste (NW) (292,5 a 337,5°)	3,47	2,0	29,0	1,7	55,7	79,2	64,9	65,6
Calmaria	14,93	0,2	18,3	4,3	1,8	91,6	369,1	142,8

Todos os dados foram calculados a partir de médias horárias.\* Valores de concentração em  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

#### 5.4.1 – Resultados iniciais do monitoramento ativo de COV: Brancos de campo.

No caso de coleta por meio do amostrador seqüencial de tubos (STS-25), amostragem ativa, são realizados brancos de campo para avaliar as massas adsorvidas nos tubos adsorventes especialmente por conta de limitações deste processo de amostragem. Tais tubos são deixados dentro do amostrador, tampados com restritores de fluxo (tampas contendo um capilar) e dispostos numa posição do carrossel do amostrador onde não são amostrados (Figura 5.16).

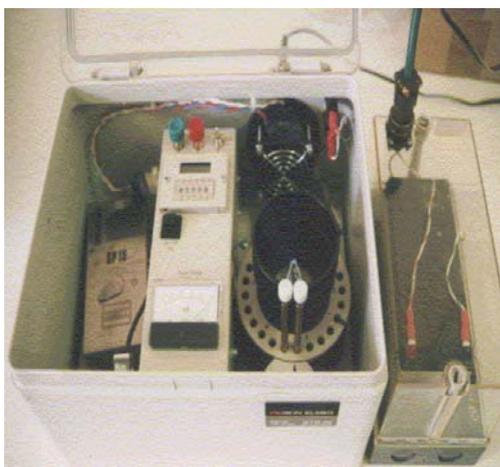


Figura 5.16 – Esquema de colocação dos tubos adsorventes no amostrador seqüencial STS-25.

Desta forma, estes tubos fornecem as massas de COV adsorvidas nos tubos amostrados principalmente por conta da difusão destes compostos para dentro dos tubos adsorventes durante o processo de amostragem. Vale lembrar que, iniciado o processo de amostragem, todos os tubos continuam dentro do STS-25 até que o último tubo programado tenha sido amostrado. Durante este processo, os tubos amostrados e aqueles que ainda não foram amostrados permanecem em contato com o ar que entra no amostrador seqüencial. Para minimizar os efeitos desta exposição é que se emprega a tampa dotada de capilar, a qual serve para minimizar a difusão dos compostos do ar para o leito adsorvente dos tubos.

Nesta campanha em particular um único tubo adsorvente foi empregado como branco de campo. No início do processo de validação, o qual deveria ter sido iniciado em 27/08/04 (ver Quadro 5.1), por conta de problemas na instalação inicial dos amostradores, foram perdidas cerca de 30 amostras e o processo foi reiniciado no dia 01/09/04. Isto limitou bastante a capacidade de análise dos tubos em laboratório e a disponibilidade de tubos adsorventes para se fazerem os brancos de campo. Em virtude destes acontecimentos, para efeito da amostragem ativa, foi coletado somente um branco de campo, representativo de um período de 72 horas (tempo em que foram realizadas as trocas dos tubos adsorventes). Os resultados da análise deste tubo são mostrados na Tabela 5.6.

Chamam atenção os valores relativamente altos encontrados no branco, especialmente para o composto benzeno. Como será discutido em mais detalhes quando forem apresentados os resultados dos brancos de campo para a amostragem passiva, vários critérios vêm sendo aplicados na literatura a fim de caracterizar níveis aceitáveis de interferentes. Um destes critérios considera aceitável massas da ordem de até 10 ng do valor quantificado na amostra. Considerando este critério, benzeno e n-hexano teriam sua quantificação invalidada. No entanto, em virtude da importância destes compostos do ponto de vista ambiental e de saúde pública, optou-se por considerá-los nas análises que se seguem. Mais informações serão apresentadas e discutidas na seção 5.5.1.

Tabela 5.6 – Resultados do branco de campo efetuado durante a validação da amostragem passiva de COV.

COV	Massa (ng)	LD (ng)
3-metilpentano	< LD	1,7
n-hexano	14,6	6,2
metilciclopentano	< LD	0,6
benzeno	24,3	8,4
cicloexano	< LD	3,8
2-metilhexano	6,6	0,6
3-metilhexano	< LD	1,7
n-heptano	9,3	0,9
metilcicloexano	6,7	0,3
tolueno	7,1	3,8
n-octano	< LD	1,6
etilbenzeno	4,5	2,1
m,p-xileno	9,2	1,8
estireno	8,3	1,1
o-xileno	8,7	2,0
n-nonano	< LD	2,1
cumeno	< LD	1,9
1,3,5-TMB	6,0	2,3
1,2,4-TMB	7,6	4,6
n-decano	3,2	2,8

#### **5.4.2 – Concentrações de COV no Ambiente Monitorado e sua Variação Temporal.**

Estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras 5.17 e 5.18 as concentrações médias e medianas obtidas no monitoramento ativo seqüencial de COV, durante o período de 1 a 13 de setembro de 2004, na Estação Pinheiros de avaliação da Qualidade do Ar.

Observa-se que os compostos presentes em maiores concentrações foram, tanto em termos médios quanto medianos, não necessariamente nesta ordem: tolueno, m,p-xilenos, n-hexano, 1,2,4-trimetilbenzeno, etilbenzeno e benzeno. Estes compostos também estiveram presentes entre os compostos aromáticos e n-alcanos encontrados em maiores concentrações nas campanhas efetuadas em túneis da cidade de São Paulo (capítulo 4) e em outras campanhas efetuadas na cidade de São Paulo (COLÓN et al, 2001; GEE e SOLLARS, 1998).

Em comparação a estas pesquisas, as concentrações encontradas neste trabalho foram da mesma ordem de grandeza, sendo relativamente menores quando comparadas às concentrações medidas por GEE e SOLLARS (1998). Em locais como as estações de Avaliação da Qualidade do Ar operadas pela CETESB, os valores aqui apresentados são menores que os registrados nas estações Congonhas, Lapa e Cerqueira César, e relativamente maiores que as medidas nas estações Ibirapuera e Parque D. Pedro (COLÓN et al, 2001).

As barras de erro mostradas na Figura 5.17 indicam a amplitude do intervalo com 95 % de confiança para a concentração média obtida para cada COV. Nesta estimativa foram somente consideradas as incertezas advindas da variação temporal das concentrações. Como pode ser visto na Figura 5.18, houve intensa variação na concentração destes compostos no período monitorado.

Nas Figuras 5.19 a 5.22 é mostrada a variação temporal das concentrações de COV durante esta campanha. Observa-se uma concordância muito boa nos perfis observados para cada classe de compostos. Aparentemente, perfis de variação de concentração ligeiramente diferentes dos demais compostos de sua classe foram observados para os compostos: cicloexano e 3-metilpentano (Figuras 5.21 e 5.22).

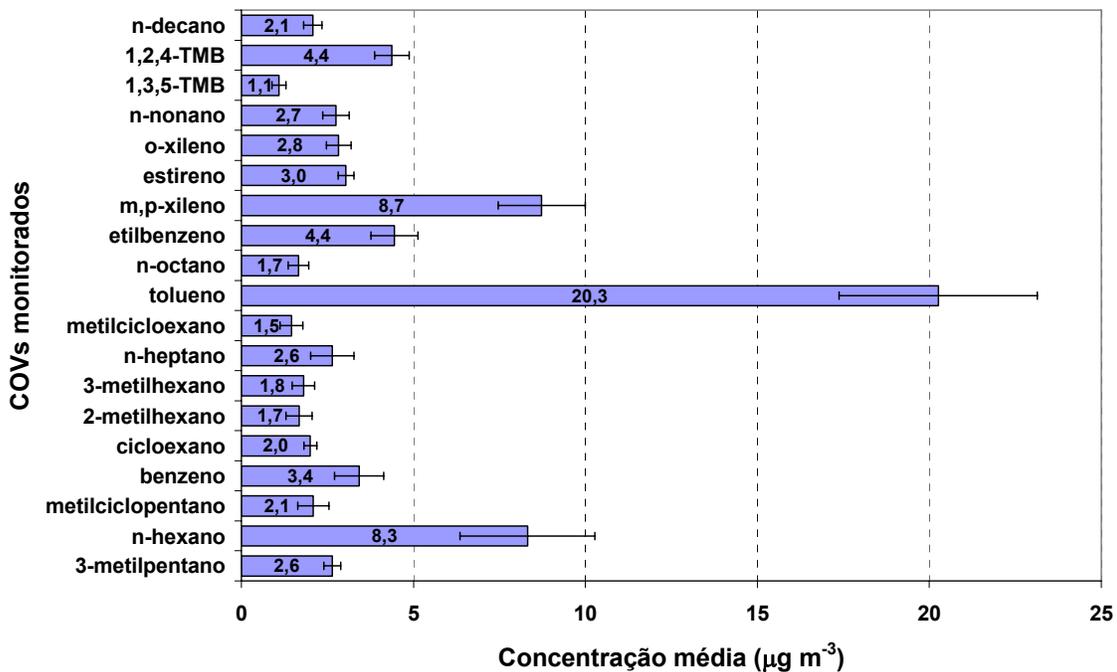


Figura 5.17 – Intervalo com 95 % de confiança para a concentração média obtida para COV na amostragem ativa seqüencial efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

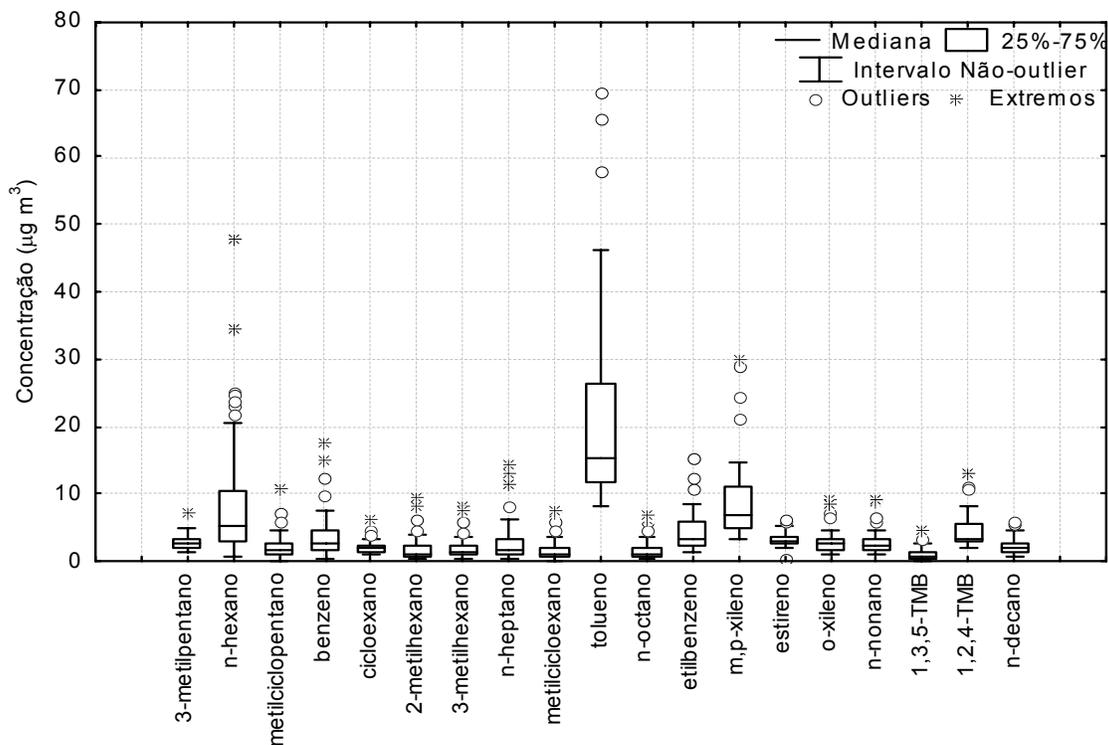


Figura 5.18 – “Box plots” obtidos para as concentrações de COV na amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

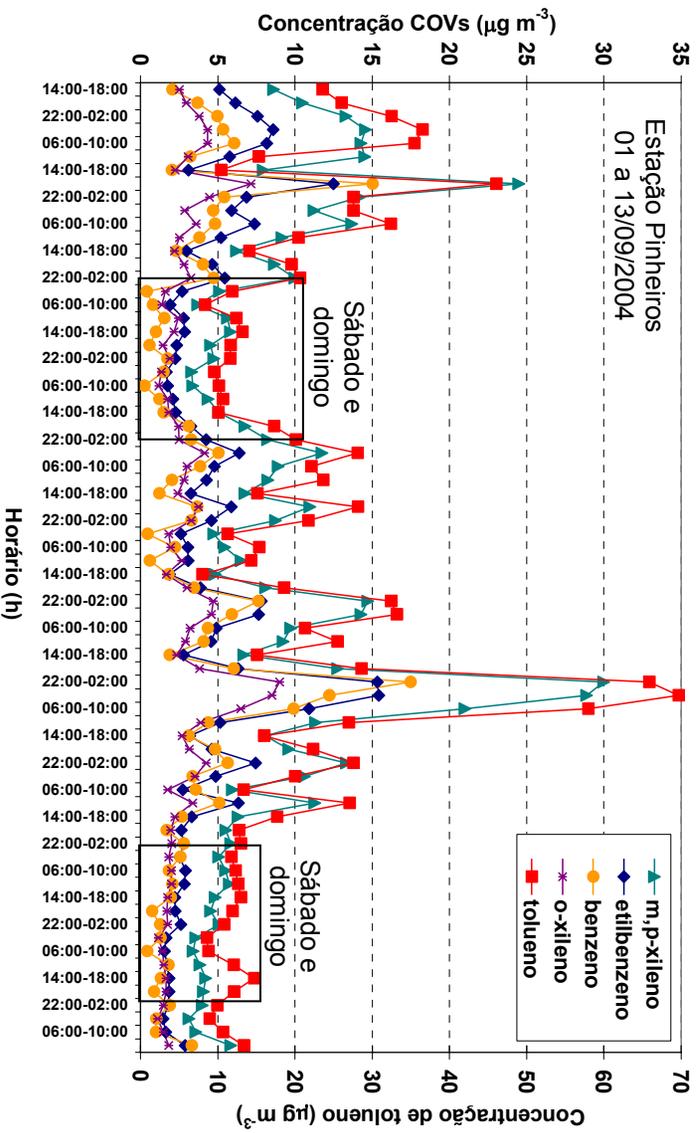


Figura 5.19 – Variação temporal nas concentrações de alguns compostos aromáticos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

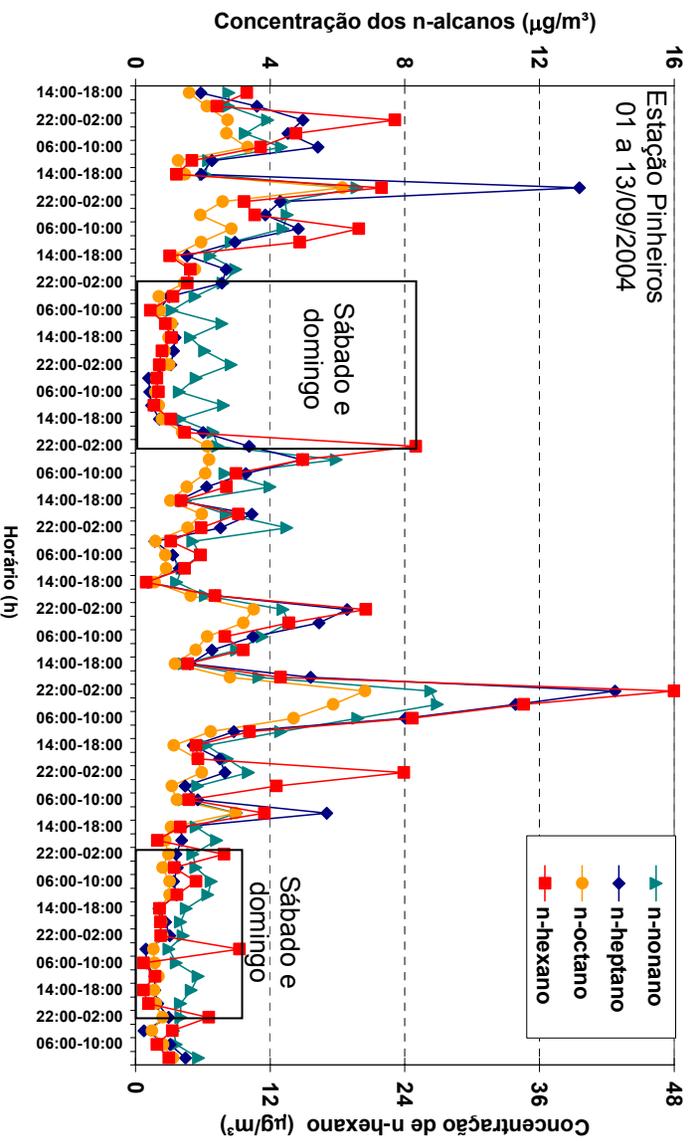


Figura 5.20 – Variação temporal nas concentrações de alguns n-alcenos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

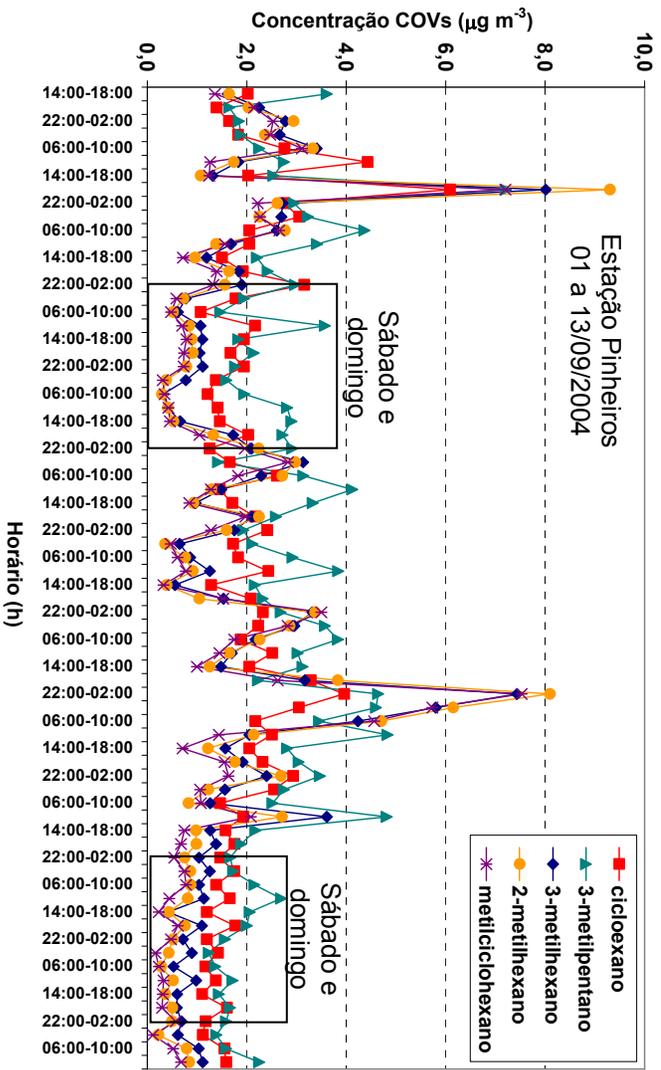


Figura 5.21 – Variação temporal nas concentrações de alguns cicloalcanos e alcanos ramificados durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

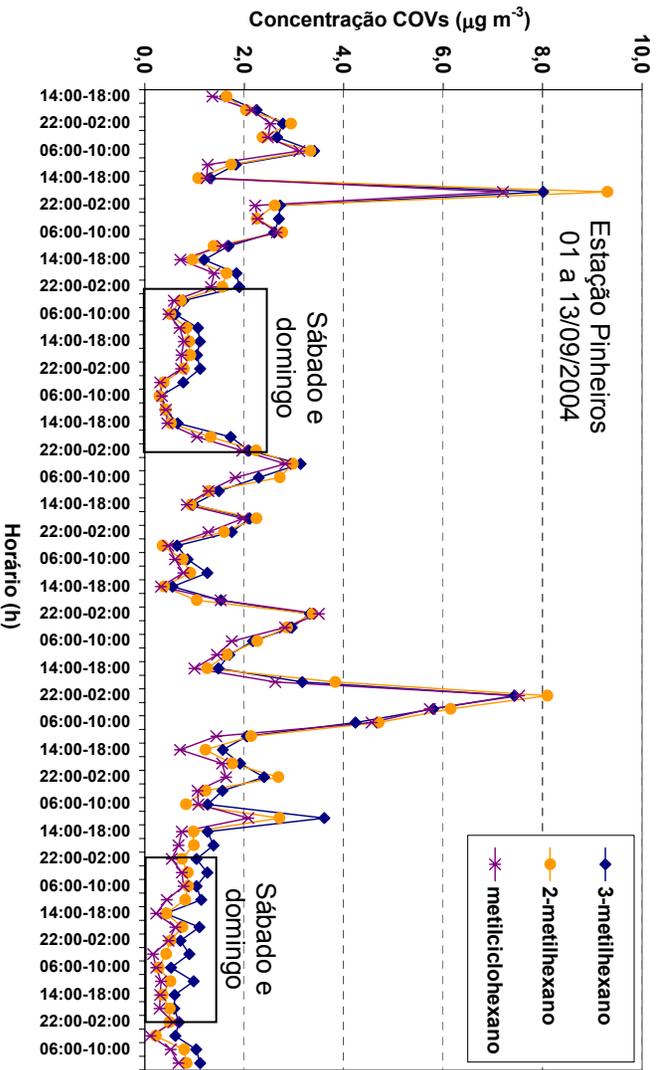


Figura 5.22 – Variação temporal nas concentrações de alguns cicloalcanos e alcanos ramificados durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros, após a retirada dos compostos cicloexano e 3-metilpentano.

Para facilitar a visualização de que compostos estiveram presentes em quais períodos, foram construídas as Figuras 5.23 a 5.26, mostradas a seguir. Nelas é possível perceber que as maiores concentrações, para praticamente todos os compostos, foram registradas para os períodos de início da noite, madrugada e início da manhã, horários das 18:00 às 22:00 h, 22:00 às 02:00 h e 02:00 às 06:00 h. Em tais períodos não se espera grande influência de fontes de emissão veicular próximas (pouco tráfego na Rua Professor Frederico Hermann Jr. e Marginal Pinheiros) e são normalmente registradas piores condições de dispersão de poluentes atmosféricos, como visto na seção 5.3. Estes resultados indicam que, no período monitorado (01 a 13/09/04), as maiores concentrações de COV registradas na Estação Pinheiros podem (a exemplo de outros poluentes como CO, NO e MP<sub>10</sub>) ser atribuídas às piores condições de dispersão no período noturno, que elevam a concentração destes na região estudada, em função da maior estabilidade atmosférica registradas durante o inverno em São Paulo.

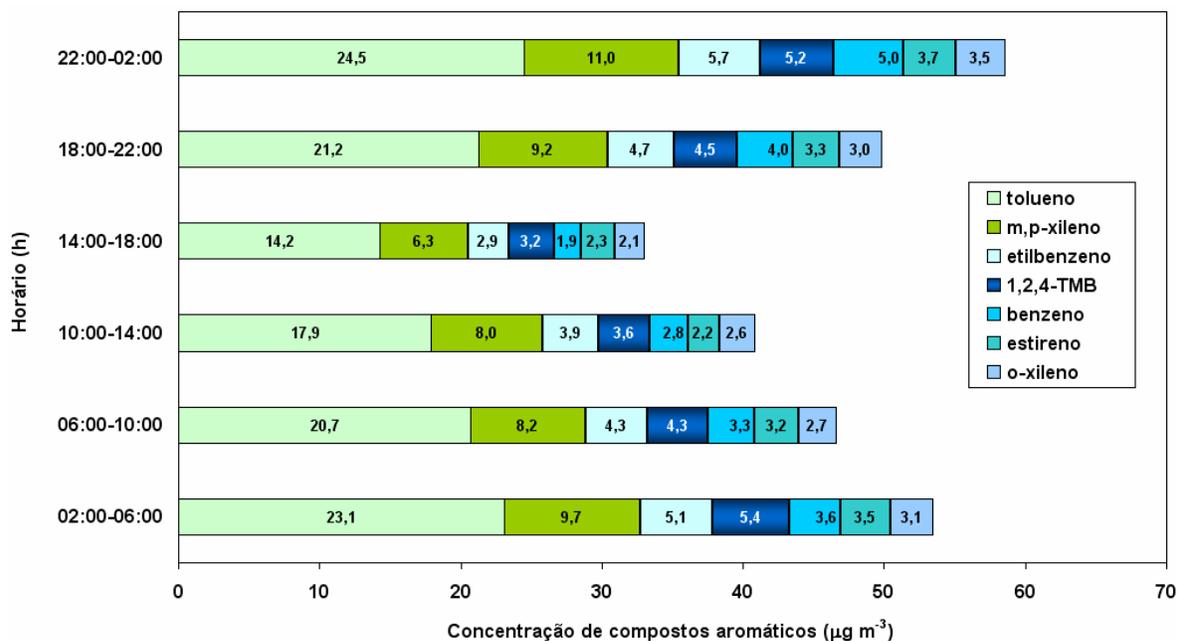


Figura 5.23 – Concentrações médias de compostos aromáticos por período de amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

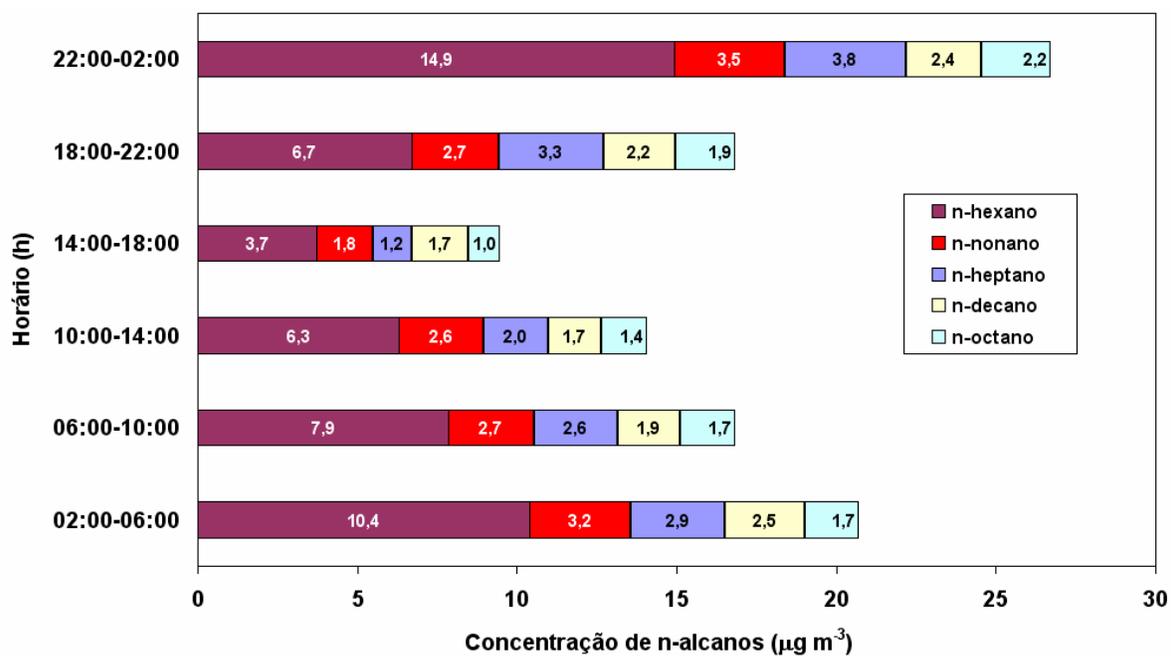


Figura 5.24 – Concentrações médias de n-alcenos por período de amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

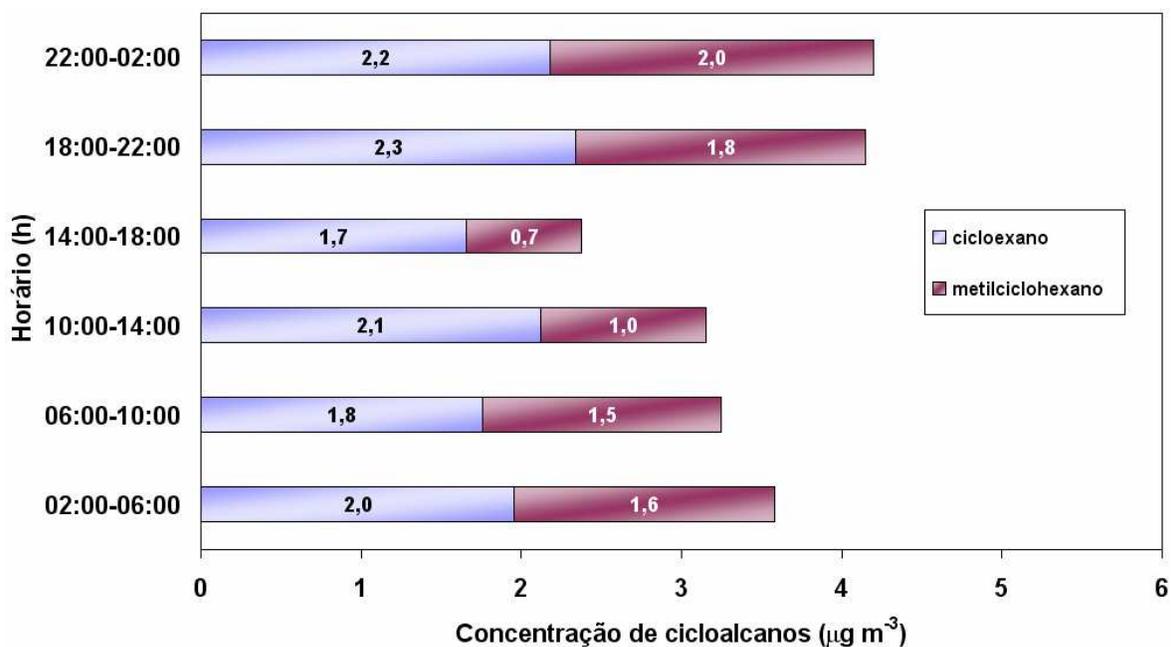


Figura 5.25 – Concentrações médias de cicloalcanos por período de amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

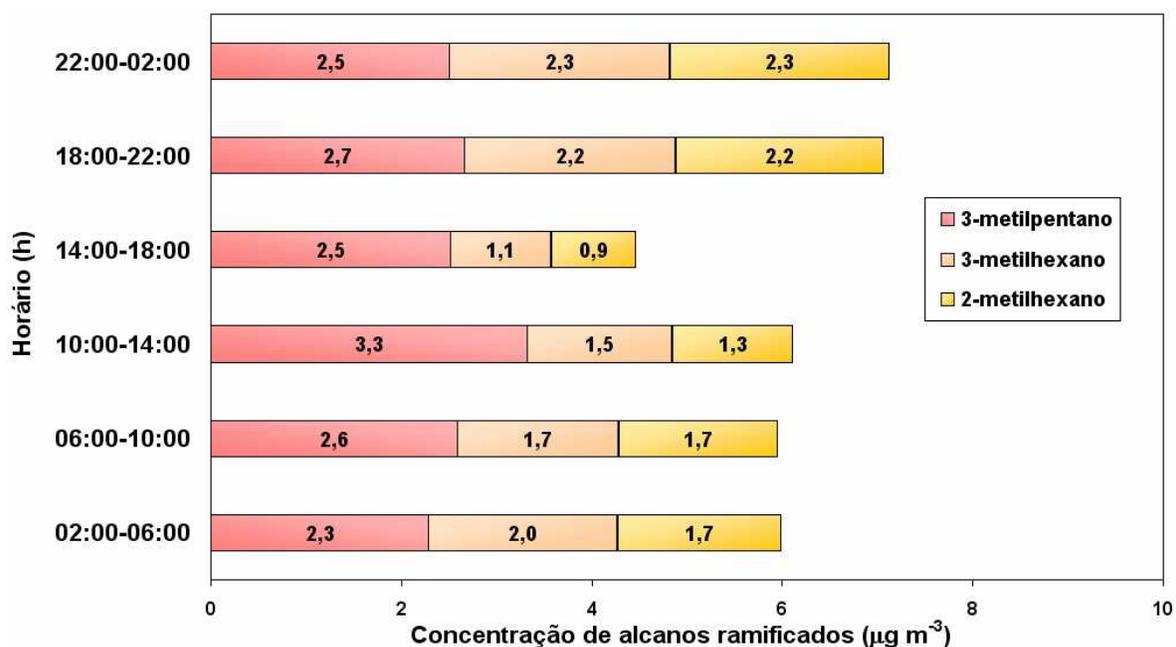


Figura 5.26 – Concentrações médias de alcanos ramificados por período de amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

Deve-se também observar que maiores concentrações são observadas conjuntamente em praticamente todos os compostos de uma mesma classe, dentro do mesmo período, isto é, não há em geral casos onde as concentrações de um determinado composto aumentam, enquanto as concentrações dos demais diminuem, por exemplo. Isto é um forte indicativo de que compostos pertencentes a uma mesma classe possuem um mesmo tipo de fonte de emissão.

Destaca-se ainda nas Figuras 5.23 a 5.26 que os mesmos tipos de perfis de distribuição de concentração por período foram encontrados para os compostos presentes em níveis maiores (aromáticos e n-alcanos). Isto mostra que os compostos presentes em maiores concentrações são provavelmente provenientes de uma mesma fonte de emissão predominante na região estudada e tiveram suas concentrações influenciadas na mesma proporção pelos mesmos fatores meteorológicos. Possivelmente, a principal fonte de emissão correspondeu aos veículos que circulam na Marginal Pinheiros, avenidas e ruas próximas à estação estudada. Os perfis de distribuição temporal são semelhantes aos

encontrados nas Figuras 5.3, 5.4a e 5.9, respectivamente, classe de estabilidade, umidade relativa do ar e poluentes tais como CO, NO e MP<sub>10</sub>.

O mesmo tipo de perfil de distribuição temporal das concentrações não foi necessariamente observado para todos os compostos nas Figuras 5.25 e 5.26, compostos presentes em menores concentrações. Vê-se que, comparativamente às Figuras 5.23 a 5.24, os compostos cicloexano e 3-metilpentano apresentaram variações temporais distintas dos demais, como já havia sido detectado nas Figuras 5.21 e 5.22.

Nas Figuras 5.27 a 5.36, mostra-se que foram obtidas correlações lineares bem estabelecidas quando a concentração de um COV foi plotada versus a concentração de outro COV ou a concentração de um poluente primário, obtidas no mesmo período. Coeficientes de determinação maiores que 0,70 foram obtidos para praticamente todos os compostos monitorados, reforçando as afirmativas anteriores em relação a uma mesma fonte de emissão e mesma influência meteorológica no período monitorado. Alguns dos coeficientes de determinação mais próximos a 1 foram obtidos para m,p-xilenos versus etilbenzeno e m,p-xilenos versus o-xileno, compostos que apresentam normalmente excelente correlação, conforme foi atestado nas campanhas de amostragem efetuadas nas atmosferas internas e externas aos túneis da cidade de São Paulo (capítulo 4) e tem sido reportado pela literatura científica (MONOD et al., 2001).

Em particular os gráficos das Figuras 5.27 a 5.36 mostraram que houve também boa correlação entre as concentrações registradas para compostos pertencentes a classes diferentes de COV e entre estes e outros poluentes, conforme já indicavam as análises anteriores. Destacam-se os resultados das Figuras 5.35 e 5.36, os quais mostram as melhores correlações lineares obtidas entre um COV e poluentes primários como NO e CO, registradas para o composto metilcicloexano. Altas correlações entre COV e poluentes primários também foram observadas para outros COV menos estudados tais como metilciclopentano, 2-metilhexano e 3-metilhexano, resultados semelhantes aos observados por CHANG et al. (2006), que sugerem o emprego destes compostos como traçadores de emissões veiculares de COV, visto que são mais escassas outras fontes potenciais de emissão dos mesmos na atmosfera, diferentemente do que ocorre

com compostos aromáticos, traçadores mais empregados, os quais podem ser emitidos também em diversos processos industriais, atividades relacionadas ao emprego de solventes, aplicação de tintas etc.

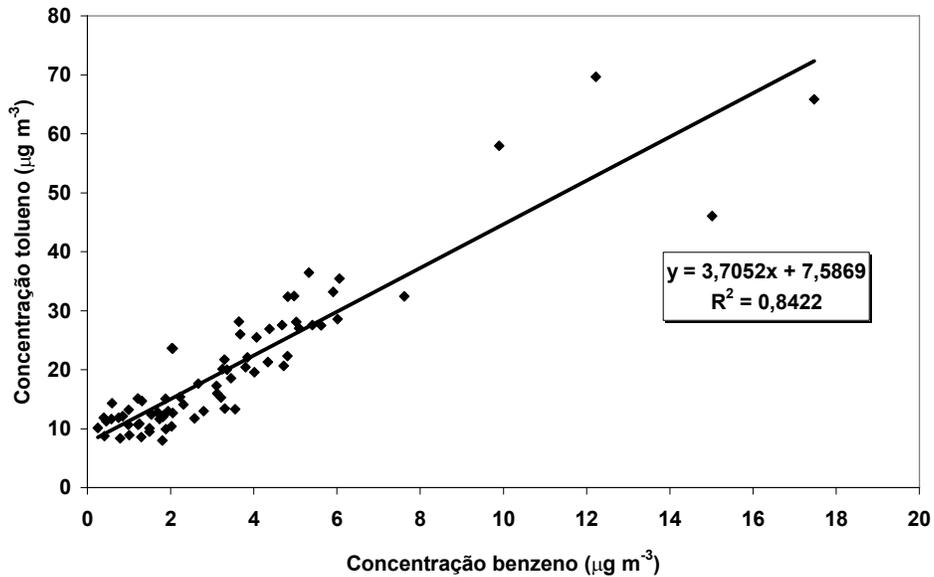


Figura 5.27 – Concentração de tolueno versus concentração de benzeno para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

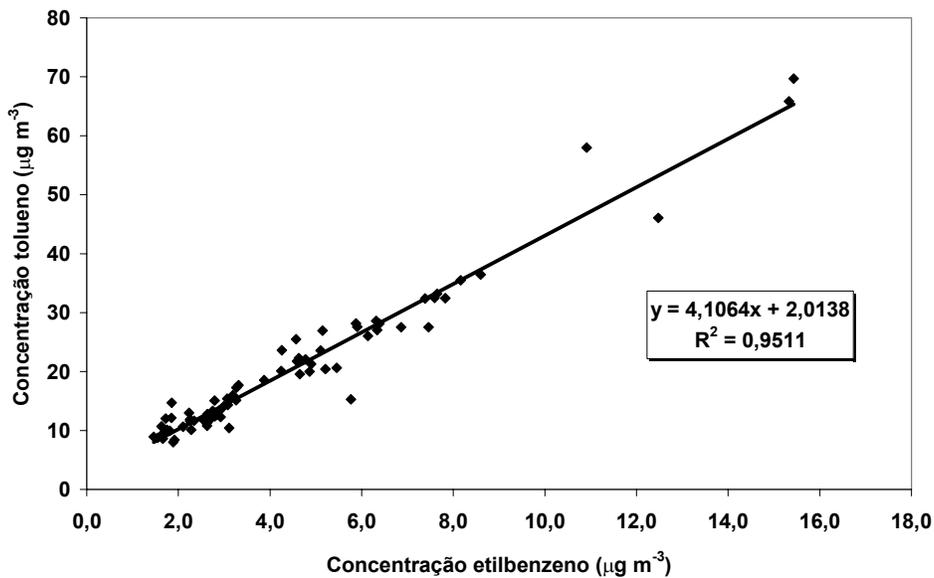


Figura 5.28 – Concentração de tolueno versus concentração de etilbenzeno para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

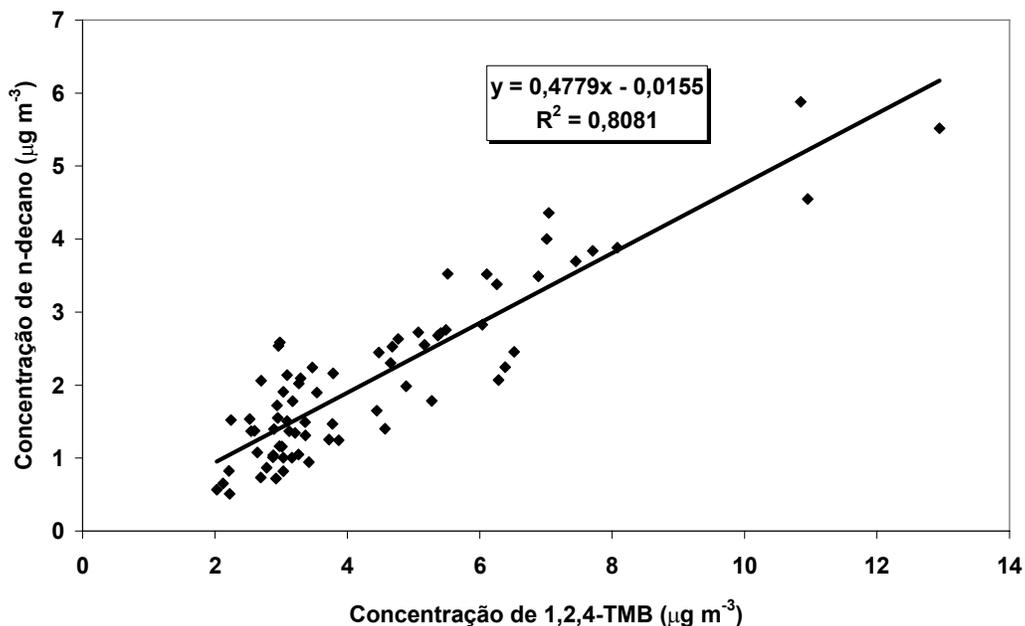


Figura 5.29 – Concentração de n-decano versus concentração de 1,2,4-TMB para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

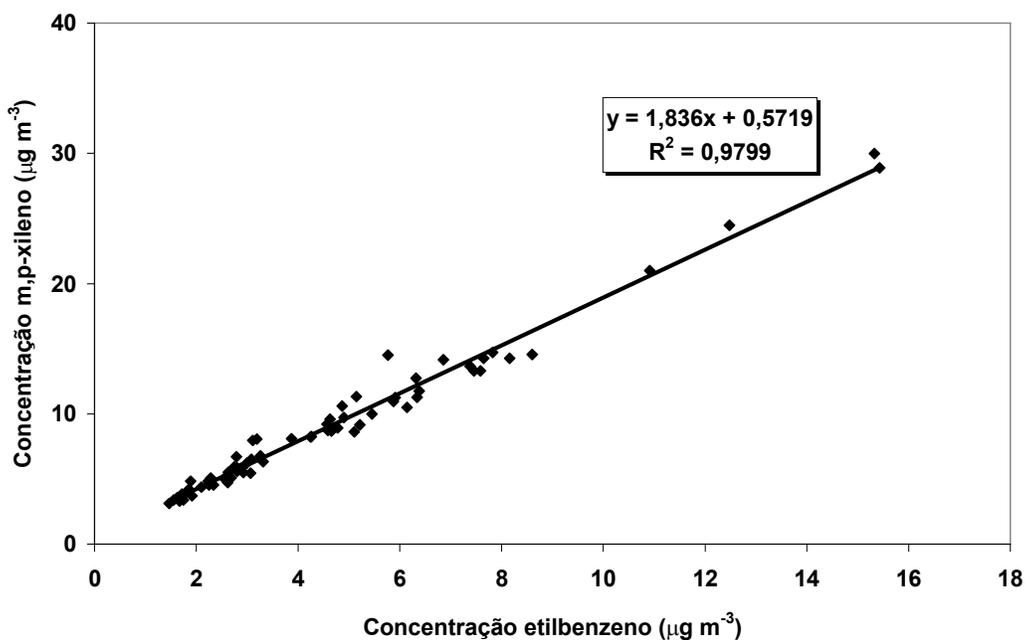


Figura 5.30 – Concentração de m,p-xilenos versus concentração de etilbenzeno para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

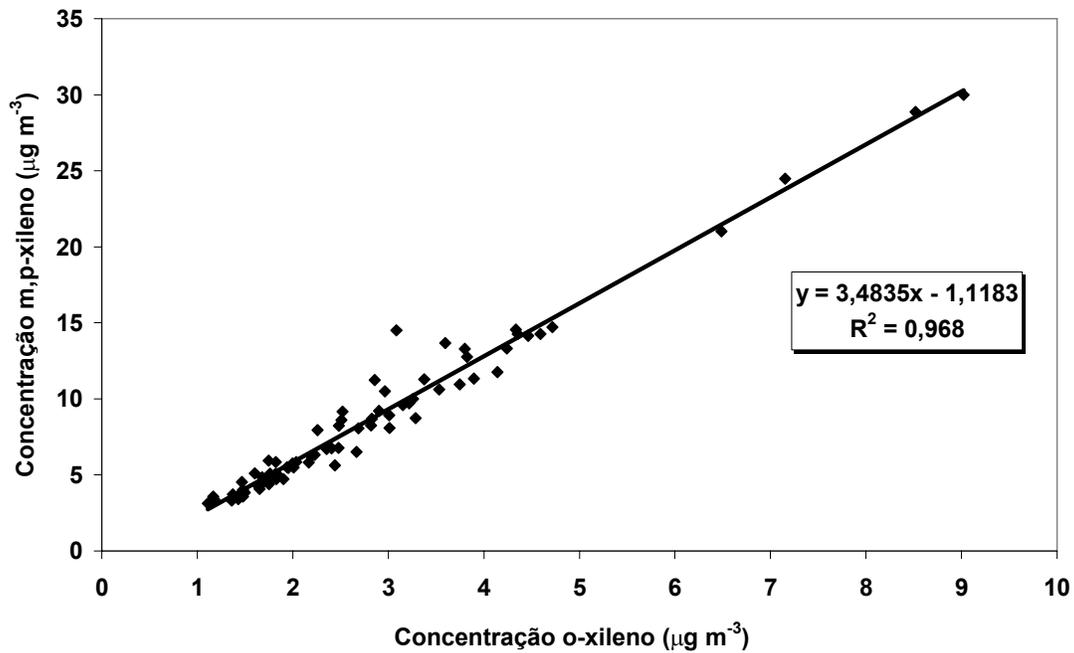


Figura 5.31 – Concentração de m,p-xilenos versus concentração de o-xileno para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

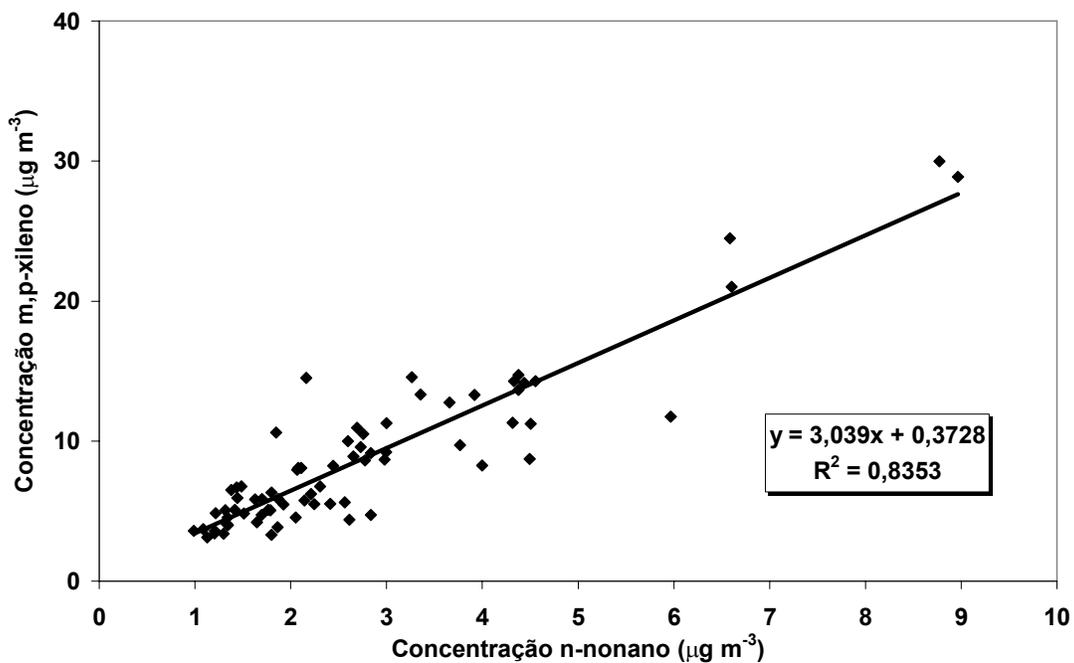


Figura 5.32 – Concentração de m,p-xilenos versus concentração de n-nonano para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

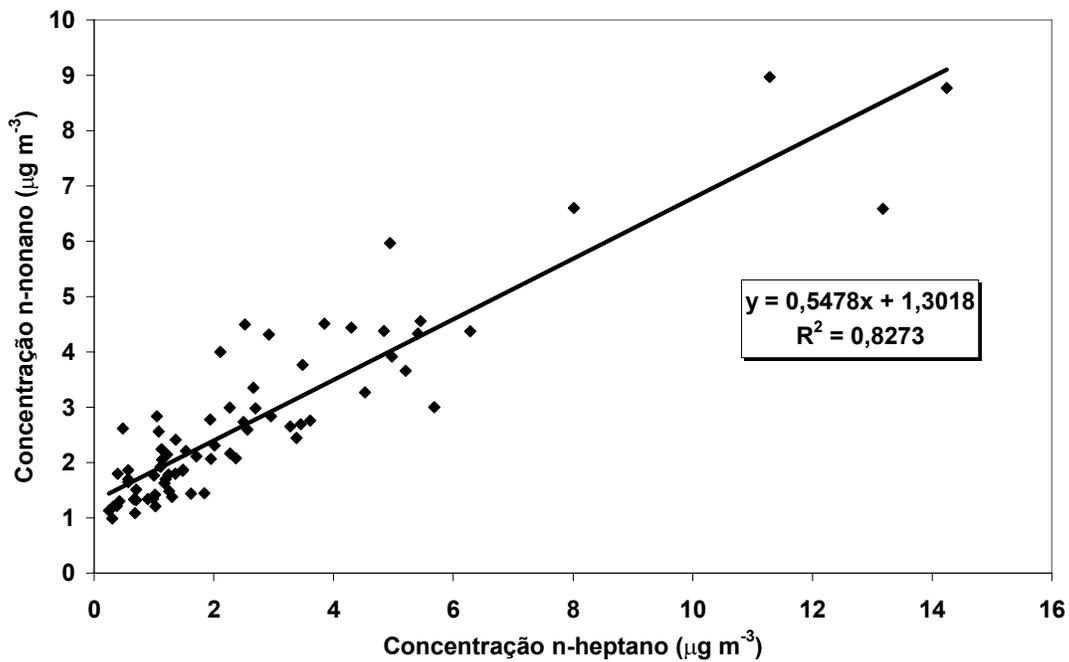


Figura 5.33 – Concentração de n-nonano versus concentração de n-heptano para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

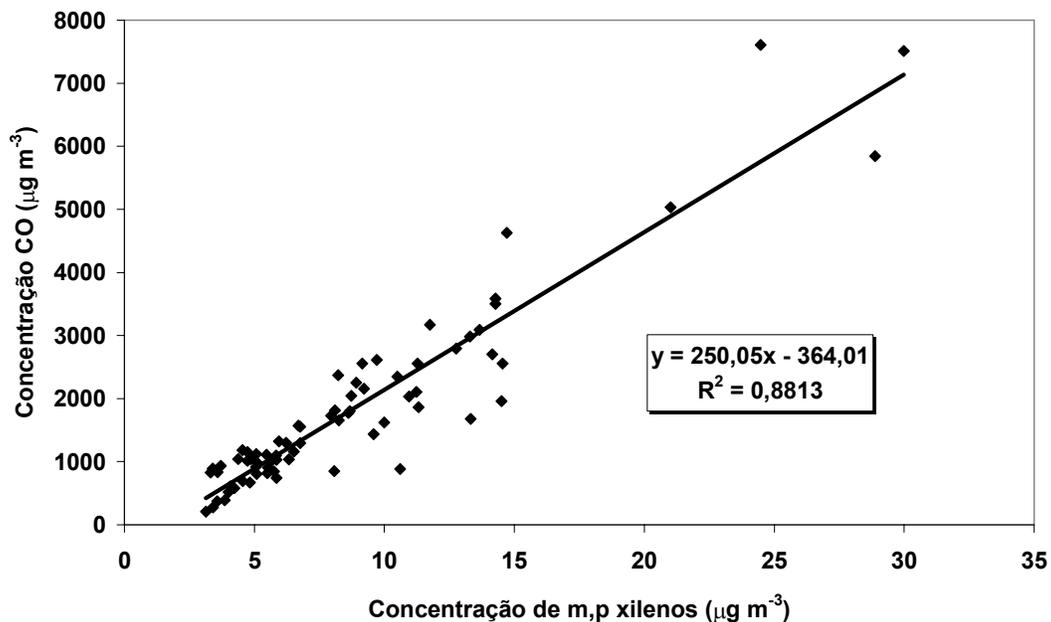


Figura 5.34 – Concentração de monóxido de carbono versus concentração de m,p-xilenos para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

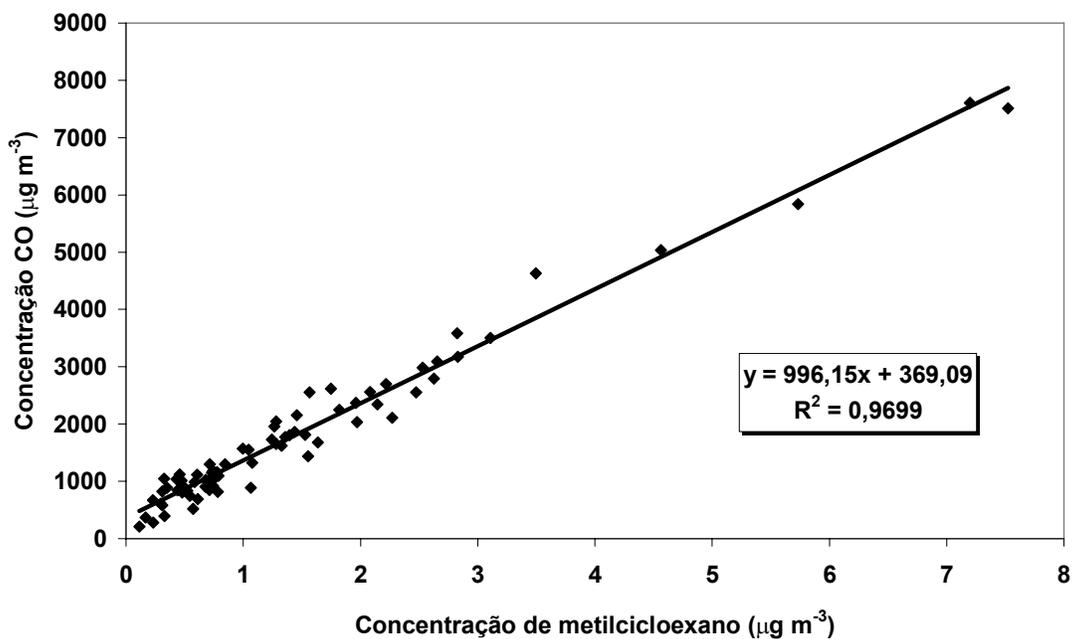


Figura 5.35 – Concentração de monóxido de carbono versus concentração de metilcicloexano para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

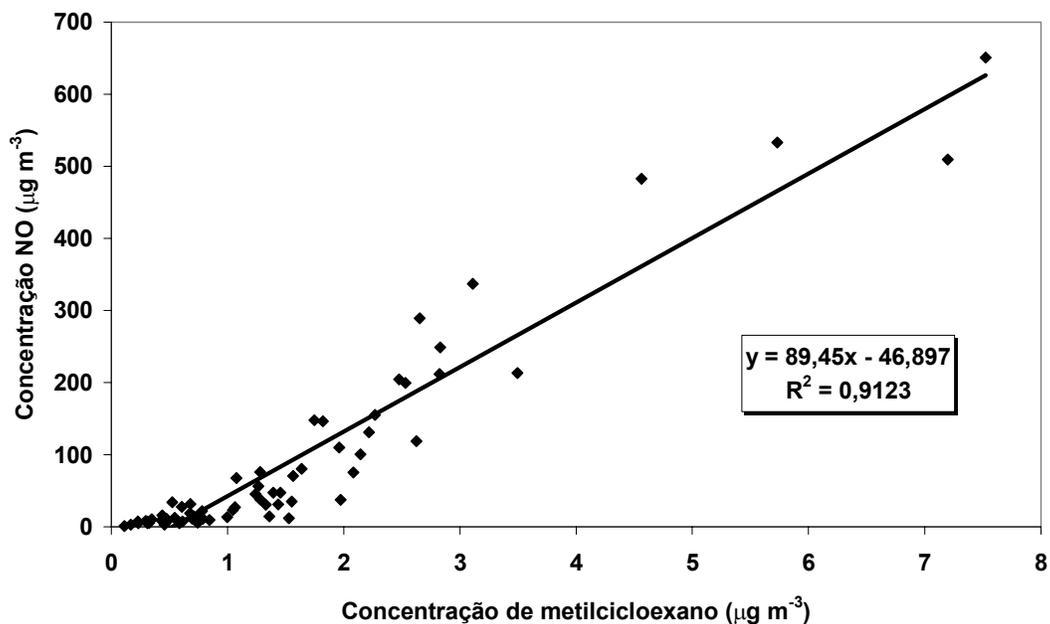
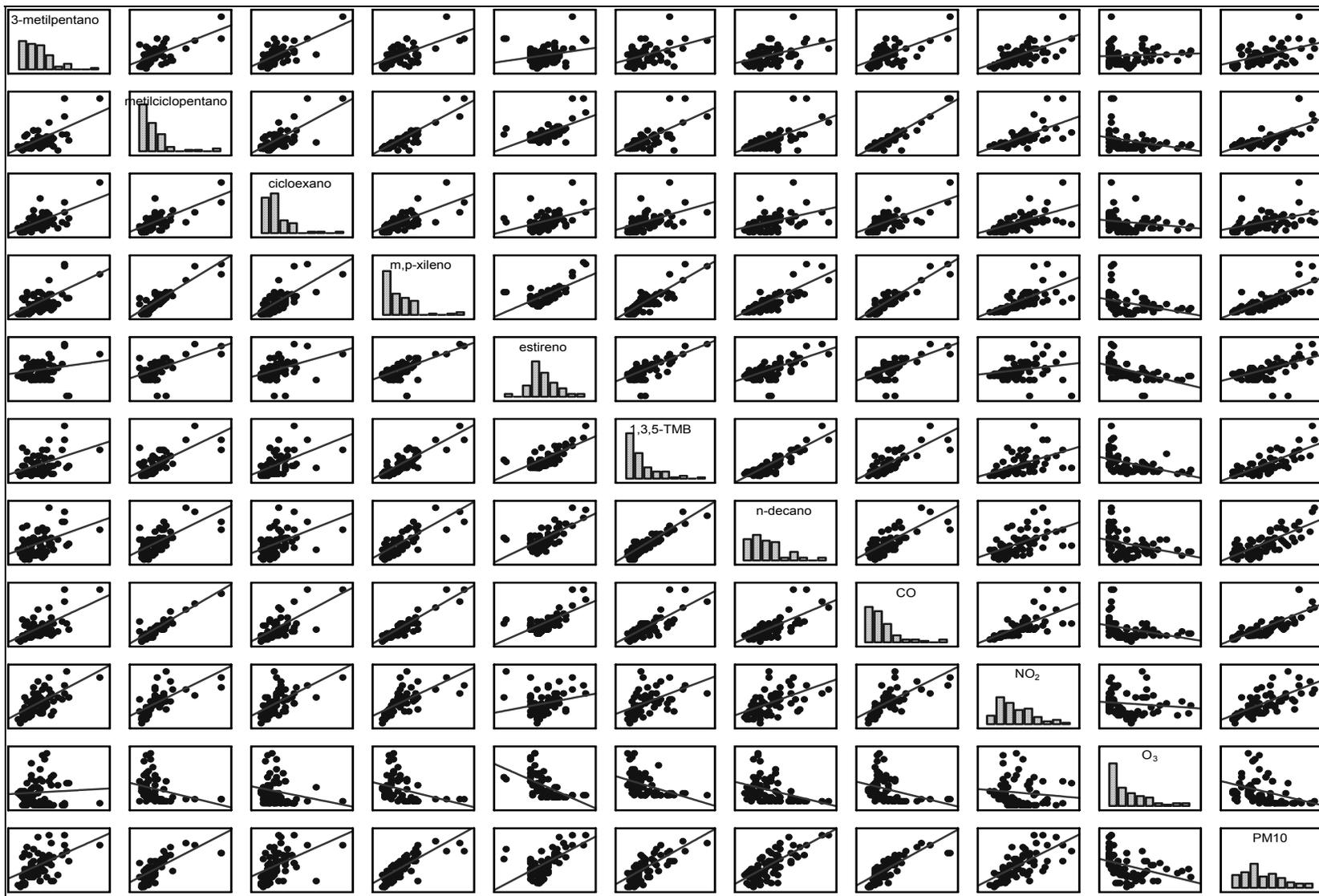


Figura 5.36 – Concentração de óxido nítrico versus concentração de metilcicloexano para os dados obtidos durante a amostragem ativa efetuada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

No Quadro 5.2 pode-se observar as correlações obtidas para as concentrações de alguns COV e poluentes monitorados durante esta campanha. Evidencia-se que principalmente os compostos 3-metilpentano e cicloexano não apresentaram correlações lineares bem estabelecidas (retas bem delineadas) com compostos aromáticos ou com n-alcenos nem com outros poluentes. Também merece ser destacada no Quadro 5.2 a ausência de correlação ou a existência de uma correlação linear muito “fraca” (com coeficiente angular negativo) entre a concentração de ozônio e as concentrações dos demais poluentes, especialmente COV reativos fotoquimicamente como m,p-xilenos, estireno e 1,3,5-TMB.

Na Figura 5.37, vê-se que as concentrações máximas de ozônio foram normalmente medidas quando as concentrações de m,p-xilenos apresentaram seus menores valores diários das 14:00 às 18:00h, horários onde se registrou as maiores temperaturas, indicando que COV neste período foram fotoquimicamente convertidos em oxidantes fotoquímicos, como o ozônio.

Uma avaliação complementar consiste na avaliação do parâmetro razão E:m-X (razão entre as concentrações de etilbenzeno e m-xileno), Figura 5.38. Nela é apresentada a variação temporal da razão E:m-X durante o período de monitoramento desta campanha. Observa-se pelo intervalo de confiança obtido para a média que este parâmetro permaneceu aproximadamente constante no período de campanha, indicando, de acordo com o que foi proposto por MONOD et al. (2001), que não houve influência significativa de reações fotoquímicas neste mesmo período, contrariando as tendências apresentadas na Figura 5.37. No entanto, os resultados da Figura 5.38 mostram que em praticamente todo o período de monitoramento os mínimos diários da razão E:m-X ocorreram no horário das 14 às 18:00 h, horário mais quente e de maiores concentrações de ozônio no local estudado.



Quadro 5.2 – Correlações lineares obtidas ao se plotar concentrações de um COV versus outro poluente.

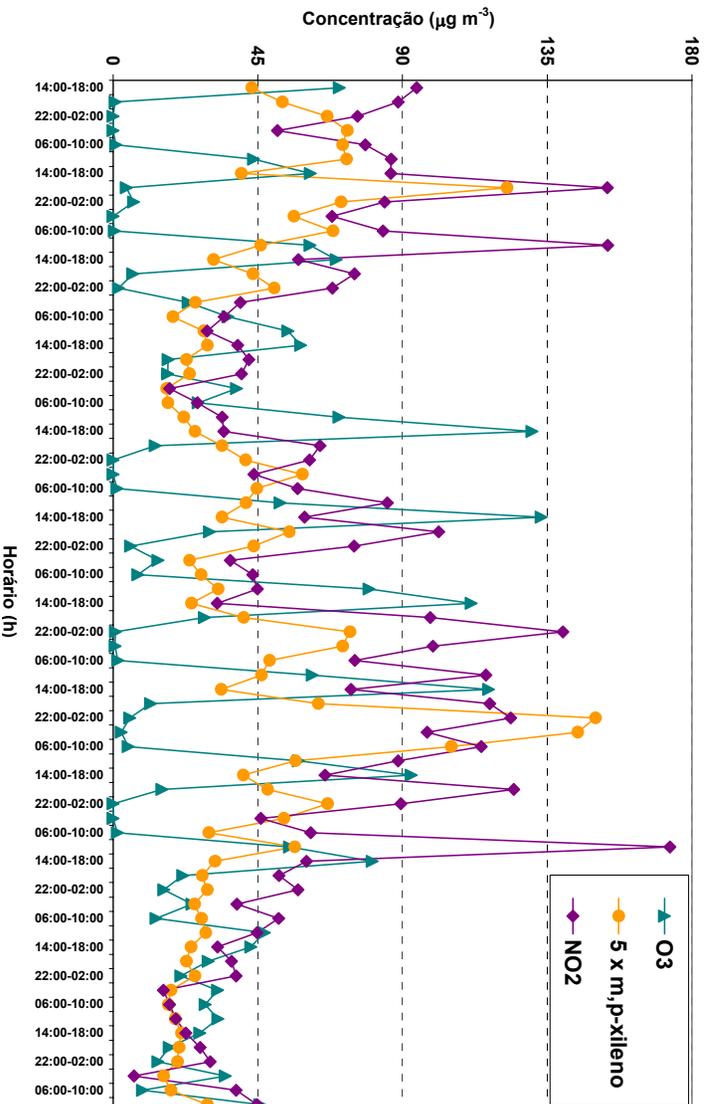


Figura 5.37 – Variação temporal das concentrações de m,p-xilenos, NO<sub>2</sub> e ozônio no período monitorado na estação Pinheiros em setembro de 2004.

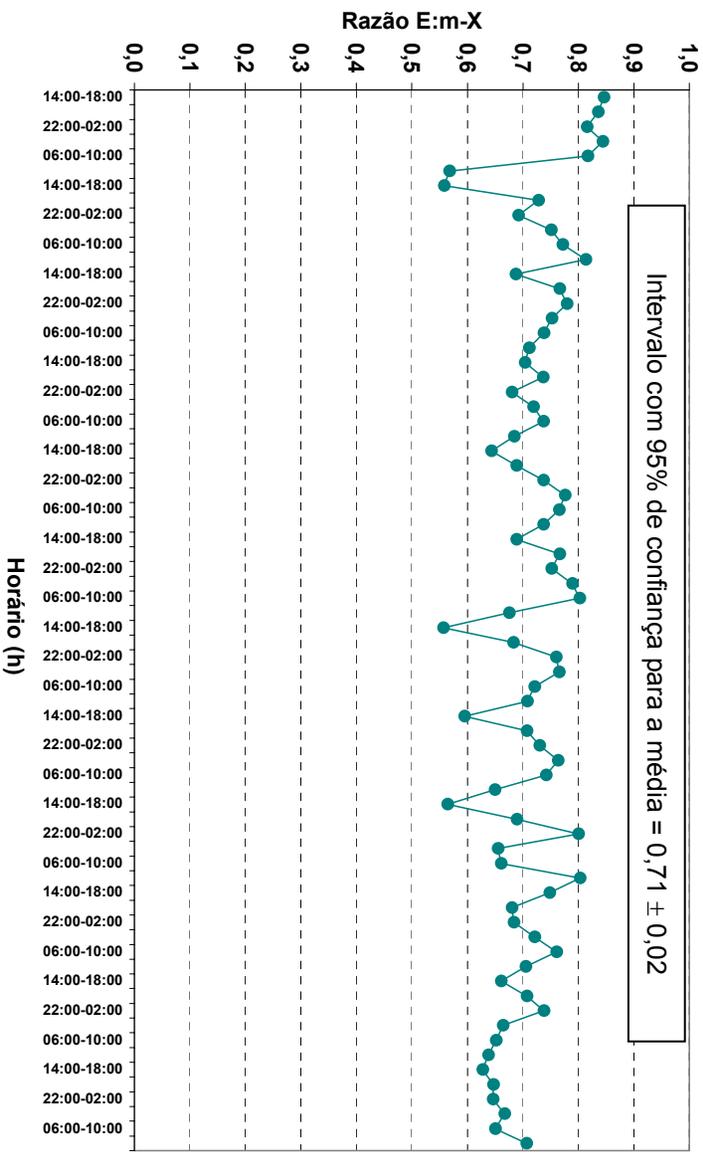


Figura 5.38 – Variação temporal da razão entre as concentrações dos compostos etilbenzeno e m-xileno durante o monitoramento ativo de COV na estação Pinheiros em setembro de 2004.

Levando-se em conta os fatos descritos no parágrafo anterior, acredita-se que a atividade fotoquímica local não tenha sido intensa, segundo as proposições de MONOD et al. (2001), entretanto, esta foi suficiente para distinguir os horários de maior atividade, havendo a geração de ozônio. A tendência observada é, entretanto, contrária à esperada, pois segundo proposto por MONOD et al. (2001), por ser o m-xileno mais reativo que o etilbenzeno, esta razão deveria ser maior quando a atividade fotoquímica fosse maior.

Estes desvios da tendência esperada teoricamente podem ser reflexo da proximidade das fontes emissoras no local de coleta. O parâmetro razão E:m-X será avaliado em seções posteriores na análise multivariada em conjunto com as concentrações dos poluentes a fim de que as tendências observadas anteriormente possam se confirmar ou não.

Por fim, analisou-se a variação temporal do parâmetro razão B:T (razão entre as concentrações de benzeno e tolueno). Na Figura 5.39 é mostrada a variação da razão B:T para o período monitorado. Havia sido verificado massas relativamente altas de benzeno no branco de campo realizado, cerca de 24 ng. Em função disto, foram plotadas razões B:T obtidas considerando ou não a influência do branco de campo no valor das concentrações obtidas. É interessante destacar que, dentre as campanhas efetuadas anteriormente, somente nas campanhas realizadas nos túneis da cidade de São Paulo haviam sido detectadas massas relativamente elevadas nos brancos de campo.

Nota-se na Figura 5.39 que o perfil de variação temporal deste parâmetro sofre algumas modificações quando se considera (razão B:T) ou não as massas quantificadas no branco (razão B:T sb), nem sempre havendo correspondência entre máximos e mínimos nas duas curvas, tornando a análise deste parâmetro complexa. Observa-se, entretanto, que os valores registrados sem considerar as massas presentes nos brancos são cerca de duas vezes maiores. Vê-se ainda que o valor médio obtido sem a inclusão do branco foi mais próximo ao valor encontrado por GEE e SOLLARS (1998), os quais encontraram um valor médio para a razão B:T de 0,5 na cidade de São Paulo, tendo este parâmetro variações entre 0,3 e 0,5 para a maioria das cidades da América Latina e entre 0,2 a 0,5 para a maioria das cidades do mundo em que este estudo foi conduzido. Segundo

a proposição destes autores, tais valores indicam a predominância de emissões veiculares no local estudado, durante o período de monitoramento, como também foi observado na pré-campanha realizada em dezembro de 2003.

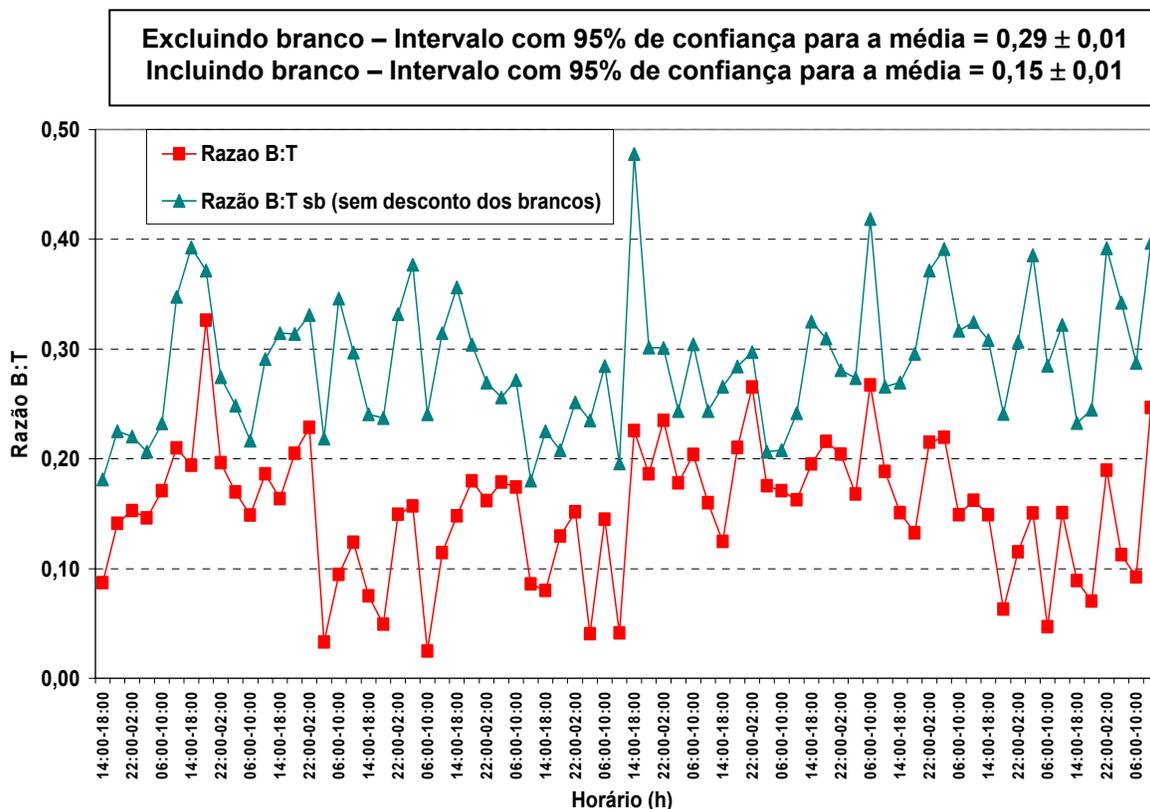


Figura 5.39 – Variação temporal da razão B:T para a campanha de monitoramento ativo de COV realizada em setembro de 2004 na estação Pinheiros.

O fato observado no parágrafo anterior reafirma os problemas existentes no branco de campo, o qual mostrou uma massa elevada de benzeno, dentre outros compostos, no mesmo. Isto prejudicou, sobretudo, a quantificação deste composto nesta campanha e, como será discutido mais adiante, acarretou em maior incerteza na estimativa das taxas de amostragem passiva deste e outros COV. As duas razões B:T e B:T sb serão avaliadas nas análises multivariadas efetuadas na próxima seção.

Na seção seguinte será efetuada uma análise multivariada a fim de extrair mais informações a respeito dos dados desta campanha.

### 5.4.3 – Análise multivariada do conjunto de dados: investigando padrões.

Efetuiu-se primeiramente uma Análise de Componentes Principais (PCA) para o conjunto de dados englobando as concentrações de COV, CO, NO, NO<sub>2</sub>, MP<sub>10</sub> e ozônio, parâmetros meteorológicos (velocidade do vento, temperatura ambiente, umidade relativa do ar, pressão atmosférica) e as razões B:T, E:m-x e B:T sb (razão sem considerar os brancos). Os mesmos softwares e programas auxiliares empregados no capítulo 4 foram usados nesta análise. O conjunto de dados foi auto-escalado.

Além das variáveis citadas no parágrafo anterior, o dia de coleta, o horário de coleta, a classe de estabilidade de Pasquill-Gifford e a direção do vento foram empregados como variáveis classificatórias na tentativa de identificar o agrupamento das amostras em termos das componentes principais. Para o emprego destas variáveis, foram necessários alguns procedimentos para estabelecimento de médias para os períodos de quatro horas em que foi efetuada a coleta seqüencial dos COV.

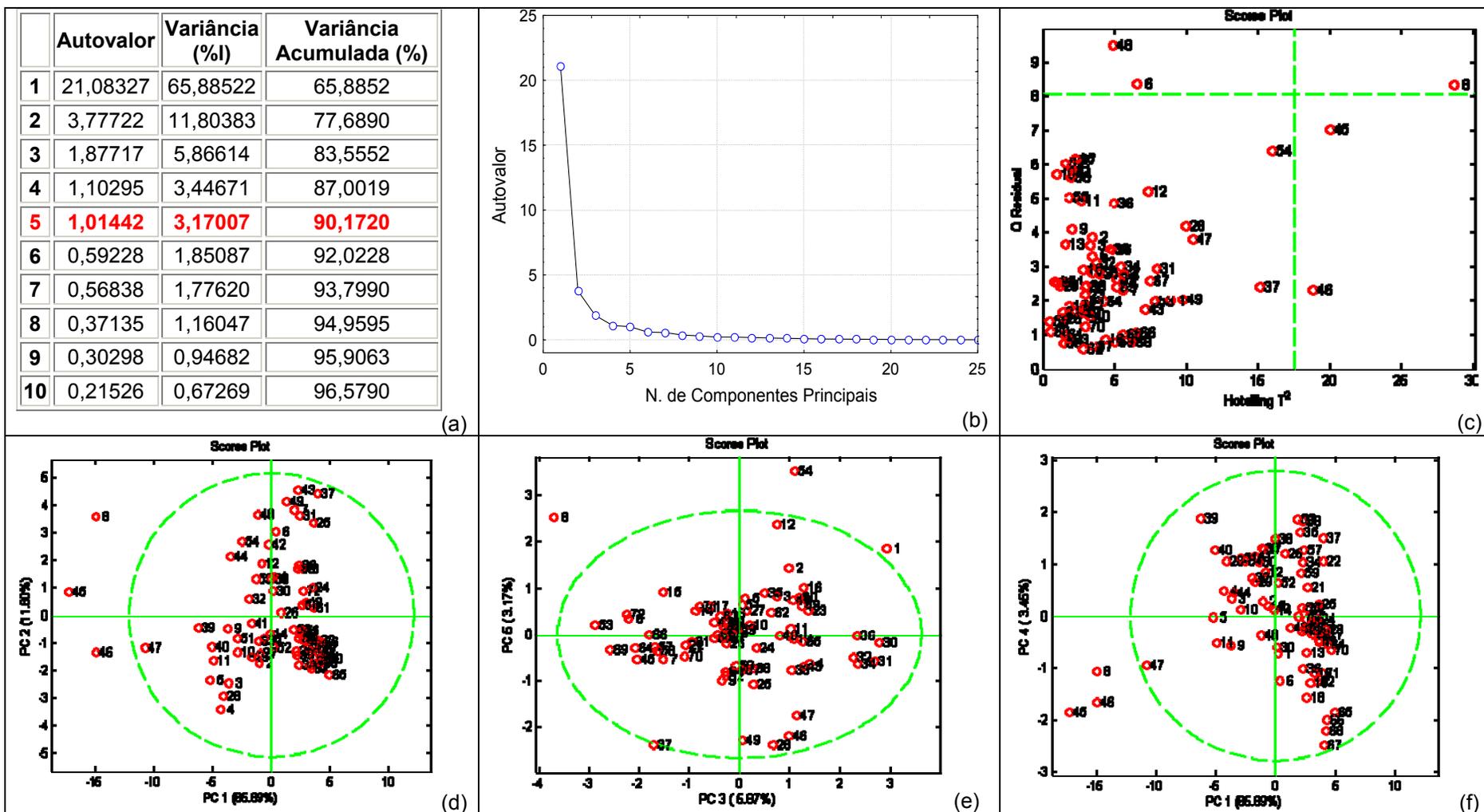
Para a classe de estabilidade, de posse dos valores de  $\sigma_{\theta}$  e das respectivas horas quando os mesmos foram observados, estabeleceu-se a classe de estabilidade associada. Para cada quatro dados horários, médias foram calculadas em função dos valores numéricos relacionados na Tabela 5.3. Para períodos em que se registrou calmaria, o período inteiro foi considerado de calmaria se o número de horas neste estado foi maior que duas horas. Em períodos de quatro horas nos quais calmaria foi registrada em somente uma hora, este dado foi desprezado e a classe de estabilidade média foi estabelecida em função das demais observações. Em função dos dados da Tabela 5.3, os valores médios obtidos foram associados às classes de estabilidade. Por exemplo, se um valor médio calculado foi de 1,33, isto significa que a “classe de estabilidade média” associada ao mesmo esteve situada entre as classes C e D, portanto tal dado foi classificado como tendo classe C-D.

Para a direção do vento, médias para períodos de quatro horas foram obtidas efetuando-se a soma vetorial do vetor velocidade e se calculando o ângulo do vetor resultante, um dos procedimentos recomendados em (US EPA, 2000).

Observou-se, entretanto, poucas mudanças repentinas nesta variável dentro dos períodos de quatro horas.

Para o conjunto de dados acima citado, a matriz de dados foi auto-escalada. A análise dos autovalores mostrou que cinco componentes principais foram suficientes para descrever cerca de 90,2 % da variância dos dados. Os resultados iniciais desta análise podem ser vistos no Quadro 5.3. Neste pode ser percebido que algumas amostras estiveram fora do limite com 99 % de confiança para as estatísticas  $T^2$  de Hotelling e Q residual (Quadro 5.3c). Algumas delas também estiveram fora das elipses delimitadas pela distribuição dos Scores (Quadro 5.3d, 5.3e e 5.3f).

Avaliando-se amostra por amostra, verificou-se que as amostras de números 48 (09/09/04 das 10 às 14 h), amostra 8 (02/09/04 das 18 às 22 h) e 6 (02/09/04 das 10 às 14 h) apresentaram-se com resíduos relativamente altos por conta, respectivamente, das variáveis estireno e cicloexano. A retirada destas amostras da análise foi testada e se verificou que a variância explicada pelas cinco componentes principais aumentou somente 0,5 %. O mesmo tipo de procedimento para as amostras restantes provocou a diminuição da variância explicada pelo modelo, indicando que as mesmas foram importantes na construção das componentes principais. Deste modo, optou-se por manter todas as amostras nas análises subseqüentes.



Quadro 5.3 – Resultados iniciais da análise de componentes principais para a campanha de validação da amostragem passiva de COV.

Vale destacar que para o conjunto com todas as amostras, as variâncias explicadas por variável (comunalidades) foram superiores a 0,70, indicando que mais de 70 % da variação apresentada por cada variável unicamente foi adequadamente descrita pelas componentes principais. Exceção ocorreu para o cicloexano que registrou uma comunalidade  $\cong 0,67$ . Com a retirada das amostras 6, 8 e 48, esta comunalidade aumentou somente para 0,689, não justificando a retirada das mesmas. Somente com seis componentes principais esta variável apresentou comunalidade maior que 70 %.

Nas Figuras 5.40a e 5.40b são observadas os gráficos dos Loadings e dos Scores para as duas primeiras componentes principais, as quais explicam cerca de 78 % da variância total dos dados. A identificação das amostras na Figura 5.40b foi feita em relação ao dia de coleta e ao horário de início das coletas. Assim, por exemplo, 9/9-06 se refere à amostra coletada no dia 9/9/2004 das 6 às 10 h da manhã.

Na Figura 5.40a está indicado o agrupamento das variáveis analisadas em relação às duas primeiras componentes principais. Nela verifica-se que a primeira componente principal fornece uma separação das variáveis em dois grandes grupos:

- Valores positivos da primeira componente englobam as concentrações da grande maioria dos poluentes (COV, CO, óxidos de nitrogênio, MP<sub>10</sub> etc) e parâmetros tais como as razões B:T, e E:m-x;
- Valores próximos a zero e negativos da primeira componente incluem os parâmetros meteorológicos, a concentração de ozônio e a razão B:T sb sem considerar a influência dos brancos.

Além do agrupamento das variáveis citadas acima, vê-se ainda, na Figura 5.40a, que a segunda componente principal fornece, dentre outras, a distinção entre as concentrações de alguns COV (estireno, 3-metilpentano, cicloexano) e outras variáveis (NO<sub>2</sub>, razões B:T e E:m-x) em relação ao grupo maior, sendo influenciada principalmente pela temperatura ambiente, umidade relativa do ar e concentração de ozônio.

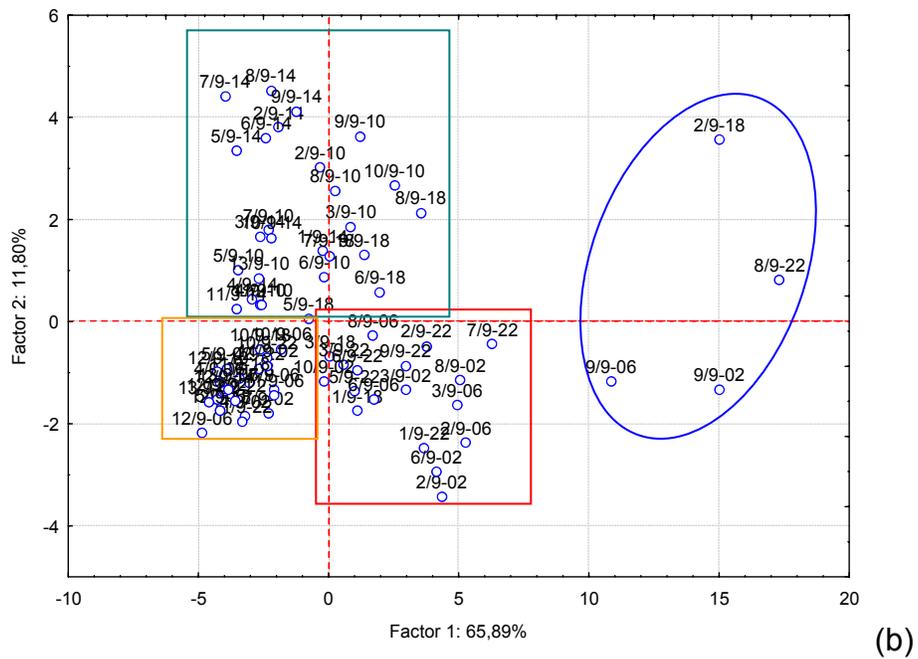
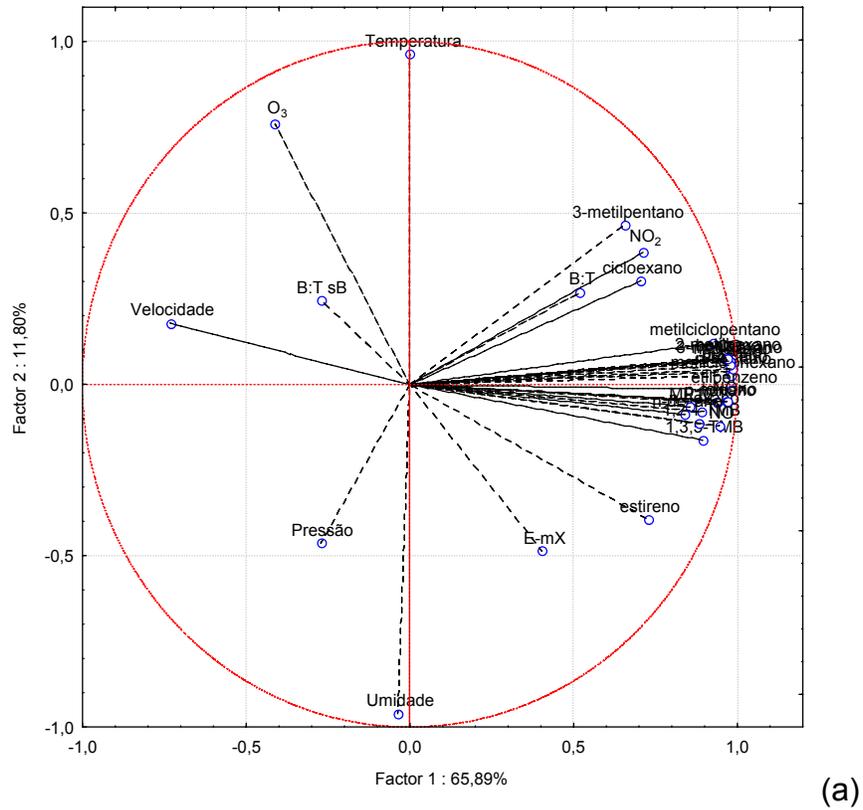


Figura 5.40 – Gráficos dos Loadings (a) e dos Scores (b) para as duas primeiras componentes principais. Monitoramento ativo de COV em setembro de 2004.

Vê-se, que a velocidade do vento apresentou tendência contrária às concentrações da grande maioria dos poluentes, exceto ozônio, indicando que aumentos na velocidade implicam geralmente em menores concentrações dos poluentes e vice-versa, o que já havia sido detectado anteriormente.

A temperatura, a qual apresentou tendência oposta a umidade relativa do ar, exerce influência diferente nas concentrações dos diversos poluentes. Para a grande maioria, parece não haver efeito significativo, porém, em relação ao grupo composto por 3-metilpentano, cicloexano e  $\text{NO}_2$ , a influência é positiva, indicando que aumentos da temperatura implicam em aumentos nas concentrações dos mesmos. Para estes COV, isto pode significar que no local de estudo há emissão evaporativa significativa destes compostos, visto que os mesmos estão entre os mais voláteis (menores pontos de ebulição) dentre os COV analisados. No caso do  $\text{NO}_2$ , as explicações devem estar relacionadas à sua atividade fotoquímica, maior quando as temperaturas são maiores, entretanto uma associação direta é complexa, pois os processos reativos são cíclicos, como discutido na seção 5.3.

Observando-se a influência da temperatura nas concentrações do COV estireno e na razão E:m-X, vê-se que seu efeito é inversamente correlacionado, isto é, aumentos na temperatura levam à diminuição nestas variáveis. Este resultado é consistente com o fato do estireno ser um dos COV mais reativos para a formação do ozônio, dentre os analisados nesta pesquisa (Tabela 2.5). Entretanto, em relação à razão E:m-X, esperava-se uma relação contrária à observada, pois como o m-xileno é mais reativo fotoquimicamente que o etilbenzeno, esperava-se que esta razão aumentasse com o crescimento da temperatura e, conseqüentemente, da atividade fotoquímica (MONOD et al. 2001).

Verificando-se a Figura 5.40b, algumas tendências são observadas nos arranjos das amostras. Existe claramente um grupo de amostras que se distingue das demais em função de seus valores mais altos em relação à primeira componente principal, grupo destacado em azul. Comparando-se com a Figura 5.40a, vê-se que estas amostras estão diretamente associadas com as concentrações da maioria dos poluentes monitorados, incluindo COV, CO, NO,  $\text{MP}_{10}$  etc. Checando o conjunto de dados, vê-se que nas mesmas foram obtidas as maiores concentrações destes poluentes em todos os períodos monitorados.

Um segundo grupo, destacado em verde, está situado em valores positivos da segunda componente principal. Este grupo agrupa a grande maioria das amostras coletadas nos horários do fim da manhã ao início da noite (10 às 14 h, 14 às 18 h e 18 às 22h). Comparando-se a distribuição espacial das amostras desse grupo com os resultados da Figura 5.40a e verificando no conjunto de dados, vê-se que este grupo de amostras inclui aquelas nas quais a temperatura ambiente foi maior (acima de 25°C) e a umidade relativa do ar menor (abaixo de 40 %). Em boa parte delas, amostras coletadas das 10 às 14 h e das 14 às 18 h, foram registradas as maiores concentrações de ozônio (acima de 40  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

Além dos grupos já destacados, destacam-se também na Figura 5.40b dois outros: um terceiro grupo, mostrado em vermelho, situado em valores positivos da primeira componente principal e negativos da segunda componente, e um quarto grupo, destacado em laranja, situado em valores negativos das duas primeiras componentes principais.

No grupo destacado em vermelho, observa-se a grande maioria das amostras coletadas na madrugada e início da manhã (22 às 2 h, 2 às 6 h e 6 às 10 h). Nestes períodos foram registradas as menores temperaturas (abaixo de 18,5°C), as maiores umidades relativas do ar (acima de 73 %) e algumas das menores concentrações de ozônio, tendências contrárias às observadas pelo grupo destacado em verde.

Para o grupo destacado em laranja, a primeira análise não demonstrou nenhuma tendência de agrupamento baseada no horário de coleta das amostras. No entanto, em virtude de sua distribuição espacial, nota-se que neste agrupamento estejam localizadas as amostras nas quais se observaram algumas das maiores velocidades de vento (acima de 2,5  $\text{m s}^{-1}$ ) e, inversamente, algumas das menores concentrações de alguns COV e outros poluentes tais como CO, NO,  $\text{MP}_{10}$  etc. Este comportamento havia sido observado sobretudo nas amostras coletadas durante os fins de semana.

As tendências indicadas nos parágrafos anteriores ficam ainda mais claras quando confrontadas com os Quadros 5.4 e 5.5, os quais mostram o gráfico dos Scores para as duas componentes principais com diferentes classificações para

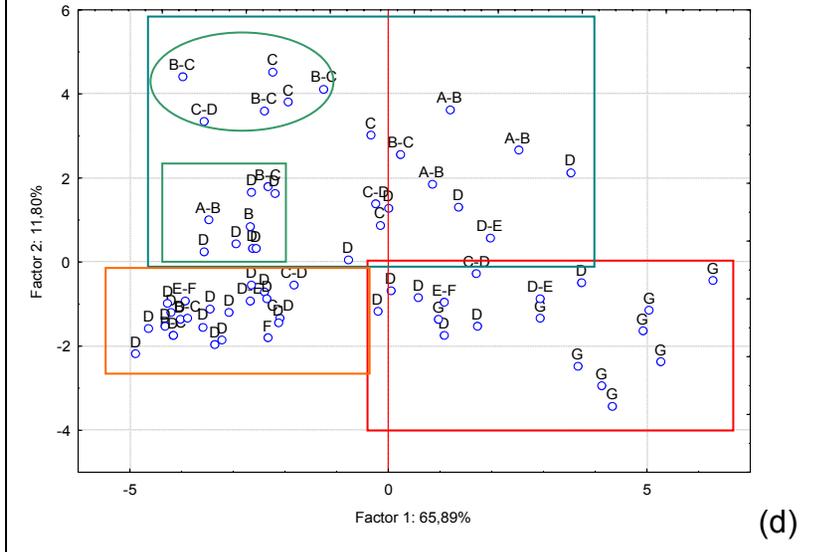
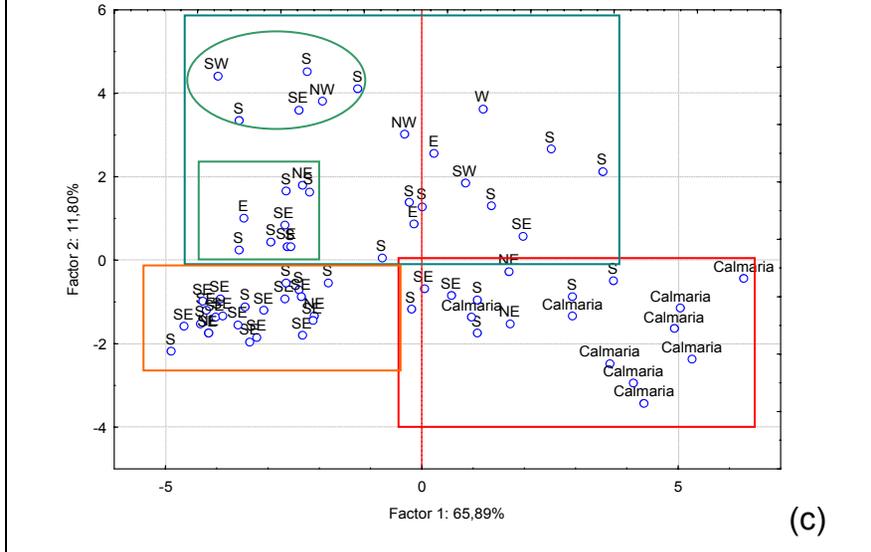
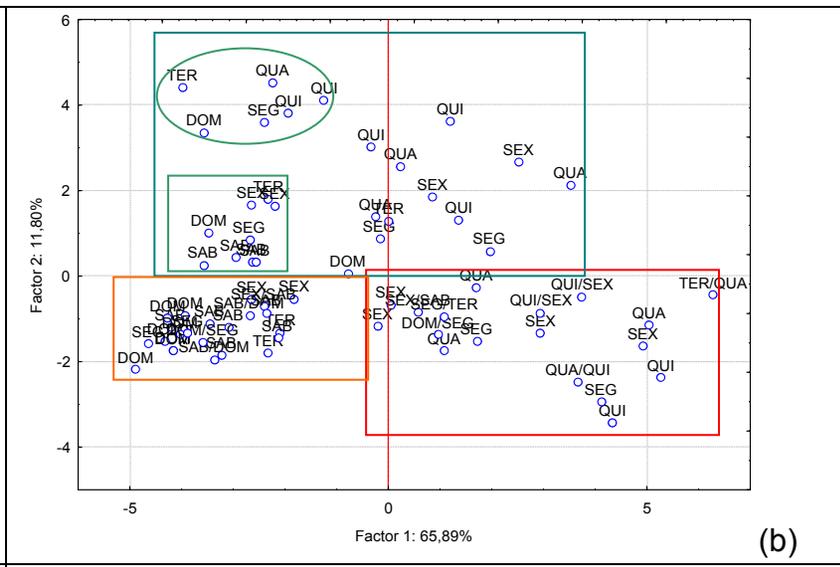
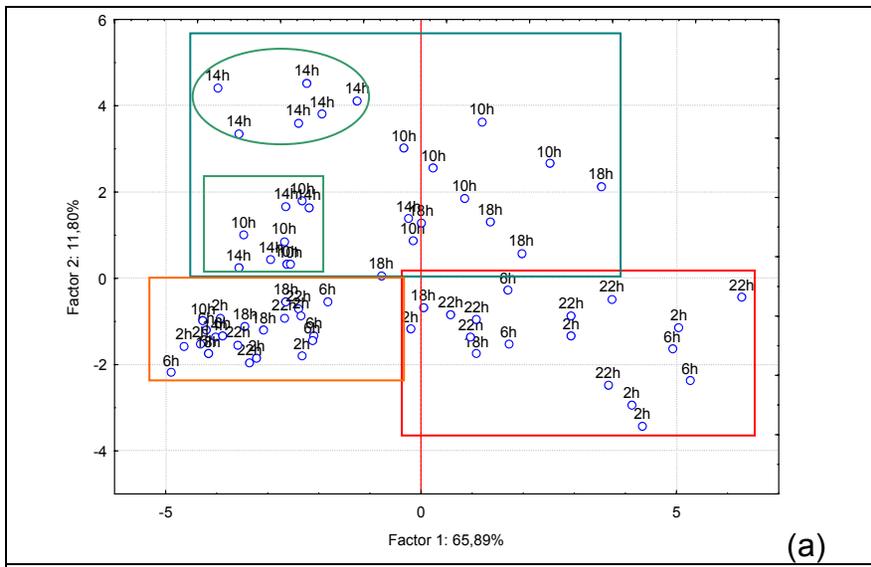
as amostras em função: (a) do horário de coleta, (b) do dia da semana, (c) da direção do vento e (d) da classe de estabilidade de Pasquill-Gifford. O Quadro 5.5 é uma réplica do Quadro 5.4 com uma ampliação da região central dos gráficos, onde não foram mostradas as amostras pertencentes ao grupo destacado em azul.

No Quadro 5.4, verifica-se que as amostras referentes ao grupo destacado em azul foram, em sua maioria observadas em episódios de calmaria, numa madrugada de quarta para quinta-feira. Verifica-se que os episódios de calmaria ocorreram somente nas amostras pertencentes aos grupos azul e vermelho.

Com respeito aos dias da semana, verifica-se uma variedade de amostras coletadas em dias diferentes pertencendo a todos os grupos identificados, entretanto vê-se que o grupo destacado em laranja conteve a grande maioria das amostras coletadas nos fins de semana (Quadro 5.4b e 5.5b), conforme se suspeitava.

Em relação à direção do vento (Quadros 5.4c e 5.5c), merece destaque o fato de as poucas amostras nas quais a direção de vento predominante teve componente oeste (W) terem sido encontradas, à exceção de uma amostra, no grupo destacado em verde. Observando-se os dados coletados, viu-se que nestas amostras foram também observadas algumas das temperaturas e concentrações de ozônio mais elevadas. Este fato é um indicativo de que, durante a campanha efetuada, a temperatura apresentou alguns dos valores maiores quando o vento soprou das direções W, SW e NW, os resultados da Tabela 5.5 confirmam isto. Entretanto, em virtude do número reduzido de amostras com estas características, mais dados precisariam ser coletados a fim de confirmar esta tendência e estabelecer alguma causa que justifique tal comportamento.





Quadro 5.5 – Ampliações do Quadro 5.3 para a primeira componente principal, sem considerar o grupo em azul.

Observando-se a classe de estabilidade de Pasquill-Gifford, além do que já se comentou a respeito dos episódios de calmaria (classe G), pode-se notar algumas características:

- No grupo destacado em verde, aparecem praticamente todas as amostras com classes de estabilidade A, B, C ou intermediárias, ou seja, as mais instáveis registradas no período. Por outro lado, não aparecem em geral amostras com classes de estabilidade E, F ou intermediária;
- Nos grupos destacados em vermelho e laranja, não aparecem em geral amostras com classe de estabilidade menor que D, ou seja, à exceção de poucas amostras, nestes grupos são registradas somente classes de estabilidade D (neutral), E (ligeiramente estável), F (moderadamente estável), classes intermediárias entre estas e G (calmaria), esta última somente no grupo destacado em vermelho.

A análise das demais componentes principais não revelou muito mais detalhes às tendências observadas anteriormente para as duas primeiras componentes principais.

Complementarmente à análise efetuada nas páginas anteriores, realizou-se a análise dos fatores principais rotacionados a fim de agrupar as variáveis em função dos pesos assumidos em cada componente principal. Os resultados são apresentados na Tabela 5.7. Foi empregada a rotação varimax normalizada pelas comunalidades. São destacados, em negrito, para cada fator, os pesos maiores (em módulo). Nas mesmas cores que estes são mostrados outros pesos relativamente mais significativos para o mesmo fator.

Nota-se, nos resultados obtidos, as mesmas tendências gerais citadas anteriormente, destacando-se no conjunto dos pesos por fator as principais distinções entre as variações apresentadas por algumas variáveis.

Tabela 5.7 – Resultados da análise de fatores principais rotacionados.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
3-metilpentano	0,62145	-0,438757	-0,005910	0,006039	0,399842
n-hexano	0,85418	0,117205	-0,014837	0,165398	0,169744
metilciclopentano	0,91780	-0,060575	0,116154	-0,037743	0,255769
Benzeno	0,95022	0,010222	0,205880	0,078197	0,162272
cicloexano	0,70857	-0,232547	0,210408	-0,108385	0,248132
2-metilhexano	0,95107	-0,022101	0,087036	0,020974	0,224856
3-metilhexano	0,94822	-0,008968	0,099835	0,033990	0,241333
n-heptano	0,96082	0,015961	0,062552	0,058669	0,213102
metilcicloexano	0,96317	0,025438	0,051608	0,077863	0,196571
Tolueno	0,94616	0,054919	-0,142297	0,175141	0,127618
n-octano	0,95911	0,002953	0,032930	0,088881	0,226928
etilbenzeno	0,95258	0,047632	-0,048885	0,144048	0,198843
m,p-xileno	0,96680	-0,029382	0,008537	0,123925	0,136883
Estireno	0,72450	0,412240	-0,044133	0,244468	-0,161013
o-xileno	0,96383	-0,026255	-0,020064	0,177104	0,096292
n-nonano	0,92152	0,073298	-0,070109	0,180125	0,086368
1,3,5-TMB	0,88747	0,163912	-0,130911	0,251267	-0,054731
1,2,4-TMB	0,88602	0,118697	-0,096426	0,291883	-0,122274
n-decano	0,82769	0,077982	-0,167689	0,315907	-0,067967
CO	0,93523	-0,018824	0,056193	0,109726	0,244984
NOx	0,95958	0,092124	0,025150	0,081310	0,138765
NO <sub>2</sub>	0,59628	-0,313238	0,070129	0,197188	0,585547
NO	0,95300	0,153950	0,011096	0,056639	0,050701
O <sub>3</sub>	-0,35301	-0,825983	-0,084483	0,012421	-0,169537
MP <sub>10</sub>	0,72422	0,120818	-0,062198	0,458365	0,359811
Velocidade do vento	-0,58130	-0,262848	-0,046002	-0,527768	-0,336570
Umidade relativa do ar	-0,07187	0,967233	-0,086733	-0,047778	-0,023447
Pressão atmosférica	-0,14215	0,426822	0,001571	-0,809636	-0,075681
B:T	0,46712	-0,047751	0,794251	0,166418	0,163423
B:TsB	-0,23723	-0,046980	0,916143	-0,108876	-0,176779
E:m-X	0,23610	0,468037	-0,389314	0,196822	0,619724
Temperatura	0,00958	-0,967660	0,064669	0,135950	0,063550

No primeiro fator estão agrupadas (maiores pesos) as concentrações de todos os poluentes, à exceção de ozônio, e a velocidade do vento, com pesos negativos, como verificado anteriormente. Vê-se que estireno, 3-metilpentano, NO<sub>2</sub> e MP<sub>10</sub> apresentaram variações distintas das demais variáveis deste grupo por apresentarem pesos menores em relação ao primeiro fator e pesos relativamente maiores (em módulo) em relação a outros fatores.

No segundo fator, estão agrupados com maiores pesos (em módulo) os parâmetros meteorológicos umidade relativa do ar e temperatura, além das concentrações de ozônio. Vê-se que alguns COV (estireno, 3-metilpentano), além de NO<sub>2</sub> e a razão E:m-x, mostraram pesos diferenciados em relação a este fator, indicando uma influência da temperatura nestas variáveis. Como anteriormente, a temperatura parece exercer pouca influência nas concentrações da maioria dos poluentes agrupados no primeiro fator, pois seu peso em relação a este fator é bastante baixo em módulo.

As razões B:T e B:T sb foram agrupadas separadamente em relação ao terceiro fator. Vê-se que destas duas razões aquela que considerou a massa adsorvida nos brancos de campo foi a que mais se aproximou das variações de concentração da maioria dos poluentes, pois seu peso no primeiro fator foi relativamente alto e positivo como os pesos registrados pelas concentrações de CO, óxidos de nitrogênio, COV etc. Com um peso negativo neste fator, a razão E:m-x demonstrou uma tendência contrária às razões B:T e B:T sb.

A variável pressão atmosférica foi a que apresentou maior peso em relação ao quarto fator. Juntamente com esta, velocidade do vento e a concentração de material particulado também mostraram pesos relativamente mais altos neste fator.

No quinto fator, somente a razão E:m-x apresentou maior peso, apresentando uma distribuição de pesos bastante diferente das demais variáveis avaliadas. Ainda com respeito a este fator, as concentrações de NO<sub>2</sub>, 3-metilpentano, MP<sub>10</sub> apresentaram pesos relativamente maiores às demais variáveis analisadas, mostrando algumas similaridades entre as mesmas.

Para finalizar as análises multivariadas no conjunto dos dados, efetuou-se, no conjunto de dados auto-escalado, a análise hierárquica de agrupamentos (HCA). Diversas métricas (distâncias) e formas de ligação foram testadas. O objetivo principal desta análise foi reforçar alguns dos resultados da PCA e trazer novas formas de interpretação dos dados.

Os resultados obtidos foram semelhantes para diversas métricas e formas de ligação empregadas, como mostrado nas Figuras 5.41a, 5.41b e 5.42a. Em todas elas pode ser observado que as amostras destacadas com as mesmas cores possuem características similares entre si. As cores empregadas são as mesmas usadas para a distinção dos grupos identificados pela PCA.

São notados, portanto, pelo menos quatro grupos. O destacado em azul inclui as mesmas amostras com menor similaridade em relação às demais coletadas no período. Tais amostras são as mesmas identificadas na análise de componentes principais. O grupo destacado em laranja engloba as amostras coletadas principalmente nos fins de semana, as quais apresentaram geralmente as menores concentrações. O grupo em verde representa amostras coletadas preferencialmente nos horários das 10 às 14 h e das 14 às 18 h, quando a concentração de ozônio é geralmente mais alta. As amostras destacadas em vermelho contêm aquelas, à exceção das amostras azuis, onde se observou calmaria (velocidades de vento menores que  $0,44 \text{ m s}^{-1}$ ).

Verifica-se, no entanto, que a correspondência entre os resultados de PCA e HCA não foi total. Nas Figuras 5.41 e 5.42, nota-se que algumas amostras (sem destaque em cores) estariam, segundo a análise de componentes principais, agrupadas de forma diferente, constituindo conjuntos de amostras pertencentes a grupos diferentes dos propostos na Figura 5.40 e nos Quadros 5.4 e 5.5.

Na Figura 5.42 são mostrados os resultados obtidos quando a forma de ligação completa foi empregada em conjunto com a distância “*city-block*”. Diversos tipos de classificação das amostras foram empregados em cada um dos dendrogramas: (a) data e horário, (b) dia da semana, (c) classe de estabilidade e (d) direção do vento. As mesmas tendências observadas no parágrafo anterior aplicam-se também nestes casos.

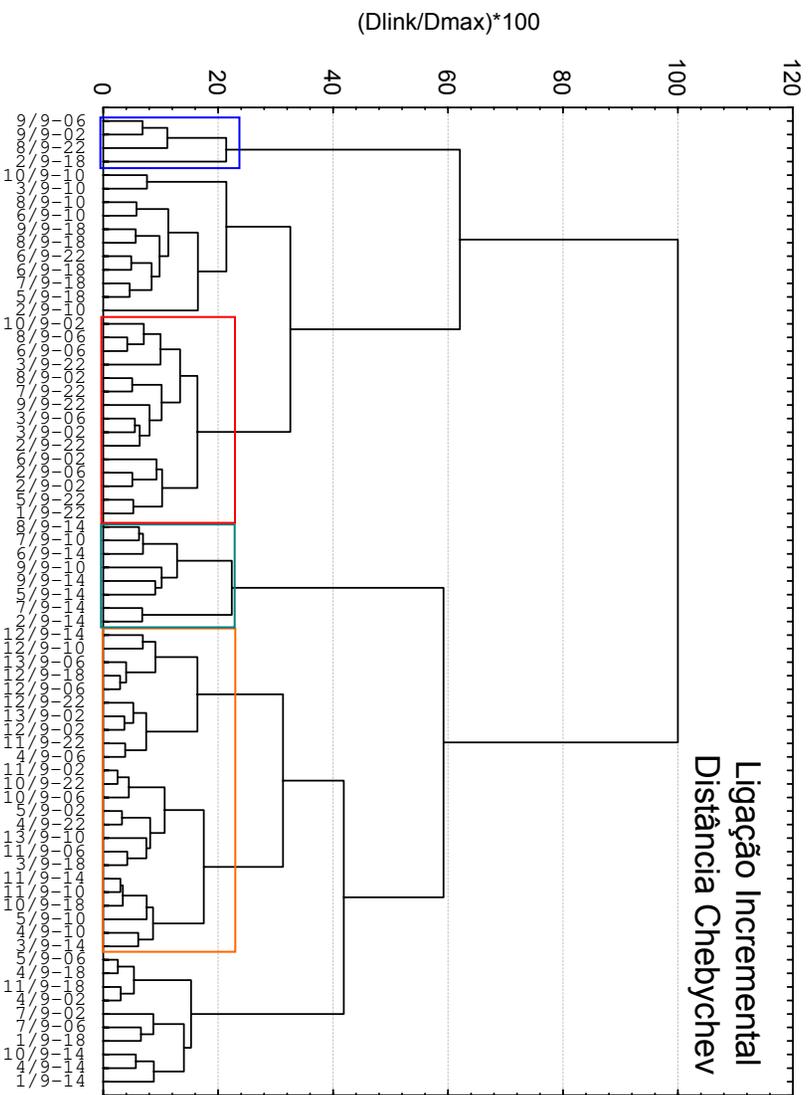
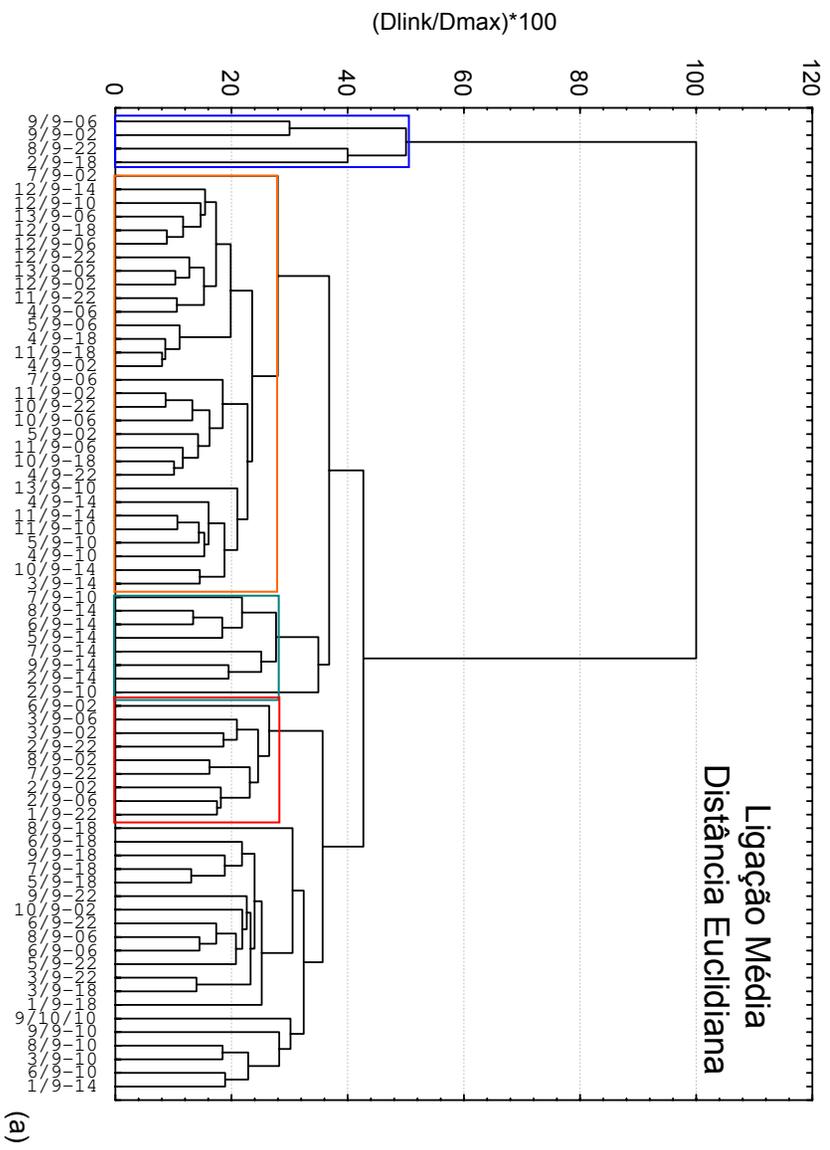


Figura 5.41 – Resultados da técnica HCA para o agrupamento das amostras empregando métricas e formas de ligação diferentes.

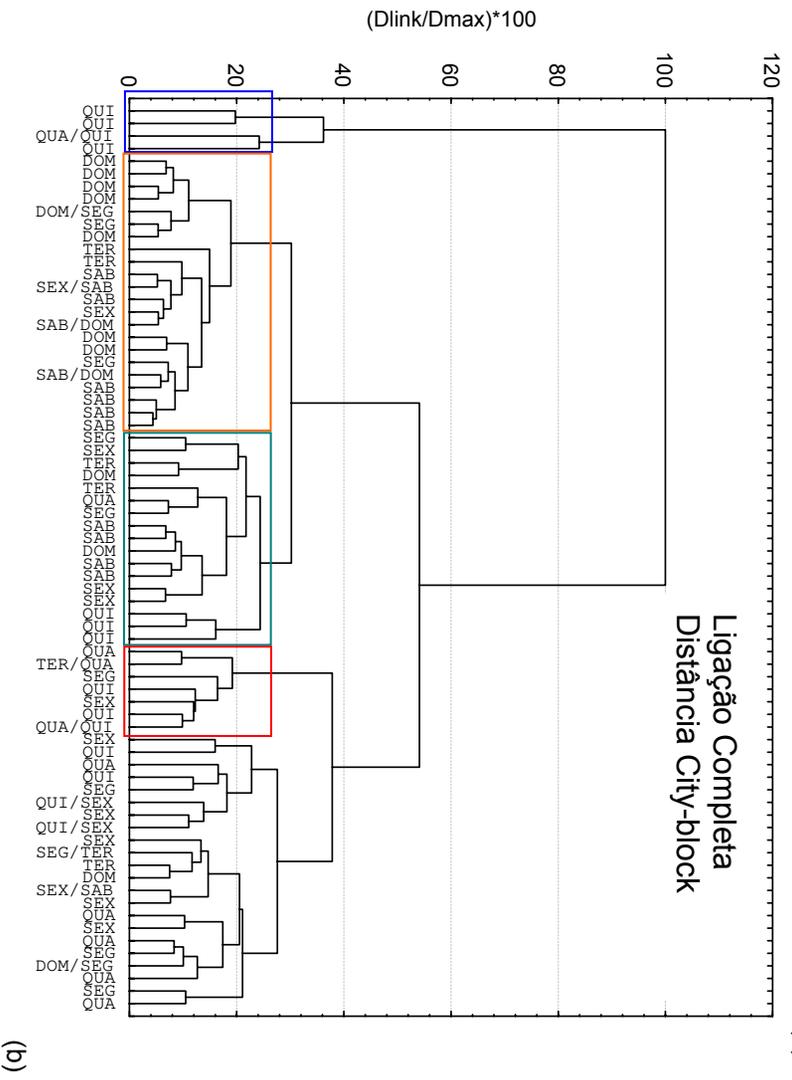
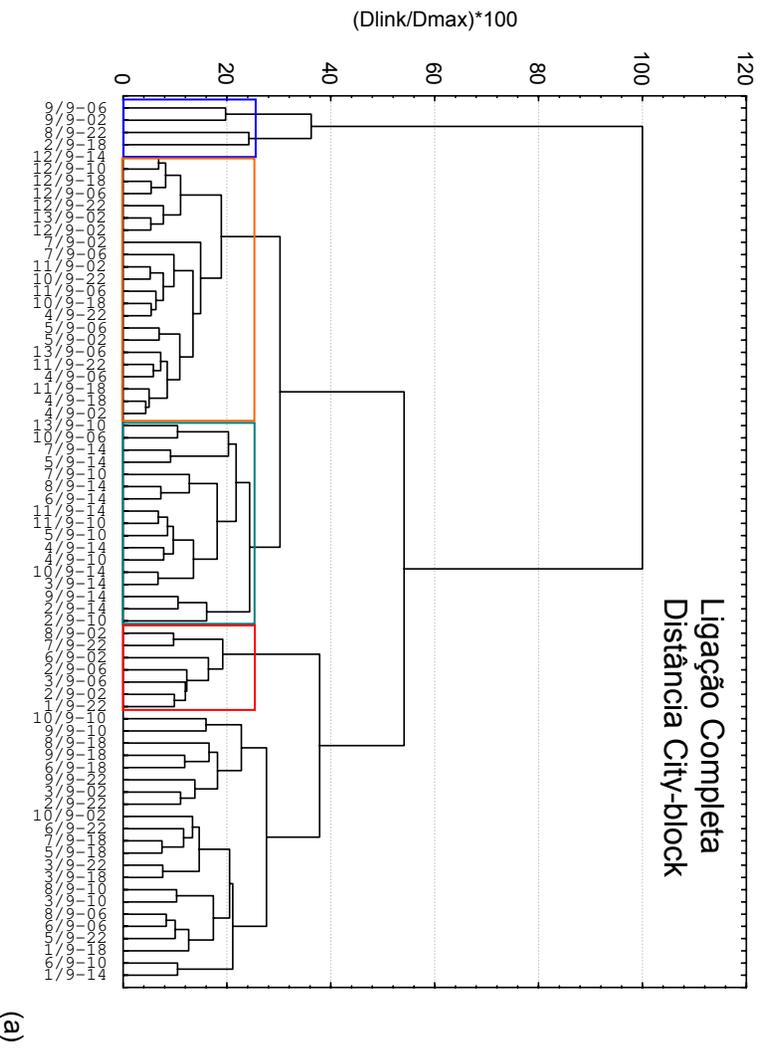


Figura 5.42 – Resultados da técnica HCA para o agrupamento das amostras empregando ligação completa e distância “city-block”:

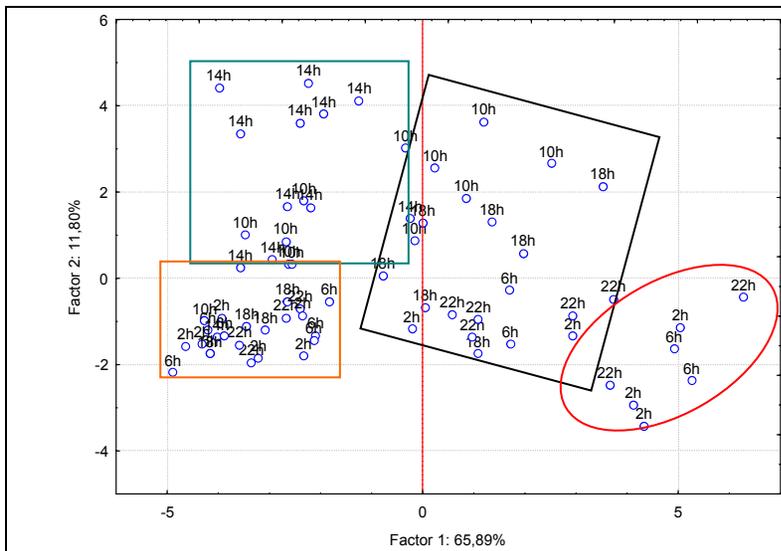


No caso da Figura 5.42, observa-se aparentemente que o agrupamento das amostras seguiu aproximadamente as separações apresentadas pela primeira componente principal no Quadro 5.4b: grupos de amostras mais isoladas dos demais (grupo azul), para o qual os valores da primeira componente foram maiores; dois grupos em laranja e em verde com uma certa similaridade entre si, englobando amostras com valores “pouco negativos” da primeira componente principal; um grupo vermelho com as amostras caracterizadas por calmarias, para as quais a primeira componente principal apresentou valores positivos e medianos. Além desses, observam-se dois outros subgrupos, os quais aparentemente contêm amostras que haviam sido interpretadas na análise de PCA como pertencentes principalmente aos grupos vermelho ou verde, amostras com valores em torno do zero ou “pouco positivos” na primeira componente principal.

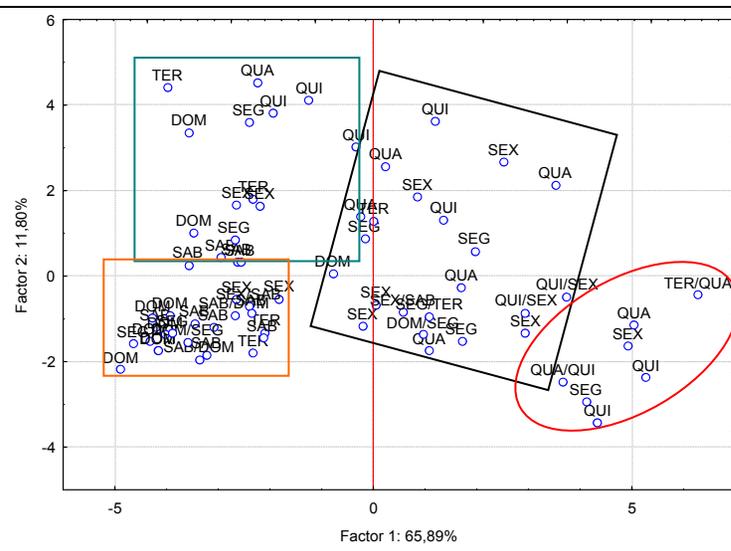
Em função das tendências assinaladas no parágrafo anterior, vê-se que o arranjo proposto pela análise hierárquica de agrupamentos seguiu aproximadamente a representação mostrada no Quadro 5.6. Neste quadro as amostras são apresentadas em termos das duas componentes principais, como mostrado no Quadro 5.5, considerando as classificações em termos do horário de coleta, dia da semana, classe de estabilidade de Pasquill-Gifford e direção do vento.

Na Figura 5.43 estão mostrados os resultados da técnica HCA para o agrupamento das variáveis. Foram empregadas diversas formas diferentes de ligação e tipos de distâncias, os resultados obtidos para duas combinações de forma de ligação e distância são apresentados. No caso da Figura 5.43, são mostrados os resultados obtidos quando foram usadas a forma de ligação completa e a distância “*city-block*”.

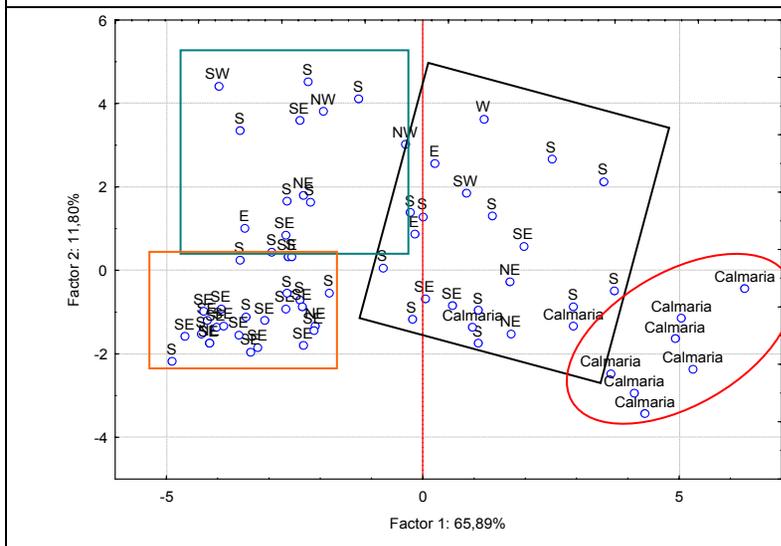
O agrupamento proposto na Figura 5.43 é semelhante ao encontrado durante a análise das componentes principais (avaliação do gráfico dos loadings e dados da Tabela 5.7). Vê-se que as concentrações dos poluentes monitorados estiveram em sua maioria agrupadas num mesmo conjunto e os parâmetros meteorológicos e razões entre concentrações de COV (B:T, B:T sb e E:m-x) em grupos distintos a este.



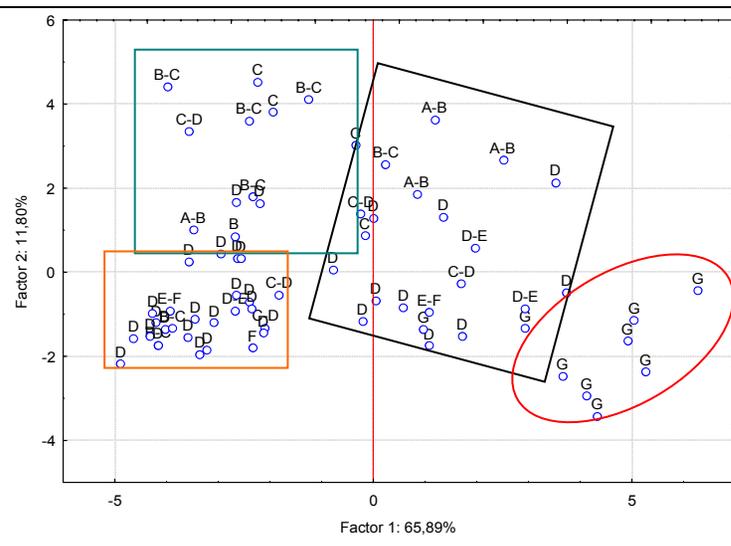
(a)



(b)



(c)



(d)

Quadro 5.6 – Agrupamento proposto pela técnica HCA para as amostras coletadas em setembro de 2004.

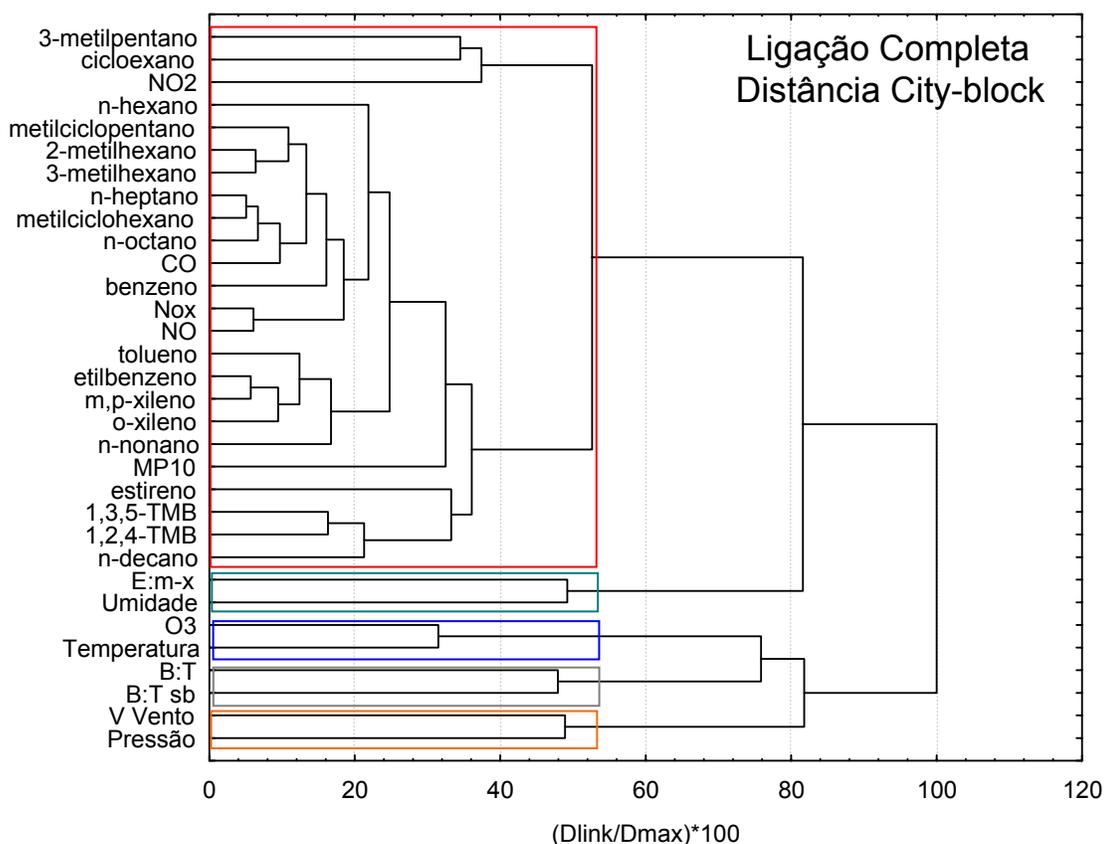


Figura 5.43 – Agrupamento das variáveis analisadas segundo a técnica HCA.

No grupo maior, nota-se a diferenciação de dois subgrupos: o menor contém 3-metilpentano, cicloexano e NO<sub>2</sub>, enquanto o maior engloba a maioria das variáveis estudadas. O primeiro subgrupo coincide com as substâncias que mostraram pesos positivos relativamente baixos no primeiro fator e pesos negativos relativamente mais altos (em módulo) com respeito ao segundo fator, mostrados na Tabela 5.7. No subgrupo maior, algumas diferenças são observadas, por exemplo, alguns dos COV mais voláteis e n-octano mostraram maior similaridade com as concentrações de CO, NO e NO<sub>x</sub>. Isto reafirma, por exemplo, a melhor correlação linear observada entre as concentrações de metilciclohexano e CO, mostrada na Figura 5.35.

Por outro lado, os aromáticos (exceto benzeno) e n-nonano (volatilidade intermediária) formaram outro agrupamento, enquanto MP<sub>10</sub> e os COV estireno,

1,3,5-TMB, 1,2,4-TMB e n-decano (alguns dos COV menos voláteis e mais reativos fotoquimicamente) demonstraram menor similaridade em relação ao restante do subgrupo maior. Nem todas estas distinções ficaram claras a partir dos resultados da Tabela 5.7, entretanto, observou-se que estireno, n-decano, e os isômeros trimetilbenzenos apresentaram, diferentemente dos demais COV, peso negativo em relação ao quinto fator.

Observando-se a Figura 5.43 e seguindo a ordem em termos de diminuição de similaridade com relação ao grupo principal, chega-se ao grupo composto pela razão E:m-x e umidade relativa do ar. Tais variáveis apresentaram, na Tabela 5.7, pesos positivos mais elevados em relação à segunda componente principal, embora a razão E:m-x tenha apresentado peso maior no quinto fator, característica que a distinguiu das demais variáveis.

O último grupo proposto pela análise hierárquica de agrupamentos incluiu as razões B:T e B:T sb, a concentração de ozônio e os parâmetros meteorológicos temperatura, pressão atmosférica e velocidade do vento. Como na análise de componentes principais ozônio esteve associado diretamente às variações de temperatura, e as razões B:T e B:T sb estiveram associadas entre si. Com similaridade menor em relação ao restante deste grupo estiveram a velocidade do vento e a pressão, as quais formaram juntas um outro subgrupo. Observando-se a Tabela 5.7, vê-se que estas variáveis possuíram em comum um peso negativo, relativamente alto (em módulo) com respeito ao quarto fator principal.

De um modo geral verificou-se tendências semelhantes em todas as análises multivariadas empregadas. Estas análises serviram para confirmar algumas das tendências observadas anteriormente com relação às concentrações de algumas substâncias e trouxeram novos fatos à interpretação dos resultados obtidos.

## 5.5 – RESULTADOS DA VALIDAÇÃO DA AMOSTRAGEM PASSIVA

### 5.5.1 - Resultados iniciais da amostragem passiva: massas obtidas nos tubos amostrados e nos brancos.

Os resultados obtidos na análise dos tubos adsorventes coletados na amostragem passiva estão apresentados na Tabela 5.8. Observa-se que, para a maior parte dos compostos, houve boa repetibilidade entre as duplicatas coletadas. Os compostos 2,2,4-TMP e cumeno, por apresentarem massas adsorvidas menores que o limite de detecção do método, não serão abordados nas análises que se seguem. Para os compostos cuja massa quantificada nos brancos foi inferior ao limite de detecção, a metade deste valor foi empregada nos cálculos que se seguiram (SOUSA, 2002; THIJSSSE et al., 1999).

No caso da amostragem passiva, onde as massas coletadas são normalmente pequenas em comparação com métodos ativos, é de fundamental importância reduzir as massas dos COV nos brancos (tubos condicionados, não empregados na amostragem). Somente deste modo são asseguradas medidas confiáveis da massa de analito efetivamente adsorvida nos tubos durante a amostragem e, conseqüentemente, da taxa de amostragem do respectivo COV.

Como se vê na Tabela 5.8, os valores obtidos para a massa média encontrada nos brancos merecem destaque. A massa presente nos mesmos não superou 10 ng e para a maioria dos compostos esteve abaixo do respectivo limite de detecção. Na literatura técnico-científica, tem-se observado uma série de textos que abordam esta questão. No protocolo UK HSE (1995), o qual foi desenvolvido principalmente para ambientes de trabalho, afirma-se que níveis aceitáveis nos brancos devem estar no máximo em torno de 10 ng por poluente. No TO-17 (USEPA, 1999), comenta-se que os níveis observados nos brancos para o adsorvente Tenax TA são normalmente menores que 1 ng, entretanto, estes níveis podem chegar a 10 ng em sólidos adsorventes como Chromosorb, Porapak etc. Consideram-se aceitáveis níveis de até 10 % da massa coletada nos tubos.

Seguindo a recomendação acima, alguns dos compostos avaliados (2-metilhexano, n-heptano, metilcicloexano, m,p-xileno, o-xileno, 1,3,5-TMB)

deveriam ter a estimativa da taxa de amostragem invalidada. No entanto, nesta pesquisa, optou-se por manter tais resultados, efetuando-se normalmente os cálculos com os mesmos. Considerou-se, portanto, neste trabalho, que é melhor obter estimativas com grau de confiabilidade menor destas taxas, do que não possuir estimativa alguma.

Em pesquisas científicas que empregaram o Tenax TA como adsorvente (ROCHE et al., 1999; TOLNAI et al., 2000; WIDEQVIST et al, 2003), os níveis presentes nos brancos e os limites de detecção estão normalmente abaixo de 1 ng, podendo chegar em alguns casos a 2 ng. Comparando-se tais observações com os resultados apresentados na Tabela 5.8, vê-se que tanto nos valores obtidos nos brancos quanto nos limites de detecção do método empregado neste trabalho são relativamente maiores. Isto ocorreu fundamentalmente por conta de problemas de contaminação com o dessorvedor térmico empregado, os quais prejudicaram o condicionamento dos tubos antes da amostragem, aumentando o nível de contaminantes nos brancos. Isto também atribuiu incertezas às curvas de calibração dos compostos e, conseqüentemente, à determinação do limite de detecção do método.

#### **5.5.2 - Resultados da amostragem ativa e variação de parâmetros meteorológicos durante o período de coleta.**

Nas Tabelas 5.9 a 5.13 são mostrados os resultados encontrados durante a amostragem ativa para os respectivos dias de coleta passiva. Observam-se valores relativamente elevados dos desvios padrões (incertezas associadas às concentrações médias) de alguns compostos nos referidos períodos de monitoramento. Tais incertezas são provenientes das variações de concentração registradas para os respectivos COV durante os dias de amostragem. No entanto, por serem empregadas nas estimativas de incerteza das taxas de amostragem, as incertezas provenientes da amostragem ativa contribuiriam bastante para as incertezas associadas a estas últimas.

Tabela 5.8 – Resultados obtidos nas análises dos tubos adsorventes coletados na amostragem passiva.

Composto	8 dias	8 dias	9 dias	9 dias	10 dias	10 dias	11 dias	11 dias	12 dias	12 dias	Média Brancos (ng)	Limite de detecção (ng)
	A96966	A95294	A97661	A97173	A98623	A86362	A98942	A98031	A96078	A91049		
	Massa (ng)											
3-metilpentano	10,1	14,8	16,5	15,4	9,9	13,2	15,6	14,1	14,5	15,6	< LD	1,7
n-hexano	46,7	46,3	53,0	51,0	41,4	45,3	50,7	42,8	46,0	44,3	< LD	6,2
metilciclopentano	10,0	9,9	11,3	10,6	8,0	10,6	8,9	9,3	9,7	9,9	< LD	0,6
benzeno	38,3	45,9	45,5	38,8	46,2	44,3	43,0	43,4	37,9	42,0	< LD	8,4
cicloexano	13,3	12,4	12,4	12,1	11,0	10,2	8,3	7,8	8,3	8,4	< LD	3,8
2-metilhexano	14,8	15,1	16,0	15,6	13,1	13,5	13,8	13,8	14,8	14,6	6,4	0,6
3-metilhexano	9,6	9,6	12,5	11,6	4,9	5,7	8,8	9,0	10,0	9,7	< LD	1,7
<b>2,2,4-TMP</b>	<b>&lt; LD</b>	<b>1,5</b>										
n-heptano	17,0	18,2	20,4	19,6	16,4	18,4	19,8	20,1	21,4	21,4	6,4	0,9
metilcicloexano	14,2	14,5	15,1	14,7	12,8	13,3	14,1	14,5	15,4	14,8	5,7	0,3
tolueno	83,8	88,7	92,2	92,1	74,2	77,8	85,0	85,2	96,2	93,1	6,6	3,8
n-octano	9,6	10,6	12,5	12,4	9,4	10,6	10,6	10,9	12,0	11,4	< LD	1,6
etilbenzeno	26,2	27,3	29,1	28,8	23,0	23,1	26,7	27,2	30,0	29,8	< LD	2,1
m,p-xileno	51,0	54,3	57,3	58,1	48,5	46,9	53,5	55,6	61,0	59,3	8,8	1,8
estireno	14,2	14,9	12,0	12,0	15,7	13,3	11,5	11,3	11,9	11,6	< LD	1,1
o-xileno	21,5	21,5	19,3	20,0	17,9	19,9	19,5	19,4	21,2	21,0	8,9	2,0
n-nonano	10,2	12,2	13,7	12,2	10,4	11,9	11,9	11,9	13,7	12,3	< LD	2,1
<b>cumeno</b>	<b>&lt; LD</b>	<b>1,9</b>										
1,3,5-TMB	10,6	9,0	11,5	9,3	9,1	7,5	7,1	8,8	12,3	10,1	4,1	2,3
1,2,4-TMB	28,5	24,2	38,9	29,9	31,9	34,6	26,5	34,8	40,8	28,2	< LD	4,6
n-decano	11,0	10,2	16,6	11,4	14,5	22,1	16,3	18,8	29,6	14,3	< LD	2,8

Tabela 5.9 – Estatísticas para a variação de concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) dos COV obtida na amostragem ativa durante os primeiros 8 dias de amostragem.

COV	Média	Desvio padrão	Intervalo com 95% de confiança	Mediana	Mínimo	Máximo
3-metilpentano	2,9	1,1	0,3	2,8	1,4	7,2
n-hexano	9,9	9,4	2,7	7,1	0,93	48,0
metilciclopentano	2,5	2,2	0,6	2,1	0,11	10,7
benzeno	4,0	3,5	1,0	3,4	0,25	17,5
cicloexano	2,2	0,9	0,3	2,0	1,1	6,1
2-metilhexano	2,1	1,8	0,5	1,6	0,29	9,3
3-metilhexano	2,1	1,6	0,5	1,7	0,32	8,0
n-heptano	3,3	3,1	0,9	2,4	0,38	14,2
metilcicloexano	1,8	1,6	0,5	1,4	0,31	7,5
tolueno	23,3	13,9	3,9	20,5	8,0	69,7
n-octano	2,0	1,4	0,4	1,6	0,55	6,8
etilbenzeno	5,2	3,2	0,9	4,6	1,7	15,4
m,p-xileno	10,1	6,0	1,7	8,7	3,3	30,0
estireno	3,3	1,1	0,3	3,2	0,22	6,1
o-xileno	3,2	1,7	0,5	2,8	1,2	9,0
n-nonano	3,2	1,8	0,5	2,7	1,1	9,0
1,3,5-TMB	1,3	1,0	0,3	1,1	0,15	4,7
1,2,4-TMB	4,8	2,4	0,7	4,1	2,1	12,9
n-decano	2,3	1,3	0,4	2,1	0,51	5,9

Tabela 5.10 – Estatísticas para a variação de concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) dos COV obtida na amostragem ativa durante os primeiros 9 dias de amostragem.

COV	Média	Desvio padrão	Intervalo com 95% de confiança	Mediana	Mínimo	Máximo
3-metilpentano	2,9	1,1	0,3	2,8	1,4	7,2
n-hexano	10,0	9,2	2,4	7,1	0,93	48,0
metilciclopentano	2,5	2,1	0,6	2,1	0,11	10,7
benzeno	4,0	3,4	0,9	3,5	0,25	17,5
cicloexano	2,2	0,9	0,2	2,0	1,1	6,1
2-metilhexano	2,0	1,8	0,5	1,6	0,29	9,3
3-metilhexano	2,1	1,5	0,4	1,7	0,32	8,0
n-heptano	3,2	2,9	0,8	2,4	0,38	14,2
metilcicloexano	1,8	1,5	0,4	1,4	0,31	7,5
tolueno	23,0	13,3	3,5	20,5	8,0	69,7
n-octano	2,0	1,4	0,4	1,6	0,55	6,8
etilbenzeno	5,2	3,1	0,8	4,6	1,7	15,4
m,p-xileno	10,1	5,7	1,5	8,8	3,3	30,0
estireno	3,2	1,1	0,3	3,2	0,22	6,1
o-xileno	3,2	1,6	0,4	2,9	1,2	9,0
n-nonano	3,1	1,7	0,5	2,7	1,1	9,0
1,3,5-TMB	1,3	1,0	0,3	1,1	0,15	4,7
1,2,4-TMB	4,8	2,3	0,6	4,5	2,1	12,9
n-decano	2,3	1,2	0,3	2,1	0,51	5,9

Tabela 5.11 – Estatísticas para a variação de concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) dos COV obtida na amostragem ativa durante os 10 últimos dias de amostragem.

COV	Média	Desvio padrão	Intervalo com 95% de confiança	Mediana	Mínimo	Máximo
3-metilpentano	2,5	0,9	0,2	2,3	1,2	4,8
n-hexano	7,5	8,7	2,2	4,5	0,69	48,0
metilciclopentano	1,8	1,8	0,4	1,2	0,11	10,6
benzeno	3,1	2,9	0,7	2,1	0,25	17,5
cicloexano	1,9	0,6	0,2	1,7	1,1	4,0
2-metilhexano	1,5	1,4	0,4	0,9	0,22	8,1
3-metilhexano	1,6	1,3	0,3	1,2	0,32	7,4
n-heptano	2,3	2,6	0,6	1,3	0,25	14,2
metilcicloexano	1,2	1,3	0,3	0,7	0,11	7,5
tolueno	18,7	12,5	3,2	14,2	8,0	69,7
n-octano	1,5	1,2	0,3	1,0	0,48	6,8
etilbenzeno	4,0	2,9	0,7	2,9	1,5	15,4
m,p-xileno	7,9	5,3	1,3	5,9	3,1	30,0
estireno	3,0	1,0	0,2	2,8	0,22	6,1
o-xileno	2,7	1,5	0,4	2,2	1,1	9,0
n-nonano	2,6	1,7	0,4	2,1	1,0	9,0
1,3,5-TMB	1,0	0,9	0,2	0,6	0,15	4,7
1,2,4-TMB	4,2	2,2	0,6	3,2	2,0	12,9
n-decano	1,9	1,1	0,3	1,6	0,51	5,9

Tabela 5.12 – Estatísticas para a variação de concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) dos COV obtida na amostragem ativa durante os 11 últimos dias de amostragem.

COV	Média	Desvio padrão	Intervalo com 95% de confiança	Mediana	Mínimo	Máximo
3-metilpentano	2,7	1,1	0,3	2,5	1,2	7,2
n-hexano	8,0	8,6	2,1	4,7	0,69	48,0
metilciclopentano	2,0	2,0	0,5	1,3	0,11	10,7
benzeno	3,3	3,2	0,8	2,4	0,25	17,5
cicloexano	2,0	0,8	0,2	1,8	1,1	6,1
2-metilhexano	1,6	1,7	0,4	1,0	0,22	9,3
3-metilhexano	1,7	1,5	0,4	1,3	0,32	8,0
n-heptano	2,5	2,8	0,7	1,5	0,25	14,2
metilcicloexano	1,4	1,5	0,4	0,8	0,11	7,5
tolueno	19,5	12,6	3,0	14,9	8,0	69,7
n-octano	1,6	1,3	0,3	1,1	0,48	6,8
etilbenzeno	4,2	3,0	0,7	3,1	1,5	15,4
m,p-xileno	8,4	5,6	1,3	6,4	3,1	30,0
estireno	3,0	1,0	0,2	2,8	0,22	6,1
o-xileno	2,8	1,6	0,4	2,3	1,1	9,0
n-nonano	2,7	1,7	0,4	2,1	1,0	9,0
1,3,5-TMB	1,0	0,9	0,2	0,7	0,15	4,7
1,2,4-TMB	4,3	2,2	0,5	3,3	2,0	12,9
n-decano	2,0	1,2	0,3	1,7	0,51	5,9

Tabela 5.13 – Estatísticas para a variação de concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) dos COV obtida na amostragem ativa durante os 12 dias de amostragem.

COV	Média	Desvio padrão	Intervalo com 95% de confiança	Mediana	Mínimo	Máximo
3-metilpentano	2,6	1,1	0,2	2,5	1,2	7,2
n-hexano	8,3	8,5	2,0	5,2	0,69	48,0
metilciclopentano	2,1	2,0	0,5	1,6	0,11	10,7
benzeno	3,4	3,1	0,7	2,7	0,25	17,5
cicloexano	2,0	0,8	0,2	1,8	1,1	6,1
2-metilhexano	1,7	1,6	0,4	1,1	0,22	9,3
3-metilhexano	1,8	1,4	0,3	1,4	0,32	8,0
n-heptano	2,6	2,7	0,6	1,7	0,25	14,2
metilcicloexano	1,5	1,4	0,3	1,0	0,11	7,5
tolueno	20,3	12,5	2,9	15,3	8,0	69,7
n-octano	1,7	1,3	0,3	1,2	0,48	6,8
etilbenzeno	4,4	3,0	0,7	3,2	1,5	15,4
m,p-xileno	8,7	5,5	1,3	6,8	3,1	30,0
estireno	3,0	1,0	0,2	2,8	0,22	6,1
o-xileno	2,8	1,6	0,4	2,5	1,1	9,0
n-nonano	2,7	1,7	0,4	2,2	1,0	9,0
1,3,5-TMB	1,1	0,9	0,2	0,8	0,15	4,7
1,2,4-TMB	4,4	2,2	0,5	3,4	2,0	12,9
n-decano	2,1	1,1	0,3	1,8	0,51	5,9

Nas Tabelas 5.14 a 5.18 é mostrada a variação dos parâmetros meteorológicos durante os respectivos dias de amostragem. Verificando-se a diferença entre os valores médios e medianos dos parâmetros registrados, bem como a magnitude do desvio padrão em comparação a estes mesmos valores, vê-se que os parâmetros com variações mais abruptas foram a umidade relativa do ar (valores tão baixos quanto 10 % até valores acima de 90 %) e a velocidade do vento (razão desvio padrão pela média - coeficiente de variação da ordem de 60 %). Os demais permaneceram em níveis relativamente estáveis.

### **5.5.3 – Estimativas das Taxas de Amostragem dos COV e Análise dos valores encontrados.**

As taxas de amostragem de cada poluente (“*uptake rates*”) foram calculadas a partir das equações 3.3 e/ou 3.4, a depender da unidade desejada. Nestas expressões a concentração medida por amostragem ativa é tomada como a medida real da concentração de poluentes no período de monitoramento.

As taxas médias de amostragem obtidas estão dispostas na Tabela 5.19 em função dos diferentes tempos de exposição dos amostradores ao ambiente externo. Como notado, as taxas de amostragem obtidas foram da mesma ordem de grandeza para todas as classes de COV, sendo maiores para os compostos n-decano e benzeno em algumas amostras.

Observam-se, nas últimas colunas da Tabela 5.19, estimativas do intervalo com 95 % de confiança para as taxas de amostragem médias globais e o respectivo coeficiente de variação destas médias. São destacados em azul aqueles compostos com coeficientes de variação inferiores a 20 %.

Tabela 5.14 – Variação de parâmetros meteorológicos durante o período de 8 dias de coleta passiva.

Parâmetro meteorológico	N. de amostras	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	Intervalo com 95 % de confiança
Temperatura (K)	192	287,3	306,9	295,1	293,1	5,3	0,7
Umidade relativa %	192	10,8	91,2	55,8	60,4	21,9	3,1
Pressão atmosférica (kPa)	192	92,5	93,5	93,0	93,0	2,4	0,3
Velocidade do vento (m s <sup>-1</sup> )	192	0,2	4,8	1,4	1,5	0,9	0,1

Tabela 5.15 – Variação de parâmetros meteorológicos durante o período de 9 dias de coleta passiva.

Parâmetro meteorológico	N. de amostras	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	Intervalo com 95 % de confiança
Temperatura (K)	216	287,3	306,9	295,1	293,3	5,3	0,7
Umidade relativa %	216	10,8	91,2	55,9	60,4	22,1	2,9
Pressão atmosférica (kPa)	216	92,5	93,5	93,0	93,0	2,4	0,3
Velocidade do vento (m s <sup>-1</sup> )	216	0,2	4,8	1,5	1,5	0,9	0,1

Tabela 5.16 – Variação de parâmetros meteorológicos durante o período de 10 dias de coleta passiva.

Parâmetro meteorológico	N. de amostras	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	Intervalo com 95 % de confiança
Temperatura (K)	240	287,8	306,9	294,0	292,0	5,0	0,6
Umidade relativa %	240	10,8	91,2	59,4	66,9	20,2	2,6
Pressão atmosférica (kPa)	240	92,5	93,8	93,1	93,0	3,0	0,4
Velocidade do vento (m s <sup>-1</sup> )	240	0,2	4,8	1,8	1,8	0,9	0,1

Tabela 5.17 – Variação de parâmetros meteorológicos durante o período de 11 dias de coleta passiva.

Parâmetro meteorológico	N. de amostras	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	Intervalo com 95 % de confiança
Temperatura (K)	264	287,8	306,9	294,3	292,2	5,0	0,6
Umidade relativa %	264	10,8	91,2	58,6	66,3	20,5	2,5
Pressão atmosférica (kPa)	264	92,5	93,8	93,1	93,1	2,9	0,4
Velocidade do vento ( $\text{m s}^{-1}$ )	264	0,2	4,8	1,7	1,7	0,9	0,1

Tabela 5.18 – Variação de parâmetros meteorológicos durante o período de 12 dias de coleta passiva.

Parâmetro meteorológico	N. de amostras	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	Intervalo com 95 % de confiança
Temperatura (K)	288	287,3	306,9	294,2	292,1	5,1	0,6
Umidade relativa %	288	10,8	91,2	59,1	66,7	20,8	2,4
Pressão atmosférica (kPa)	288	92,5	93,8	93,1	93,1	2,9	0,3
Velocidade do vento ( $\text{m s}^{-1}$ )	288	0,2	4,8	1,7	1,7	0,9	0,1

Tabela 5.19 – Taxas de amostragem médias (em ng ppm<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) obtidas para os compostos monitorados em cada tempo de exposição dos tubos adsorventes no ambiente externo.

Composto	<i>uptake rate</i> 8 dias	<i>uptake rate</i> 9 dias	<i>uptake rate</i> 10 dias	<i>uptake rate</i> 11 dias	<i>uptake rate</i> 12 dias	* <i>uptake rate</i> média global	Coefficiente de Variação da média (%)
3-metilpentano	1,14	1,30	0,96	1,08	1,02	1,1 ± 0,2	22
n-hexano	1,24	1,24	1,23	1,13	0,96	1,2 ± 0,2	21
metilciclopentano	1,05	1,06	1,11	0,89	0,84	1,0 ± 0,2	25
benzeno	2,46	2,17	2,75	2,19	1,80	2,3 ± 0,6	30
cicloexano	1,39	1,16	1,04	0,63	0,60	1,0 ± 0,5	59
2-metilhexano	1,37	1,37	1,26	1,10	1,09	1,2 ± 0,3	26
3-metilhexano	1,37	1,56	0,73	1,11	1,10	1,2 ± 0,4	44
<b>n-heptano</b>	<b>1,12</b>	<b>1,24</b>	<b>1,28</b>	<b>1,28</b>	<b>1,25</b>	<b>1,2 ± 0,2</b>	<b>16</b>
<b>metilcicloexano</b>	<b>1,52</b>	<b>1,47</b>	<b>1,53</b>	<b>1,45</b>	<b>1,39</b>	<b>1,5 ± 0,2</b>	<b>20</b>
<b>tolueno</b>	<b>1,04</b>	<b>1,00</b>	<b>0,90</b>	<b>0,89</b>	<b>0,88</b>	<b>0,9 ± 0,1</b>	<b>13</b>
<b>n-octano</b>	<b>1,76</b>	<b>1,99</b>	<b>1,87</b>	<b>1,71</b>	<b>1,66</b>	<b>1,8 ± 0,2</b>	<b>15</b>
<b>etilbenzeno</b>	<b>1,72</b>	<b>1,67</b>	<b>1,56</b>	<b>1,56</b>	<b>1,52</b>	<b>1,6 ± 0,1</b>	<b>10</b>
<b>m,p-xileno</b>	<b>1,51</b>	<b>1,51</b>	<b>1,39</b>	<b>1,39</b>	<b>1,38</b>	<b>1,4 ± 0,1</b>	<b>9</b>
estireno	1,47	1,10	1,28	0,90	0,85	1,1 ± 0,4	40
o-xileno	1,37	1,04	1,05	0,97	1,01	1,1 ± 0,3	30
<b>n-nonano</b>	<b>1,33</b>	<b>1,43</b>	<b>1,33</b>	<b>1,23</b>	<b>1,23</b>	<b>1,3 ± 0,1</b>	<b>13</b>
1,3,5-TMB	1,76	1,75	1,38	1,05	1,71	1,5 ± 0,5	36
<b>1,2,4-TMB</b>	<b>1,99</b>	<b>2,35</b>	<b>2,33</b>	<b>1,88</b>	<b>1,95</b>	<b>2,1 ± 0,3</b>	<b>17</b>
n-decano	1,89	2,30	3,30	2,72	3,10	3 ± 1	43

\* O intervalo com 95 % de confiança para a “*uptake rate*” média global foi obtido a partir da incerteza global determinada pelo desvio padrão das “*uptake rates*” de cada período e pelas incertezas individuais de cada “*uptake rate*” obtida. Foi considerada a metodologia de cálculo proposta no EURACHEM/CITAC Guide CG 4 – *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*.

Comparando-se o intervalo de confiança obtido com valores observados na literatura, nota-se que as incertezas observadas nesta pesquisa são da mesma ordem de grandeza das observadas em trabalhos como ROCHE et al. (1999), embora sejam maiores que as encontradas em outros trabalhos efetuados em laboratório (TOLNAI et al., 1999). No protocolo UK HSE (1995) é citado que, nas determinações efetuadas em laboratório, tem-se observado coeficientes de variação aceitáveis em torno de 12 %. BROWN et al. (1999), o qual realizou medidas das taxas de amostragem em laboratórios e no ambiente externo, observou que a incerteza global associada a taxas de amostragem referentes a períodos de 2 a 4 semanas esteve em torno de 20 %, enquanto que, para períodos menores (uma semana), tais incertezas estiveram entre 30 e 40 %. Tomando por base tais valores, vê-se que as incertezas obtidas nesta pesquisa estão dentro de limites aceitáveis, exceto para o cicloexano.

É interessante ter em mente que, na prática, especialmente em ambientes externos, taxas de amostragens podem assumir valores constantes ou variar por conta de uma série de fatores, dentre os quais, concentração e tempo de exposição são geralmente os mais significativos (UK HSE, 1994). Vale lembrar que idealmente a taxa de amostragem deveria ser uma constante e, desta forma, constituiria uma medida mais segura para seu emprego. No protocolo UK HSE (1994), recomenda-se que, no caso de “*uptake rate*” variável, crie-se uma curva que permita a previsão desta em função dos fatores que a influenciam.

São mostrados nas figuras apresentadas a seguir (Figuras 5.44 a 5.46) gráficos de variação das “*uptake rates*” dos COV monitorados em função do tempo de amostragem passiva. Trabalhos científicos, tais como TOLNAI (2001) e GHELARI (2003), têm observado uma queda rápida na taxa de amostragem de alguns poluentes com o tempo, especialmente nos primeiros dias de exposição do amostrador, atingindo-se um valor constante por volta de 10 a 12 dias. Perfis de variação exponencial ou leis de potência negativas com o tempo têm sido propostos para modelar esta variação.

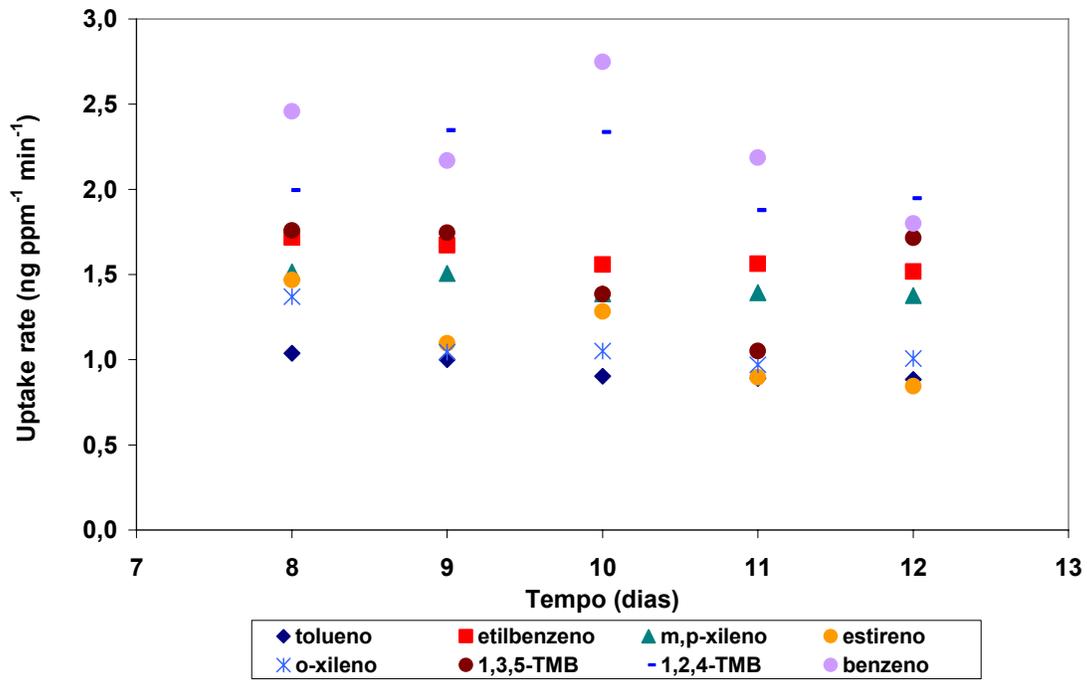


Figura 5.44 – Variação da “uptake rate” com o tempo de coleta para compostos aromáticos em tubos contendo o sólido adsorvente Tenax TA.

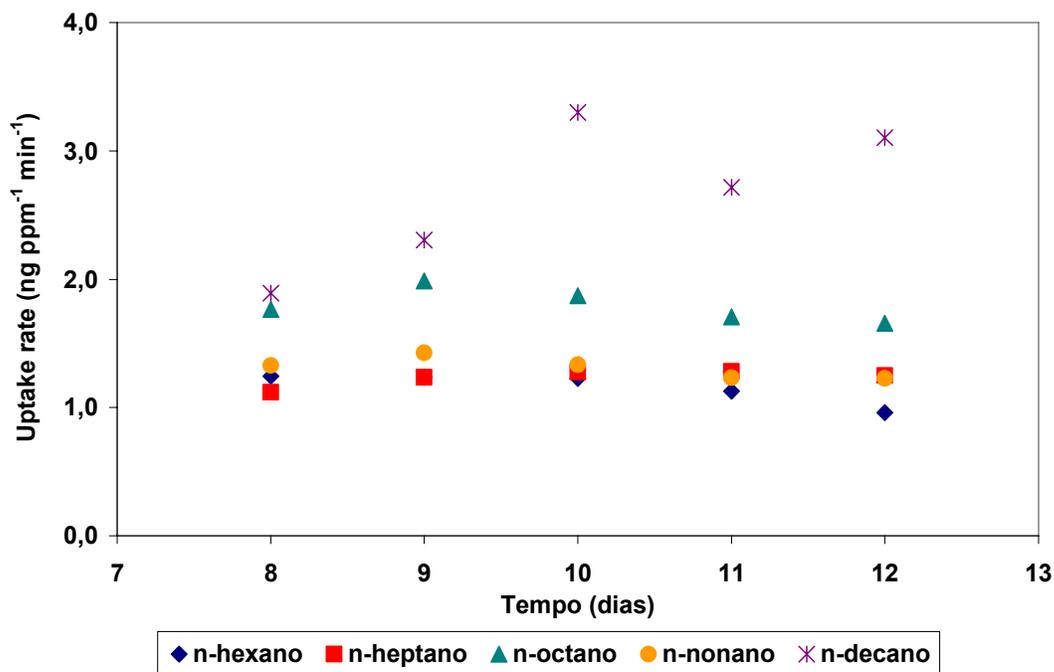


Figura 5.45 – Variação da “uptake rate” com o tempo de coleta para n-alcenos em tubos contendo o sólido adsorvente Tenax TA.

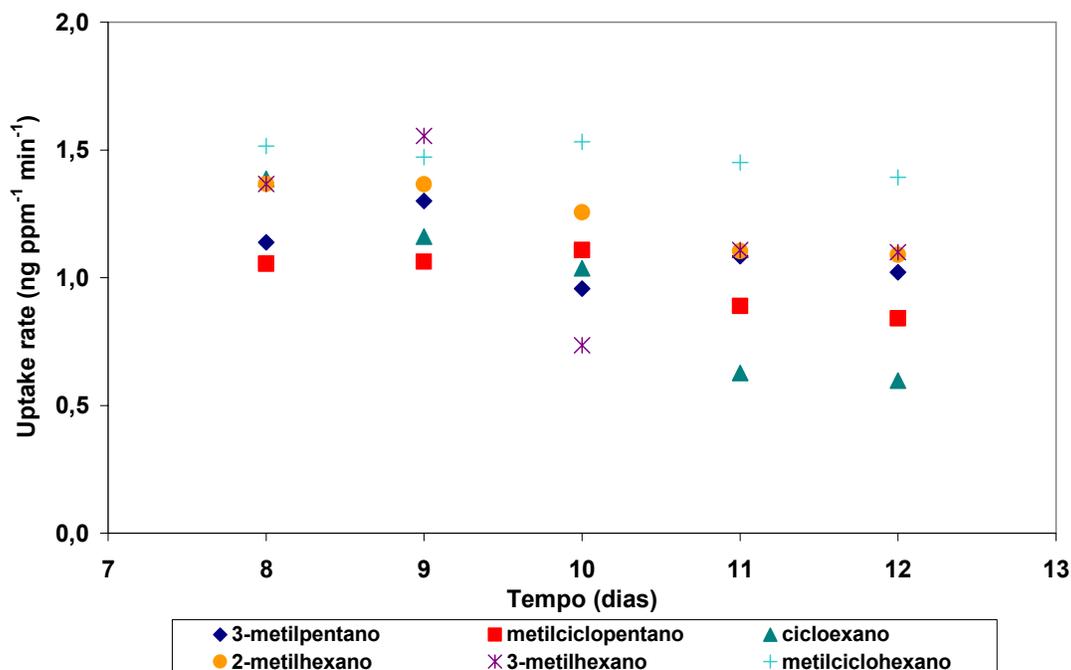


Figura 5.46 – Variação da “*uptake rate*” com o tempo de coleta para cicloalcanos e alcanos ramificados em tubos contendo o sólido adsorvente Tenax TA.

Como pode ser verificado nas “*uptake rates*” encontradas, nota-se que este comportamento também foi observado em parte dos compostos monitorados nesta pesquisa. Para a maioria dos n-alcanos e compostos aromáticos as taxas de amostragem se mantiveram aproximadamente nos mesmos valores durante o monitoramento, indicando que um comportamento constante da “*uptake rate*” já havia sido atingido para estes compostos. Para compostos como estireno e a maior parte dos cicloalcanos e alcanos ramificados, o patamar constante da taxa de amostragem foi, aparentemente, atingido nos dois últimos dias de coleta.

Exceções ao comportamento geral citado anteriormente foram notadas para os compostos 1,3,5-TMB, 1,2,4-TMB, n-decano e 3-metilhexano. Estes compostos mostraram taxas de amostragem com comportamento temporal diferenciado das demais substâncias em alguns dias de amostragem.

Vale ser destacado o comportamento da taxa de amostragem do benzeno ao longo do tempo. Vê-se que sua taxa de amostragem ainda estava diminuindo no final do processo de amostragem passiva e, portanto, um valor constante não havia ainda sido atingido. Este fato já foi observado em outras pesquisas científicas e protocolos analíticos, tais como GHELERI (2003) e ROCHE et al. (1999), os quais verificaram que a taxa de amostragem de benzeno no sólido Tenax TA é variável com o tempo. Por conta desta variação da taxa de amostragem do benzeno no Tenax TA, no protocolo UK HSE (1995), não é recomendada a amostragem passiva de benzeno neste sólido adsorvente.

Conforme proposto em UK HSE (1994) e efetuado por ROCHE et al. (1999) e GHELERI (2003), plotou-se nos Quadros 5.7 e 5.8 a variação das “*uptake rates*” em função da dose resposta (produto da concentração média multiplicada pelo tempo de amostragem passiva). Acredita-se que a análise em função da dose resposta fornece uma informação mais valiosa em termos das variações das taxas de amostragem, pois considera efeitos conjuntos do tempo de amostragem e das variações na concentração média ambiente.

Verifica-se, como anteriormente, que a maioria dos compostos apresentou uma taxa de amostragem que oscilou em torno de um valor intermediário, não demonstrando nenhuma tendência de aumento ou diminuição nos valores registrados. No entanto, para compostos tais como benzeno, estireno e cicloexano, fica mais clara uma tendência de queda na taxa de amostragem com o aumento da dose resposta.

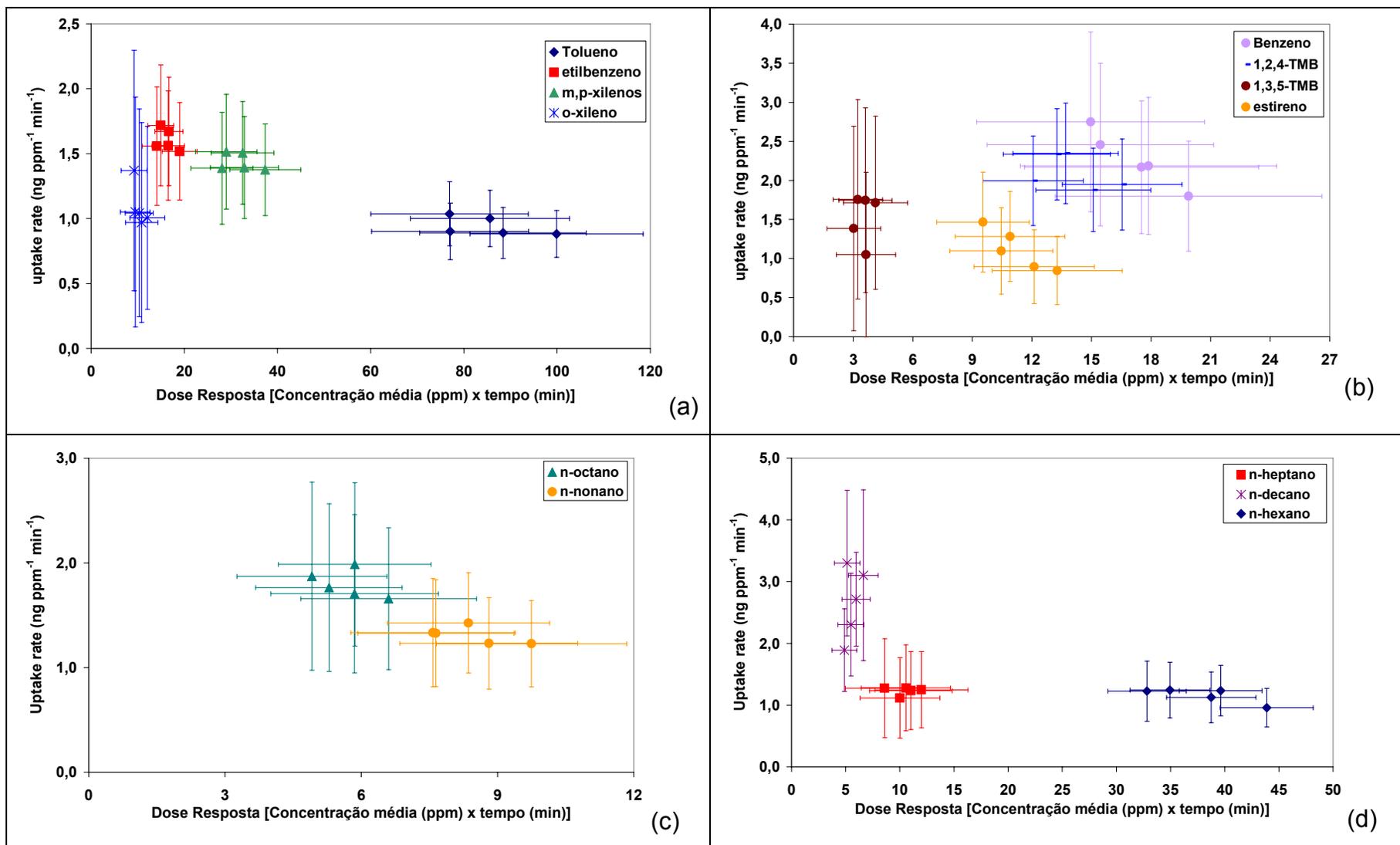
Um resultado similar aos relatados acima foi obtido por ROCHE et al. (1999) e GHELERI (2003), os quais verificaram comportamentos não-lineares entre a taxa de amostragem de benzeno em TENAX TA e a dose resposta à qual o amostrador foi submetido. ROCHE et al. (1999) observaram ainda que esta tendência não era observada em compostos menos voláteis. Estes autores propuseram que, para compostos tão voláteis quanto n-hexano e benzeno, o uso de amostradores passivos do tipo tubo contendo o sólido TENAX TA somente seria confiável a partir de uma dose resposta maior que 40 ppm min, pois a partir deste valor as taxas de amostragem destes compostos se mostraram praticamente constantes nos experimentos realizados pelos mesmos.

Como pode ser visto no Quadro 5.7d, para o n-hexano este limite foi atingido nos últimos dias de coleta passiva e nenhuma tendência clara de decaimento da taxa de amostragem foi observada. Entretanto, para o benzeno, o valor máximo de dose resposta atingido neste estudo foi de 20 ppm min, um valor abaixo, portanto, daquele proposto por ROCHE et al. (1999), justificando a variação observada na taxa de amostragem.

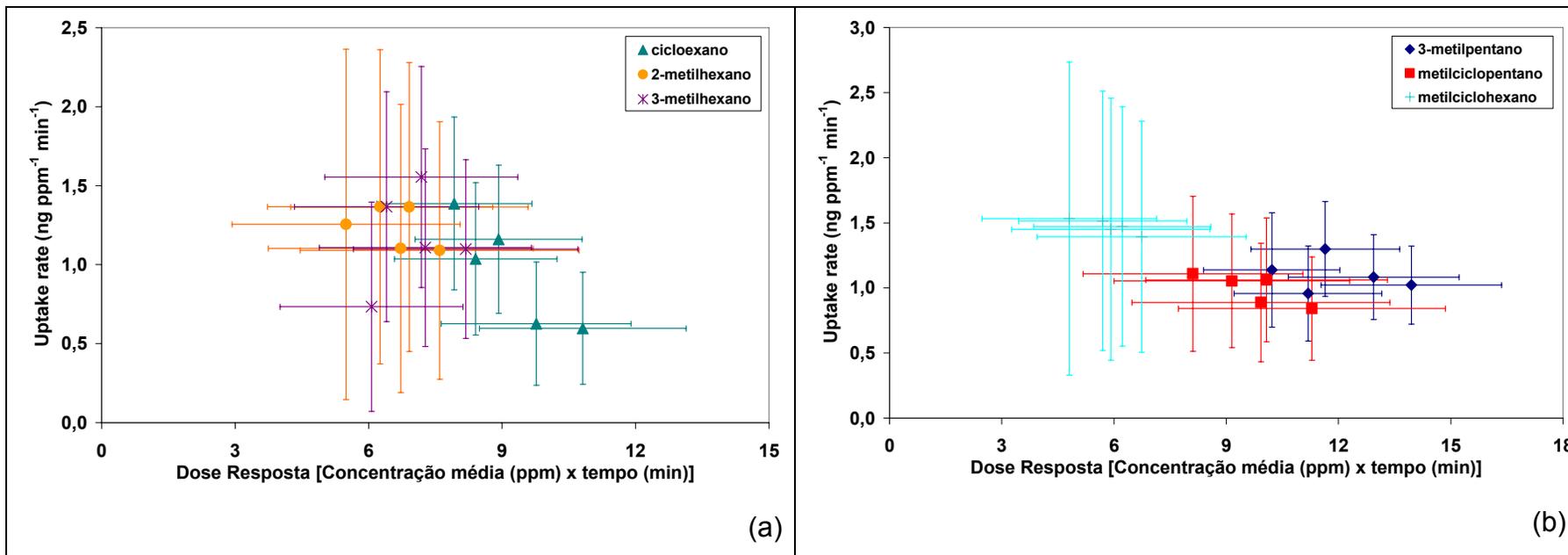
Acredita-se que esta variação esteja relacionada com o fato de o sólido Tenax TA ser um adsorvente considerado “fraco” (apropriado à análise por dessorção térmica), não sendo recomendado para a amostragem de COV tão voláteis quanto benzeno (USEPA, 1999). Em função desta baixa afinidade do Tenax TA por benzeno, fatores ambientais (como a temperatura) podem desempenhar um papel significativo nas variações do gradiente de concentração que controla o processo difusivo, o qual depende da concentração do composto na interface com a superfície do adsorvente (GHELERI, 2003). Esta proposta, no entanto, não justifica as taxas de amostragem aparentemente constantes apresentadas por compostos tão ou mais voláteis que o benzeno, como foi o caso de 3-metilpentano, metilciclopentano ou 2-metilhexano, nem a taxa de amostragem variável apresentada pelo composto estireno.

As barras de erro apresentadas nos Quadros 5.7 e 5.8 apresentados indicam as incertezas (desvios padrões) estimadas para cada taxa de amostragem a partir da equação 5.2, de acordo com as recomendações existentes em EURACHEM/CITAC (2000). Os valores apresentados pelas barras de erro estão na mesma ordem de grandeza dos apresentados por ROCHE et al. (1999) em medidas efetuadas em laboratório.

Na Tabela 5.20 podem ser visualizadas as taxas de amostragem obtidas em várias pesquisas e protocolos existentes na literatura científica. Para os compostos benzeno, cicloexano e estireno, por conta da variação das taxas de amostragem obtidas, foram apresentados os valores relativos a um período de 12 dias de amostragem, visto que é esperado que tal valor esteja mais próximo ao patamar da taxa de amostragem.



Quadro 5.7 – Uptake rates versus dose resposta para COV avaliados nesta pesquisa: a) e b) aromáticos, c) e d) n-alcenos.



Quadro 5.8 – Uptake rates versus dose resposta para cicloalcanos e alcanos ramificados avaliados nesta pesquisa.

Nas primeiras colunas da Tabela 5.20 são mostrados os resultados obtidos nesta pesquisa, considerando ou não a existência de massa adsorvida inicialmente nos brancos (amostragem passiva e ativa). Observa-se que, em geral, não houve modificação expressiva nos valores encontrados para a maioria dos COV. Entretanto, para os compostos benzeno, 2-metilhexano, o-xileno e 1,3,5-TMB, as diferenças observadas foram maiores.

O benzeno, como discutido anteriormente, apresentou uma massa relativamente alta nos brancos analisados na amostragem ativa e, conseqüentemente, teve sua concentração média diminuída, provocando aumento da taxa de amostragem estimada (Equação 5.1). Os demais compostos (2-metilhexano, o-xileno e 1,3,5-TMB), vê-se na Tabela 5.8, mostraram massas adsorvidas maiores que as estabelecidas em critérios citados na literatura para as massas aceitáveis nos brancos obtidos durante a amostragem passiva. Nota-se ainda que, no caso de benzeno, o-xileno e 1,3,5-TMB, as taxas de amostragem obtidas, sem levar em conta as massas adsorvidas nos brancos, são mais próximas dos respectivos valores encontrados na literatura.

Os fatos citados nos parágrafos acima confirmam os problemas enfrentados nesta pesquisa com massas adsorvidas nos brancos, reforçando as preocupações que devem existir na garantia de uma limpeza adequada dos amostradores e no estabelecimento de procedimentos que minimizem a entrada de contaminantes durante o armazenamento dos tubos e seu emprego na amostragem.

Comparando-se os valores numéricos encontrados nesta pesquisa com dados da literatura, vê-se que as taxas de amostragem obtidas neste trabalho são, em geral, da mesma ordem de grandeza ou ligeiramente menores. Destaca-se dos demais o valor encontrado para a taxa de amostragem do benzeno, o qual foi até duas vezes maior que alguns resultados encontrados em outras pesquisas. A causa disto esteve relacionada, conforme foi comentado anteriormente, à massa encontrada, sobretudo, nos brancos da amostragem ativa. No entanto, além desta causa, tem-se visto que, para este composto, valores discrepantes em mais de 100 % são normalmente observados na literatura científica (TOLNAI et al., 2000).

Isto constitui mais uma prova da variabilidade da taxa de amostragem passiva do benzeno no sólido Tenax TA e reforça a necessidade de se estabelecer uma dose resposta mínima confiável para a coleta deste composto por este método.

Vale lembrar que grande parte dos trabalhos da literatura estima “uptake rates” em atmosferas controladas de laboratório ou em ambientes internos, onde as concentrações são normalmente da ordem de partes por milhão, isto é, muito maiores que as registradas na atmosfera externa. Nesta pesquisa, as taxas de amostragem foram estimadas numa atmosfera urbana real. Portanto, os resultados estão sujeitos a todas as variações de condições meteorológicas e à presença de fontes intermitentes de emissão destes compostos no local monitorado, dentre outros fatores.

Acredita-se, deste modo, que os resultados obtidos neste trabalho sejam representativos das condições encontradas na atmosfera urbana monitorada, onde uma gama de COV, emitidos principalmente por veículos, indústrias etc, em concentrações distintas, competem para serem adsorvidos nos amostradores durante o período de coleta. As diferenças encontradas nesta pesquisa em comparação a resultados obtidos na literatura são, possivelmente, um reflexo desta complexidade.

Adicionalmente, nota-se que vários dos compostos avaliados nesta pesquisa ainda não possuem taxas de amostragem estimadas na literatura científica, ou seja, este trabalho traz os primeiros resultados da literatura para a amostragem passiva de cicloalcanos e alcanos ramificados em tubos contendo Tenax TA como adsorvente.

Para efeito de emprego das taxas de amostragem obtidas, as quais serão empregadas no próximo capítulo para o monitoramento de várias regiões dentro da RMSP, uma verificação das taxas de amostragem foi realizada para os compostos BTEX. Durante cinco períodos de monitoramento passivo, ocorrido em 2004 e 2005, a CETESB operou, paralelamente à amostragem passiva de COV, um monitor automático de BTEX, o qual estava em fase inicial de testes.

Tabela 5.20 – Comparação entre as taxas de amostragem (ng ppm<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) obtidas nesta pesquisa e resultados da literatura.

COV	Esta pesquisa		UK HSE (1995)	GHELERI (2003)	ROCHE et al. (1999)	Perkin-Elmer	BROWN (1999)	BROWN et al. (1999)	TOLNAI et al. (1999)
	Média global (8 a 12 dias)	Média global sem brancos <sup>v</sup>	Testes de laboratório (4 – 8h)	Ambiente externo (8 a 14 dias)	Testes de laboratório (10 ppm min)	Ambiente externo (28 dias)	Teste de laboratório e de campo (14 dias)	Ambiente externo (14 dias)	Testes de laboratório
3-metilpentano	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2	-	-	-	-	-	-	-
n-hexano	1,2 ± 0,2	1,0 ± 0,2	-	-	1,75	-	-	-	1,45 ± 0,08
metilciclopentano	1,0 ± 0,2	1,0 ± 0,2	-	-	-	-	-	-	-
benzeno	1,8 ± 0,7 <sup>Δ</sup>	1,2 ± 0,3 <sup>Δ</sup>	1,3	0,70 – 1,31	1,81	0,88	0,96 – 1,06	1,15	1,74 ± 0,07
cicloexano	0,6 ± 0,4 <sup>Δ</sup>	0,7 ± 0,3 <sup>Δ</sup>	-	-	-	-	-	-	-
2-metilhexano	1,2 ± 0,3	1,6 ± 0,2	-	-	-	-	-	-	-
3-metilhexano	1,2 ± 0,4	1,2 ± 0,4	-	-	-	-	-	-	-
n-heptano	1,2 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,77	-	1,77	-	-	-	1,78 ± 0,08
metilcicloexano	1,5 ± 0,2	1,7 ± 0,2	-	-	-	-	-	-	-
tolueno	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,67	1,26*	1,93	1,2	1,18	1,51	1,56 ± 0,07
n-octano	1,8 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,00	-	1,69	-	-	-	1,96 ± 0,09
etilbenzeno	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	2,0	-	1,95	-	-	-	1,92 ± 0,11
m,p-xileno	1,4 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,82 <sup>#</sup>	-	1,89	1,91	1,96	1,89	1,86 ± 0,13
estireno	0,9 ± 0,4 <sup>Δ</sup>	0,7 ± 0,3 <sup>Δ</sup>	2,0	-	-	-	-	-	1,99 ± 0,11
o-xileno	1,1 ± 0,3	1,5 ± 0,3	1,82 <sup>#</sup>	-	1,85	-	-	-	1,76 ± 0,11
n-nonano	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1	2,12	-	1,57	-	-	-	2,22 ± 0,10
1,3,5-TMB	1,5 ± 0,5	1,8 ± 0,5	2,37 <sup>#</sup>	3,54*	-	-	-	-	-
1,2,4-TMB	2,1 ± 0,3	2,0 ± 0,3	2,37 <sup>#</sup>	-	2,28	-	-	-	-
n-decano	3 ± 1	3 ± 1	2,3	2,21*	2,2	-	-	-	-

<sup>Δ</sup> Valores correspondentes a períodos de 12 dias de amostragem passiva; <sup>#</sup> Valores referidos sem especificação do isômero correspondente;

\* Valores obtidos para quatro dias de amostragem; <sup>v</sup> Não foram considerados os brancos efetuados nas amostragens ativa e passiva.

O fato citado anteriormente possibilitou comparar as concentrações previstas pela amostragem passiva com aquelas medidas pelo monitor automático. Mais detalhes sobre este monitor e as campanhas efetuadas podem ser vistos nos próximos capítulos. Na Figura 5.47 estão os resultados obtidos.

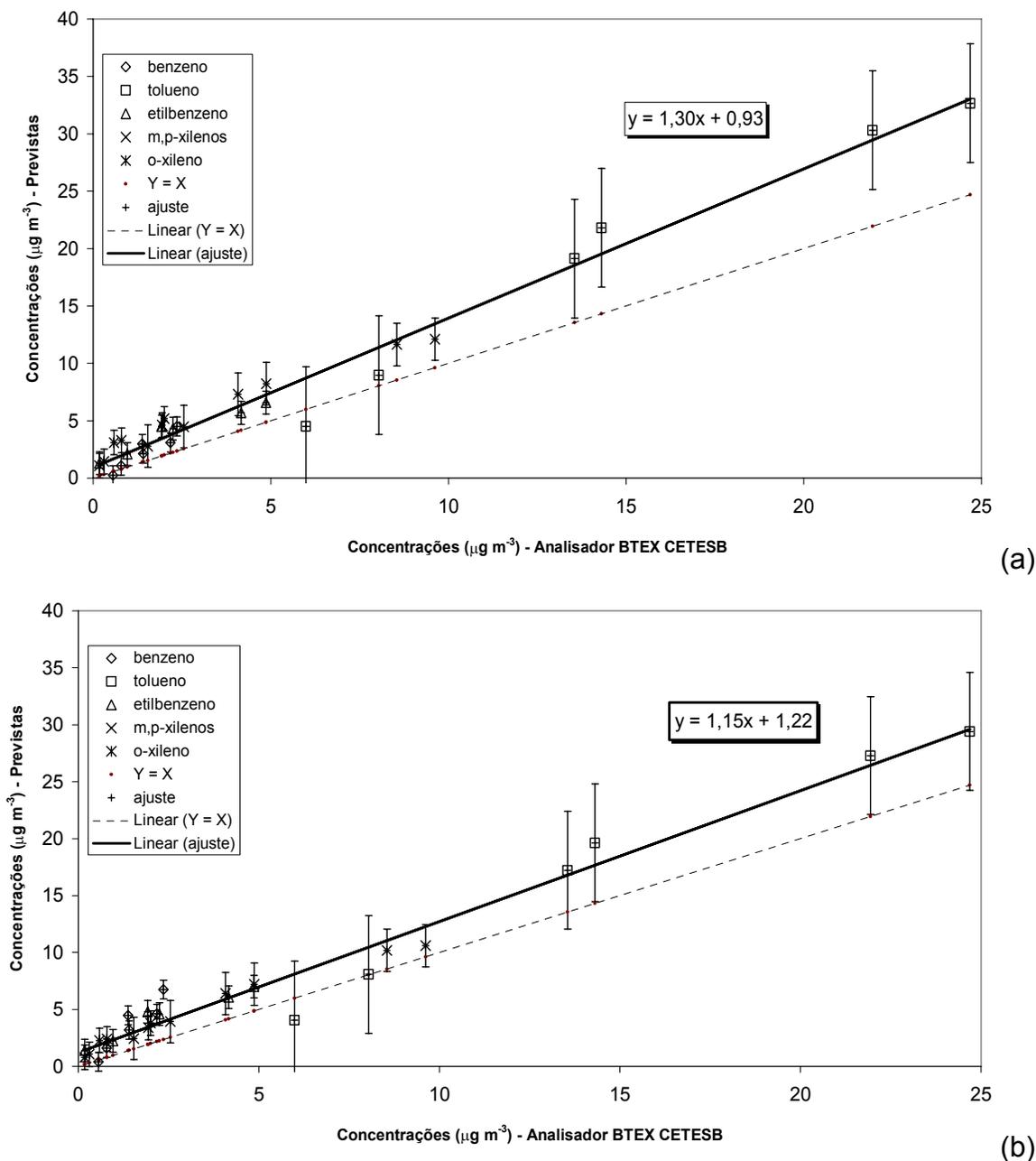


Figura 5.47 – Comparação entre amostragem passiva e monitoramento automático de BTEX: (a) descontando a massa nos brancos e (b) sem descontar a massa adsorvida nos brancos.

Ao todo foram comparadas as concentrações referentes a seis períodos de aproximadamente 12 dias de monitoramento passivo. Foram eles: 14 a 27/12/2004, 27/12/2004 a 11/01/2005, 11 a 22/06/2005, 22/06 a 04/07/2005, 15 a 27/08/2005 e 02 a 14/10/2005. Deste modo, foram comparados períodos representativos de diversas épocas do ano, incluindo amostras coletadas na primavera, verão e inverno.

No eixo das abscissas da Figura 5.47 são mostradas as concentrações médias medidas no analisador BTEX, registradas por período. No eixo das ordenadas as concentrações previstas após análises dos tubos amostrados de forma passiva. A reta pontilhada  $Y = X$  indica o valor que deveria ser obtido se as duas técnicas indicassem as mesmas medidas de concentração para todos os BTEX. A reta contínua mostra a tendência geral encontrada nas concentrações registradas por amostragem passiva e a equação apresentada mostra como as concentrações previstas pela amostragem passiva são ajustadas em função das concentrações medidas pelo monitor automático de BTEX.

Na Figura 5.47a, são indicados os resultados obtidos com as taxas de amostragem calculadas descontando o valor dos brancos de campo registrados durante a validação (taxas de amostragem mostradas na primeira coluna da Tabela 5.20). Na Figura 5.47b são mostrados os mesmos resultados da Figura 5.47a, no entanto, foram empregadas as taxas de amostragem de BTEX obtidas desconsiderando a massa existente nos brancos de campo efetuados (taxas de amostragem apresentadas na segunda coluna da Tabela 5.20).

Como notado, as concentrações previstas de BTEX pela amostragem passiva são, em média, maiores que as observadas no monitor automático da CETESB. Além disso, vê-se que as concentrações de BTEX calculadas empregando-se taxas de amostragem estimadas sem levar em conta as massas adsorvidas nos brancos de campo se mostraram mais próximas das medidas pelo monitor automático. Isto pode ser mais um indicativo de que as massas obtidas nos brancos alteraram alguns dos resultados encontrados nesta pesquisa. Nota-se, entretanto, como poderá ser visto no capítulo 7, que há uma diferença sistemática entre as concentrações previstas entre o analisador da CETESB e aquelas obtidas com a coleta ativa seqüencial empregada nas campanhas

contínuas de curta duração. Como será discutido no capítulo 7, as concentrações previstas pela coleta ativa de tubos são maiores que as previstas pelo monitor automático BTEX, o qual previu, em determinados períodos, concentrações baixas demais para uma atmosfera urbana.

Deste modo, em função de todos os fatos registrados no parágrafo anterior, optou-se pelo emprego das taxas de amostragem que foram estimadas descontando-se a massa adsorvida nos brancos, pois, como indicado, ela prevê as maiores concentrações de BTEX (fração mais tóxica dentre os compostos analisados), servindo de indicação do limite superior de concentração destes compostos nos locais que serão monitorados, como será visto no capítulo 6.

## **5.6 – CONCLUSÕES A RESPEITO DOS RESULTADOS OBTIDOS NA CAMPANHA DE VALIDAÇÃO DA AMOSTRAGEM PASSIVA.**

No processo de validação da amostragem passiva, de 01 a 13 de setembro de 2004, foram coletadas 72 amostras por amostragem ativa em amostrador seqüencial (STS-25), períodos de 4 horas por tubo. O resultado obtido destas amostras forneceu perfis de variação da concentração de COV na região da Estação Pinheiros de Qualidade do Ar no período monitorado.

A análise destes resultados sugeriu a presença de uma mesma fonte de emissão para a grande maioria dos compostos devido aos elevados coeficientes de determinação obtidos ( $R^2 > 0,70$  para a grande maioria dos compostos). A análise de fatores principais mostrou que à exceção dos compostos 3-metilpentano, cicloexano, estireno, os demais COV estiveram bem correlacionados entre si e com poluentes primários como CO e NO, indicando que a principal fonte de emissão foi a veicular, proveniente principalmente da descarga de poluentes pelo escapamento dos veículos, após a queima de combustíveis.

Observou-se também que as maiores concentrações foram registradas para períodos no início da noite, na madrugada e/ou início da manhã (18 às 22:00 h, 22:00 às 2:00 h e 2:00 às 6:00 h), sendo estes dois últimos horários aqueles com as maiores concentrações médias por período. Observou-se pelas

análises multivariadas que as piores condições de dispersão do período noturno, especialmente baixas velocidades do vento, ocasionaram este fato. Resultados bastante semelhantes a esses foram encontrados pela CETESB no estudo de HCMN na estação S. Caetano do Sul (CETESB, 2003).

Notou-se que os brancos de campo apresentaram valores muito elevados de massa para alguns compostos, especialmente benzeno. Isto acabou influenciando a concentração registrada para este poluente e conseqüentemente qualquer análise que dependa das concentrações do mesmo. Por conta disso, a análise da razão B:T foi efetuada considerando ou não as massas retidas nos brancos. Observou-se que o critério proposto por GEE e SOLLARS (1998), somente se aplica aos valores da razão B:T sb, obtidos sem considerar as massas retidas nos brancos. De acordo com esta análise, emissões veiculares seriam as principais fontes de benzeno e tolueno na região estudada e no período de campanha. No entanto, quando este parâmetro foi analisado por técnicas multivariadas, foram observadas variações distintas das concentrações dos poluentes, descontando ou não a massa retida nos brancos. Os valores obtidos descontando a massa nos brancos (razão B:T) mostraram, na análise de componentes principais, variações mais próximas das observadas pelas concentrações dos poluentes emitidos pela frota veicular.

A razão E:m-X também foi avaliada. Verificou-se que a mesma não variou significativamente no período de monitoramento, no entanto, observou-se uma tendência geral diferente da esperada, seu valor diminuiu com o aumento das concentrações de ozônio. As análises multivariadas mostraram que esta razão mostrou variações bastante distintas das demais variáveis, de acordo com PCA, mas relativamente similar às apresentadas pela umidade relativa do ar, de acordo com HCA.

No processo de amostragem passiva de COV foram coletadas amostras (em duplicata) representativas de 8 a 12 dias de monitoramento, um total de 10 amostras. Com os resultados encontrados, taxas de amostragem (*uptake rates*) foram obtidas para os COV investigados nesta pesquisa e para períodos de 8 a 12 dias. A variação temporal das taxas obtidas seguiu aproximadamente a mesma

tendência que vem sendo reportada na literatura científica, embora os valores obtidos tenham sido ligeiramente inferiores para alguns compostos.

Dentre os COV investigados, especialmente o benzeno apresentou, como em outros trabalhos científicos existentes na literatura, uma taxa de amostragem variável com o tempo de exposição do amostrador e com a dose resposta. Principalmente pelo fato de ser o benzeno um COV com potencial cancerígeno reconhecido, verifica-se a necessidade de se estabelecerem as condições (em termos de dose resposta mínima) que garantam uma estimativa confiável da taxa de amostragem deste composto no sólido TENAX TA.

Vale destacar que este procedimento, amostragem passiva, não foi ainda validado para a maioria dos compostos monitorados. Desta forma, muitos dos resultados obtidos neste capítulo são os primeiros da literatura científica a respeito de monitoramento passivo de alguns COV. Juntamente com o efetuado por GHELERI (2003), os resultados apresentados são os primeiros que se tem conhecimento no Brasil a respeito do monitoramento passivo dos COV investigados.

Ressalta-se, adicionalmente, que neste trabalho a validação da amostragem passiva foi efetuada em uma atmosfera real, a qual está sujeita a uma gama de fatores que dificultam sua realização e atuando como agentes externos não encontrados em condições laboratoriais. Deste modo, acredita-se que as taxas de amostragem encontradas nesta pesquisa são mais realistas que alguns dos resultados encontrados na literatura, visto que elas foram obtidas em condições atmosféricas reais, ao passo que na literatura se costuma empregar taxas de amostragem obtidas em laboratório.

Devido às vantagens em termos de praticidade e de custo que a amostragem passiva tem sobre a ativa, os resultados aqui obtidos representam informação valiosa que poderá ser empregada futuramente na criação de planos de monitoramento passivo para os COV encontrados em regiões urbanas.

No capítulo seguinte, são apresentados os resultados do monitoramento passivo de COV efetuado na RMSP durante vários períodos dos anos de 2004 e 2005.

# Capítulo 6

Monitoramento passivo de  
COV na Região  
Metropolitana de São Paulo

## 6.1 – INTRODUÇÃO

Tendo sido efetuada a estimativa das taxas de amostragem para uma série de compostos através dos procedimentos descritos no capítulo anterior, deu-se início ao emprego da técnica de amostragem passiva para o monitoramento de COV em algumas localidades da Região Metropolitana de São Paulo.

Em reuniões com a CETESB ficou estabelecido que os locais de amostragem seriam estações pertencentes à rede automática da CETESB. A definição das estações ocorreu em função de questões de logística (disponibilidade de pessoal para efetuar a troca dos tubos adsorventes na frequência exigida), tipo de perfil de emissão esperado e disponibilidade de dados referentes a outros poluentes e dados meteorológicos, necessários à realização de análises mais aprofundadas do conjunto de dados obtidos.

Deste modo, as seguintes estações foram alvo do monitoramento passivo de COV: Pinheiros (PI), Cerqueira César (CC), Ibirapuera (IB), Sto. Amaro (SA), Capuava - Sto. André (CAP), São Caetano do Sul (SCS), Vila Paulicéia - São Bernardo do Campo (SB) e Osasco (OSA). Tais estações estão indicadas por pontos azuis na Figura 6.1, onde é possível a verificação da distribuição espacial dos locais de amostragem dentro da Região Metropolitana de São Paulo.

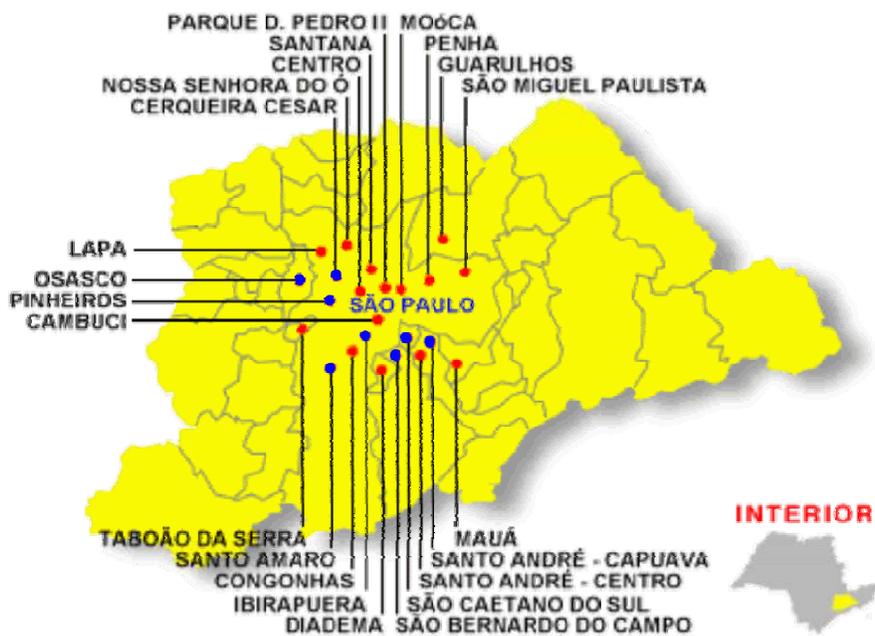


Figura 6.1 – Estações de monitoramento da CETESB monitoradas nas campanhas de amostragem passiva de COV durante esta pesquisa.

Os locais onde estão instaladas cada estação de avaliação da qualidade do ar da CETESB possuem suas particularidades em termos de fontes de emissão de COV. Na seção seguinte são apresentados alguns resultados de levantamentos realizados nestas estações.

## **6.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES-ALVO DA AMOSTRAGEM PASSIVA DE COV NA RMSP.**

Conforme já foi mencionado anteriormente, cada local estudado possui, em função de sua localização, características particulares por conta das diferentes fontes de poluição do ar, topografia e fatores meteorológicos, os quais influenciam a qualidade do ar nos mesmos.

A rede automática de monitoramento da CETESB vem ao longo dos anos sendo avaliada para, dentre outros objetivos, caracterizar suas estações em função da área de abrangência, tipo de fontes de poluição do ar e da população exposta (CETESB, 2000; 2003; 2004; 2005a e 2006a). Neste sentido, diversos relatórios já foram construídos para este fim e informações como microinventários de fontes poluidoras são apresentados para os poluentes monitorados em cada estação. Este trabalho não foi, no entanto, concluído para todas as estações onde se realizou o monitoramento de COV. Destas, a caracterização foi concluída para as estações: Osasco, São Caetano do Sul, Cerqueira César e Ibirapuera. Adicionalmente, o microinventário de fontes incluiu os COV somente na estação São Caetano do Sul, onde o parâmetro HCNM (hidrocarbonetos totais não-metano) é avaliado continuamente (CETESB, 2003).

Em virtude do que foi comentado no parágrafo acima, para cada estação, foi efetuada uma caracterização de fontes baseada na observação visual de fontes em potencial. Isto ocorreu durante a instalação dos amostradores e na análise de imagens disponibilizadas por guias rodoviários eletrônicos, como encontrado no sítio [www.apontador.com.br](http://www.apontador.com.br) e imagens de satélite disponibilizadas pelo software “Google Earth 2.0”.

Nas Figuras 6.2 a 6.9 são mostradas as regiões circunvizinhas a cada estação monitorada. Como pode ser notado, são normalmente encontradas diversas fontes de emissão de compostos voláteis nas proximidades das estações. Verifica-se, por exemplo, próximo às estações Capuava, Osasco e São Caetano do Sul, respectivamente Figuras 6.3, 6.7 e 6.9, a existência de diversos edifícios comerciais e indústrias, que certamente contribuem com a emissão de COV na atmosfera destas regiões juntamente com os veículos automotores que circulam nas mesmas.

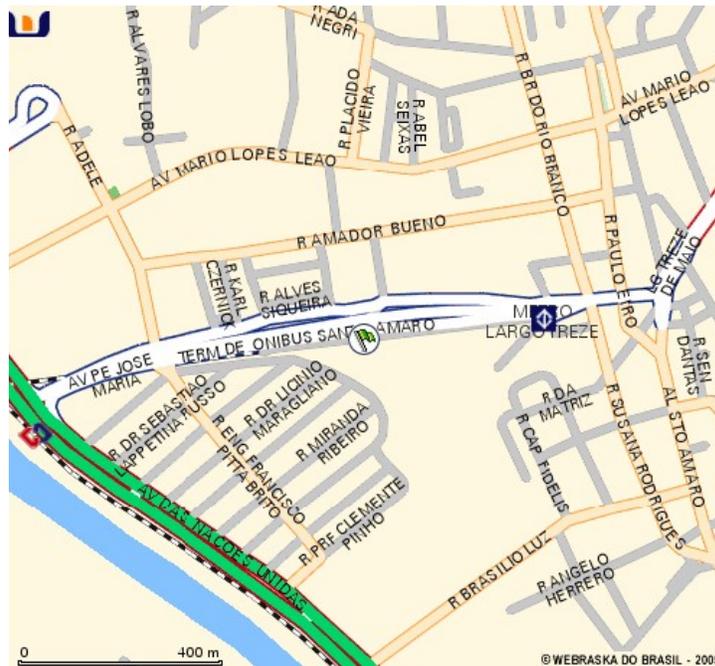
Nas Tabelas 6.1 a 6.8 são apresentadas algumas informações: endereço, localização (em coordenadas UTM), tipo de fonte de poluição etc, além das características principais das regiões onde se encontra cada estação monitorada. Como não havia inventário de fontes para algumas estações, as informações dispostas nas Tabelas 6.1, 6.2, 6.3 e 6.7 foram obtidas unicamente de observações de campo e imagens da região. Por conta disto, nas Figuras 6.2, 6.3, 6.4 e 6.8 foram destacadas somente algumas das principais avenidas que atravessam o entorno das respectivas estações, além de algumas das principais fontes fixas, quando identificadas.

Conforme pode ser observado na Tabela 6.8, somente a estação São Caetano do Sul possui um levantamento de fontes de emissão de COV, mais especificamente, hidrocarbonetos totais não-metano. Na Tabela 6.9 estão apresentados os resultados do microinventário de emissões realizado pela CETESB na estação S. Caetano do Sul. Vê-se, entretanto, que fontes importantes de emissão de COV não foram consideradas, como é o caso das emissões provenientes de pintura automotiva na fábrica da General Motors, situada relativamente próxima à estação.

De um modo geral, em função das informações coletadas, esperava-se que as estações Cerqueira César, Osasco, Ibirapuera e, possivelmente, Pinheiros apresentem um perfil mais característico de emissões veiculares, enquanto as estações Capuava e S. Caetano do Sul mostrariam perfis diferenciados por conta da influência de indústrias próximas. Nas estações Santo Amaro e São Bernardo do Campo devem se observar perfis veiculares, no entanto, em virtude da presença de atividades comerciais e industriais próximas isto poderia não ocorrer.



(a)



(b)

Figura 6.2 – Estação Santo Amaro com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.

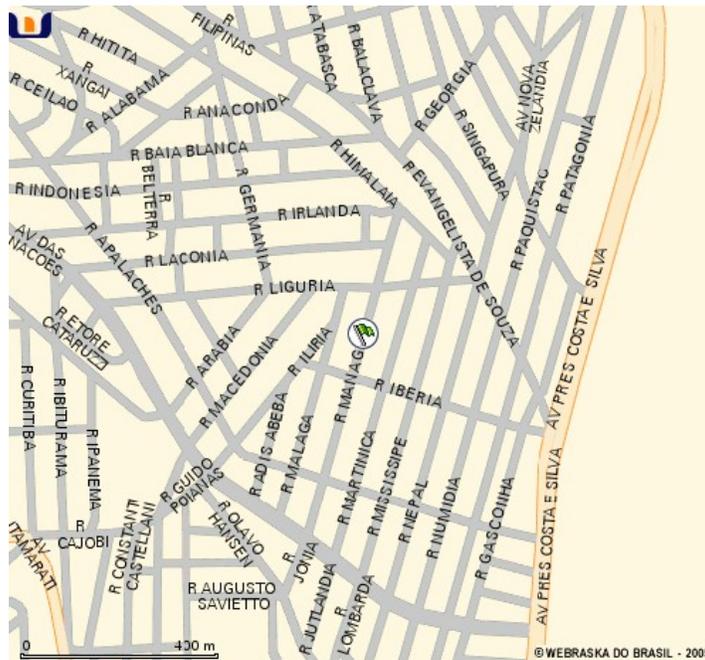
Tabela 6.1 – Caracterização da Estação Santo Amaro de Avaliação da Qualidade do Ar.

Estação de Avaliação da Qualidade do Ar	Endereço	Coordenadas (UTM)	Altitude (m)	Classificação da Estação por tipo de fonte	Classificação da Estação por abrangência
<b>Santo Amaro</b>	Centro Educacional e Esportivo Municipal "Joerg Brüder", Rua Padre José Maria, 355- Santo Amaro – São Paulo.	23K 0325639 7382974	745*	Não efetuada	Não efetuada
<b>Principais Características</b>					
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados: CO, MP<sub>10</sub> e ozônio; direção e velocidade do vento (10 m de altura);</li> <li>2. A região onde esta estação está localizada possui características mistas: residencial, comercial e industrial;</li> <li>3. Dentre as fontes fixas identificadas merece destaque o Terminal de ônibus de Santo Amaro, local de parada e saída de ônibus, situado a cerca de 100 a 150 m da estação na direção oeste-noroeste. Também a estação de metrô Largo Treze de Maio se encontra relativamente próxima, a uns 250 m da estação na direção leste. Relativamente próximo à estação há indústrias de pequeno porte e funciona o comércio local do bairro. Postos de abastecimento de combustíveis, restaurantes e padarias são as fontes fixas mais comuns;</li> <li>4. As fontes móveis mais importantes da região consistem em várias vias de tráfego de veículos leves e pesados. A mais próxima à estação é a Av. Padre José Maria, que passa a menos de 100 m da estação, atravessando a região de oeste a leste. O tráfego na mesma é principalmente devido a veículos pesados, pois nela está situado o terminal de ônibus. Além desta avenida, outras importantes vias de tráfego incluem a Rua Barão do Rio Branco, que se estende de nordeste a sudeste, a Av. das Nações Unidas (Marginal Pinheiros, 700 m o ponto mais próximo), a qual corta a região de sul a noroeste, e mais afastadas a Av. Washington Luiz na direção sudeste e a Av. Adolfo Pinheiro na direção Nordeste;</li> <li>5. Ainda não há microinventário de fontes para esta estação segundo a CETESB.</li> </ol>					

\* Obs.: a maioria das informações apresentadas, incluindo a altitude local, foram obtidas de observações de campo e análise de mapas obtidos pelo programa Google Earth 2.0 ou no sítio [www.apontador.com.br](http://www.apontador.com.br).



(a)



(b)

Figura 6.3 – Estação Santo André - Capuava com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.

Tabela 6.2 – Caracterização da Estação Santo André - Capuava de Avaliação da Qualidade do Ar.

Estação de Avaliação da Qualidade do Ar	Endereço	Coordenadas (UTM)	Altitude (m)	Classificação da Estação por tipo de fonte	Classificação da Estação por abrangência
<b>Santo André – Capuava</b>	Posto de Puericultura do Alto de Capuava, Rua Manágua, 02 - Santo André.	23K 0347898 7384904	814*	Não efetuada	Não efetuada
<b>Principais Características</b>					
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados: MP<sub>10</sub> e ozônio; direção e velocidade do vento (10 m de altura);</li> <li>2. A região onde esta estação está localizada possui características mistas, sendo predominantemente residencial e industrial. O local é privilegiado em termos meteorológicos por sua altitude mais elevada;</li> <li>3. Dentre as fontes fixas identificadas merece destaque Pólo Petroquímico de Capuava localizado de sudeste a nordeste desta estação (cerca de 450 m o ponto mais próximo). Dentre as indústrias de maior porte podem ser destacadas as seguintes: Refinaria de Capuava (RECAP), Petroquímica União (PQU), Polietilenos União, Unipar, Air Liquid/Oxicap, Oxiteno, Cabot, Suzano Petroquímica e Solvay. Embora não tenha sido disponibilizado o inventário de fontes para as mesmas, acredita-se que, em virtude da característica petroquímica do complexo industrial, as emissões de hidrocarbonetos sejam significativas e apresentem diferentes composições das encontradas em ambientes dominados por emissões veiculares;</li> <li>4. As fontes móveis mais importantes da região consistem em várias vias de tráfego de veículos leves e pesados. A mais próxima à estação é a Av. Presidente Costa e Silva, a qual dista cerca de 400 m da mesma e que atravessa a região de sudeste a nordeste da estação. Além dessa, a Av. dos Estados (situada à cerca de 1 km ao Sul) e as Av. Itamarati e Sorocaba (situadas à cerca de 650 m na direção sudeste) também se mostram importantes em termos de emissão de poluentes atmosféricos;</li> <li>5. Ainda não há microinventário de fontes para esta estação segundo a CETESB.</li> </ol>					

\* Obs.: a maioria das informações apresentadas, incluindo a altitude local, foram obtidas de observações de campo e análise de mapas, estes últimos obtidos através do programa Google Earth 2.0 ou no sítio [www.apontador.com.br](http://www.apontador.com.br).



Tabela 6.3 – Caracterização da Estação São Bernardo do Campo de Avaliação da Qualidade do Ar.

Estação de Avaliação da Qualidade do Ar	Endereço	Coordenadas (UTM)	Altitude (m)	Classificação da Estação por tipo de fonte	Classificação da Estação por abrangência
<b>São Bernardo do Campo (Vila Paulicéia)</b>	Escola Municipal de Ensino Básico Vicente de Carvalho, Rua Cásper Líbero, 340 - Vila Paulicéia - São Bernardo do Campo.	23K 0338443 7381310	777*	Não efetuada	Não efetuada
<b>Principais Características</b>					
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados: MP<sub>10</sub>; direção e velocidade do vento (10 m de altura);</li> <li>2. A região onde esta estação está localizada possui característica mista: residencial e industrial;</li> <li>3. As principais fontes fixas presentes na região são montadoras de automóveis. Dentre elas podem ser destacadas a Volkswagen e a Ford que distam cerca de 500 a 800 m da estação na direção norte e, dentre outras atividades, efetuam pintura de automóveis liberando COV para a atmosfera;</li> <li>4. As fontes móveis mais importantes da região consistem em várias vias de tráfego de veículos leves e pesados. A mais próxima à estação é a avenida Fábio Eduardo Ramos Esquivel, a qual atravessa a região próxima de sudoeste a nordeste e distando cerca de 250 m o ponto mais próximo à estação. Além desta, as avenidas Av. 31 de Março e César Magnani também apresentam tráfego intenso de veículos. A primeira dista cerca de 550 m da estação na direção norte, cortando as proximidades de noroeste e nordeste. A Av. César Magnani está situada a cerca de 400 m na direção leste. Além dessas, a Rodovia SP-150 (Anchieta) e a Av. Lions se encontram situadas a cerca de 1,3 km na direção nordeste-leste, estendendo-se até sudeste da estação;</li> <li>5. Ainda não há microinventário de fontes para esta estação segundo a CETESB.</li> </ol>					

\* Obs.: a maioria das informações apresentadas, incluindo a altitude local, foram obtidas de observações de campo e análise de mapas obtidos pelo programa Google Earth 2.0 ou no sítio [www.apontador.com.br](http://www.apontador.com.br).



(a)



(b)

Figura 6.5 – Imagens da estação Ibirapuera com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.

Tabela 6.4 – Caracterização da Estação Ibirapuera de Avaliação da Qualidade do Ar. Fonte: CETESB (2004).

Estação de Avaliação da Qualidade do Ar	Endereço	Coordenadas (UTM)	Altitude (m)	Classificação da Estação por tipo de fonte	Classificação da Estação por abrangência
<b>Ibirapuera</b>	Parque Ibirapuera, 1985 (setor 25), Próximo à Av. IV Centenário - Ibirapuera – São Paulo.	23K 0330592 7390026	750	Background com influência veicular	Escala de bairro a urbana, a depender do poluente
<b>Principais Características</b>					
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados: CO, NO<sub>x</sub>, MP<sub>10</sub>, MP<sub>2,5</sub>, PTS, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>; velocidade e direção do vento (10 e 50 m de altura), temperatura, umidade relativa do ar, pressão atmosférica, radiação global e UVA;</li> <li>2. Localiza-se numa região de área verde circundada por áreas urbanizadas, estando afastada de fontes veiculares e industriais de influência direta. A região é predominantemente residencial, não é permitida a instalação de indústrias, havendo sérias restrições ao comércio e serviços em grande parte da área;</li> <li>3. Segundo o levantamento da CETESB, as fontes fixas encontradas não são significativas, sendo restaurantes, padarias, pizzarias, etc., além de postos de abastecimento de combustíveis;</li> <li>4. Com respeito a fontes móveis, as principais vias mais próximas da estação são a Av. República do Líbano, a aproximadamente 400 metros, apresentando um volume de tráfego bastante intenso e a Av. IV Centenário, a cerca de 250 metros da estação, com um tráfego menor;</li> <li>5. As escalas principais de abrangência da estação dependem dos poluentes avaliados. Para CO e NO, esta varia de centenas de metros a alguns quilômetros (escala de bairro), visto que se observa significativa redução nas concentrações com o aumento de velocidade dos ventos. Para os demais poluentes analisados pela CETESB, a escala é de alguns quilômetros a dezenas de quilômetros (escala urbana), pois seus níveis se mantêm relativamente os mesmos independentemente de direção e velocidade dos ventos.</li> </ol>					



(a)



(b)

Figura 6.6 – Imagens da estação Cerqueira César com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.

Tabela 6.5 – Caracterização da Estação Cerqueira César de Avaliação da Qualidade do Ar. Fonte: CETESB (2005a).

Estação de Avaliação da Qualidade do Ar	Endereço	Coordenadas (UTM)	Altitude (m)	Classificação da Estação por tipo de fonte	Classificação da Estação por abrangência
<b>Cerqueira César</b>	Faculdade de Saúde Pública – USP, Av. Dr Arnaldo, 725 - Cerqueira César – SP.	23K 0329309 7394249	817	Veicular	Microescala (0 a 100m)
<b>Principais Características</b>					
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Poluentes monitorados: CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> e MP<sub>10</sub>;</li> <li>2. Localizada em uma das partes mais altas da cidade de São Paulo;</li> <li>3. As fontes móveis mais importantes no entorno desta estação são algumas vias de tráfego de veículos. A fonte de emissão mais próxima a causar impacto nessa área é a Av. Dr. Arnaldo (fonte linha) que dista cerca de 7 metros da estação, passando em frente à mesma. Esta via possui tráfego intenso tanto de veículos leves como pesados. Além dessa, duas outras vias tem contribuição significativa na emissão de poluentes, a Rua Teodoro Sampaio e a Rua Cardeal Arcoverde, às quais ligam a Av. Dr. Arnaldo à região de Pinheiros;</li> <li>4. Estimativas da CETESB atribuem às vias de tráfego de veículos situadas num raio de 400 m desta estação uma emissão de aproximadamente 47,9 toneladas de hidrocarbonetos totais por ano;</li> <li>5. Em termos de fontes fixas são encontradas apenas pequenas fontes estacionárias tais como: postos de abastecimento de combustíveis e fornos de restaurantes, padarias e pizzarias. A grande parte da área ocupada por um círculo de 400 metros de raio ao redor da estação é ocupada pelos cemitérios do Araçá e Redentor, pela Fac. de Saúde Pública da USP e pelo Hospital das Clínicas;</li> <li>6. Por ser uma estação tipicamente veicular, não é adequada para monitoramento de poluentes secundários, como o ozônio;</li> <li>7. Com relação aos parâmetros meteorológicos, a estação Cerqueira César não dispõe de sensores de vento já que obstáculos, principalmente árvores, existentes no entorno inviabilizam medições confiáveis.</li> </ol>					



(a)



(b)

Figura 6.7 – Imagens da estação Osasco com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.

Tabela 6.6 – Caracterização da Estação Osasco de Avaliação da Qualidade do Ar. Fonte: CETESB (2006a).

Estação de Avaliação da Qualidade do Ar	Endereço	Coordenadas (UTM)	Altitude (m)	Classificação da Estação por tipo de fonte	Classificação da Estação por abrangência
<b>Osasco</b>	Esquina da Av. dos Autonomistas c/ Rua São Maurício – Osasco.	23K 0317089 7397071	740	Veicular	Microescala (0 a 100m)
<b>Principais Características</b>					
<ol style="list-style-type: none"> <li data-bbox="233 548 1801 581">1. Poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados: CO, NO<sub>x</sub>, MP<sub>10</sub>, PTS, SO<sub>2</sub>; velocidade e direção do vento (10 m de altura);</li> <li data-bbox="233 610 1913 683">2. A região no entorno tem características mistas (residencial, comercial e industrial), embora seja considerada pela prefeitura municipal de Osasco como zona de uso exclusivamente industrial;</li> <li data-bbox="233 716 1913 927">3. As fontes fixas mais significativas são indústrias de maior porte próximas à estação: WHITE MARTINS, CIMAF, OSRAM, LEDERVIN, COBRASMA, a FLANAÇO, ARWIN MERITOR e PORT VINCENT. Destas, só a FLANAÇO possui inventário de emissões e somente para material particulado. Existem também pequenas indústrias com pequeno potencial poluidor, esparsamente instaladas, principalmente nas imediações da Rodovia Castelo Branco. Nota-se que, desde a instalação da estação na região, vem ocorrendo a mudança do emprego do óleo combustível para gás natural nos processos produtivos;</li> <li data-bbox="233 959 1913 1170">4. As fontes móveis mais significativas situadas no entorno (400 m) da estação são a Av. dos Autonomistas, que passa em frente a 20 m da estação, o Viaduto Pres. Tancredo de Almeida Neves e a Av. Visc. de Nova Granada. Situada mais distante, existe também a Av. Edmundo Amaral (ligação ao km 17 da Rodovia Castelo Branco). Todas incluem o tráfego intenso de veículos leves e pesados. Um inventário de emissões realizado pela CETESB, considerando somente as duas primeiras fontes móveis citadas, indicou uma emissão total de 50,93 toneladas por ano de hidrocarbonetos totais dentro de um raio a 400 m da estação;</li> <li data-bbox="233 1203 1913 1325">5. A análise da influência das principais fontes mostrou que as concentrações de poluentes observados na estação decorrem principalmente de emissões veiculares, sendo a estação classificada como veicular, isto é, situada próxima a vias de tráfego de veículos. Por este motivo não é recomendada para o monitoramento de ozônio.</li> </ol>					



(a)



(b)

Figura 6.8 – Imagens da estação Pinheiros com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.

Tabela 6.7 – Caracterização da Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do Ar.

Estação de Avaliação da Qualidade do Ar	Endereço	Coordenadas (UTM)	Altitude (m)	Classificação da Estação por tipo de fonte	Classificação da Estação por abrangência
<b>Pinheiros</b>	Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345, Alto de Pinheiros – São Paulo	23K 0326324 7393337	728*	Não efetuada	Não efetuada
<b>Principais Características</b>					
<ol style="list-style-type: none"> <li data-bbox="237 516 1923 597">1. Poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados: MP<sub>10</sub>, CO, óxidos de nitrogênio, SO<sub>2</sub> e ozônio; umidade relativa do ar, temperatura, direção e velocidade do vento (10 m de altura);</li> <li data-bbox="237 621 1923 654">2. A região onde esta estação está localizada possui característica tipicamente residencial com presença de empreendimentos comerciais;</li> <li data-bbox="237 686 1923 946">3. Não se identificou fontes fixas que merecem maior destaque, no entanto, restaurantes, postos de abastecimento de combustíveis, padarias, estacionamentos etc são encontrados no entorno desta estação. Nos fundos da estação e da Secretaria Municipal do Meio Ambiente da Cidade de São Paulo há uma estação de tratamento de esgotos, a qual se encontra desativada há alguns anos, segundo informações da CETESB. Além destas, verificou-se que os amostradores de grandes volumes (<i>high vol</i>) para amostragem de material particulado, empregam graxas que contêm hidrocarbonetos, podendo representar uma fonte significativa destes compostos por conta da proximidade destes equipamentos em relação ao ponto de captação da estação (Figura 6.8b);</li> <li data-bbox="237 979 1923 1190">4. As fontes móveis mais importantes da região consistem em várias vias de tráfego de veículos leves e pesados. A mais próxima à estação é a própria Av. Prof. Frederico Hermann Jr., a qual passa em frente a esta estação, cerca de 6 m da mesma. Além desta avenida, merecem destaque as Av. das Nações Unidas e Magalhães de Castro (Marginal Pinheiros) que distam, respectivamente, cerca de 300 e 450 m da estação na direção sudeste, estendendo-se até noroeste, a Av. Pedroso de Moraes, distante cerca de 450 m na direção norte, estendendo-se até nordeste e a Av. Brigadeiro Faria Lima, distante cerca de 600 m na direção oeste, estendendo-se até sudeste;</li> <li data-bbox="237 1222 1923 1295">5. Segundo a CETESB ainda não há microinventário de fontes para esta estação, porém, devido à ausência de fontes fixas significativas e à sua proximidade das vias de tráfego, acredita-se que as emissões veiculares sejam as principais fontes poluidoras nesta região.</li> </ol>					

\* Obs.: a maioria das informações apresentadas, incluindo a altitude local, foram obtidas de observações de campo e análise de mapas obtidos pelo programa Google Earth 2.0 ou no sítio [www.apontador.com.br](http://www.apontador.com.br).



(a)



(b)

Figura 6.9 – Imagens da estação São Caetano do Sul com destaque de algumas das principais fontes poluidoras.

Tabela 6.8 – Caracterização da Estação São Caetano do Sul de Avaliação da Qualidade do Ar. Fonte: CETESB (2003).

Estação de Avaliação da Qualidade do Ar	Endereço	Coordenadas (UTM)	Altitude (m)	Classificação da Estação por tipo de fonte	Classificação da Estação por abrangência
<b>São Caetano do Sul</b>	Escola Municipal Infantil Fernando Pessoa, Rua Aurélia s/n (em frente ao 144),-Vila Paula-São Caetano do Sul	23K 0341269 7387273	740	Veicular e industrial	Escala Média (100 a 500 m)
<b>Principais Características</b>					
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados: CO, NOx, MP<sub>10</sub>, MP<sub>2,5</sub>, PTS, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>; velocidade e direção do vento (10 m de altura), temperatura, umidade relativa do ar e pressão atmosférica;</li> <li>2. Localizada numa região com características mistas: residencial e industrial;</li> <li>3. A General Motors do Brasil é a fonte fixa representativa mais próxima da estação (caldeira e cabine de pinturas de automóveis), dista cerca de 500 m na direção noroeste (NW). Outras indústrias de grande porte são encontradas a até 2000 m da estação: PETROBRAS – TEDEP (distribuidora de combustíveis, 20 tanques para estocagem de 205000 m<sup>3</sup> de combustíveis), situada a cerca de 700 m da estação na direção nordeste (NE); Basilar (possui caldeira a gás); ICI do Brasil (possui caldeira a gás) e a Utingás;</li> <li>4. As fontes móveis mais significativas incluem a Av. Goiás, que está a aproximadamente 150m da estação, possui tráfego intenso tanto de veículos leves como pesados, e a Av. Presidente Kennedy. Tráfego menor de veículos é observado na R. Aurélia e R. Piratininga. Situada mais distante da estação, tem-se a Av. do Estado, também com tráfego intenso de veículos leves e pesados;</li> <li>5. As fontes de poluição inventariadas, tanto fixas como veiculares, influenciam na qualidade do ar observada, indicando ser a média escala a mais adequada para classificação geral da estação em termos de representatividade espacial. Na Tabela 6.9, vêem-se mais detalhes;</li> <li>6. Segundo a CETESB, a análise do comportamento dos hidrocarbonetos totais não-metano (HCNM) nesta estação sugere que há forte influência de fontes próximas nas concentrações observadas, localizadas principalmente a NE e NW da estação, confirmando os dados de emissão das fontes inventariadas. A análise das concentrações médias mostra que elas são mais elevadas no período noturno e madrugada, com ocorrência de máximos valores de concentração em períodos de calmaria.</li> </ol>					

Tabela 6.9 – Estimativas de emissão de fontes estacionárias e móveis no entorno da Estação São Caetano do Sul.

Quadrante	Setor	Emissão das fontes (ton/ano)					Emissão Total (ton/ano)					
		Fonte	MP	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	HC	MP	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	HC
0 - 90 (Nordeste)	2	Av. Estado [2700 m]	9,6	12,2	118,2	852	95,9	11,88	52,3	123,5	852	95,9
		ICI Brasil (2)	2,28	40,1	5,3	-	-					
		Utingás (4)	-	-	-	-	-					
	6	Av. Goiás [450 m]	1,4	1,9	17,5	131	14,7	1,6	2,1	19,3	148	228,6
TEDEP (5)	-	-	-	-	212							
Av. Pres. Kennedy [200 m]	0,2	0,2	1,8	17	1,9							
90 - 180 (Sudeste)	3	Av. Estado [1200 m]	4,2	5,5	52,5	378	42,6	7,6	10	95,7	698	78,6
		Av. Goiás [1050 m]	3,3	4,3	40,8	305	34,2					
R. Piratininga [500 m]		0,1	0,2	2,4	15	1,8						
	7	Av. Pres. Kennedy [400 m]	0,3	0,5	3,6	35	3,8	0,3	0,5	3,6	35	3,8
	180 - 270 (Sudoeste)	4	Rua Piratininga [200 m]	0,1	0,1	0,9	6	0,7	0,1	0,1	0,9	6
8		Rua Aurélia [200 m]	0	0	0	1	0,1	0	0	0	1	0,1
270 - 360 (Noroeste)	1	Av. Estado [1600 m]	5,7	7,2	70	505	56,9	10,93	24,8	132,1	970	109
		Av. Goiás [1600 m]	5,1	6,6	62,1	465	52,1					
		Brasilar (1)	0,09	-	-	-	-					
		GM (3)	0,04	11	-	-	-					
5	Av. Goiás [400 m]	1,3	1,7	15,5	116	13,1	1,3	1,7	15,5	116	13,1	

Obs.: Os fatores de emissão empregados pela CETESB foram obtidos a partir da contagem de veículos na região. O setor se refere às subdivisões consideradas na região estudada, sendo os setores 5, 6, 7 e 8 para um raio de 400 m e direções NW, NE, SU e SW, respectivamente. Os setores 1, 2, 3 e 4 englobam raios maiores que 400 m e menores que 2 km. Os números entre colchetes são os comprimentos das fontes lineares em cada setor e os números entre parênteses são códigos da CETESB para as fontes fixas identificadas. Fonte: CETESB (2003).

### **6.3 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E MÉTODOS EMPREGADOS NAS CAMPANHAS DE MONITORAMENTO PASSIVO DE COV NA RMSP.**

As campanhas de amostragem passiva foram iniciadas no período de 08/11 a 20/11/04, quando foram instalados os primeiros dezesseis tubos adsorventes nas oito estações-alvo deste monitoramento (amostragem em duplicata). As fotografias mostradas nas Figuras 6.10 e 6.11 ilustram o procedimento de instalação dos amostradores em algumas das estações da CETESB. Os tubos adsorventes dotados das cabeças de difusão foram fixados por meio de cliques em suporte de alumínio, os quais ficaram presos em postes por meio de presilhas plásticas. A altura de instalação dos mesmos foi a mesma do ponto de entrada dos gases nas estações da CETESB, isto é, cerca de 3,5 m de distância em relação ao solo.

De acordo com o que ficou estabelecido entre CETESB e LPDTA/FEQ/UNICAMP, o monitoramento seria contínuo, por períodos de doze dias. Entretanto, devido há ocorrência de uma série de problemas, foi necessária a interrupção destas campanhas em janeiro de 2005. Este monitoramento foi reiniciado em 10/06/05 e se prolongou sem interrupções até início de julho (04/07), quando o processo de coleta foi novamente interrompido para substituição de itens de reposição e acessórios no dessorvedor térmico (ATD-400, Perkin-Elmer). Estas campanhas foram novamente reiniciadas em 15/08/05 e finalizadas sem interrupção até meados de outubro (14/10/05). Nestas novas campanhas foram coletadas mais 15 amostras em cada estação (seis amostragens em duplicata e a última amostragem em triplicata).

Nesta última, foram coletadas três amostras, pois pelo menos uma destas amostras seria analisada por espectrometria de massas a fim de que fossem confirmadas as identidades de cada COV quantificado. No entanto, novos problemas com o dessorvedor térmico não permitiram que esta análise fosse efetuada com sucesso. Mais detalhes podem ser visualizados nas Tabelas 6.10 e 6.11.

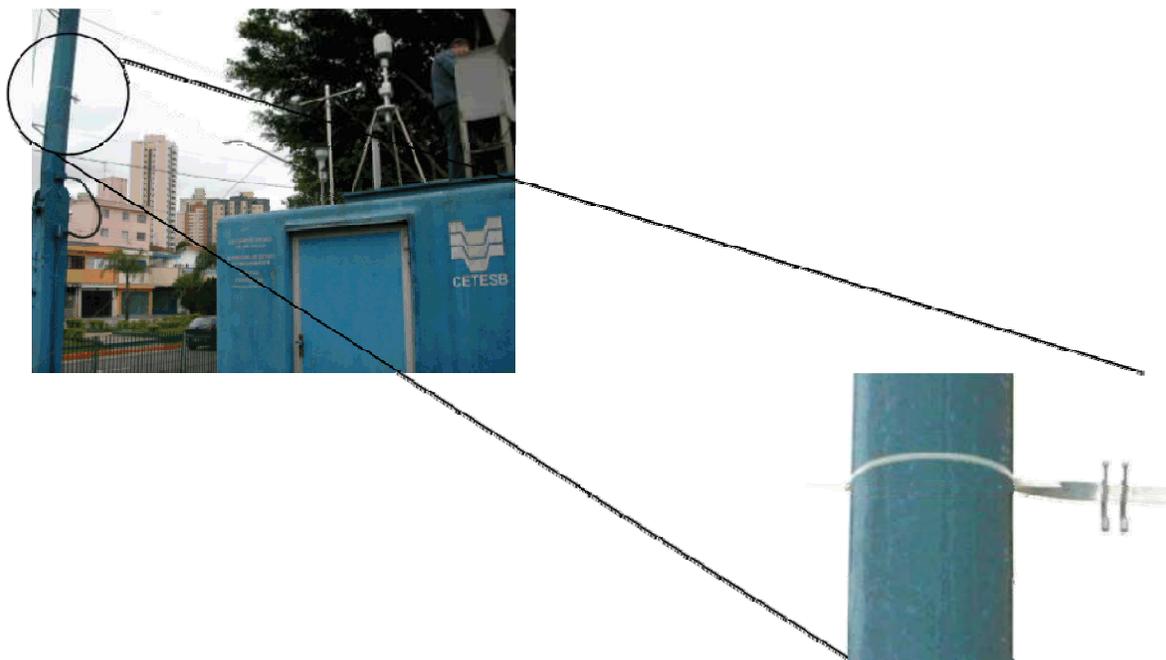


Figura 6.10 – Instalação de amostradores passivos na estação São Caetano do Sul.

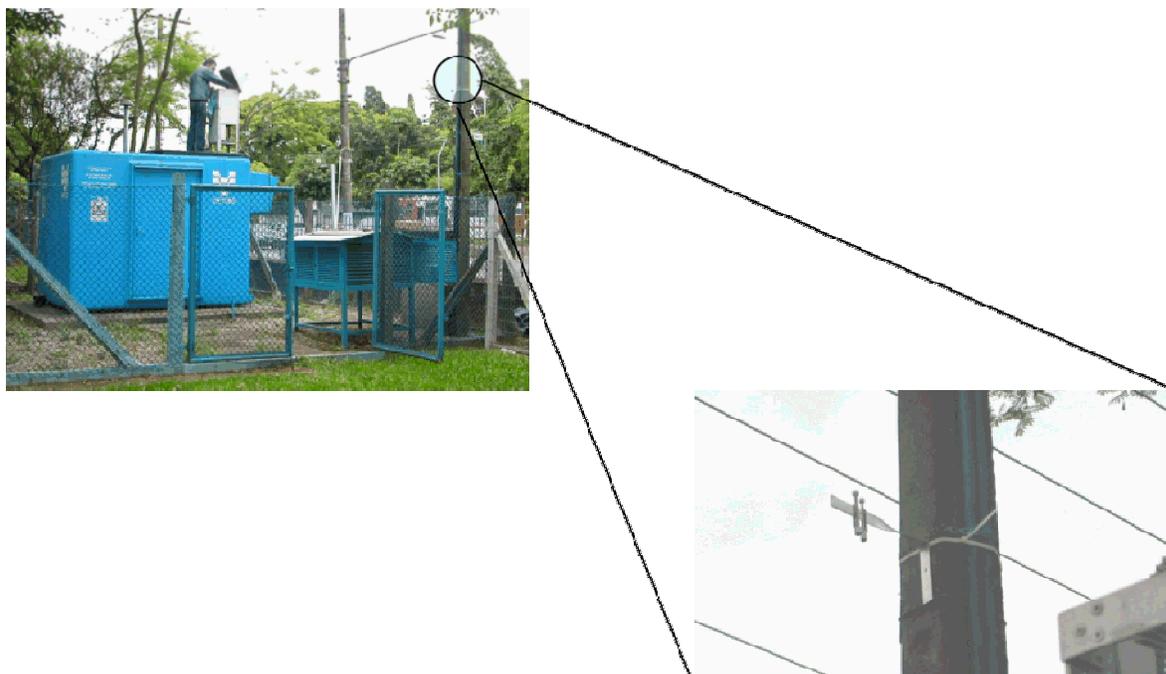


Figura 6.11 – Instalação de amostradores passivos na estação Cerqueira César.

Tabela 6.10 – Programação do monitoramento por amostragem passiva nas Estações da CETESB em 2004.

<i>Data</i>	<i>Pinheiros</i>	<i>Osasco</i>	<i>Cerqueira César</i>	<i>São Caetano do Sul</i>	<i>Capuava (Santo André)</i>	<i>Vila Paulicéia (SBC)</i>	<i>Santo Amaro</i>	<i>Ibirapuera</i>	<i>Branços LAB</i>
<b>08/11</b>	DO26512 CO13358 Hora: 8:00	DO23447 CO7692 Hora: 9:00	DO26440 CO13317 Hora: 10:00	DO27152 CO10552 Hora: 11:10	DO24010 CO13422 Hora: 11:50	DO25625 CO13504 Hora: 14:20	DO24061 CO9082 Hora: 15:30	DO26429 CO13040 Hora: 16:20	DO26305 CO13400
<b>20/11</b>	CO12677 CO13320 Hora: 19:00	CO8698 CO13577 Hora: 13:30	CO13603 CO12933 Hora: 15:00	CO9202 CO12912 Hora: 11:50	CO12961 DO25793 Hora: 11:00	DO26082 CO13522 Hora: 08:50	CO13400 CO12930 Hora: 14:20	DO30066 CO11165 Hora: 16:30	CO7735 DO25713
<b>02/12</b>	CO13040 DO26429 Hora: 17:40	CO13358 CO7692 Hora: 11:15	CO13504 DO26512 Hora: 17:10	A87000 DO24061 Hora: 14:40	CO13317 DO25625 Hora: 14:00	CO13422 DO24010 Hora: 13:15	DO27152 DO23447 Hora: 12:10	CO9082 CO10552 Hora: 16:00	A97650 CO13415
<b>14/12</b>	DO26938 DO26713 Hora: 19:20	CO12961 CO8698 Hora: 11:30	CO13320 A93462 Hora: 18:20	DO26082 A93271 Hora: 16:15	CO12933 A92355 Hora: 15:30	CO13400 A97599 Hora:	CO12912 A92526 Hora:	CO11165 A96646 Hora:	DO23997 DO30533
<b>27/12</b>	DO26845 DO24017 Hora: 19:25	DO25803 CO13399 Hora: 10:55	DO26440 DO29756 Hora: 12:10	DO27495 CO9202 Hora: 13:35	DO26841 CO12677 Hora: 14:30	DO25967 DO30066 Hora: 16:05	DO26305 CO13577 Hora: 17:20	DO26429 DO25793 Hora: 18:10	DO30533 CO13603
<b>11/01</b>	Horário de retirada: 22:15	Horário de retirada: 14:30	Horário de retirada: 13:20	Horário de retirada: 20:45	Horário de retirada: 20:00	Horário de retirada: 19:00	Horário de retirada: 17:20	Horário de retirada: 21:30	-----

O código existente consistindo de letras e números (por exemplo: DO26845) corresponde à identidade do tubo empregado na coleta. Cada tubo adsorvente vem de fábrica com este número de série que o identifica dos demais.

Tabela 6.11 – Programação do monitoramento por amostragem passiva nas Estações da CETESB em 2005.

<b>Data</b>	<b>Pinheiros</b>	<b>Osasco</b>	<b>Cerqueira César</b>	<b>São Caetano do Sul</b>	<b>Capuava (Santo André)</b>	<b>Vila Paulicéia (SBC)</b>	<b>Santo Amaro</b>	<b>Ibirapuera</b>	<b>Branços LAB</b>
<b>10/06</b>	CO9062 CO11165 Hora: 9:05	CO13358 DO28511 Hora: 21:10	DO25805 CO13040 Hora: 12:30	DO24010 CO12912 Hora: 14:45	DO25793 DO23997 Hora: 15:50	CO9082 CO8698 Hora: 17:20	DO27495 CO13422 Hora: 19:00	CO13522 CO13400 Hora: 20:10	CO13504 DO29756
<b>22/06</b>	CO10552 CO12677 Hora: 9:05	CO13603 CO13317 Hora: 10:00	DO30533 DO24017 Hora: 16:15	DO26713 DO24061 Hora: 16:15	DO25625 DO26429 Hora: 14:10	CO12961 CO13320 Hora: 12:35	DO29756 CO13399 Hora: 11:30	DO26938 DO26082 Hora: 17:05	DO30066 CO7735
<b>04/07<sup>A</sup></b>	Horário de retirada: -	Horário de retirada: -	Horário de retirada: -	Horário de retirada: -	Horário de retirada: -	Horário de retirada: -	Horário de retirada: -	Horário de retirada: -	-
<b>Interrupção</b>									
<b>15/08</b>	DO26845 CO13504 Hora: 9:30	CO12930 DO23447 Hora: 19:20	DO25967 CO9202 Hora: 12:40	DO26512 CO7692 Hora: 14:10	DO26841 CO13577 Hora: 15:00	DO26440 CO7735 Hora: 16:10	CO9062 CO12505 Hora: 17:20	CO12933 DO27152 Hora: 18:30	DO30533 DO26429
<b>27/08</b>	DO24017 Hora: 10:00	CO10552 A95284 Hora: 16:25	CO13320 DO26082 Hora: 11:50	CO12961 DO25625 Hora: 15:00	CO12677 DO29756 Hora: 14:10	DO24061 CO13603 Hora: 9:55	A96756 CO13399 Hora: 14:00	DO26938 DO26713 Hora: 15:10	DO26429 CO13317
<b>08/09</b>	CO13504 CO7735 Hora: 08:00	DO26841 DO30066 Hora: 16:40	CO13400 DO24010 Hora: 10:46	CO9082 DO26429 Hora: 15:30	DO27152 CO12912 Hora: 14:50	CO9062 CO13522 Hora: 14:00	DO27495 CO13422 Hora: 12:30	DO25803 DO23997 Hora: 11:50	DO28511 CO12930 CO11165
<b>20/09</b>	A87000 A92355 Hora: 20:10	CO7692 DO29756 Hora: 11:20	A93462 A93271 Hora: 10:35	DO26440 DO26512 Hora: 17:50	CO13358 CO9202 Hora: 16:20	A96756 CO13317 Hora: 15:30	CO13577 DO26713 Hora: 14:15	DO25793 DO26845 Hora: 12:30	CO13320 DO26938 DO23447
<b>02/10</b>	CO9082 DO28511 CO8698 Hora: 13:00	DO27152 CO13504 CO13040 Hora: 15:30	DO24010 CO11165 DO27495 Hora: 14:20	CO13400 CO13422 DO25803 Hora: 10:00	DO26429 DO26841 CO13522 Hora: 15:00	CO12912 CO12930 DO26305 Hora: 14:00	DO23997 CO9062 DO30066 Hora: 16:15	A96743 CO7735 A97514 Hora: 17:30	A87672 A98541 A85924
<b>14/10</b>	Horário de retirada: <b>22:40</b>	Horário de retirada: <b>22:10</b>	Horário de retirada: <b>14:15</b>	Horário de retirada: <b>21:00</b>	Horário de retirada: <b>20:20</b>	Horário de retirada: <b>19:30</b>	Horário de retirada: <b>17:40</b>	Horário de retirada: <b>16:00</b>	-

<sup>A</sup> Neste período não foi registrado o horário de retirada. Por conta disso foi empregado um tempo de coleta correspondente a 12 dias.

Foram amostrados ao todo 12 diferentes períodos, em sua maioria, de 12 dias, compreendendo cerca de cinco meses de amostragem passiva (08/11/04 a 14/10/2005). Entretanto, mesmo com todos os problemas ocorridos, os quais geraram as interrupções nas campanhas, foram coletadas informações referentes a todas estações do ano: primavera – verão de 2004 (08/11/04 a 11/01/05), outono-inverno de 2005 (10/06 a 04/07/05) e inverno-primavera de 2005 (15/08 a 14/10/05).

As amostras coletadas foram analisadas por dessorção térmica automática seguida de cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama. As condições empregadas no método analítico foram as mesmas usadas na análise das campanhas efetuadas dentro de túneis da cidade de São Paulo (ver método de análise nos capítulos 3 e 4) e no procedimento de validação da amostragem passiva (ver capítulo 5).

A média das massas quantificadas para cada par de amostras coletadas foi empregada para a obtenção da concentração média de cada composto no período monitorado. Para cada período, a média das massas registradas nos brancos foi subtraída da massa média encontrada nas amostras. Neste cálculo, foram empregados os valores da taxa de amostragem obtidos pelo processo de validação. A Equação 5.1 foi empregada para fornecer a concentração média dos compostos em função das massas adsorvidas durante a coleta passiva:

$$C_i = 1000 \cdot \frac{(m_i - m_{bi})}{U_i \cdot t} \quad (5.1)$$

Sendo:

- $C_i$  a concentração média ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) do composto  $i$ , obtida a partir da amostragem ativa para um tempo de coleta  $t$ ;
- $m_i$  a massa média (ng) do composto  $i$ , obtida da análise das replicatas coletadas em um tempo  $t$  de exposição do amostrador passivo no ambiente;
- $m_{bi}$  a massa média (ng) do composto  $i$ , obtida da análise dos brancos (tubos condicionados não empregados na amostragem);

- $U_i$  a “uptake rate” média ( $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ), obtida para o composto  $i$  durante a validação;
- $t$  é o tempo (minutos) de exposição dos tubos adsorventes no ambiente.

Como está indicado nas Tabelas 6.10 e 6.11 foram efetuados pelo menos dois brancos para cada período monitorado. Estes brancos corresponderam a tubos contendo material adsorvente que não foram amostrados, embora tenham sido previamente condicionados e levados a campo com os demais empregados na amostragem, permanecendo em laboratório até o momento da análise. Na Figura 6.12 são mostrados os valores médios de massa adsorvida nos tubos empregados como brancos durante a amostragem passiva. Observam-se valores muito elevados para alguns compostos, especialmente, para benzeno, n-hexano, xilenos e estireno. Tais valores, certamente, prejudicaram a quantificação destes compostos por meio do método empregado, visto que massas relativamente menores são adsorvidas nos tubos durante a amostragem passiva, quando comparadas à amostragem ativa.

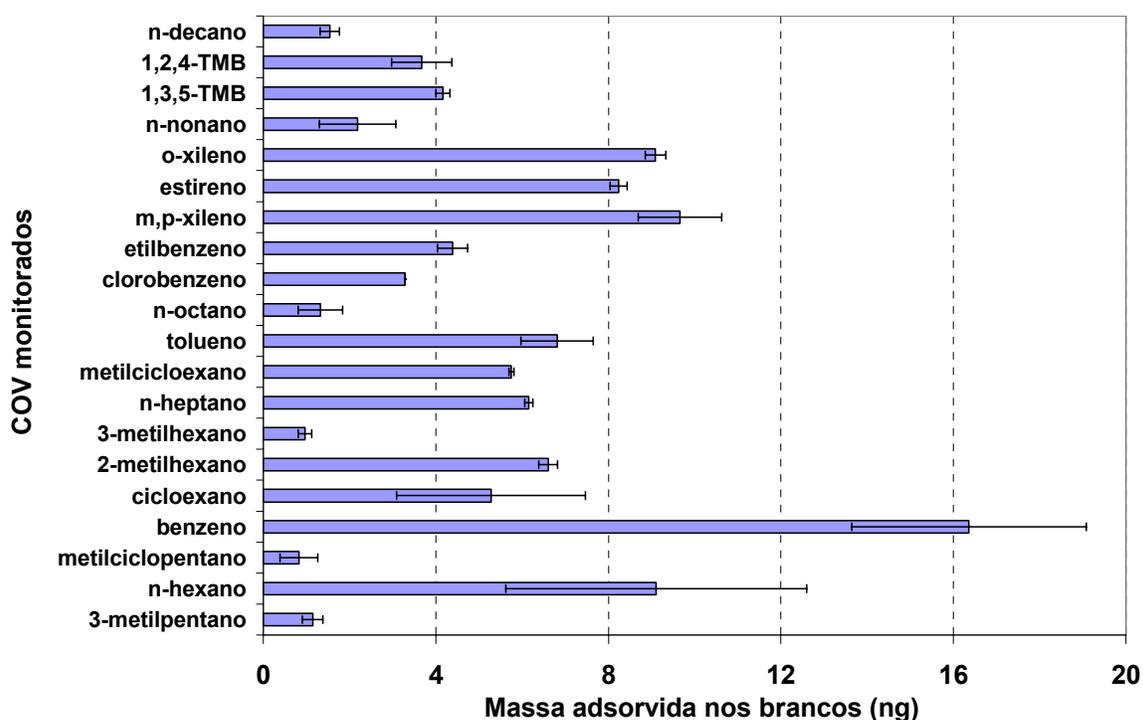


Figura 6.12 – Intervalo com 95 % de confiança para as massas médias registradas nos brancos durante o monitoramento passivo.

Diversos testes e procedimentos foram realizados a fim de tentar descobrir as causas dos níveis observados na Figura 6.12 e tentar diminuí-los. Houve evidentemente um processo de contaminação no sistema de análise, visto que os níveis são bastante elevados se comparados com informações da literatura científica, como já discutido no capítulo 5.

Diversos testes foram efetuados no sistema de análise, especialmente no dessorvedor térmico, o qual é considerado um ótimo “concentrador de COV” (PERKINELMER, 1998). Não se conseguiu, porém, ao longo de todo o período de monitoramento chegar a um diagnóstico definitivo. Por exemplo, o método de condicionamento dos tubos foi mudado, o dessorvedor térmico foi desmontado várias vezes para lavagem de peças, substituição e limpeza de acessórios, foram trocadas as linhas de abastecimento do gás de arraste, foi empregado gás de arraste com pureza superior (He 6.0), foi trocado por duas vezes o sistema de filtração de gases, o tubo pré-concentrador foi substituído diversas vezes; nenhum desses procedimentos conseguiu reduzir significativamente estes níveis.

Análises de tubos vazios (sem sólido adsorvente) e de tubos condicionados contendo TENAX TA, revelaram que as massas quantificadas de alguns compostos aumentavam com o tempo de dessorção dos tubos durante a análise e era maior nos tubos empacotados com este material adsorvente. Este fato indicou possivelmente causas diferentes para a presença de alguns compostos: degradação do sólido adsorvente e contaminação no sistema. Em maio de 2006, após o fim da obtenção das curvas analíticas, foram trocadas as válvulas reguladoras dos gases empregados na análise. Após este procedimento, observou-se redução nos níveis de alguns dos contaminantes, especialmente benzeno. Novas peças de reposição estão sendo compradas e deverão ser trocadas em breve. Mais recentemente, junho de 2006, um problema de vazamento no dessorvedor térmico, que impossibilitou as análises por espectrometria de massas, exigiu a importação de um novo transdutor de pressão.

Na seção seguinte estão dispostos, entre outros, os resultados obtidos por este tipo de monitoramento nas diversas estações estudadas.

## **6.4 – RESULTADOS OBTIDOS DURANTE O MONITORAMENTO PASSIVO DE COV NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO.**

### **6.4.1 – Resultados do monitoramento efetuado pela CETESB durante as campanhas passivas de monitoramento de COV na RMSP.**

Observa-se nas Tabelas 6.12 a 6.19 os resultados médios por estação para as concentrações de poluentes atmosféricos e parâmetros meteorológicos medidos pela CETESB em cada período em que foi efetuado o monitoramento de COV na RMSP. Como pode ser visto, em muitas estações diversos dados não são ou não foram medidos em determinados períodos. O único dado medido em todas as campanhas e em todas as estações foi a concentração de material particulado menor que 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ).

Em somente três destas estações (Pinheiros, Ibirapuera e São Caetano do Sul) os parâmetros temperatura e umidade relativa do ar foram medidos (Tabelas 6.12, 6.14 e 6.15). Comparando-se as estações, observa-se que os valores são relativamente próximos entre si, nota-se, entretanto, que a umidade relativa do ar é relativamente menor na estação Pinheiros. Como esperado, as menores temperaturas foram registradas principalmente nos períodos de outono e inverno, exceção para o período de 20/09 a 02/10/05, que marcou o início da primavera em 2005. Neste período as menores temperaturas médias e algumas das maiores umidades relativas do ar foram registradas em todas as estações onde estes parâmetros foram medidos. Inversamente, as maiores temperaturas foram registradas em períodos da primavera e do verão, especialmente no período de 27/12/04 a 11/01/05.

Em relação à velocidade do vento, verifica-se que este parâmetro não é monitorado somente a estação Cerqueira César. Entretanto, houve períodos nos quais o mesmo não foi monitorado em algumas estações. Observa-se que a velocidade do vento varia bastante de um local para outro, apresentando maiores valores na estação Capuava, provavelmente por causa da maior altitude local, e menores valores na estação Ibirapuera. Observando o efeito da sazonalidade, vê-se que as menores velocidades médias foram em geral registradas durante as

campanhas realizadas no outono e inverno, quando são mais freqüentes as ocorrências de períodos de calma e registros de inversões térmicas (CETESB, 2006). Inversamente, as maiores velocidades foram registradas na primavera e no verão.

Verificando-se as concentrações médias obtidas em cada período para os poluentes monitorados, observa-se, para a maior parte dos poluentes, que estas foram superiores durante o outono e o inverno, especialmente nas campanhas de 10/06 a 22/06/05, 22/06 a 04/07/05 e 15/08 a 27/08/05. As menores concentrações foram, por sua vez, observadas durante a primavera e o verão. Exceção a estas tendências se observou para o ozônio, o qual demonstrou tendência contrária aos demais poluentes, maiores concentrações no verão e primavera e menores concentrações durante o outono e o inverno, como esperado devido à sua formação fotoquímica na troposfera.

#### **6.4.2 – Resultados do monitoramento passivo de COV na RMSP.**

Os resultados médios obtidos durante o monitoramento passivo de COV nas oito estações da CETESB espalhadas na RMSP são mostrados na Figura 6.13 e nos Quadros 6.1 e 6.2. Na Figura 6.13 são mostrados os resultados medianos para todo o período de monitoramento contendo as concentrações medidas em todos os locais monitorados. Nos Quadros 6.1 e 6.2 os resultados são apresentados por local investigado.

Como pode ser notado, em todas as estações monitoradas os compostos presentes em maiores níveis são praticamente os mesmos em todos os períodos, ou seja, tolueno, m,p-xilenos, n-hexano e etilbenzeno, não necessariamente nesta ordem. Tolueno foi, em praticamente todos os locais e durante praticamente todos os períodos, o COV encontrado em maiores concentrações ( $10,7 \mu\text{g m}^{-3}$  na estação Ibirapuera a  $22,9 \mu\text{g m}^{-3}$  na estação Osasco). A exceção a esta tendência foi observada na estação Santo Amaro, onde n-hexano foi o composto mais abundante (maiores concentrações médias) durante alguns períodos do monitoramento, e na Estação S. Caetano do Sul, onde m,p-xilenos apresentaram maiores concentrações em um período.

Tabela 6.12 – Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação Pinheiros.

<b>Pinheiros</b>	<b>Pressão Atmosférica (hPa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Umidade relativa do ar (%)</b>	<b>Velocidade do vento (m s<sup>-1</sup>)</b>	<b>CO (ppm)</b>	<b>MP<sub>10</sub> (µg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>SO<sub>2</sub> (µg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>NO (µg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>NO<sub>2</sub> (µg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>NOx (ppb)</b>	<b>O<sub>3</sub> (µg m<sup>-3</sup>)</b>
<b>08/11 a 20/11/04</b>	926,7	20,4	72,0	1,9	1,3	29,8	-	27,5	39,2	42,2	19,3
<b>20/11 a 02/12/04</b>	-	21,6	62,1	1,9	1,0	33,2	-	32,0	51,1	52,2	29,9
<b>02/12 a 14/12/04</b>	925,2	21,2	72,2	1,6	1,3	28,9	-	43,2	42,6	56,8	13,6
<b>14/12 a 27/12/04</b>	926,4	21,4	74,0	1,6	1,3	28,9	-	37,0	40,4	49,8	15,1
<b>27/12 a 11/01/05</b>	926,6	23,6	69,7	1,6	0,8	34,2	-	28,3	36,9	41,7	24,4
<b>10/06 a 22/06/05</b>	-	19,0	68,3	1,1	2,2	57,5	-	173,6	63,6	171,5	14,0
<b>22/06 a 04/07/05</b>	-	17,9	70,4	1,0	2,3	60,5	-	179,5	64,9	176,8	11,4
<b>15/08 a 27/08/05</b>	-	19,8	61,3	1,5	1,3	54,9	-	76,4	58,2	92,3	22,9
<b>27/08 a 08/09/05</b>	-	20,0	67,3	1,6	1,6	49,6	-	96,7	55,6	106,5	21,2
<b>08/09 a 20/09/05</b>	-	18,4	72,7	1,8	1,0	32,5	-	37,7	48,2	55,1	17,3
<b>20/09 a 02/10/05</b>	-	17,7	73,5	1,8	0,9	36,3	-	28,0	53,3	49,3	22,0
<b>02/10 a 14/10/05</b>	-	22,1	67,5	1,5	1,4	42,2	-	65,5	57,7	83,3	24,6

Tabela 6.13 - Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação Cerqueira César.

<b>Cerqueira César</b>	<b>Pressão Atmosférica (hPa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Umidade relativa do ar (%)</b>	<b>Velocidade do vento (m s<sup>-1</sup>)</b>	<b>CO (ppm)</b>	<b>MP<sub>10</sub> (µg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>SO<sub>2</sub> (µg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>NO (µg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>NO<sub>2</sub> (µg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>NOx (ppb)</b>	<b>O<sub>3</sub> (µg m<sup>-3</sup>)</b>
<b>08/11 a 20/11/04</b>	-	-	-	-	1,1	27,0	8,1	-	-	-	-
<b>20/11 a 02/12/04</b>	-	-	-	-	0,9	31,1	9,1	35,1	61,0	60,8	-
<b>02/12 a 14/12/04</b>	-	-	-	-	1,3	23,0	9,9	60,2	57,4	79,3	-
<b>14/12 a 27/12/04</b>	-	-	-	-	1,1	22,3	6,5	-	-	-	-
<b>27/12 a 11/01/05</b>	-	-	-	-	0,7	27,8	5,7	-	-	-	-
<b>10/06 a 22/06/05</b>	-	-	-	-	1,8	44,9	11,4	-	-	-	-
<b>22/06 a 04/07/05</b>	-	-	-	-	1,7	54,5	8,8	-	-	-	-
<b>15/08 a 27/08/05</b>	-	-	-	-	1,4	47,8	8,8	-	-	-	-
<b>27/08 a 08/09/05</b>	-	-	-	-	1,6	42,3	6,7	-	-	-	-
<b>08/09 a 20/09/05</b>	-	-	-	-	1,1	29,1	6,6	-	-	-	-
<b>20/09 a 02/10/05</b>	-	-	-	-	1,0	29,4	4,7	-	-	-	-
<b>02/10 a 14/10/05</b>	-	-	-	-	1,5	35,9	8,8	-	-	-	-

Tabela 6.14 - Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação Ibirapuera.

Ibirapuera	Pressão Atmosférica (hPa)	Temperatura (°C)	Umidade relativa do ar (%)	Velocidade do vento (m s <sup>-1</sup> )	CO (ppm)	MP <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	SO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NO (µg m <sup>-3</sup> )	NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NOx (ppb)	O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )
08/11 a 20/11/04	-	20,2	72,4	1,1	0,7	24,6	6,1	8,1	31,5	23,3	25,7
20/11 a 02/12/04	-	19,4	77,7	-	0,6	31,4	8,8	5,6	32,9	22,0	44,4
02/12 a 14/12/04	925,3	20,6	77,4	1,0	0,7	22,5	4,3	9,8	32,7	25,3	25,6
14/12 a 27/12/04	926,4	20,8	79,8	0,8	0,6	25,0	3,9	9,3	28,8	22,8	26,7
27/12 a 11/01/05	926,6	22,5	73,4	0,6	0,6	27,7	3,9	5,2	26,7	18,4	37,1
10/06 a 22/06/05	-	-	-	0,6	1,0	39,1	5,1	-	-	-	26,6
22/06 a 04/07/05	-	18,6	81,4	0,3	1,2	36,9	4,6	-	-	-	21,4
15/08 a 27/08/05	-	19,6	75,6	0,7	0,7	41,9	4,8	-	-	-	32,5
27/08 a 08/09/05	-	20,0	80,7	0,7	0,9	35,9	4,1	-	-	-	34,3
08/09 a 20/09/05	-	18,7	87,2	1,0	0,6	22,0	2,1	12,3	37,8	30,1	23,6
20/09 a 02/10/05	-	18,2	87,2	1,0	0,4	21,7	5,2	7,8	29,7	22,1	38,2
02/10 a 14/10/05	-	21,6	80,6	0,7	0,8	35,1	7,0	25,7	32,1	38,0	42,0

Tabela 6.15 - Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação São Caetano do Sul.

São Caetano do Sul	Pressão Atmosférica (hPa)	Temperatura (°C)	Umidade relativa do ar (%)	Velocidade do vento (m s <sup>-1</sup> )	CO (ppm)	MP <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	SO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NO (µg m <sup>-3</sup> )	NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NOx (ppb)	O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )
08/11 a 20/11/04	-	20,6	85,1	1,9	0,9	22,0	10,3	-	-	-	29,5
20/11 a 02/12/04	-	21,6	76,7	1,7	0,8	29,9	9,5	29,3	42,6	45,9	43,0
02/12 a 14/12/04	-	21,5	84,9	1,5	1,0	25,1	10,8	38,3	53,2	58,9	29,1
14/12 a 27/12/04	-	21,9	85,5	1,6	0,9	24,5	7,5	29,5	53,0	51,7	33,0
27/12 a 11/01/05	-	24,2	81,5	1,6	0,8	27,1	13,3	-	-	-	40,1
10/06 a 22/06/05	-	19,8	74,8	1,2	1,6	45,3	12,4	89,6	67,8	109	23,5
22/06 a 04/07/05	-	18,6	78,9	1,0	1,7	45,0	19,3	-	-	-	19,7
15/08 a 27/08/05	-	19,9	73,3	1,3	1,1	43,7	13,0	-	-	-	40,9
27/08 a 08/09/05	-	20,3	78,6	1,4	1,5	42,3	11,2	-	-	-	39,1
08/09 a 20/09/05	-	18,4	86,5	1,5	1,0	25,8	10,9	-	-	-	39,5
20/09 a 02/10/05	-	17,5	87,6	1,4	0,9	28,4	7,2	-	-	-	41,2
02/10 a 14/10/05	-	22,0	82,3	1,2	1,4	38,8	11,7	-	-	-	48,0

Tabela 6.16 - Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação São Bernardo do Campo.

São Bernardo do Campo	Pressão Atmosférica (hPa)	Temperatura (°C)	Umidade relativa do ar (%)	Velocidade do vento (m s <sup>-1</sup> )	CO (ppm)	MP <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	SO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NO (µg m <sup>-3</sup> )	NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NOx (ppb)	O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )
08/11 a 20/11/04	-	-	-	1,6	-	25,8	-	-	-	-	-
20/11 a 02/12/04	-	-	-	1,6	-	32,7	-	-	-	-	-
02/12 a 14/12/04	-	-	-	1,3	-	25,4	-	-	-	-	-
14/12 a 27/12/04	-	-	-	1,4	-	25,7	-	-	-	-	-
27/12 a 11/01/05	-	-	-	1,4	-	24,8	-	-	-	-	-
10/06 a 22/06/05	-	-	-	0,9	-	66,3	-	-	-	-	-
22/06 a 04/07/05	-	-	-	0,8	-	44,9	-	-	-	-	-
15/08 a 27/08/05	-	-	-	-	-	54,0	-	-	-	-	-
27/08 a 08/09/05	-	-	-	-	-	47,1	-	-	-	-	-
08/09 a 20/09/05	-	-	-	-	-	24,9	-	-	-	-	-
20/09 a 02/10/05	-	-	-	-	-	27,8	-	-	-	-	-
02/10 a 14/10/05	-	-	-	-	-	41,3	-	-	-	-	-

Tabela 6.17 - Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação Osasco.

Osasco	Pressão Atmosférica (hPa)	Temperatura (°C)	Umidade relativa do ar (%)	Velocidade do vento (m s <sup>-1</sup> )	CO (ppm)	MP <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	SO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NO (µg m <sup>-3</sup> )	NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NOx (ppb)	O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )
08/11 a 20/11/04	-	-	-	2,4	1,5	31,6	-	-	-	-	-
20/11 a 02/12/04	-	-	-	2,4	1,4	35,9	-	-	-	-	-
02/12 a 14/12/04	-	-	-	2,0	1,7	35,2	-	-	-	-	-
14/12 a 27/12/04	-	-	-	2,1	1,7	37,3	-	-	-	-	-
27/12 a 11/01/05	-	-	-	2,0	1,5	44,5	-	-	-	-	-
10/06 a 22/06/05	-	-	-	1,5	2,3	69,1	-	-	-	-	-
22/06 a 04/07/05	-	-	-	1,4	2,4	71,7	-	-	-	-	-
15/08 a 27/08/05	-	-	-	1,9	2,0	71,8	-	-	-	-	-
27/08 a 08/09/05	-	-	-	2,0	2,0	64,7	-	-	-	-	-
08/09 a 20/09/05	-	-	-	2,2	1,7	55,4	-	-	-	-	-
20/09 a 02/10/05	-	-	-	2,3	1,5	56,0	7,2	-	-	-	-
02/10 a 14/10/05	-	-	-	1,9	1,9	60,1	6,8	85,5	66,1	104	-

Tabela 6.18 - Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação Capuava.

Santo André - Capuava	Pressão Atmosférica (hPa)	Temperatura (°C)	Umidade relativa do ar (%)	Velocidade do vento (m s <sup>-1</sup> )	CO (ppm)	MP <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	SO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NO (µg m <sup>-3</sup> )	NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NOx (ppb)	O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )
08/11 a 20/11/04	-	-	-	2,9	-	19,1	-	-	-	-	31,4
20/11 a 02/12/04	-	-	-	2,9	-	27,1	-	-	-	-	46,0
02/12 a 14/12/04	-	-	-	2,5	-	20,5	-	-	-	-	30,7
14/12 a 27/12/04	-	-	-	2,6	-	21,4	-	-	-	-	33,9
27/12 a 11/01/05	-	-	-	2,5	-	27,4	-	-	-	-	43,4
10/06 a 22/06/05	-	-	-	-	-	36,5	-	-	-	-	30,9
22/06 a 04/07/05	-	-	-	-	-	35,7	-	-	-	-	25,1
15/08 a 27/08/05	-	-	-	2,8	-	37,2	-	-	-	-	40,0
27/08 a 08/09/05	-	-	-	2,9	-	39,1	-	-	-	-	36,8
08/09 a 20/09/05	-	-	-	3,0	-	22,9	-	-	-	-	36,2
20/09 a 02/10/05	-	-	-	2,9	-	25,8	-	-	-	-	42,5
02/10 a 14/10/05	-	-	-	2,5	-	39,6	-	-	-	-	43,1

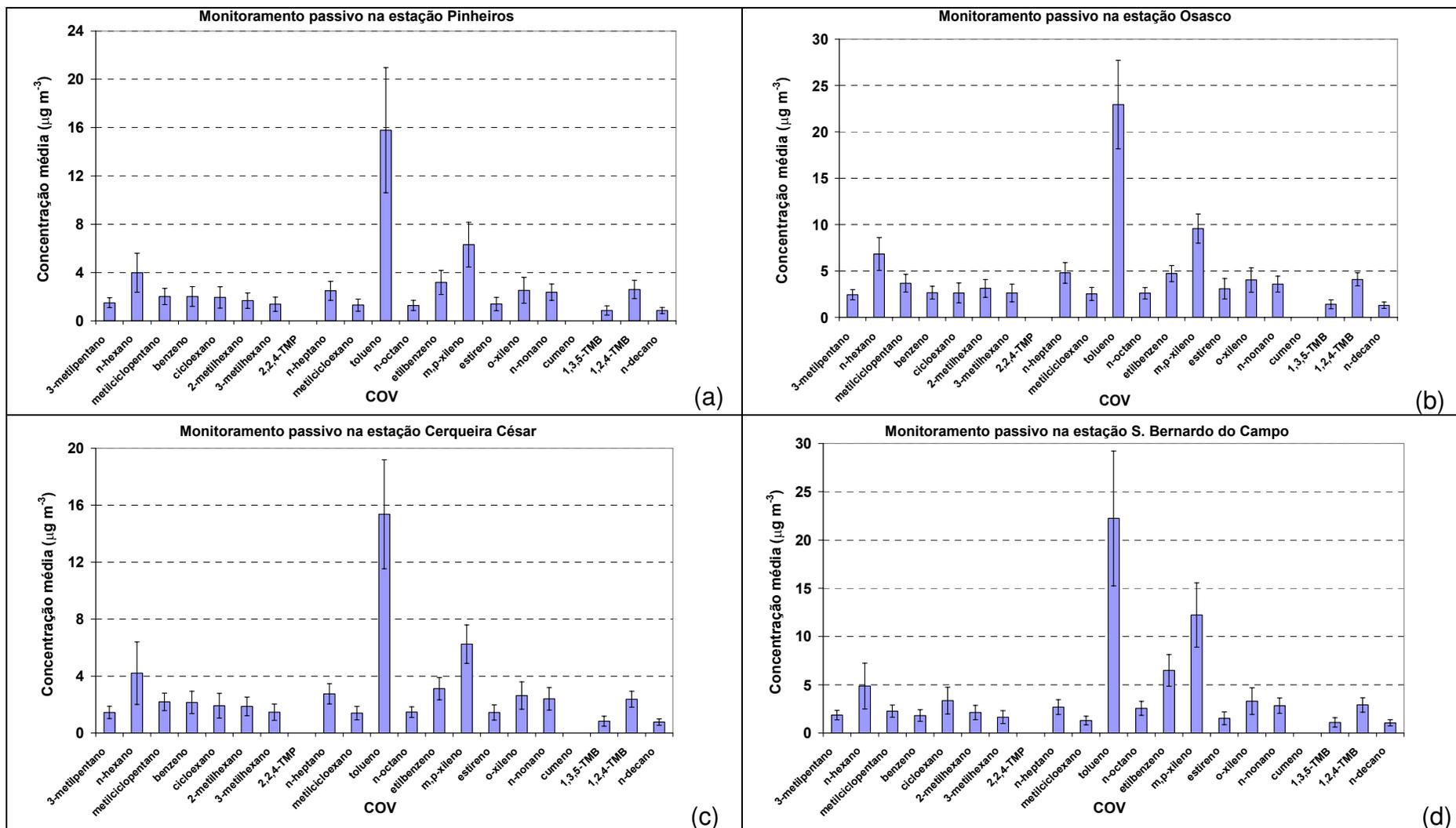
Tabela 6.19 - Valores médios dos parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados pela CETESB em cada período de monitoramento passivo de COV na Estação Santo Amaro.

Santo Amaro	Pressão Atmosférica (hPa)	Temperatura (°C)	Umidade relativa do ar (%)	Velocidade do vento (m s <sup>-1</sup> )	CO (ppm)	MP <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	SO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NO (µg m <sup>-3</sup> )	NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NOx (ppb)	O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )
08/11 a 20/11/04	-	-	-	1,8	1,1	28,5	-	-	-	-	52,7
20/11 a 02/12/04	-	-	-	1,9	1,0	35,6	-	-	-	-	65,0
02/12 a 14/12/04	-	-	-	1,6	1,2	28,4	-	-	-	-	42,5
14/12 a 27/12/04	-	-	-	1,6	1,7	30,3	-	-	-	-	48,7
27/12 a 11/01/05	-	-	-	1,6	1,8	37,7	-	-	-	-	54,8
10/06 a 22/06/05	-	-	-	1,3	1,8	58,6	-	-	-	-	-
22/06 a 04/07/05	-	-	-	1,1	2,3	55,6	-	-	-	-	14,6
15/08 a 27/08/05	-	-	-	1,5	1,5	57,2	-	-	-	-	31,1
27/08 a 08/09/05	-	-	-	1,7	1,1	49,4	-	-	-	-	31,1
08/09 a 20/09/05	-	-	-	1,7	0,6	28,3	-	-	-	-	38,7
20/09 a 02/10/05	-	-	-	1,7	0,6	30,9	-	-	-	-	44,7
02/10 a 14/10/05	-	-	-	1,8	0,9	45,0	-	-	-	-	50,1

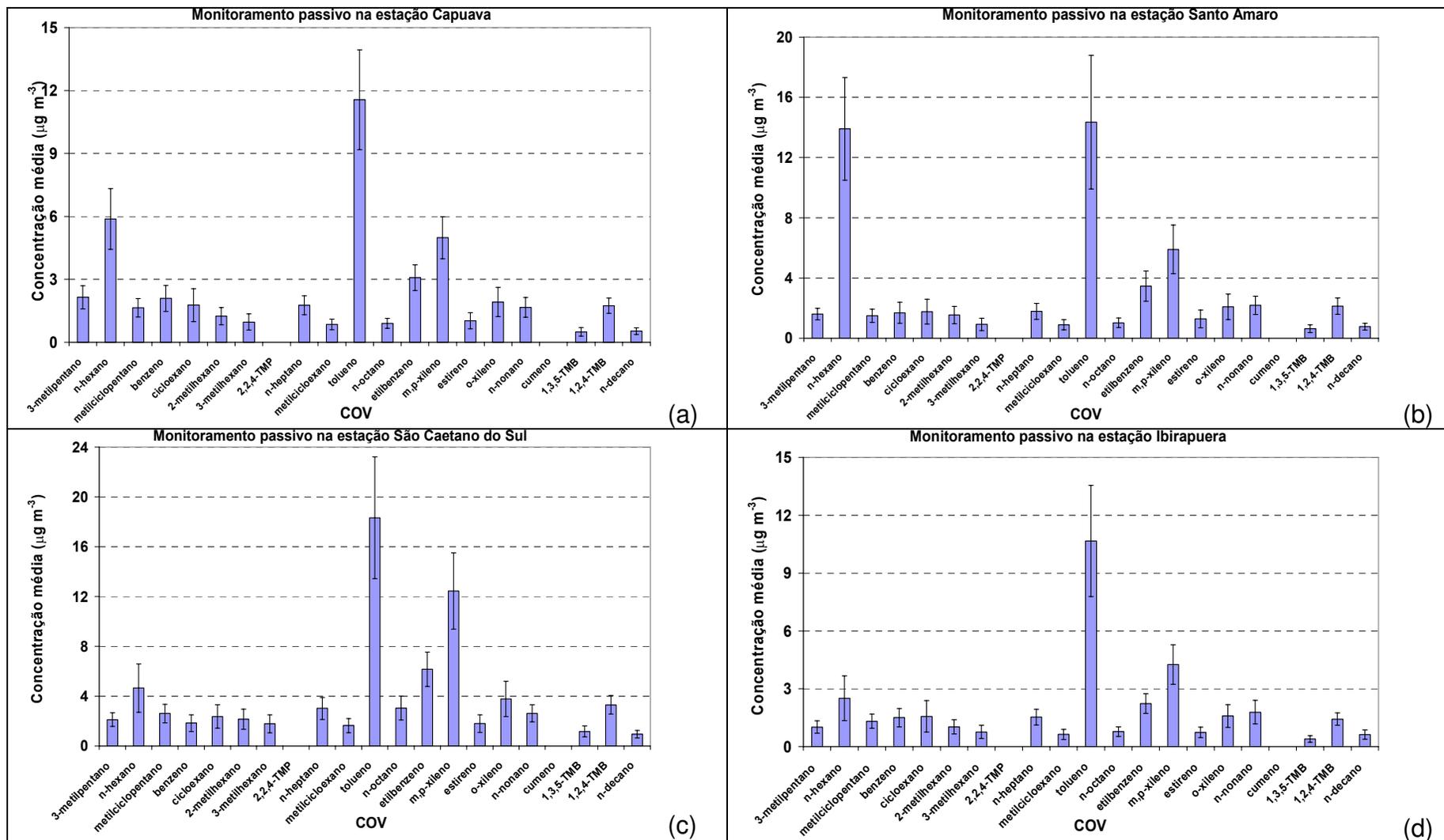
Em comparação com os estudos anteriores, capítulos 4 e 5, nota-se o aparecimento de alguns compostos tais como o n-heptano dentre os mais abundantes, o que não foi observado nas campanhas efetuadas anteriormente. Merecem também destaque as concentrações relativamente pequenas obtidas para o composto benzeno. Isto deve ter ocorrido em função dos valores relativamente mais altos obtidos para sua *“uptake rate”* (Tabela 5.19) e, principalmente, pelas massas registradas desse composto nos brancos efetuados (Figura 6.12).

Observando-se os perfis de distribuição das concentrações em cada estação, verificam-se várias semelhanças, vê-se que, principalmente, as estações Pinheiros, Osasco, Cerqueira César, S. Bernardo do Campo e Ibirapuera mostraram perfis médios de concentração semelhantes para a maioria dos compostos monitorados, distribuição relativa de concentrações similares. Isto deve ser reflexo da predominância das emissões veiculares como principal fonte de emissão de COV nestas estações, conforme indicado nas Tabelas 6.1 a 6.8.

Foram encontradas, entretanto, algumas diferenças nas concentrações médias registradas para alguns compostos, principalmente nas estações S. Caetano do Sul, Capuava e Santo Amaro. Observaram-se algumas substâncias com concentrações relativamente diferenciadas das demais estações, indicando possivelmente a influência de outras fontes de emissão destes compostos nas mesmas. Na estação S. Caetano do Sul a presença de uma base de distribuição de combustíveis e outras indústrias, causou as maiores abundâncias relativas dos compostos n-octano, etilbenzeno e m,p-xilenos, quando comparadas com as demais estações. No caso das estações Capuava e Sto. Amaro a proximidade destes locais, respectivamente, ao pólo petroquímico de Capuava e do terminal central de ônibus em Sto. Amaro podem ter ocasionado as maiores abundâncias relativas do composto n-hexano. Na estação Santo Amaro, em particular, foi obtida uma concentração média até seis vezes maior que as concentrações encontradas em outros locais. Em Capuava, também merece destaque a maior concentração registrada para os compostos 3-metilpentano e benzeno, com concentrações relativamente maiores que os demais COV analisados.



Quadro 6.1 – Intervalo com 95 % de confiança para as concentrações médias registradas durante o monitoramento passivo de COV nas estações: (a) Pinheiros, (b) Osasco, (c) Cerqueira César e (d) S. Bernardo do Campo.



Quadro 6.2 – Intervalo com 95 % de confiança para as concentrações médias registradas durante o monitoramento passivo de COV nas estações: (a) Capuava, (b) Santo Amaro, (c) São Caetano do Sul e (d) Ibirapuera.

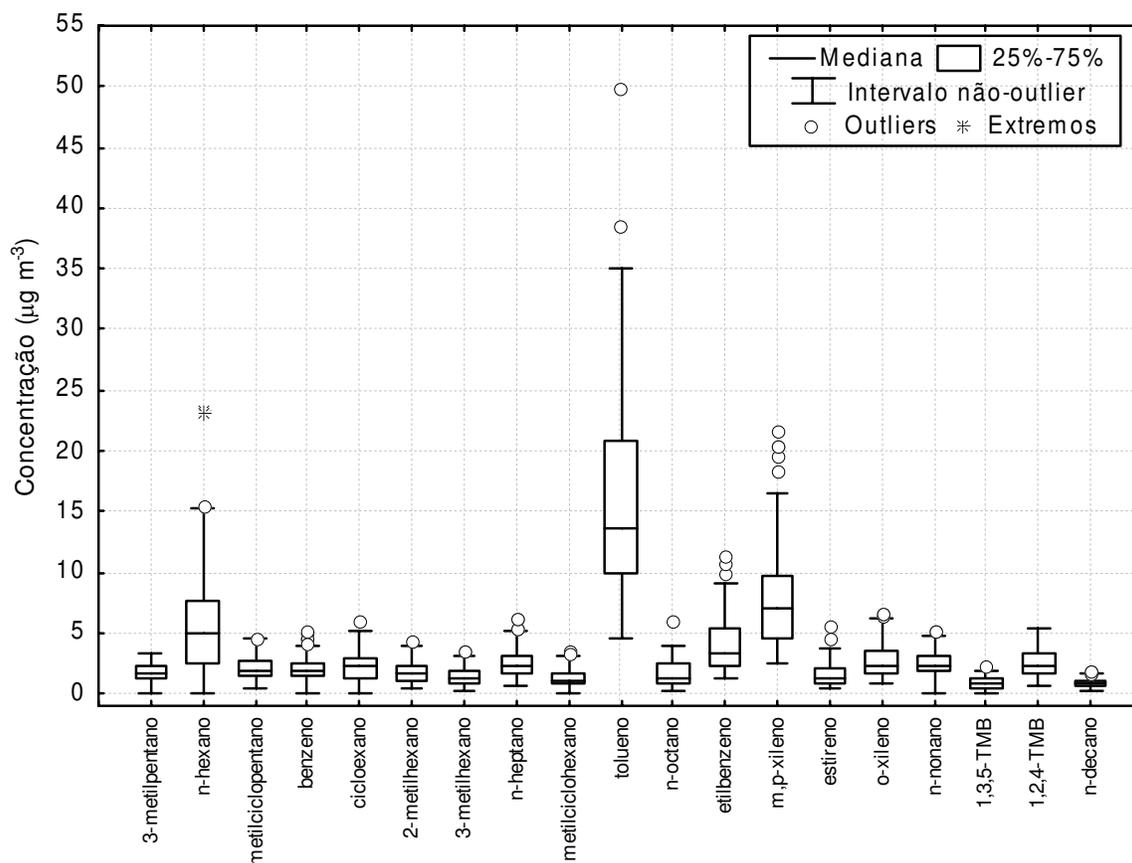


Figura 6.13 – Box-plot para as concentrações medianas medidas nas estações da CETESB durante todo o período de monitoramento passivo de COV.

Embora os níveis de poluentes sejam da mesma ordem de grandeza nos diversos locais, vê-se diferenças relativamente grandes de concentrações entre alguns dos locais estudados. Nas estações Osasco, São Caetano do Sul e S. Bernardo do Campo foram encontradas as maiores concentrações de COV.

As menores concentrações foram medidas nas estações Ibirapuera, Capuava e Cerqueira César. No caso das duas últimas, este fato deve estar relacionado com a altitude em que as mesmas se encontram, o que implica em melhores condições de dispersão dos poluentes, como mostrado na Tabela 6.18. Para a estação Ibirapuera, isto era esperado devido à distância que esta estação se encontra das vias públicas de tráfego de veículos, o que faz com que o ar analisado neste local seja menos concentrado de poluentes e mais homogêneo se comparado às demais estações.

Fazendo-se uma comparação por estação e por período monitorado, nas Figuras 6.14 a 6.21 são apresentados os níveis de concentração encontrados no monitoramento passivo dos compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) em função do período de monitoramento em cada estação. Estes compostos foram escolhidos para esta comparação por representarem a fração mais tóxica dentre os COV analisados nesta pesquisa (PEDROZO et al, 2002).

Em praticamente todas as estações se verificou que as maiores concentrações de BTEX ocorreram justamente nos períodos referentes ao final do outono e inverno de 2005 (10/06 a 22/06/05, 22/06 a 04/07/05, 15/08 a 27/08/05 e 27/08 a 08/09/05), sugerindo a forte influência de fatores meteorológicos na presença destes compostos na atmosfera. Este fato corresponde semelhantemente ao que foi observado para os outros poluentes monitorados pela CETESB. Nos períodos de outono e inverno as concentrações chegaram a ser até três vezes maiores.

Chama mais uma vez atenção a maior abundância relativa que os compostos etilbenzeno e m,p-xilenos apresentaram na estação S. Caetano do Sul. Vê-se que isto ocorreu mais nitidamente nos períodos referentes à primavera - verão de 2004, quando foram registradas as maiores temperaturas.

A observação do parágrafo anterior a respeito das maiores abundâncias relativas de xilenos e etilbenzeno nos períodos de primavera e verão na estação São Caetano do Sul forçaram a investigação de dados de velocidade e direção do vento daquela região nestes períodos. Verificou-se, comparando alguns períodos (Tabela 6.20), que no verão houve uma porcentagem maior de ventos soprando principalmente na direção noroeste, ou seja, ventos provenientes da mesma direção em que está localizada a fábrica da GM do Brasil (Figura 6.9a). Isto sugere que o aumento das concentrações destes compostos nos períodos mais quentes pode estar associado a uma maior contribuição de emissões fugitivas e/ou evaporativas destes compostos durante atividades relacionadas ao processo de pintura automotiva.

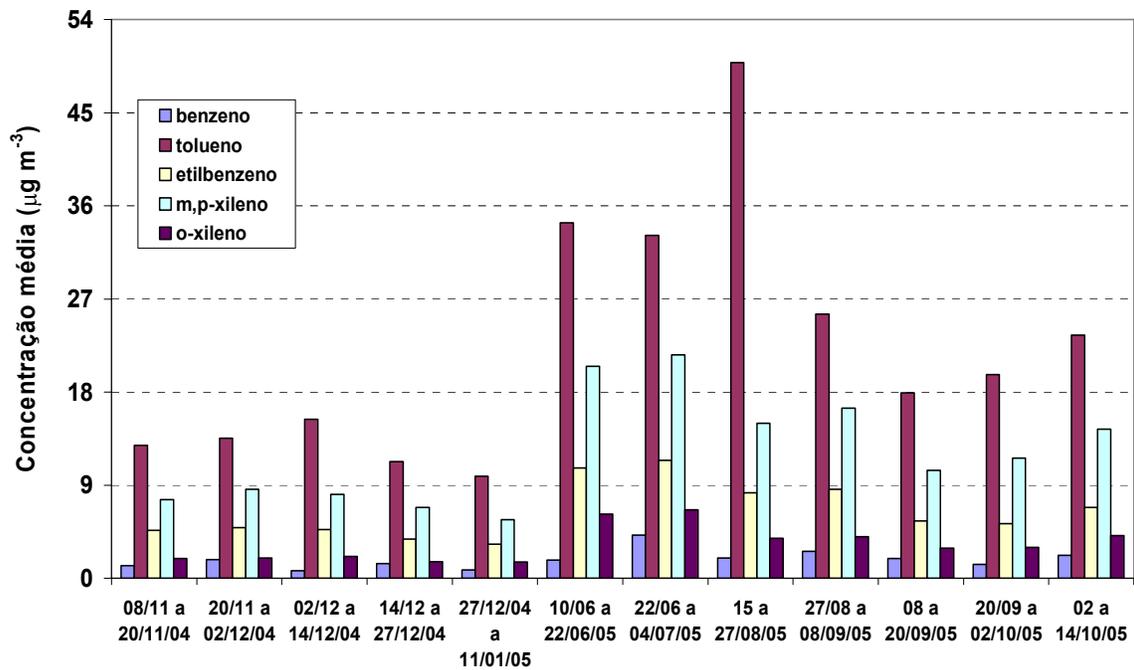


Figura 6.14 - Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação S. Bernardo do campo.

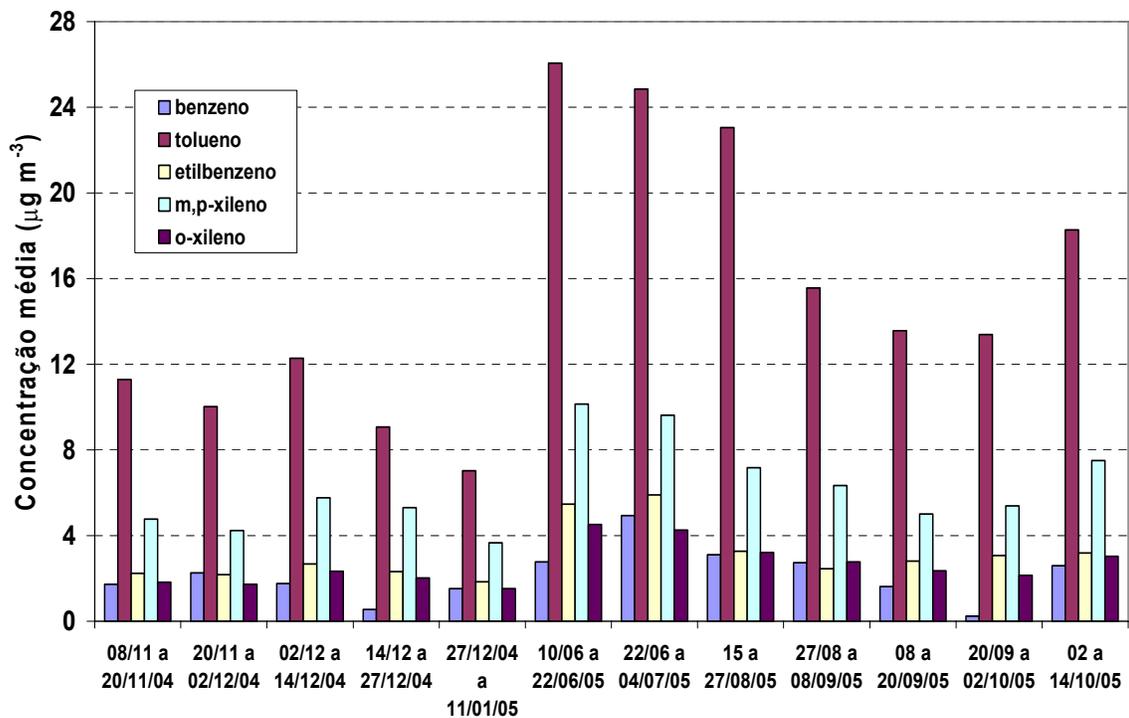


Figura 6.15 - Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação Cerqueira César.

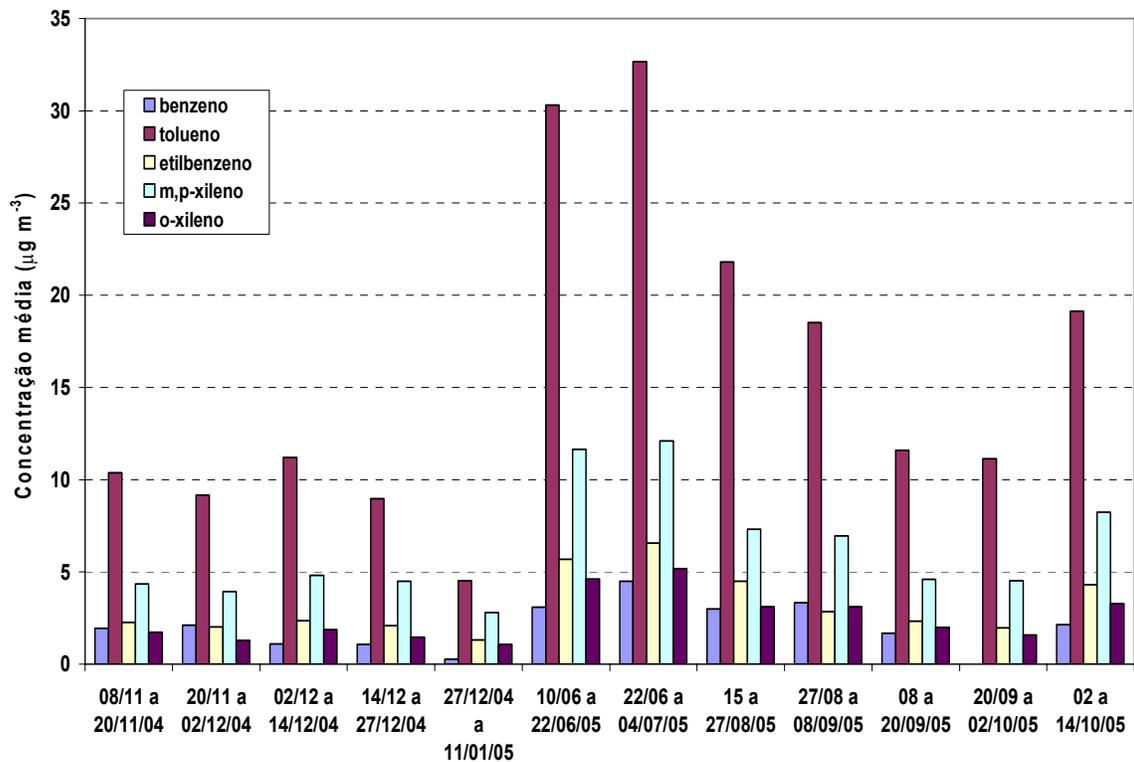


Figura 6.16 - Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação Pinheiros.

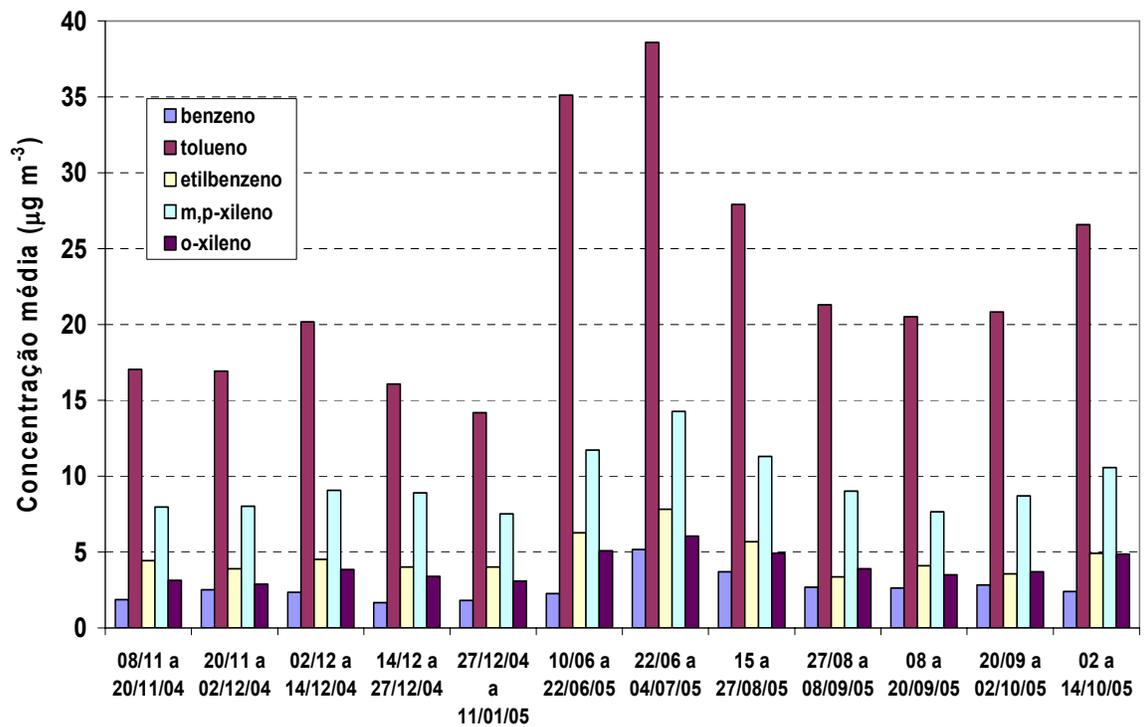


Figura 6.17 - Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação Osasco.

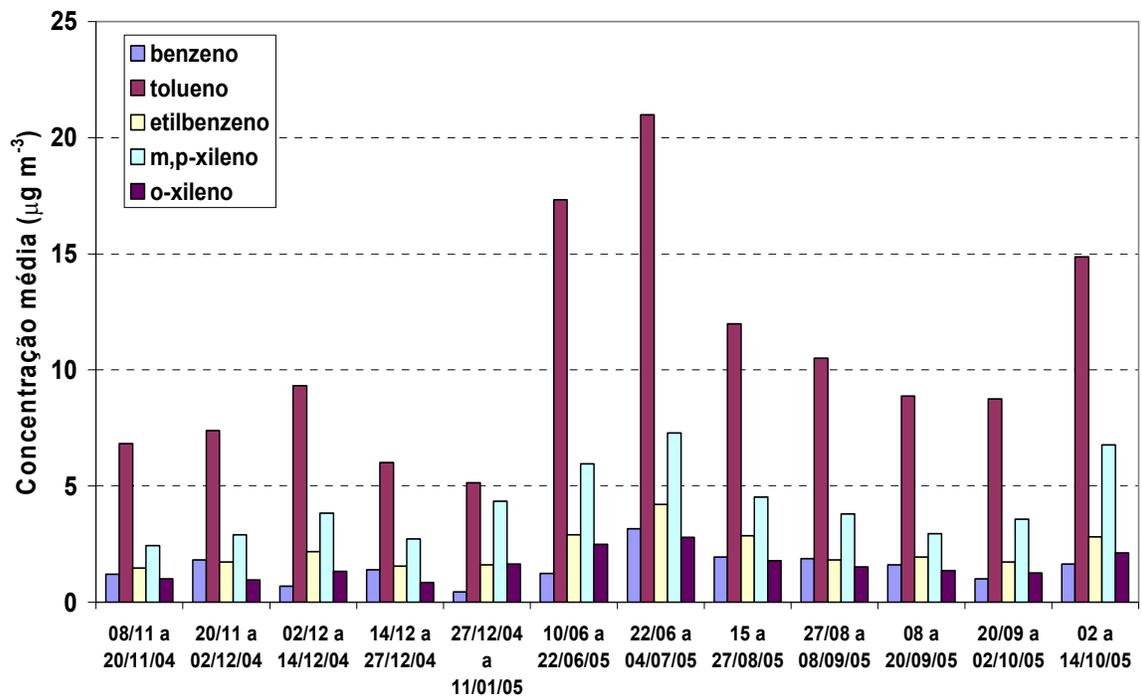


Figura 6.18 - Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação Ibirapuera.

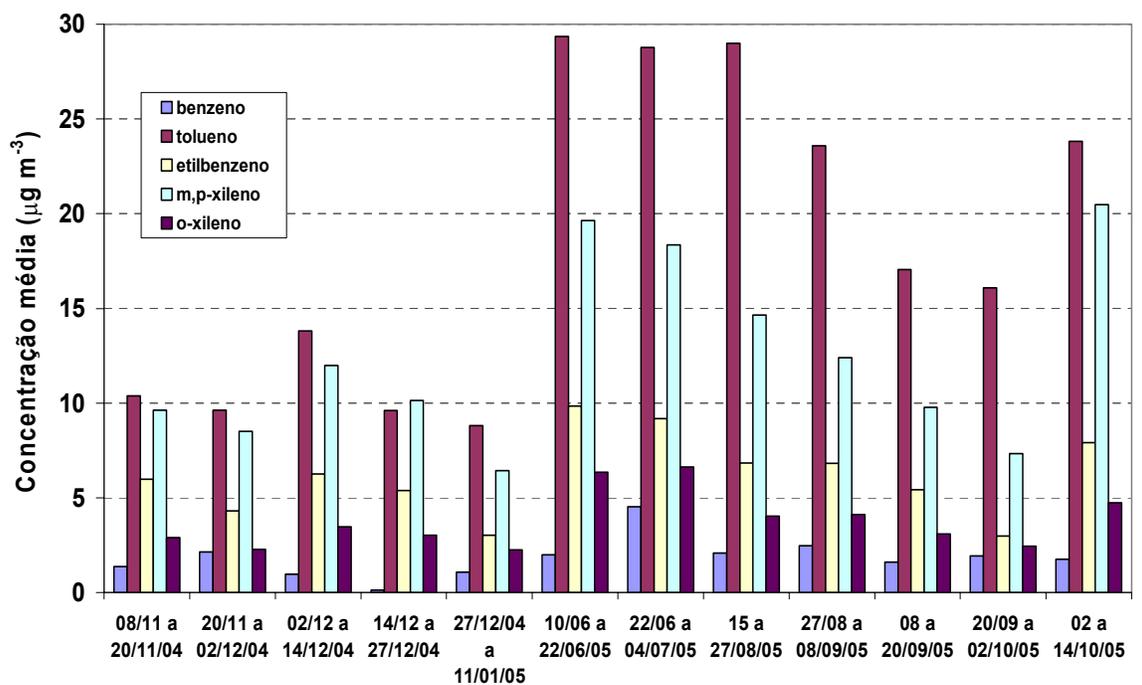


Figura 6.19 - Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação São Caetano do Sul.

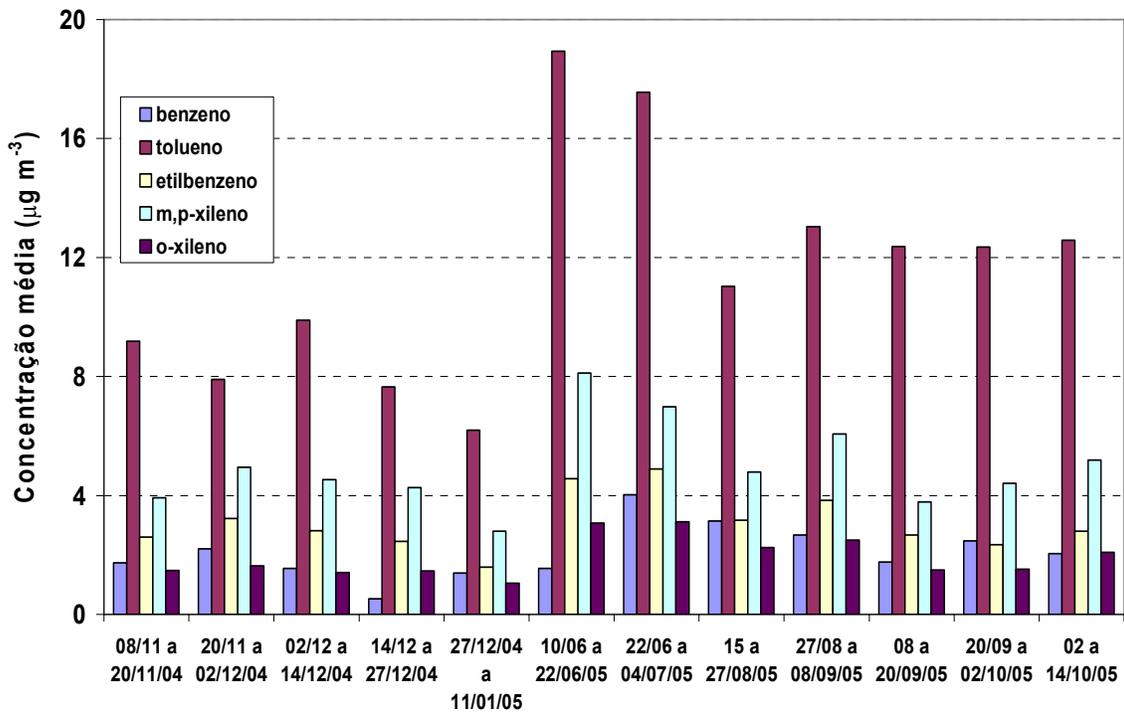


Figura 6.20 - Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação Capuava.

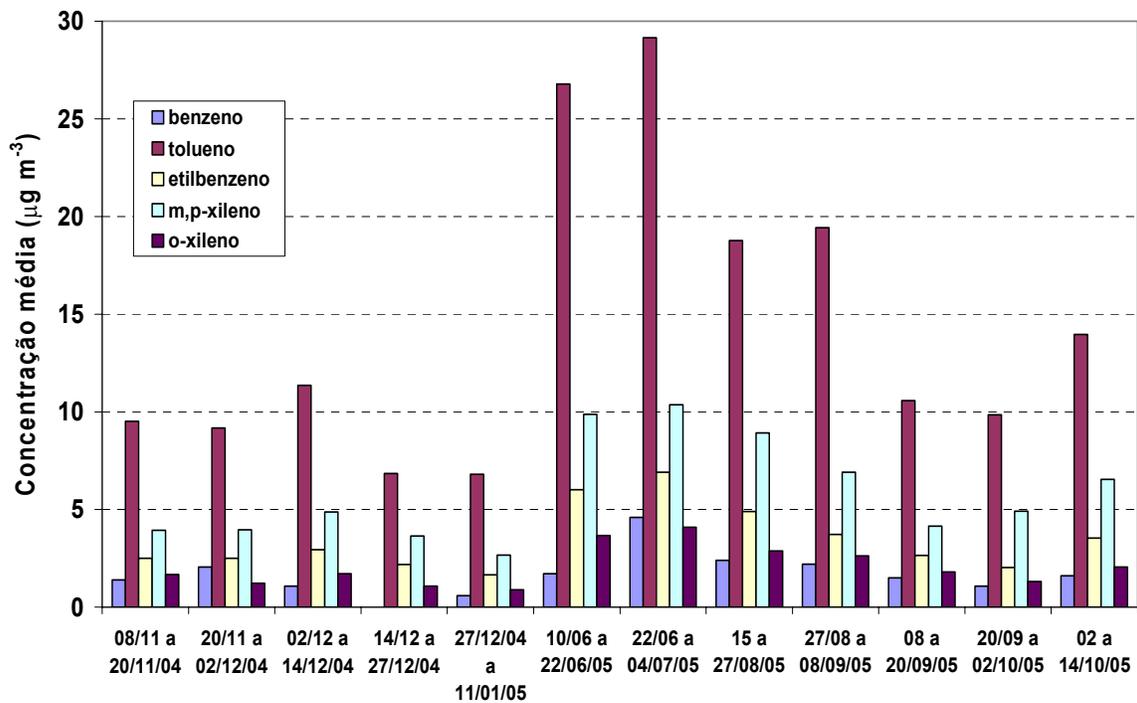


Figura 6.21 - Resultado do monitoramento passivo de BTEX na estação Santo Amaro.

Tabela 6.20 – Porcentagem de tempo em que os ventos sopraram numa dada direção na Estação S. Caetano do Sul.

<b>Direção do vento</b>	<b>08 a 20/11/04</b>	<b>27/12/04 a 11/01/05</b>	<b>15 a 27/08/05</b>	<b>20/09 a 02/10/05</b>
<b>N</b>	7,6	15,6	7,6	3,4
<b>NE</b>	13,4	15,9	16,6	12,1
<b>E</b>	7,9	6,4	11,4	12,1
<b>SE</b>	31,0	26,5	26,9	36,6
<b>S</b>	5,9	2,5	6,6	11,0
<b>SW</b>	1,7	1,1	1,7	1,4
<b>W</b>	6,9	5,8	3,4	1,7
<b>NW</b>	16,6	14,5	4,1	2,8
<b>Calmaria</b>	9,0	11,7	21,7	19,0
<b>Razão tolueno/m,p-xilenos</b>	1,1	0,95	2,0	2,2

O fato citado no parágrafo anterior reforça a necessidade de que sejam investigadas outras fontes de emissão destes compostos nesta região e que seja efetuado o levantamento das emissões das cabines de pintura automotiva da referida fábrica para uma estimativa mais confiável da emissão de COV e HCNM nesta região.

#### **6.4.3 – Análise multivariada do conjunto de dados obtidos durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.**

Com o objetivo de tentar identificar padrões nas concentrações medidas de COV durante os períodos monitorados nas diversas estações da CETESB, efetuou-se, como nos capítulos anteriores, análises multivariadas, mais especificamente análise de componentes principais e análise hierárquica de agrupamentos. Foram empregados para tanto os softwares Statistica 6.0 e MATLAB 6.5 com PLS TOOLBOX 2.0.

Como deve ter sido notado anteriormente, somente COV e MP<sub>10</sub> foram medidos em todos os locais monitorados, durante todos os períodos. Deste modo, empregou-se estas variáveis para investigações de padrões nas amostras coletadas. Foram empregadas como variáveis classificatórias o local de coleta (nome da estação), o período de coleta e a estação do ano correspondente ao período de coleta.

Para identificar o local de coleta empregou-se a seguinte terminologia: Pinheiros (PI), Cerqueira César (CC), Ibirapuera (IB), Sto. Amaro (SA), Capuava - Sto. André (CAP), São Caetano do Sul (SCS), Vila Paulicéia - São Bernardo do Campo (SB) e Osasco (OSA).

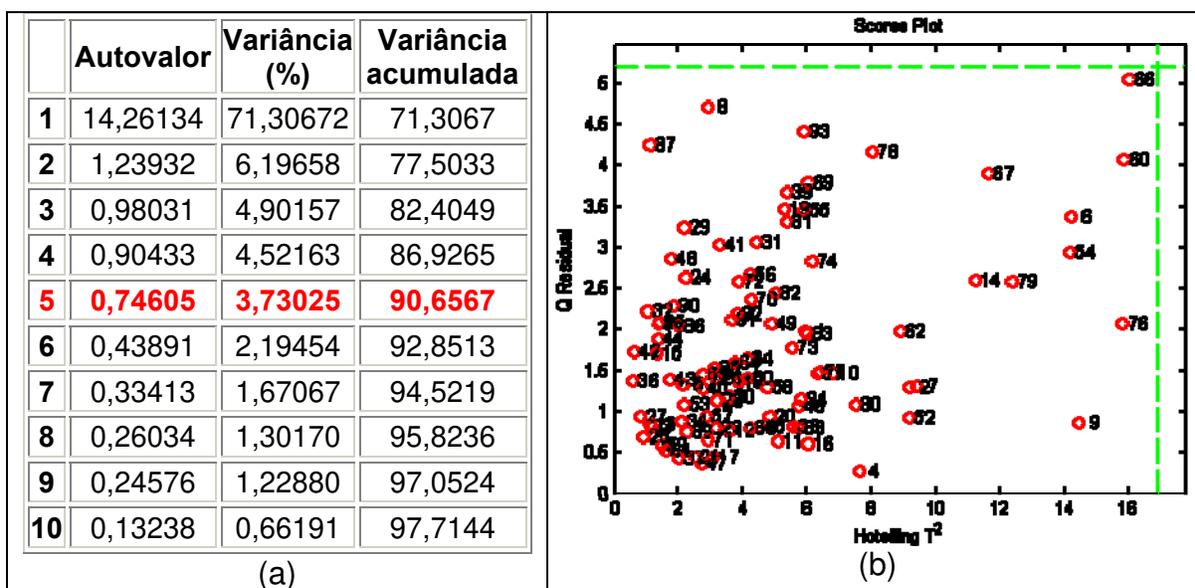
Para os períodos monitorados, estes foram numerados de um a doze, de acordo com a ordem cronológica dos mesmos. Assim período 1 seria o período de 08 a 20/11/04 e assim sucessivamente. Com respeito às estações do ano, empregou-se a seguinte nomenclatura: primavera = PRIM, primavera-verão= primver, verão = VER, outono = OUT, inverno = INV e inverno-primavera = invprim.

Desta forma, cada período foi caracterizado da seguinte forma: 08/11 a 20/11/04 (período: 1, estação do ano: PRIM1), 20/11 a 02/12/04 (período: 2, estação do ano: PRIM2), 02/12 a 14/12/04 (período: 3, estação do ano: PRIM3), 14/12 a 27/12/04 (período: 4, estação do ano: primver04), 27/12 a 11/01/05 (período: 5, estação do ano: VER1), 10/06 a 22/06/05 (período: 6, estação do ano: OUT1), 22/06 a 04/07/05 (período: 7, estação do ano: INV1), 15/08 a 27/08/05 (período: 8, estação do ano: INV2), 27/08 a 08/09/05 (período: 9, estação do ano: INV3), 08/09 a 20/09/05 (período: 10, estação do ano: INV4), 20/09 a 02/10/05 (período: 11, estação do ano: invprim05) e 02/10 a 14/10/05 (período: 12, estação do ano: PRIM4).

Com as nomenclaturas citadas nos parágrafos anteriores a amostra coletada na estação Osasco no período de 08 a 20/11/04 seria a amostra OSA1, com estação do ano correspondente a PRIM1 e assim por diante.

Realizou-se inicialmente análise de componentes principais no conjunto de dados. Cinco componentes principais foram empregadas na análise, as quais explicaram aproximadamente 89,2 % da variância total dos dados. Nesta primeira análise foi verificado, através de avaliações semelhantes às empregadas em capítulos anteriores, as quais envolvem as estatísticas  $T^2$  de Hotelling e Q residual, que as amostras SB8, SB3, CAP11, OSA3 e CC11 se mostraram como outliers em relação ao restante dos dados, visto que o valor de Q residual esteve acima do limite com 99 % de confiança. As análises hierárquicas de agrupamento (dendrogramas) confirmaram estas observações.

Nova análise foi refeita com a eliminação das amostras citadas acima. Os resultados obtidos são mostrados a seguir (Quadro 6.3 e Figura 6.22). Foram selecionadas cinco componentes principais, as quais explicaram aproximadamente 90,7 % da variância total do conjunto de dados. As comunalidades foram superiores a 76 % para todas as variáveis estudadas.



Quadro 6.3 – Resultados iniciais da análise de componentes principais.

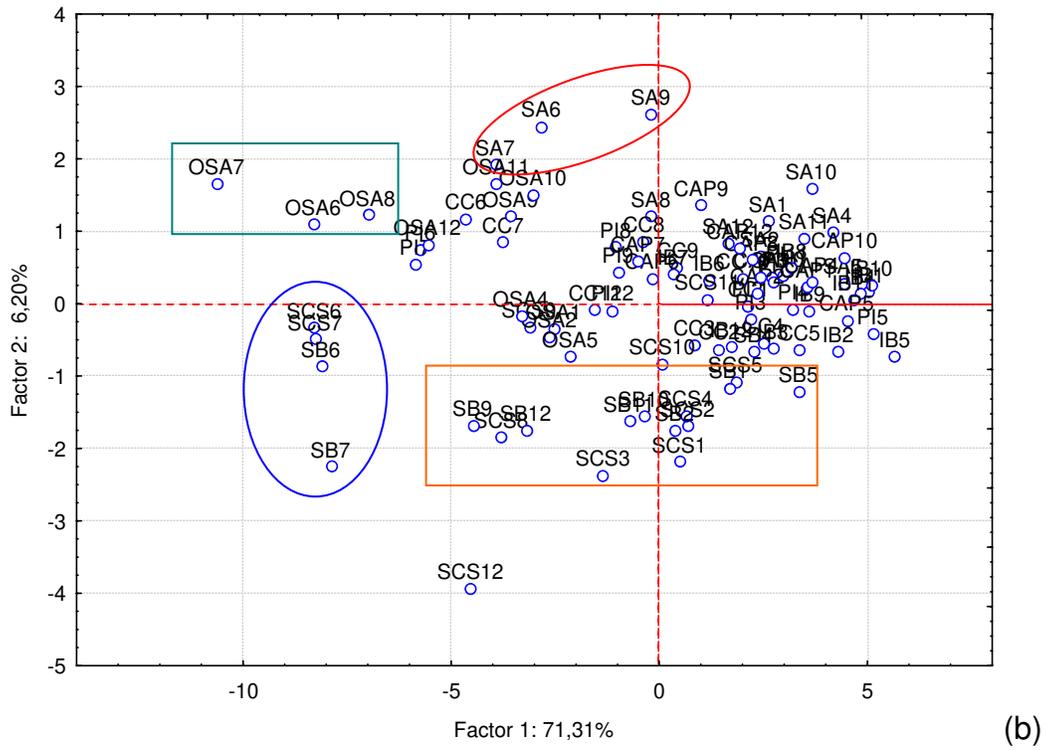
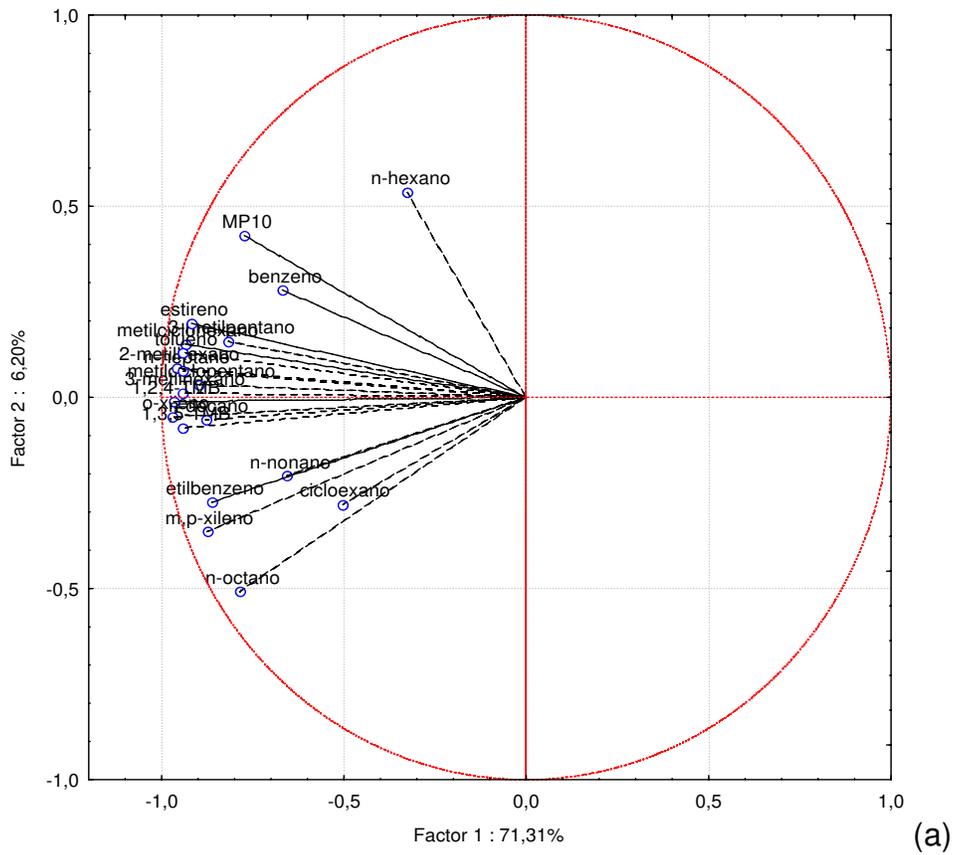


Figura 6.22 – Gráficos dos loadings (a) e dos scores (b) para as duas primeiras componentes principais.

Observa-se na Figura 6.22 que as duas primeiras componentes principais, as quais explicam 77,5 % da variação total existente nos dados, mostram que há diferenças entre as variações observadas nas concentrações de diversos poluentes monitorados. Vê-se que a maioria dos COV apresentou um mesmo comportamento, estando localizados na Figura 6.22a em valores os mais negativos da primeira componente principal e valores nulos da segunda componente. Mostram localização e, portanto, variações diferentes nas concentrações as substâncias n-hexano e benzeno, as quais juntamente com MP<sub>10</sub> apresentaram pesos mais positivos na segunda componente principal e n-octano, n-nonano, cicloexano, etilbenzeno e m,p-xilenos, os quais mostraram diferenciação em relação aos demais poluentes por seus pesos mais negativos na segunda componente principal.

Nos demais gráficos dos loadings, viu-se que as demais componentes principais fornecem a separação entre esses COV que se comportaram distintamente, por exemplo, n-hexano, cicloexano e n-nonano. Tais separações serão investigadas posteriormente quando serão avaliados as componentes principais (fatores) rotacionadas.

Verificando-se o espalhamento das amostras nos gráficos dos Scores (Figura 6.22b), vê-se que não há uma separação muito nítida dos dados em termos dos locais de coleta ou dos períodos em que as amostras foram coletadas. No entanto, nota-se algumas tendências. As amostras coletadas nas estações São Caetano do Sul e S. Bernardo do campo, por exemplo, apresentam normalmente score negativo em relação à segunda componente principal.

Vê-se ainda a separação de alguns grupos de amostras, destacados na Figura 6.22b. Em verde é destacado um grupo de amostras coletadas na estação Osasco. Verificando a Figura 6.22a e as concentrações obtidas, verifica-se que nestas amostras, entre outras características, as concentrações de MP<sub>10</sub> foram em geral as maiores obtidas. Em vermelho são destacadas amostras da estação Santo Amaro, as quais apresentam em comum algumas das maiores concentrações de n-hexano registradas em todas as campanhas efetuadas. Em laranja, são apresentadas amostras das estações São Caetano do Sul e São Bernardo do Campo para as quais as concentrações de n-octano foram maiores

que  $2,0 \mu\text{g m}^{-3}$  e as concentrações de n-heptano foram em geral menores que  $3,0 \mu\text{g m}^{-3}$ . Em azul, estão mostradas amostras que apresentaram, entre outras características, as maiores concentrações registradas de etilbenzeno.

A rotação varimax normalizada pelas comunalidades foi empregada no conjunto de dados para identificar como as variáveis foram agrupadas nas componentes (fatores) principais. Os resultados obtidos são dispostos na Tabela 6.21. Nela são destacados os pesos superiores a 0,50 (em módulo).

Avaliando-se a distribuição dos pesos das variáveis em cada fator, observa-se que a maior parte dos COV e material particulado apresentaram maior peso em relação ao primeiro fator. Exceções a este comportamento geral foi observado nas variáveis etilbenzeno, m,p-xilenos e n-octano, para as quais o maior peso esteve localizado no segundo fator; para n-hexano, cujo maior peso se concentrou no terceiro fator; para ciclohexano, no qual o maior peso esteve no quarto fator e para o n-nonano, com peso maior localizado no quinto fator. Isto normalmente é interpretado atribuindo-se diferentes fontes de emissão para estes compostos, fontes distintas daquela responsável pelas variações de concentração da maioria dos compostos.

Observando-se os pesos em destaque, vê-se que alguns compostos cujo maior peso se concentrou no primeiro fator, mostraram algumas particularidades que os distinguem dos demais pertencentes a este grupo. Foram eles:

- 3-metilpentano, tolueno, o-xileno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno e n-decano mostraram um peso relativamente alto em relação ao segundo fator, mostrando alguma semelhança com os compostos etilbenzeno, m,p-xilenos e n-octano;
- benzeno mostrou um peso relativamente maior no quarto fator.

Chama atenção o fato de nenhum outro poluente ter apresentado pesos significativos em relação ao terceiro e quinto fator. Este fato indica que as variações sofridas pelas variáveis n-nonano e n-hexano são particularmente

distintas de quaisquer outros compostos, ou seja, possivelmente fontes de emissão diferentes.

Tabela 6.21 – Distribuição de pesos em cada fator para as variáveis avaliadas.

	<b>Fator 1</b>	<b>Fator 2</b>	<b>Fator 3</b>	<b>Fator 4</b>	<b>Fator 5</b>
<b>MP<sub>10</sub></b>	<b>0,770564</b>	0,114438	0,327475	0,295473	0,105937
<b>3-metilpentano</b>	<b>0,638901</b>	<b>0,519031</b>	0,283745	0,031254	0,019578
<b>n-hexano</b>	0,148942	0,081644	<b>0,957376</b>	0,025194	0,081953
<b>metilciclopentano</b>	<b>0,809129</b>	0,390011	-0,057862	0,052723	0,283659
<b>benzeno</b>	<b>0,709339</b>	0,100633	0,042778	<b>0,568098</b>	-0,127350
<b>cicloexano</b>	0,111236	0,294672	0,026987	<b>0,842054</b>	0,283006
<b>2-metilhexano</b>	<b>0,770586</b>	0,453740	0,147740	0,158948	0,296056
<b>3-metilhexano</b>	<b>0,774749</b>	0,454055	0,039488	0,073481	0,349080
<b>n-heptano</b>	<b>0,809359</b>	0,380123	0,050754	0,082749	0,382569
<b>metilcicloexano</b>	<b>0,859691</b>	0,389260	0,054982	0,064730	0,215431
<b>tolueno</b>	<b>0,727063</b>	<b>0,522769</b>	0,236649	0,249330	0,087572
<b>n-octano</b>	0,288127	<b>0,812466</b>	-0,077639	0,165846	0,343524
<b>etilbenzeno</b>	0,388430	<b>0,845000</b>	0,175113	0,221746	0,105345
<b>m,p-xilenos</b>	0,398578	<b>0,866584</b>	0,077196	0,183423	0,166186
<b>estireno</b>	<b>0,818474</b>	0,362376	0,168292	0,128429	0,212046
<b>o-xileno</b>	<b>0,692815</b>	<b>0,648982</b>	0,116156	0,186256	0,135977
<b>n-nonano</b>	0,311714	0,252953	0,103076	0,231916	<b>0,810859</b>
<b>1,3,5-TMB</b>	<b>0,692497</b>	<b>0,606795</b>	0,044539	0,116514	0,211620
<b>1,2,4-TMB</b>	<b>0,730242</b>	<b>0,568199</b>	0,115122	0,116083	0,252787
<b>n-decano</b>	<b>0,566778</b>	<b>0,505292</b>	0,210374	0,085684	0,469663

Resultados similares aos observados na Tabela 6.21 podem ser observados nas Figuras 6.23a e 6.23b, onde são apresentados os resultados para o agrupamento das variáveis obtido através da análise hierárquica de agrupamentos (HCA). Vê-se praticamente o mesmo tipo de agrupamento proposto pela análise de fatores principais rotacionados. A diferença mais marcante surge do fato dos poluentes benzeno, MP<sub>10</sub> e 3-metilpentano terem sido classificados como grupos à parte cada um, enquanto que na análise de fatores principais rotacionados os mesmos estiveram agrupados juntamente à maioria dos poluentes. A tendência de separação de benzeno e MP<sub>10</sub> já havia sido notada, entretanto, na análise dos gráficos dos loadings (Figura 6.22a). As outras tendências seguem aproximadamente o que foi comentado na análise da Tabela 6.21, onde n-hexano, cicloexano e n-nonano se apresentaram como grupos distintos cada um, e os compostos m,p-xilenos, etilbenzeno e n-octano formaram também um outro grupo. As variáveis que apresentaram as maiores similaridades entre si foram n-heptano e metilcicloexano, os isômeros 2- e 3-metilhexano, além de m,p-xilenos e etilbenzeno. Algumas destas relações já foram notadas em capítulos anteriores.

Comparando-se os dendrogramas apresentados na Figura 6.23a e 6.23b, nota-se que as tendências de agrupamento destacadas são observadas para níveis de similaridade diferentes. A diferença mais marcante entre os dendrogramas está no fato de na Figura 6.23b as similaridades entre as variáveis serem maiores. Adicionalmente, observa-se que o grupo formado por n-octano, etilbenzeno e m,p-xilenos se mostrou mais próximo de cicloexano e n-nonano na Figura 6.23b, ao passo que apresentou maior similaridade em relação ao grupo maior (destacado em verde) na Figura 6.23a.

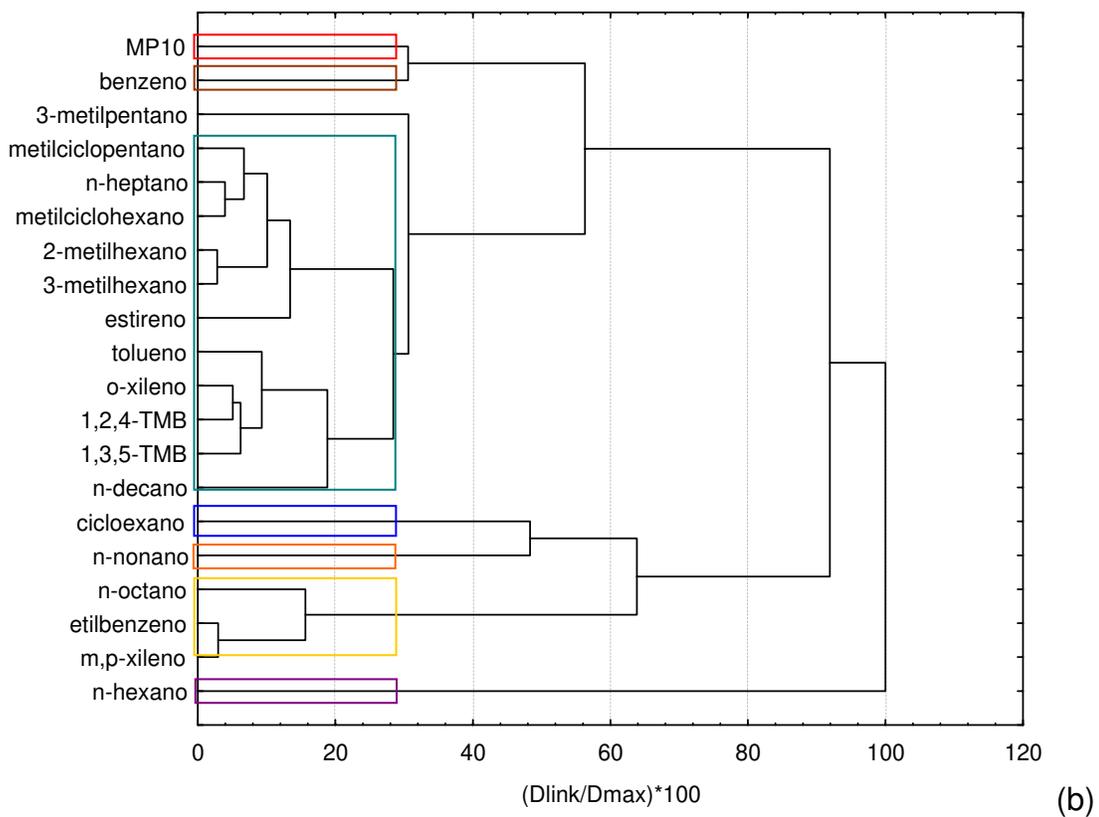
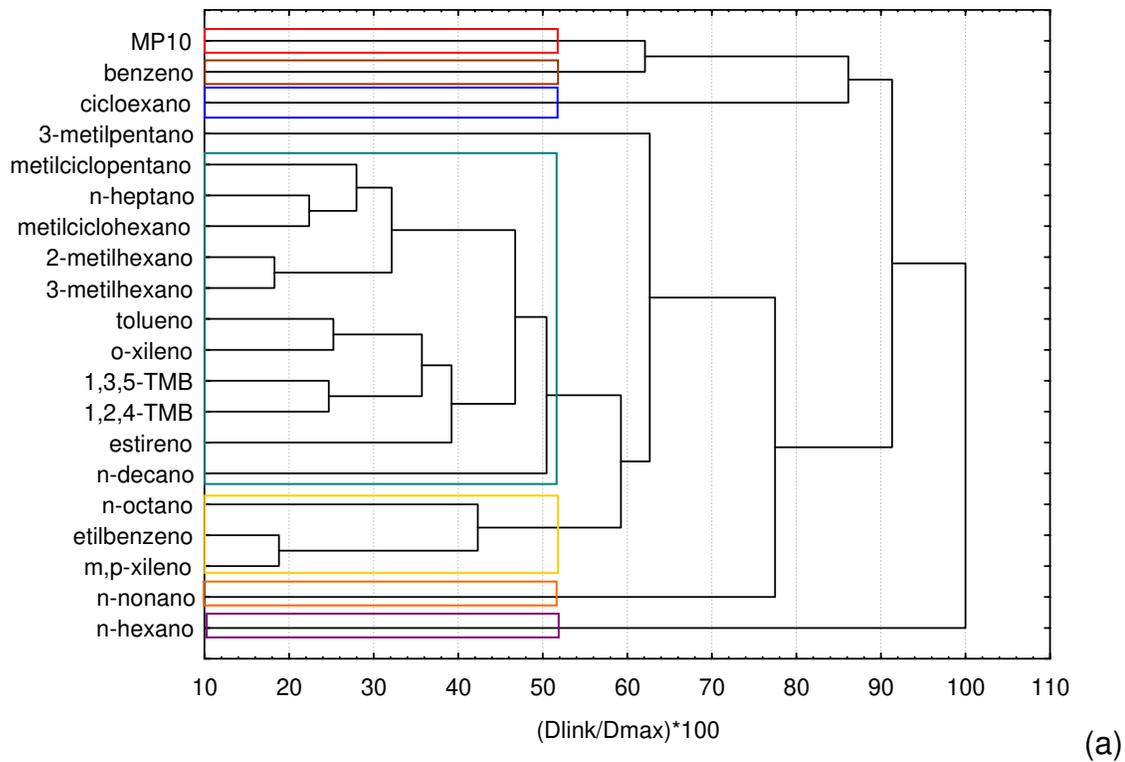


Figura 6.23 – Resultados de HCA para o agrupamento das variáveis: (a) ligação completa e distância city-block (b) ligação incremental e distância 1-Pearson r.

Nas Figuras 6.24a, 6.24b, 6.25a e 6.25b são mostrados dendrogramas onde as amostras foram agrupadas por grau de similaridade. Nas duas primeiras foram empregadas ligação completa com distância city-block e nas duas últimas foram empregadas ligação incremental com distância 1-Pearson r. Nas figuras com numeração terminada na letra “a”, a variável classificatória empregada mostra o local e o período de monitoramento. Nas figuras terminadas em “b”, a variável classificatória indica a estação do ano e o período em que as amostras foram coletadas. Com respeito ao agrupamento das amostras, observa-se nas Figuras 6.24 e 6.25 tendências diferentes entre si e diferentes das apontadas na análise dos scores durante a análise de componentes principais.

Observando os resultados dispostos nas Figuras 6.24a e 6.24b, não se percebe nenhuma tendência geral que explique o agrupamento mostrado em termos das variáveis classificatórias empregadas. Nota-se, entretanto, na Figura 6.24b, que várias amostras pertencentes às mesmas estações do ano formaram pequenos grupos similares entre si, indicando que há, para a forma de ligação e distância empregadas, um certo tipo de distinção em termos das estações do ano. Destacados com cores diferenciadas se encontram algumas amostras pertencentes aos mesmos grupos identificados na análise de componentes principais (Figuras 6.22b). As mesmas cores foram empregadas para facilitar a comparação.

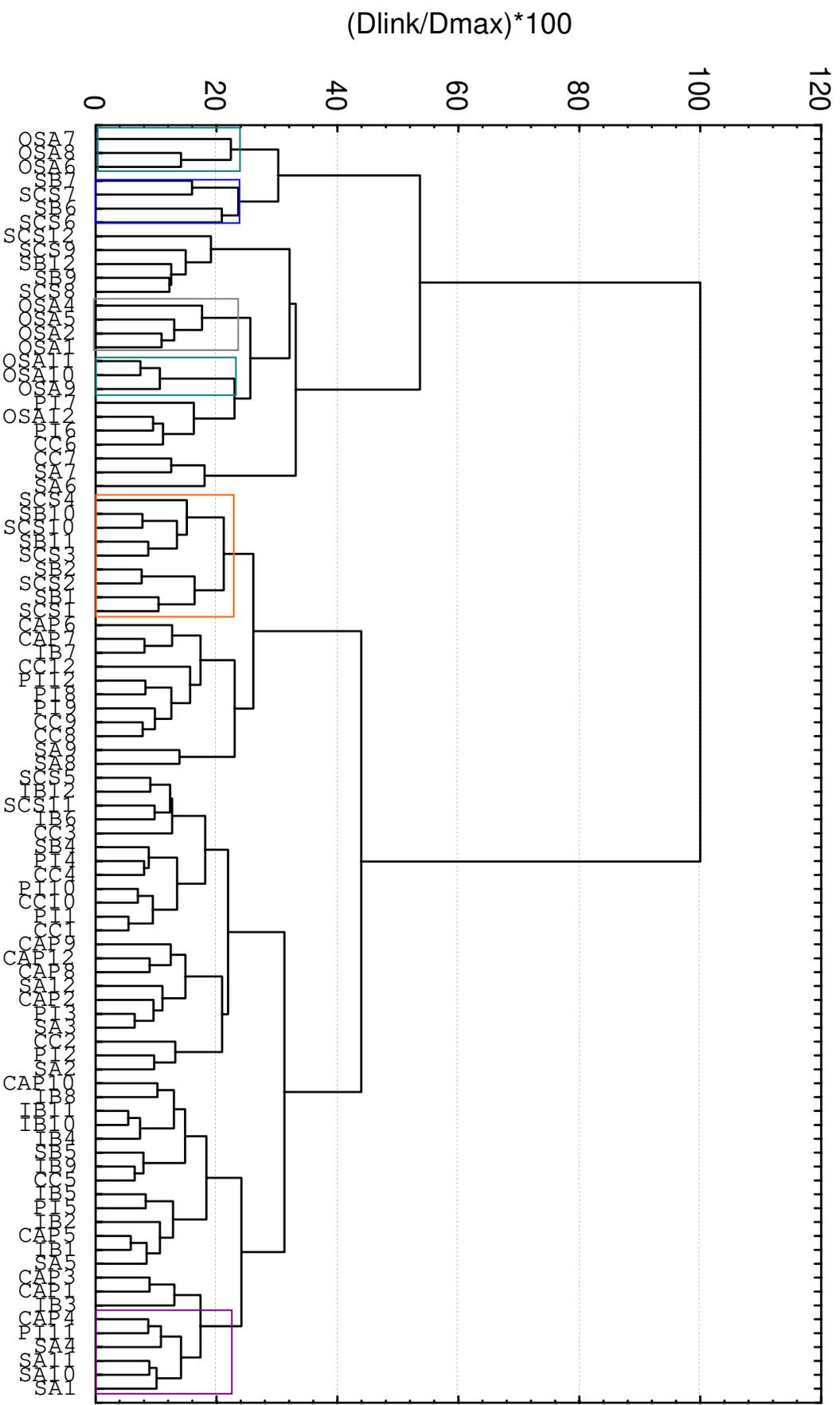
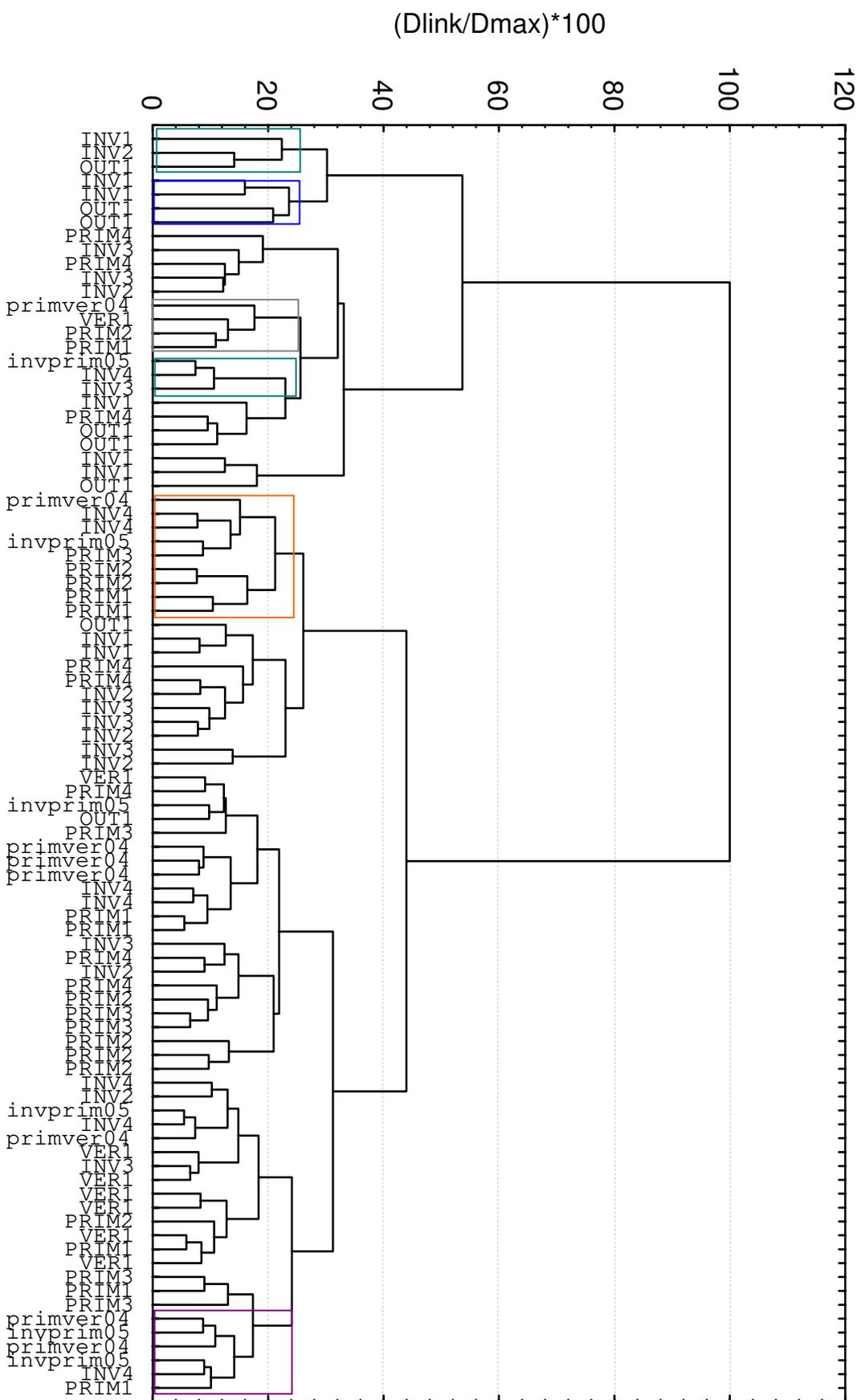
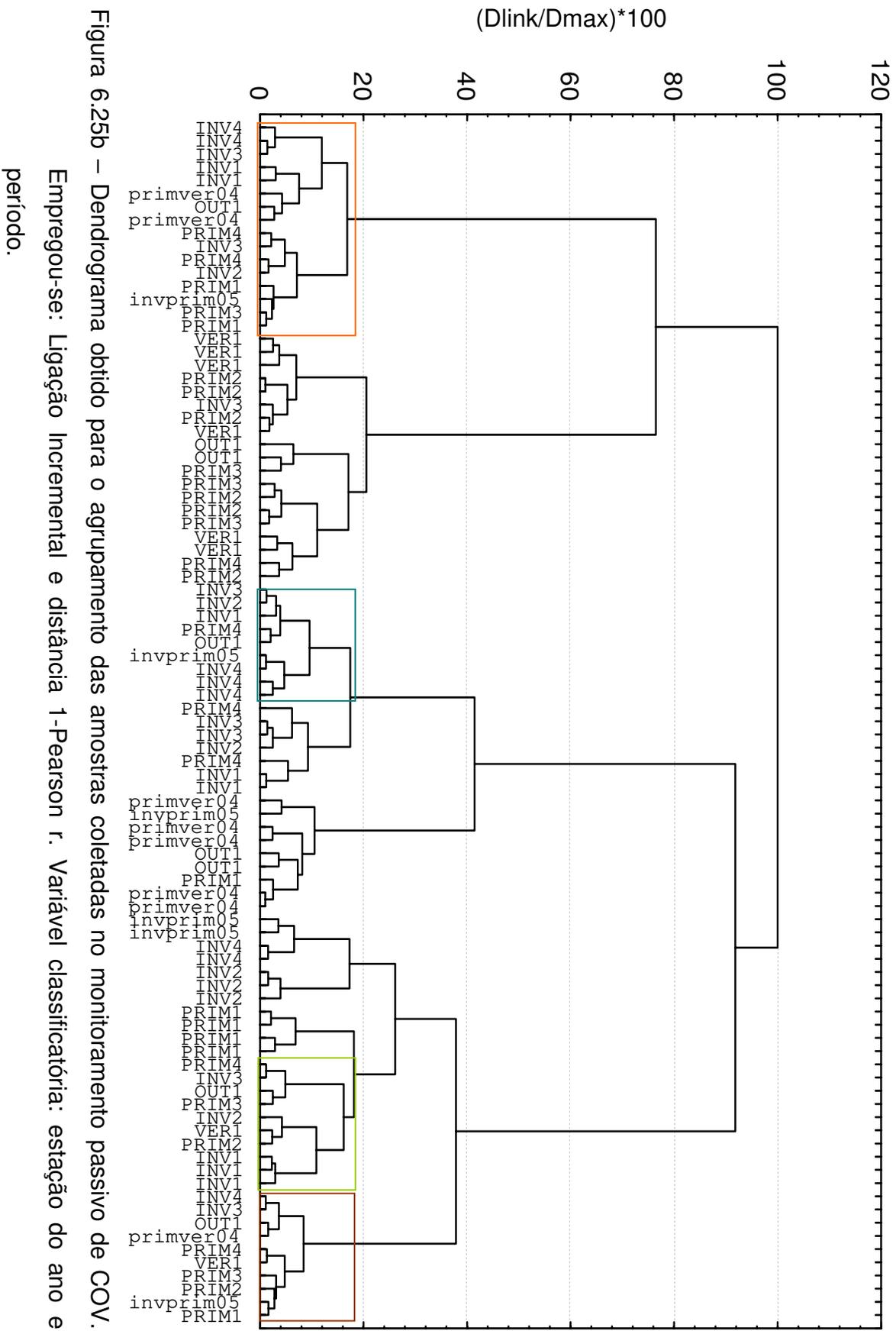


Figura 6.24a – Dendrograma obtido para o agrupamento das amostras coletadas no monitoramento passivo de COV. Empregou-se: Ligação Completa e distância City-block. Variável classificatória local de coleta e período.

Figura 6.24b – Dendrograma obtido para o agrupamento das amostras coletadas no monitoramento passivo de COV. Empregou-se: Ligação Completa e distância City-block. Variável classificatória: estação do ano e período.







Um resultado bastante diferente é observado nas Figuras 6.25a e 6.25b. Nestas figuras observam-se algumas amostras agrupadas em função do local de coleta. Vê-se que a grande maioria das amostras coletadas nas estações S. Caetano do Sul e S. Bernardo do Campo foram agrupadas juntas no grupo destacado em laranja. A maioria das amostras coletadas nas estações Osasco, Capuava e Santo Amaro formou, separadamente, grupos distintos do restante dos dados.

Exceto para as amostras coletadas na estação Capuava, estas tendências haviam sido verificadas na avaliação dos gráficos dos scores durante a análise de componentes principais (Figuras 6.22b). As cores empregadas para os agrupamentos foram as mesmas empregadas na análise de componentes principais para facilitar a visualização. Acredita-se que este tipo de agrupamento mostrado na Figura 6.25a se deve ao fato de a distância 1-Pearson  $r$  ser calculada em função da correlação existente entre as variáveis quantificadas numa dada amostra, amostras com maiores coeficientes de correlação entre si possuem maior similaridade. Deste modo, os resultados da Figura 6.25a mostram que as correlações entre as amostras coletadas nos locais citados no parágrafo anterior se mantiveram na maioria dos períodos coletados.

Observando-se os resultados da Figura 6.25b, verifica-se mais algumas particularidades. Por exemplo, vê-se que o grupo destacado em laranja (SCS e SB) não inclui as amostras coletadas no verão. O grupo destacado em azul claro (OSA) inclui em sua maioria amostras coletadas no inverno, sendo o mesmo observado, em menor grau, no grupo destacado em verde (CAP). Isto possivelmente significa que houve nos referidos locais diferenças em termos de concentração dos poluentes avaliados em função das características meteorológicas de cada período de coleta. Exceção a esta tendência é o grupo destacado em marrom. Nele estão contidas praticamente todas as amostras coletadas na estação Santo Amaro (SA), somente as amostras coletadas nos períodos INV1 (22/06 a 04/07/05) e INV2 (15 a 27/08/05) não foram agrupadas com as demais.

Merece ainda ser comentado o fato de que os grupos de amostras que se distinguiram nas Figuras 6.25a e 6.25b foram coletados em locais onde sabe da existência de fontes de emissão industriais nas proximidades, mesmo Osasco, onde se acredita serem as emissões preponderantemente veiculares. Coincidência ou não, nas estações onde não se verifica proximidade de fontes industriais, como é o caso de Ibirapuera, Pinheiros e Cerqueira César, vê-se as amostras misturadas entre si, muitas delas estando agrupadas em função das diferentes estações do ano. Isto supõe que nestes locais as distinções entre as amostras coletadas foram mais sensíveis às variações de parâmetros meteorológicos. A falta de dados meteorológicos monitorados em muitos períodos não permite que conclusões mais concretas sejam apontadas.

De um modo geral, verificou-se que os resultados apontados pelas análises multivariadas foram semelhantes, tanto para o agrupamento das variáveis, quanto para o agrupamento das amostras.

#### **6.4.4 – Correlação observada entre os poluentes medidos durante o monitoramento passivo de COV.**

As análises multivariadas realizadas na seção anterior mostraram haver variáveis bem correlacionadas entre si para todos os locais monitorados e durante todos os períodos de campanha. No Quadro 6.4 é mostrado como diversas destas variáveis estiveram relacionadas entre si.

Conforme já foi comentado na seção 6.4.3, correlações lineares bem estabelecidas (elevados graus de similaridade) foram observadas entre algumas variáveis para todas as amostras coletadas. Vê-se, por exemplo, que a relação entre n-heptano e metilcicloexano, entre os isômeros 2- e 3-metilhexano e entre m,p-xilenos e etilbenzeno se manteve praticamente a mesma em todos os locais monitorados, indicando que independentemente dos locais e períodos monitorados suas concentrações estiveram presentes na atmosfera da RMSP sempre numa mesma proporção.



Quadro 6.4 – Relações entre as concentrações de poluentes medidos durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

As afirmativas do parágrafo anterior podem significar que as mesmas fontes preponderantes destes compostos são observadas em todos os locais estudados. Sabe-se, entretanto, que isto não parece ter sido verdade para as amostras coletadas em estações como S. Caetano do Sul, a qual mostrou forte influência de outras fontes não necessariamente veiculares.

São ainda observadas no Quadro 6.4 ausências de correlação linear ou fracas tendências à linearidade entre as concentrações de alguns compostos monitorados. Conforme já indicavam as análises multivariadas, principalmente n-hexano e n-nonano não mostraram uma relação linear bem definida com a concentração de nenhum outro poluente.

Nas Figuras 6.30 a 6.42 apresentadas a seguir, são mostradas as retas obtidas quando foram construídos gráficos para cada par de concentrações de diferentes poluentes. Vê-se que relações lineares bem definidas foram obtidas para diversos compostos pertencentes a grupos diferentes de COV. Nota-se, comparativamente às relações observadas em capítulos anteriores, que as correlações observadas possuem, para as campanhas de amostragem passiva, menor valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Aparentemente, alguns fatores contribuem para isso:

1. O fato da amostragem passiva fornecer amostras representativas de períodos de tempo maiores (baixa resolução temporal) (BARTLEY et al., 2001) e, portanto, sujeitos a maiores variações em termos de fontes de emissão e condições meteorológicas dentro de um mesmo local;
2. O fato de um maior período de tempo “nivelar” as concentrações pela média, isto é, diminuir as variações provocadas por fontes isoladas de emissão;
3. O fato de terem sido coletadas amostras em diferentes locais com diferentes fontes de emissão e com características meteorológicas distintas entre si, o que aumenta a variabilidade do conjunto de dados.

Mesmo com as variações inerentes citadas acima, as correlações lineares observadas por algumas variáveis são surpreendentes se comparadas com os resultados obtidos em outros trabalhos, tais como JUNQUEIRA et al. (2005), no

qual as correlações observadas entre COV foram menores, mesmo tendo sido medidos numa atmosfera tipicamente urbana com preponderância veicular.

Nas Figuras 6.26 a 6.31 são observadas algumas das “melhores retas” obtidas entre concentrações de COV. Chamam atenção principalmente as Figuras 6.29, 6.30 e 6.31, onde as amostras que não foram destacadas com o ponto em vermelho são aquelas coletadas nas estações S. Caetano do Sul e S. Bernardo do Campo. Vê-se que, embora não tenha havido diferença significativa entre as correlações observadas entre m,p-xilenos e etilbenzeno considerando ou não as amostras destas duas estações, isto ocorreu quando tolueno e o-xileno foram confrontados com m,p-xilenos. Vê-se que comparativamente às demais amostras, as amostras coletadas nas estações SCS e SB apresentaram maiores níveis de m,p-xilenos, níveis particularmente diferentes dos observados nos demais locais estudados, como mostram as Figuras 6.30 e 6.31.

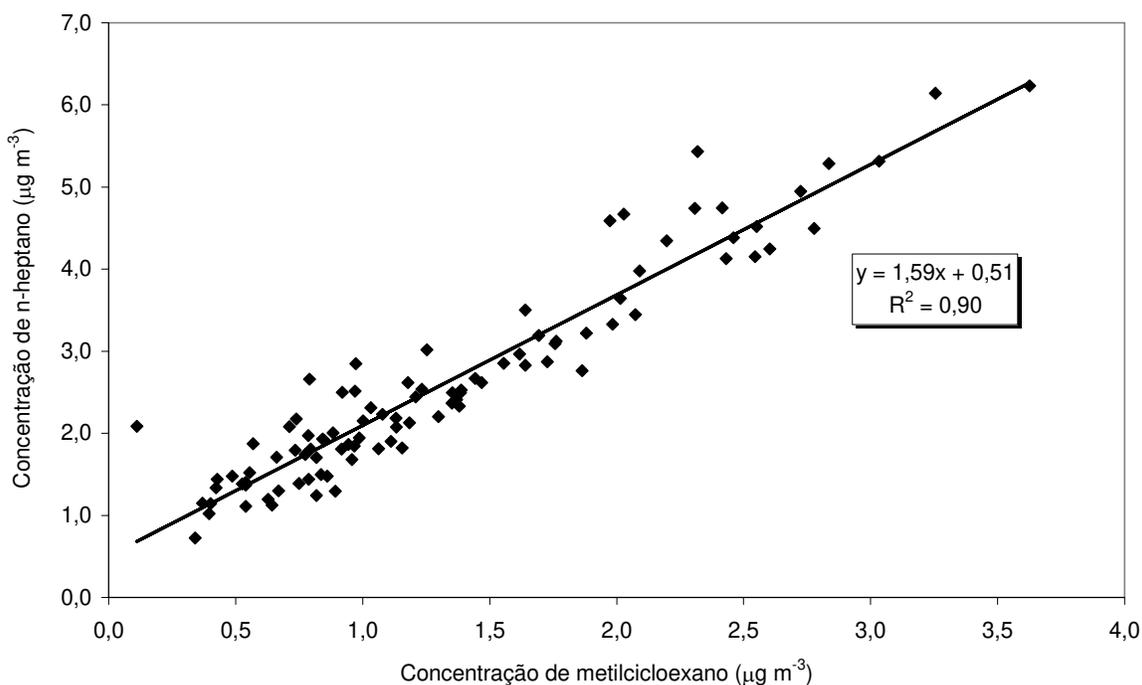


Figura 6.26 – Correlação obtida entre as concentrações de n-heptano e metilciclohexano durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

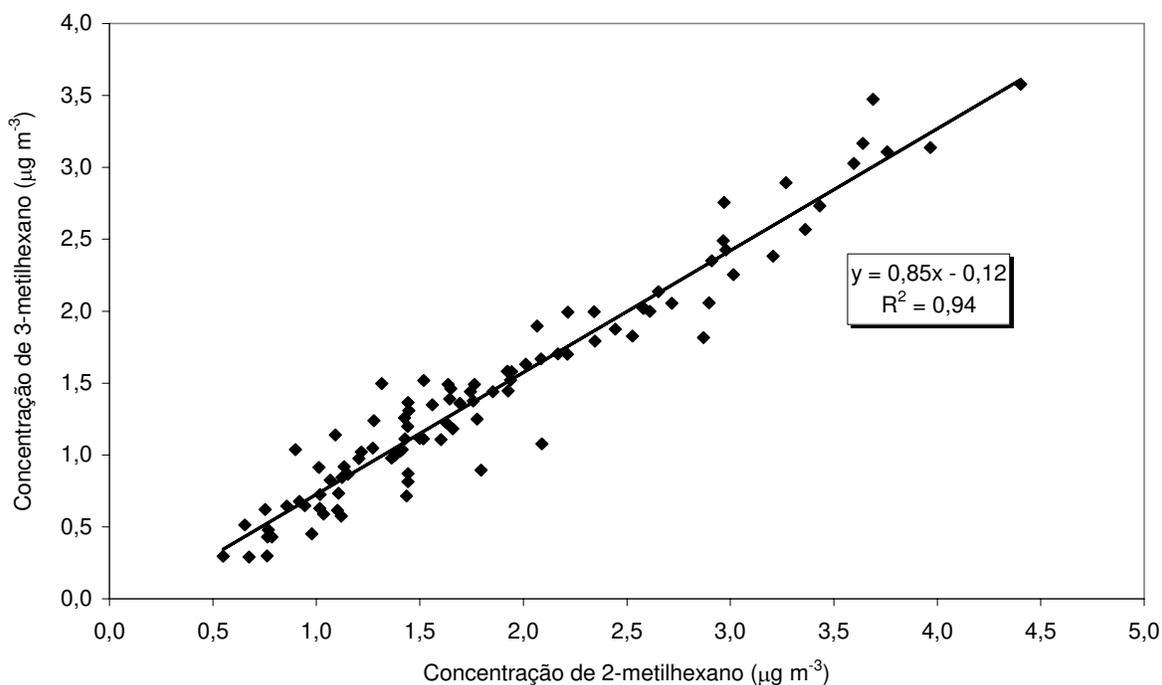


Figura 6.27 – Correlação obtida entre as concentrações de 2- e 3-metilhexano durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

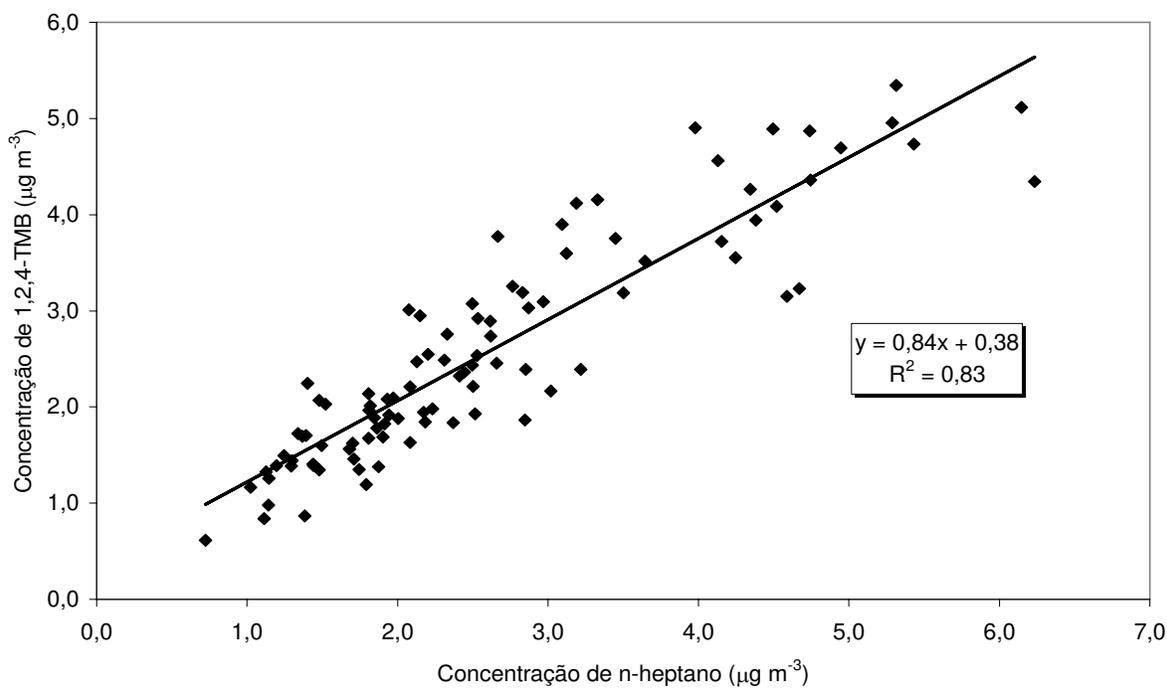


Figura 6.28 – Correlação obtida entre as concentrações de 1,2,4-TMB e n-heptano durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

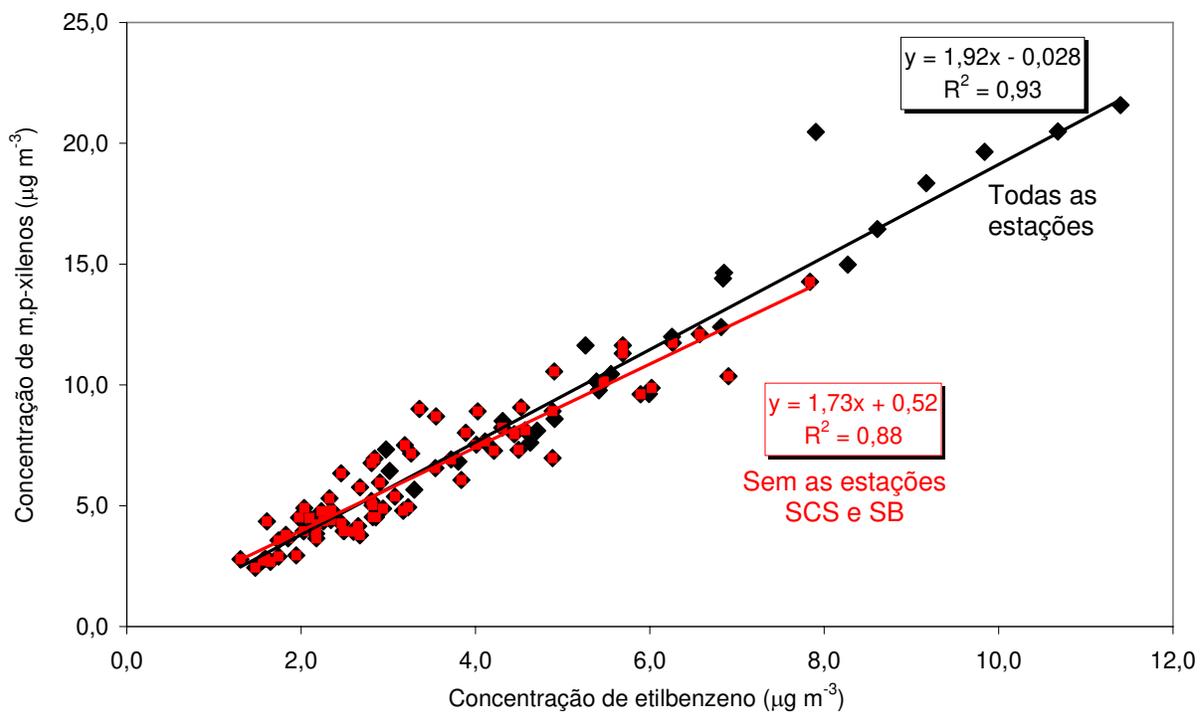


Figura 6.29 – Correlação obtida entre as concentrações de m,p-xilenos e etilbenzeno durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

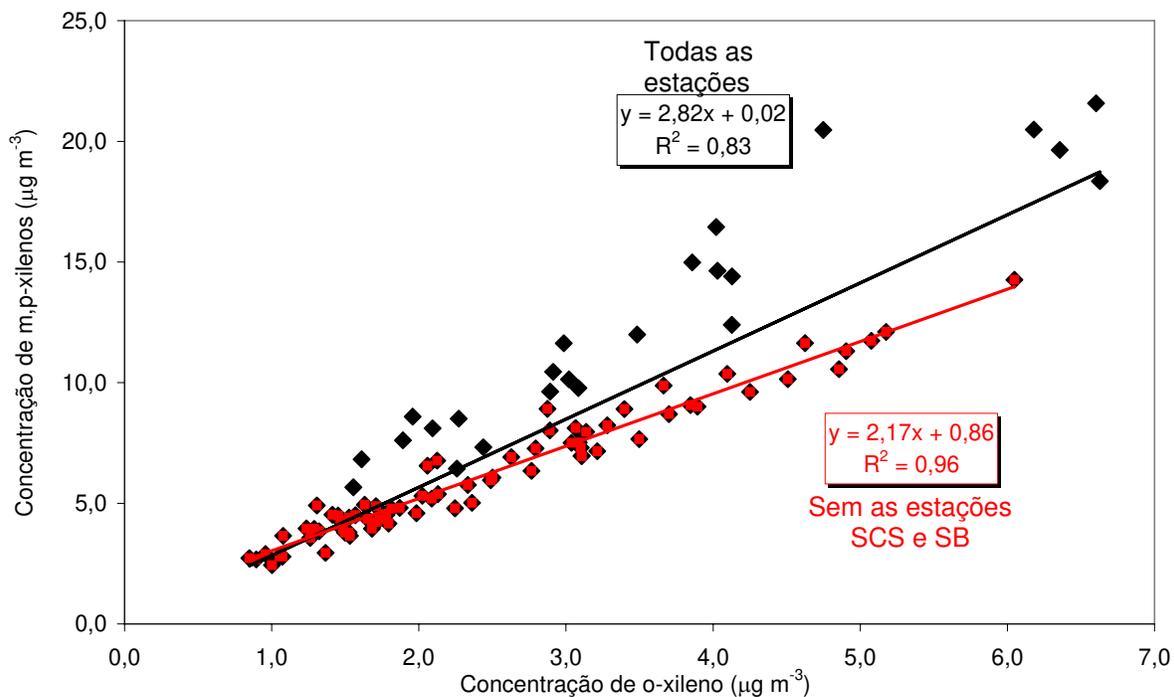


Figura 6.30 – Correlação obtida entre as concentrações de m,p-xilenos e o-xileno durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

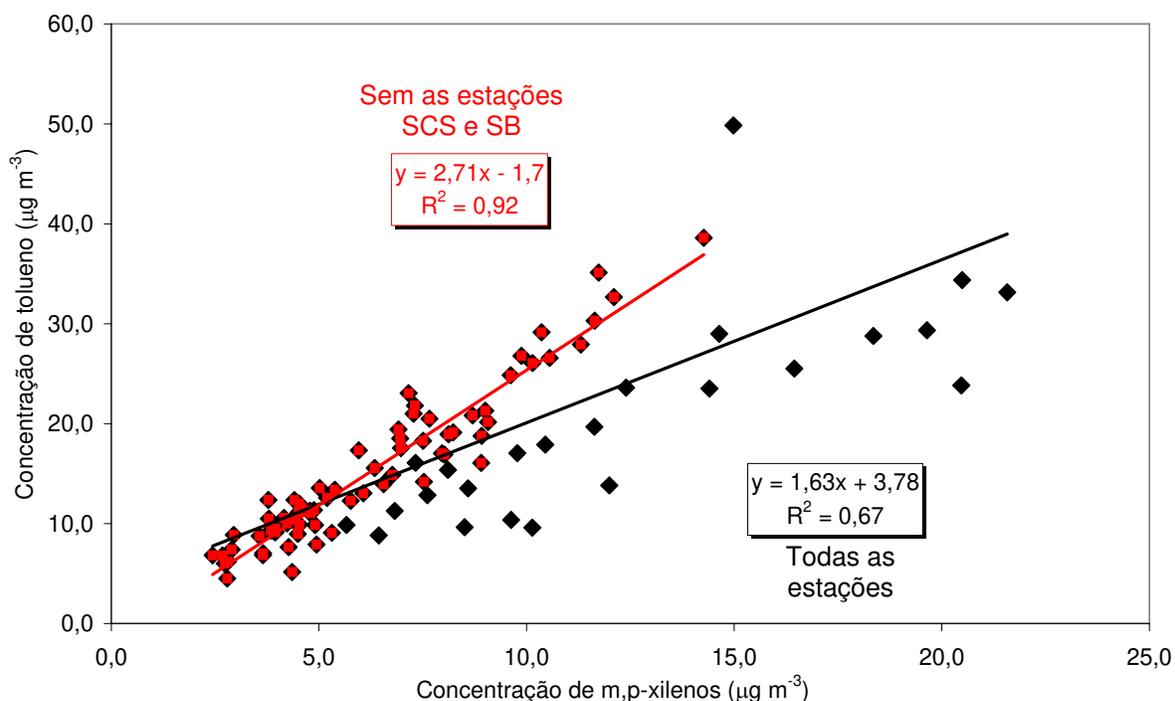


Figura 6.31 – Correlação obtida entre as concentrações de tolueno e m,p-xilenos durante o monitoramento passivo de COV na RMSF.

Nas Figuras 6.32 a 6.36, são apresentadas as relações entre as concentrações de CO e alguns COV. Uma vez que não havia dados de temperatura e pressão atmosférica para todos os locais e períodos estudados, as concentrações de CO em  $\mu\text{g m}^{-3}$  foram obtidas para uma temperatura média de  $25^{\circ}\text{C}$  e uma pressão de 928 hPa. Em particular, nas Figuras 6.32 e 6.33, vê-se que monóxido de carbono apresenta uma relação linear razoavelmente bem estabelecida com tolueno para todas as amostras coletadas. No entanto, este mesmo fato só é observado para m,p-xilenos quando não são consideradas as amostras coletadas na estação SCS. Isto é um forte indicativo de que um mesmo tipo de fonte de emissão, diferente da combustão veicular e mais específico de m,p-xilenos e etilbenzeno está possivelmente presente na estação SCS. Segundo o que indica o levantamento de fontes, é provável que esta fonte esteja relacionada à pintura automotiva das montadoras localizadas próximo às estações SCS e SB.

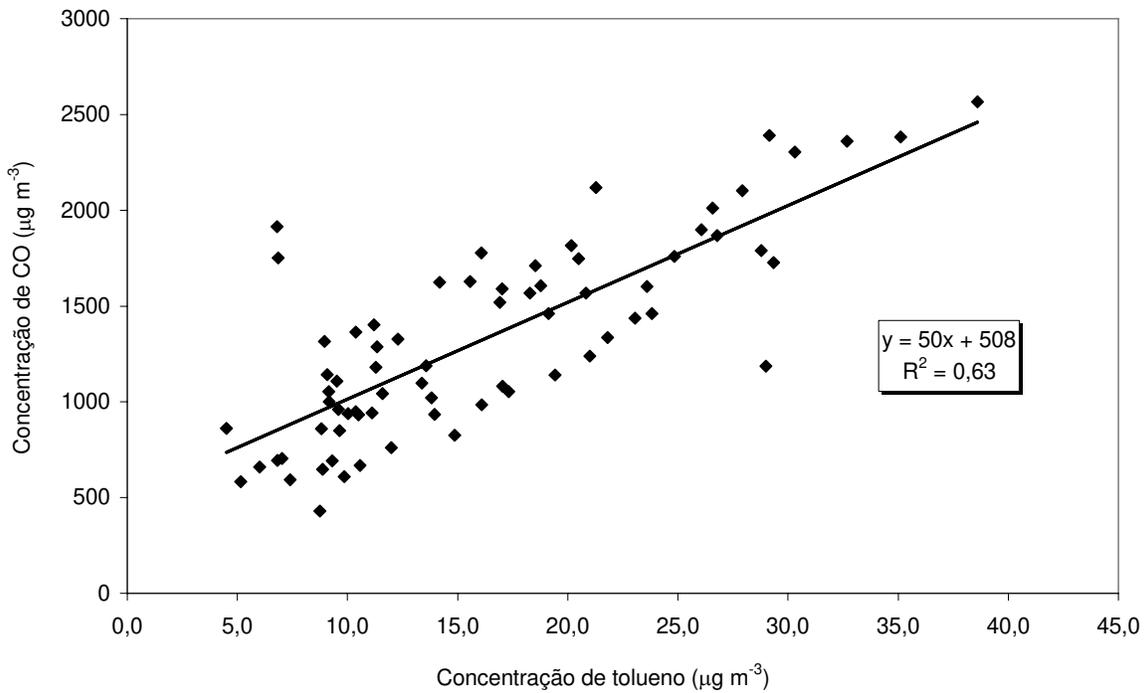


Figura 6.32 – Correlação obtida entre as concentrações de CO e tolueno durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

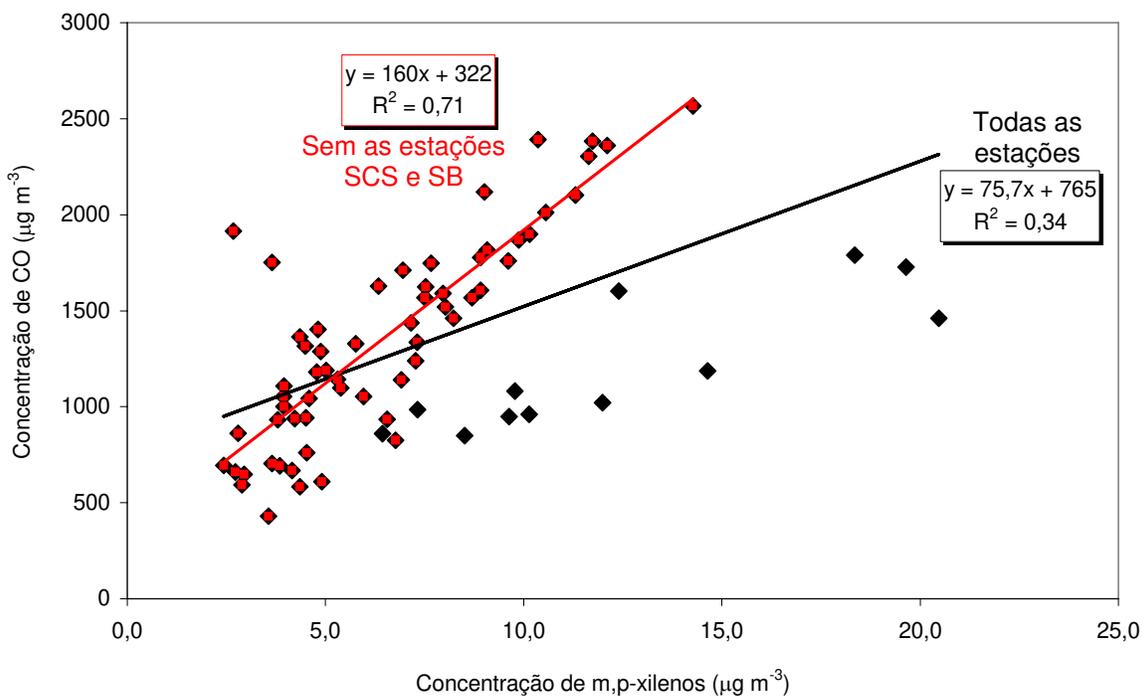


Figura 6.33 – Correlação obtida entre as concentrações de CO e m,p-xilenos durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

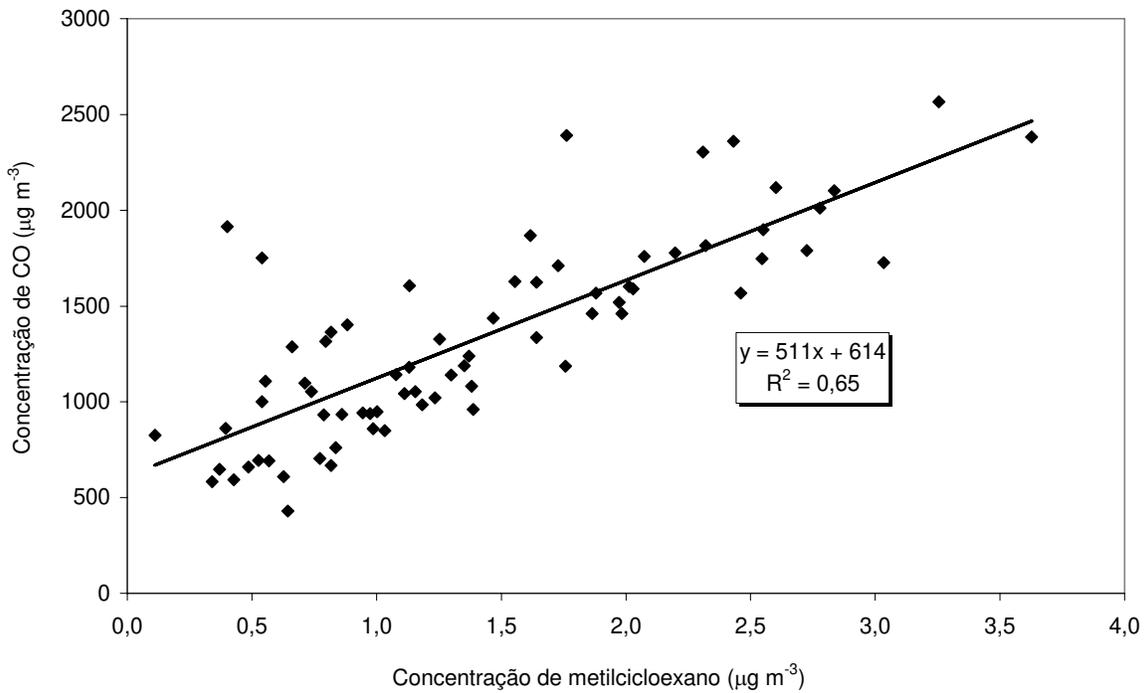


Figura 6.34 – Correlação obtida entre as concentrações de CO e metilcicloexano durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

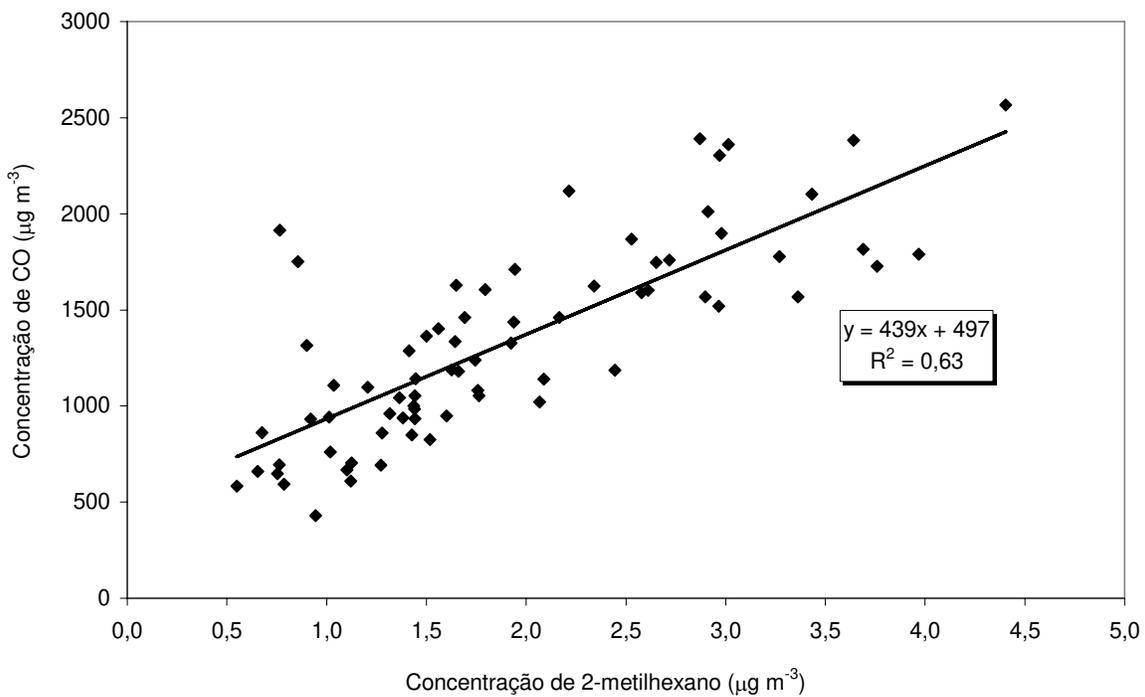


Figura 6.35 – Correlação obtida entre as concentrações de CO e 2-metilhexano durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

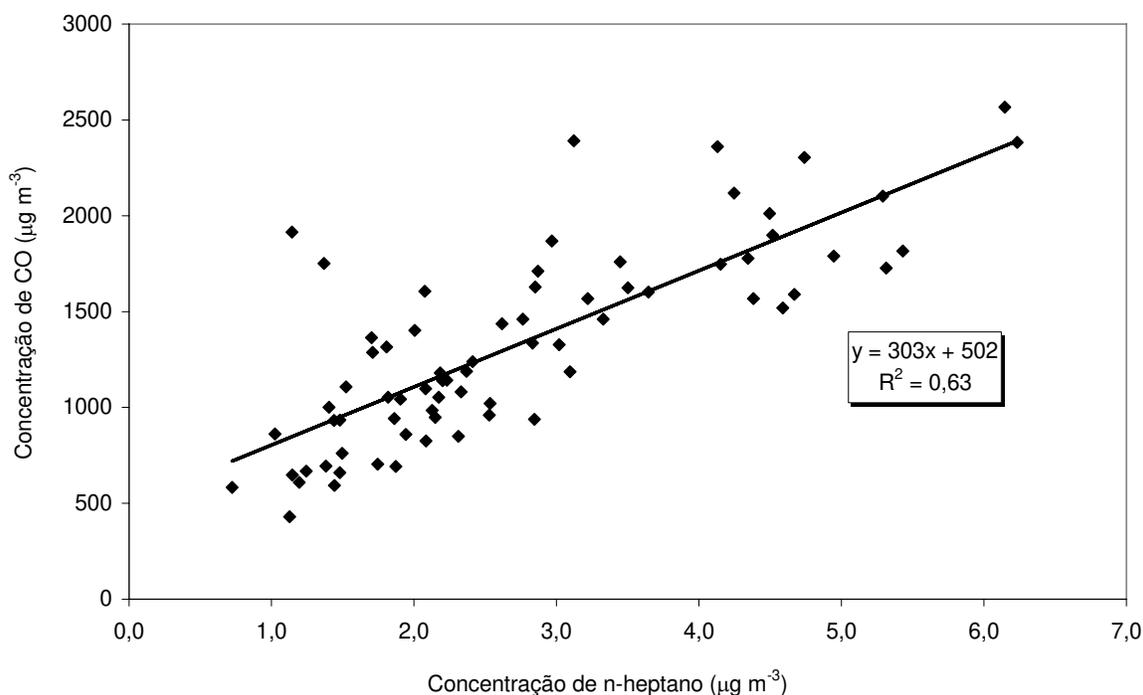


Figura 6.36 – Correlação obtida entre as concentrações de CO e n-heptano durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

Vê-se ainda nas Figuras 6.34 a 6.36 a relação entre as concentrações de CO e outros COV, tais como metilcicloexano, n-heptano, n-hexano. De forma semelhante ao que foi comentado no capítulo 5, vê-se que alguns destes compostos mostraram correlações lineares tão boas ou melhores que compostos aromáticos, reforçando as sugestões de CHANG et al. (2006) para emprego de outros COV como traçadores da emissão originada pela queima de combustíveis em veículos, no lugar de compostos convencionais, como os aromáticos.

São mostradas nas Figuras 6.37 e 6.38, respectivamente, as relações encontradas entre as concentrações de MP<sub>10</sub> e as concentrações de tolueno (melhor correlação obtida) e de CO. Em virtude das correlações encontradas, pode-se concluir que o material particulado medido nos locais e nos períodos monitorados teve as emissões veiculares como uma das fontes principais.

Nas Figuras 6.39 e 6.40 são visualizadas as relações entre as concentrações de m-xileno e os COV etilbenzeno e o-xileno. A consideração de MONOD et al. (2001), onde m-xileno = 0,70 x m,p-xilenos, foi empregada. Os resultados obtidos nesta pesquisa foram diferentes dos apresentados por estes autores, sendo a inclinação da reta obtida para os dados coletados na RMSP

ligeiramente maior no caso do o-xileno e menor no caso do etilbenzeno, como também foi observado em outros capítulos.

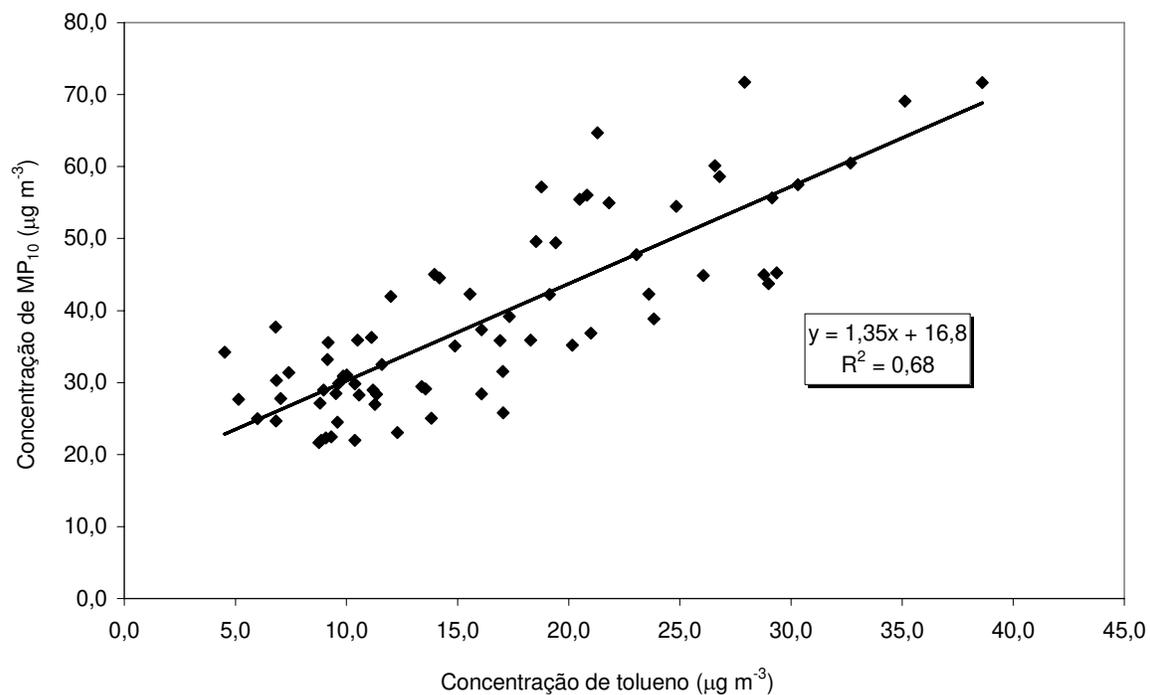


Figura 6.37 – Correlação obtida entre as concentrações de MP<sub>10</sub> e tolueno durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

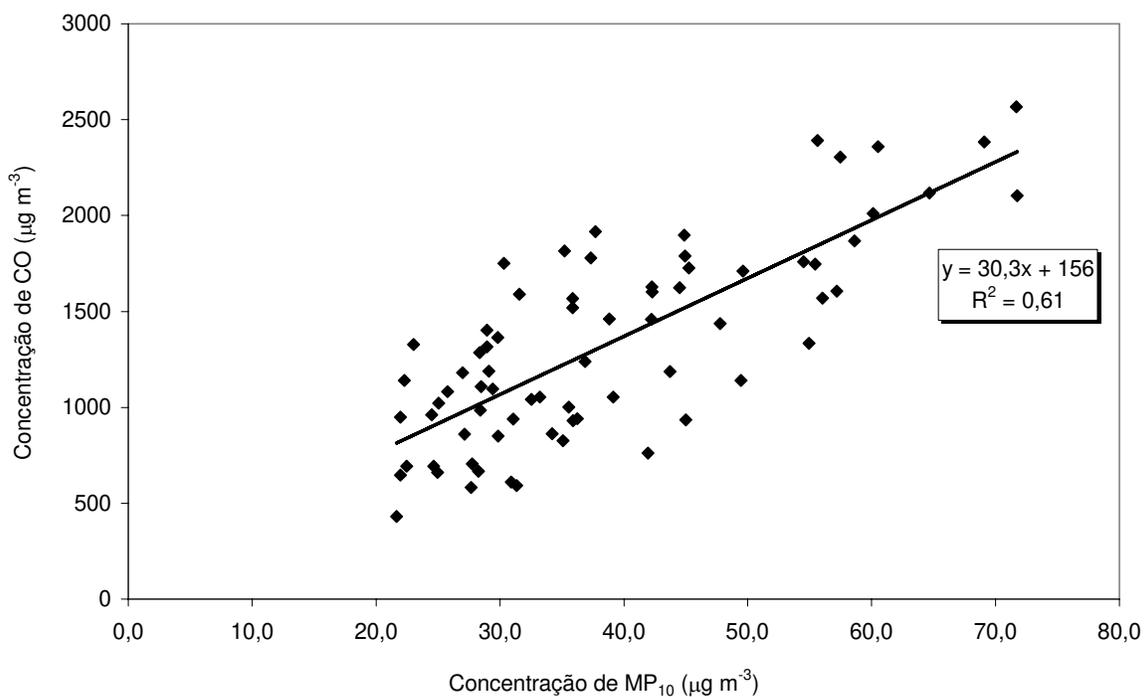


Figura 6.38 – Correlação obtida entre as concentrações de CO e MP<sub>10</sub> durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

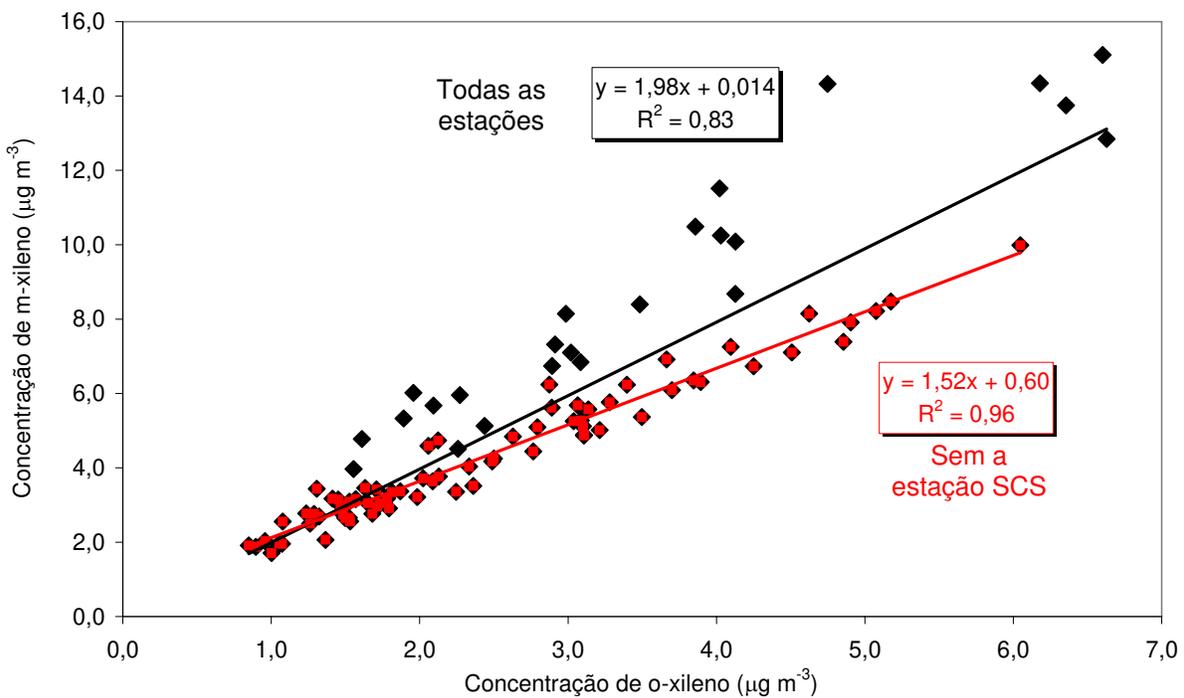


Figura 6.39 – Correlação obtida entre as concentrações de m-xileno e o-xileno durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

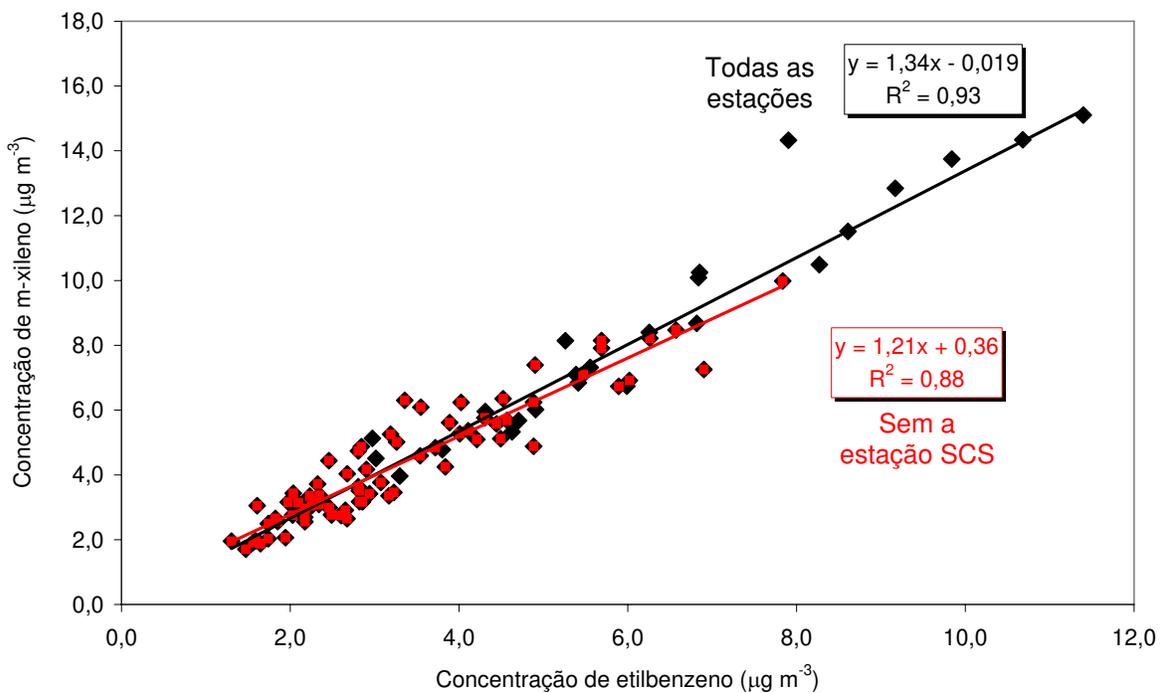


Figura 6.40 – Correlação obtida entre as concentrações de m-xileno e etilbenzeno durante o monitoramento passivo de COV na RMSP.

## **6.5 – CONCLUSÕES OBTIDAS A PARTIR DO MONITORAMENTO PASSIVO DE COV NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO.**

Efetuiu-se um estudo de monitoramento de COV em oito localidades diferentes na RMSP. As campanhas duraram ao todo um período equivalente há cinco meses nos anos de 2004 e 2005. Amostras englobando todas as estações do ano foram coletadas.

Problemas ocorreram na quantificação de alguns compostos de interesse por conta das elevadas massas registradas nos brancos, as quais são descontadas das massas adsorvidas nas amostras para o cálculo da concentração média do período. Isto prejudicou, especialmente, a quantificação do composto benzeno, que foi registrado em concentrações muito menores que as encontradas em outros estudos efetuados.

Comparando-se os locais avaliados, observou-se diferenças nas abundâncias relativas registradas para as concentrações de alguns compostos em alguns lugares. Na maioria dos lugares (Estações Pinheiros, Ibirapuera, Cerqueira César e Osasco) os perfis médios de distribuição relativa dos COV foram similares. Nos demais locais monitorados (Estações Capuava, Santo Amaro, S. Bernardo e S. Caetano do Sul) foram notadas características particulares que estão provavelmente associadas à presença de outras fontes significativas de alguns compostos nos mesmos.

Os maiores níveis de concentração de COV foram obtidos para os compostos tolueno, m,p-xilenos, etilbenzeno e n-hexano, não necessariamente nesta ordem. O composto tolueno, como nos estudos anteriores (capítulos 4 e 5), foi aquele medido em maiores concentrações em praticamente todos os locais e durante todos os períodos.

As maiores concentrações de COV foram medidas nas estações Osasco, São Caetano do Sul e São Bernardo do Campo, enquanto as menores foram encontradas nas estações Ibirapuera, Cerqueira César e Capuava.

A análise da variação temporal das concentrações médias dos compostos BTEX mostrou que os maiores níveis destes compostos foram encontrados em períodos correspondentes ao outono e inverno de 2005, indicando uma forte influência de fatores meteorológicos nas concentrações médias destes compostos. Nestes períodos, verificou-se que as concentrações registradas chegam a ser até cerca de três vezes maiores que em períodos da primavera e do verão.

Análises multivariadas foram empregadas na identificação de padrões no conjunto de dados, o qual contou somente com as concentrações de  $MP_{10}$  e COV, visto que estes foram os únicos parâmetros monitorados em todas as estações da CETESB incluídas neste trabalho. Os resultados obtidos mostraram em geral que alguns grupos de amostras se sobressaíram das demais indicando certos perfis de agrupamento que puderam ser identificados pela análise de componentes principais e análise hierárquica de agrupamentos.

Nestas análises multivariadas, observou-se que as amostras coletadas em locais com presença de indústrias nas proximidades (Capuava, S. Caetano do Sul, S. Bernardo do Campo, Osasco e Santo Amaro) apresentaram características que as distinguem das demais estações. As amostras coletadas nas proximidades de montadoras de veículos, estações S. Caetano do Sul e S. Bernardo do Campo, estiveram misturadas entre si. As amostras coletadas nas estações Pinheiros, Ibirapuera e Cerqueira César possuíram características semelhantes entre si, as quais se acredita estarem relacionadas à presença dominante de fontes veiculares de emissão de COV nestas regiões.

As análises multivariadas revelaram ainda haver nos locais monitorados, durante os períodos avaliados, distinção nas variações de concentração de alguns COV, o que é normalmente interpretado como presença de fontes distintas destes compostos em alguns locais. Verificou-se que principalmente os compostos n-hexano, n-nonano e cicloexano apresentaram variações diferenciadas em relação aos demais COV.

Investigou-se as correlações existentes entre as concentrações de diversos poluentes. Obteve-se em geral boas correlações entre os poluentes avaliados, entretanto, estas foram menos precisas que as obtidas por métodos de coleta ativa, confirmando a menor resolução temporal de métodos passivos. Mesmo assim, retas com elevados coeficientes de regressão foram obtidas entre alguns compostos. Isto de certa forma foi surpreendente pela diversidade de locais investigados e pelas variações de condições meteorológicas nos vários períodos estudados.

Verificou-se, porém, que a escassez de inventários de emissão de COV, de dados meteorológicos e da concentração de outros poluentes medidos nos locais estudados impediram que análises mais aprofundadas fossem realizadas. Para tanto, a obtenção de parâmetros meteorológicos e mais informações a respeito de outros poluentes se tornam imprescindíveis para auxiliar na caracterização de cada local.

De tudo que foi observado, acredita-se que tal estudo foi fundamental para o conhecimento dos níveis de COV em diversos locais da RMSP, muitos deles nunca haviam sido avaliados em termos destes poluentes. Este estudo também possibilitou conhecer algumas das principais fontes de COV nestes lugares e identificar COV que, a princípio, seriam emitidos por fontes diferentes da emissão veicular nos locais estudados.

Adicionalmente, este estudo mostrou ser a técnica de amostragem passiva de COV promissora na avaliação simultânea dos níveis destes poluentes simultaneamente em diversos locais, dispersos numa região extensa como a RMSP. Este tipo de estudo seria completamente inviável por técnicas de amostragem ativa, a menos que um enorme esforço em termos de infra-estrutura e de mão-de-obra especializada fosse montado para tanto.

No capítulo seguinte serão expostos os resultados do monitoramento ativo de COV na estação Pinheiros de avaliação da qualidade do ar.

# Capítulo 7

Monitoramento ativo de  
COV na Estação Pinheiros  
de Avaliação da Qualidade  
do Ar

## **7.1 – INTRODUÇÃO ÀS CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM ATIVA REALIZADAS NA ESTAÇÃO PINHEIROS.**

Campanhas de monitoramento ativo de COV foram efetuadas com o objetivo de se conhecer mais a respeito das variações temporais apresentadas pelas concentrações destes poluentes. O objetivo dessas campanhas era, portanto, o de colher dados referentes às variações temporais das concentrações de compostos orgânicos voláteis na região de estudo e correlacioná-los com variações nas concentrações de outros poluentes e com parâmetros meteorológicos.

## **7.2 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E MÉTODOS EMPREGADOS.**

A fim de atingir os objetivos pretendidos, programou-se com a CETESB a realização de campanhas de monitoramento ativo de COV. O local de coleta foi a estação Pinheiros.

As primeiras campanhas de amostragem ativa de COV ocorreram nos períodos de 22 a 24/11/04 e 08 a 10/12/04, correspondendo à primavera de 2004. Posteriormente, com a finalidade de aumentar a representatividade dos dados para períodos que incluíssem outra estação do ano, foram realizadas campanhas complementares nos seguintes períodos: 22 a 24/06/05, 15 a 17/08/05 e 19 a 21/09/05. Estas campanhas incluíram, deste modo, o início, o meio e o fim do inverno de 2005, épocas em que são normalmente registradas as piores condições de dispersão de poluentes atmosféricos na cidade de São Paulo (CETESB, 2005).

Cada uma dessas campanhas consistiu na coleta de 16 amostras (tubos adsorventes contendo o sólido TENAX TA). Cada amostra foi representativa de períodos de três horas de duração, totalizando 48 horas de amostragem contínua, efetuada em amostrador seqüencial STS – 25. Nestas coletas o amostrador seqüencial foi conectado, por meio de uma mangueira de Teflon™, ao “*manifold*” principal da estação Pinheiros de Monitoramento da Qualidade do Ar, onde ocorre

a tomada de amostras para os monitores automáticos de outros poluentes (mesmo esquema mostrado na Figura 4.4).

Nos Quadros 7.1 e 7.2 são mostrados os cronogramas de coleta seguidos durante as campanhas de amostragem efetuadas na Estação Pinheiros. Era intenção nesta pesquisa que o início das amostragens ativas se desse às 9:00 h da manhã e este mesmo horário fosse seguido em todas as campanhas. Observa-se, entretanto, que isto não foi possível de ser mantido. Nas primeiras duas campanhas (novembro e dezembro de 2004), isto não foi possível porque não se levou em consideração o horário de verão no Estado de São Paulo, de forma que as estas campanhas ocorreram na realidade no horário apresentado, ou seja, iniciando-se ao que corresponderia na realidade às 8:00 h da manhã. Nas demais campanhas (junho, agosto e setembro de 2005), diversos problemas logísticos e imprevistos no início da amostragem fizeram com que não fosse possível iniciar no horário desejado, de forma que houve uma defasagem de máxima de 50 minutos entre os horários de amostragem.

Ainda nos Quadros 7.1 e 7.2, pode ser notado que, além dos tubos amostrados, foram coletados “brancos de campo”, ou seja, tubos que haviam sido condicionados e que foram colocados dentro do amostrador seqüencial STS-25, mas que não foram amostrados. Também podem ser visualizadas nos Quadros 7.1 e 7.2 as vazões medidas no início e no final do processo de amostragem, onde se empregou um medidor de fluxo DryCal DC-Lite Primary Flow Meter M. Estas medidas foram empregadas para o cálculo do volume médio amostrado.

A concentração de cada composto correspondeu, portanto, à divisão da massa efetivamente adsorvida em cada tubo durante sua amostragem pelo volume médio coletado por tubo. As equações 7.1 e 7.2 ilustram como este cálculo é realizado:

$$Vaz_{m\acute{e}dia} = (Vaz_{in\acute{i}cio} + Vaz_{fim})/2 \quad (7.1)$$

$$C_i = \frac{10^3 \times (m_i - m_{bi})}{Vaz_{m\acute{e}dia} \cdot t} \quad (7.2)$$

sendo:

- $V_{\text{média}}$  a vazão média ( $\text{mL min}^{-1}$ ) calculada para o período de campanha;
- $V_{\text{início}}$  a vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ ) medida no início da campanha;
- $V_{\text{fim}}$  a vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ ) medida no final da campanha;
- $C_i$  a concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) do composto  $i$ ;
- $m_i$  a massa adsorvida (ng) do composto  $i$  no tubo amostrado;
- $m_{bi}$  a massa adsorvida (ng) do composto  $i$  no branco;
- $t$  o tempo (minutos) de amostragem por tubo.

O método de análise empregado foi o mesmo utilizado nas campanhas realizadas anteriormente, ou seja, dessorção térmica automática acoplada a cromatografia gasosa e detecção por ionização em chama. As condições empregadas na análise foram as mesmas mostradas na Tabela 3.3.

Durante a análise das amostras referentes à última campanha ativa de amostragem de COV, ocorreu a perda de duas amostras correspondentes aos dias 19/09/05 das 18:30 às 21:30 h e 20/09/05 das 9:30 às 12:30 h. Isto aconteceu por conta de sucessivas interrupções no fornecimento elétrico.

Adicionalmente, em alguns dos períodos de monitoramento ativo (08 a 10/12/04, 22 a 24/06/05 e 15 a 17/08/05) esteve em funcionamento um analisador automático de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), Modelo GC 955 - SYNTECH SPECTRAS, pertencente à CETESB. Os resultados analíticos deste analisador, mostrado na Figura 7.1, foram confrontados com os encontrados neste trabalho. Sua operação ocorre por meio de um princípio semelhante ao que é empregado no LPDTA/FEQ/UNICAMP. Embutido neste analisador existem tubos de amostragem contendo o adsorvente carvão ativado, o qual transfere a amostra para um tubo pré-concentrador contendo o sólido adsorvente TENAX GR (mistura de TENAX TA com carvão ativado). A separação dos compostos é conseguida por meio de uma coluna cromatográfica capilar, da qual os compostos são levados para análise em um detector de PID (detector de fotoionização).

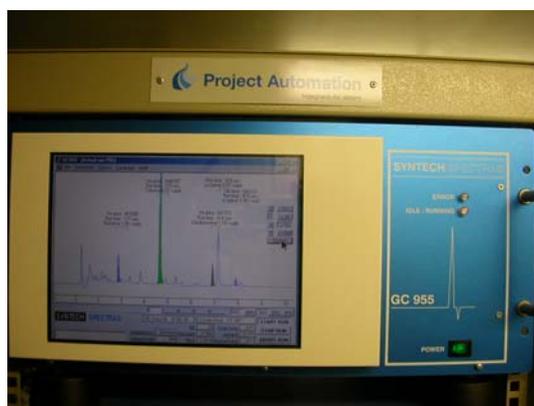


Figura 7.1 – Detalhe do analisador automático de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) em testes na estação Pinheiros.

### **7.3 – RESULTADOS OBTIDOS NO MONITORAMENTO ATIVO DE COV NA ESTAÇÃO PINHEIROS, SÃO PAULO.**

#### **7.3.1 – Resultados Preliminares: brancos de campo e comparação com o analisador automático de BTEX.**

Da mesma forma que em campanhas anteriores, as massas adsorvidas nos brancos de campo efetuados foram elevadas, diminuindo a massa efetivamente adsorvida nos amostradores e aumentando a incerteza das concentrações registradas para alguns compostos.

Na Figura 7.1 são mostrados os resultados médios obtidos para os brancos de campo coletados nas campanhas de monitoramento ativo de COV. Vê-se que, de forma semelhante às ocorridas durante as campanhas passivas, principalmente os compostos n-hexano e benzeno estiveram presentes em massas maiores nos brancos. Observa-se, entretanto, que nestas campanhas tentou-se minimizar este problema coletando-se uma quantidade maior dos compostos. Isto foi conseguindo empregando-se vazões de coleta da ordem de 70 mL min<sup>-1</sup>, conforme pode ser notado nos Quadros 7.1 e 7.2. Em campanhas anteriores, vazões da ordem de 40 a 50 mL min<sup>-1</sup> foram empregadas.

Cronograma STS 25 - Novembro de 2004					Cronograma STS 25 - Dezembro de 2004				
P	Tubo	Horário	Vazão	Data	P	Tubo	Horário	Vazão	Data
1	DO28511	8-11h	71,0	SEG 22/11	1	DO26845	8-11h	68,4	QUA 08/12
2	DO26841	11-14h			2	CO12505	11-14h		
3	DO27495	14-17h			3	DO26440	14-17h		
4	DO30533	17-20h			4	CO13415	17-20h		
5	DO23997	20-23h			5	DO24017	20-23h		
6	DO25803	23-2h		TER 23/11	6	CO7735	23-2h		QUI 09/12
7	CO13399	2-5h			7	DO26305	2-5h		
8	DO24017	5-8h			8	CO11096	5-8h		
9	CO7735	8-11h			9	DO28511	8-11h		
10	DO26938	11-14h			10	CO9062	11-14h		
11	DO29756	14-17h			11	DO26841	14-17h		
12	CO9062	17-20h			12	CO13399	17-20h		
13	DO25967	20-23h			13	DO29756	20-23h		
14	DO26845	23-2h		QUA 24/11	14	DO25967	23-2h		SEX 10/12
15	DO26713	2-5h			15	DO25803	2-5h		
16	DO26305	5-8h	69,8		16	DO27495	5-8h	77,0	
17			mL min <sup>-1</sup>		17			mL min <sup>-1</sup>	
18	CO12505	BRANCO			18	DO 30533	BRANCO		
19					19				

Quadro 7.1 – Cronograma de coletas efetuado durante as campanhas de amostragem ativa na Estação Pinheiros de Qualidade do Ar, campanhas de novembro e dezembro de 2004.

Junho de 2005					Agosto de 2005				Setembro de 2005			
P	Tubo	Horário	Vazão	Data	Tubo	Horário	Vazão	Data	Tubo	Horário	Vazão	Data
1	DO26440	12-15h	75,2		CO8082	9:20-12:50h	75,1		DO25967	15:30-18:30h	75,5	
2	CO13504	15-18h			DO25793	12:50-15:50h			DO26082	18:30-21:30h		
3	CO12933	18-21h			DO80066	15:50-18:50h			CO13603	21:30-0:30h		
4	DO26845	21-24h			CO12912	18:50-21:50h			DO25625	0:30-3:30h		
5	DO26305	0-3h		QUA 22/06	CO11185	21:50-0:50h		QUA 15/08	DO26305	3:30-6:30h		SEG 19/09
6	CO12505	3-6h			DO24010	0:50-3:50h			CO13040	6:30-9:30h		
7	DO26512	6-9h			CO13358	3:50-6:50h			CO12677	9:30-12:30h		
8	CO13577	9-12h			CO13422	6:50-9:50h			CO10552	12:30-15:30h		
9	CO7692	12-15h			DO23997	9:50-12:50h			DO24017	15:30-18:30h		
10	DO26841	15-18h			DO27495	12:50-15:50h			CO12961	18:30-21:30h		
11	DO25967	18-21h			DO26305	15:50-18:50h			DO24061	21:30-0:30h		
12	CO9202	21-24h			CO13040	18:50-21:50h			CO12933	0:30-3:30h		
13	CO13415	0-3h		QUA 23/06	DO28511	21:50-0:50h		QUA 16/08	DO28511	3:30-6:30h		TER 20/09
14	DO27152	3-6h			DO25803	0:50-3:50h			CO8698	6:30-9:30h		
15	CO12930	6-9h			CO8698	3:50-6:50h			CO12505	9:30-12:30h		
16	DO23447	9-12h	71,6	SEX 24/06	CO13400	6:50-9:50h	67,8	SEX 17/08	DO80533	12:30-15:30h	68,2	QUA 21/09
17			mL min <sup>-1</sup>				mL min <sup>-1</sup>				mL min <sup>-1</sup>	
18	DO80066		BRANCO		CO13522				CO13399		BRANCO	
19												

Quadro 7.2 – Cronograma de coletas efetuado durante as campanhas de amostragem ativa na Estação Pinheiros de Qualidade do Ar, campanhas de junho, agosto e setembro de 2005.

Merecem ainda destaque na Figura 7.2, as extensões de alguns intervalos de confiança observados, os quais para alguns compostos, especialmente cicloexano e n-hexano, chegaram a mais de 50 % do valor da média, indicando valores muito discrepantes nas massas quantificadas nos brancos durante os diferentes períodos.

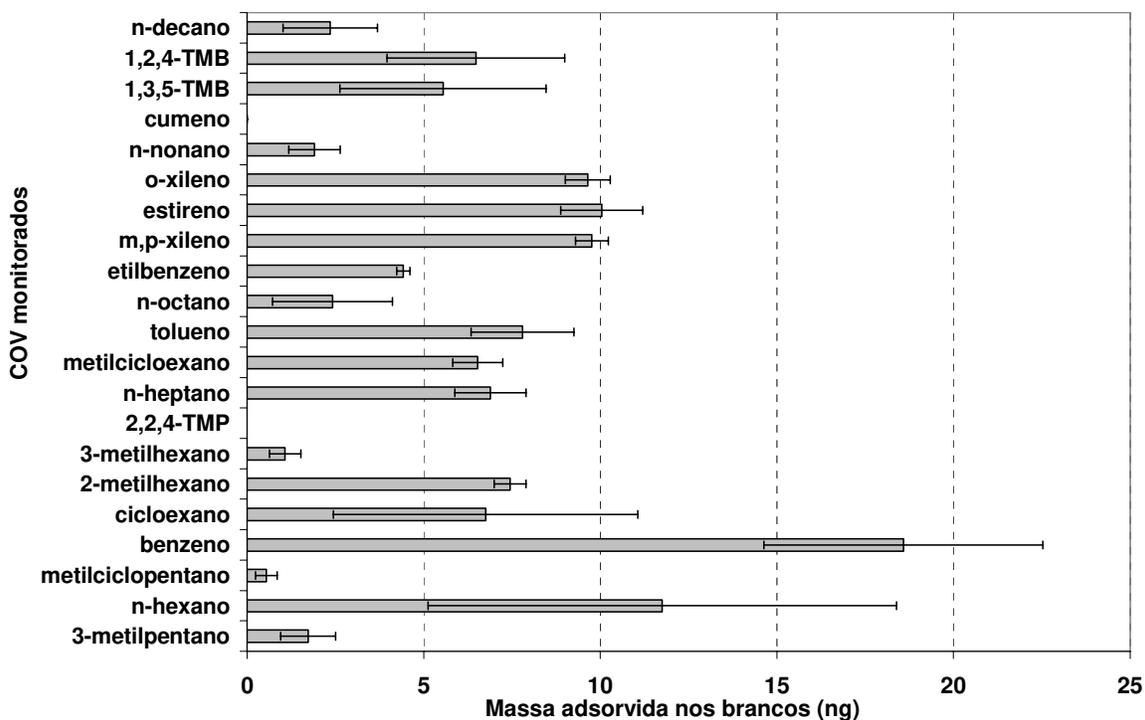


Figura 7.2 - Intervalo com 95% de confiança para as massas médias registradas nos brancos durante o monitoramento ativo.

Nas Figuras 7.3 a 7.7 são indicados os resultados encontrados quando foram comparadas as concentrações de BTEX obtidas neste trabalho com os resultados do analisador automático da CETESB. Ao todo, foram obtidos resultados referentes a 46 amostras, representativas de três períodos distintos nos quais foi empregada a amostragem ativa. Nas retas contínuas são indicadas as correlações lineares obtidas entre as concentrações registradas pelas diferentes metodologias de análise e nas retas tracejadas são mostradas equações da reta  $Y = X$ , isto é, o que deveria ser obtido se as metodologias fornecessem o mesmo resultado.

Como pode ser notado, retas bem delineadas ( $R^2 > 0,70$ ) foram encontradas plotando as concentrações medidas por cada técnica. Entretanto, algumas diferenças foram observadas. De um modo geral, para a maior parte dos valores de concentração, os resultados obtidos nesta pesquisa foram maiores, mesmo com massas relativamente elevadas adsorvidas nos brancos, apresentadas anteriormente na Figura 7.2.

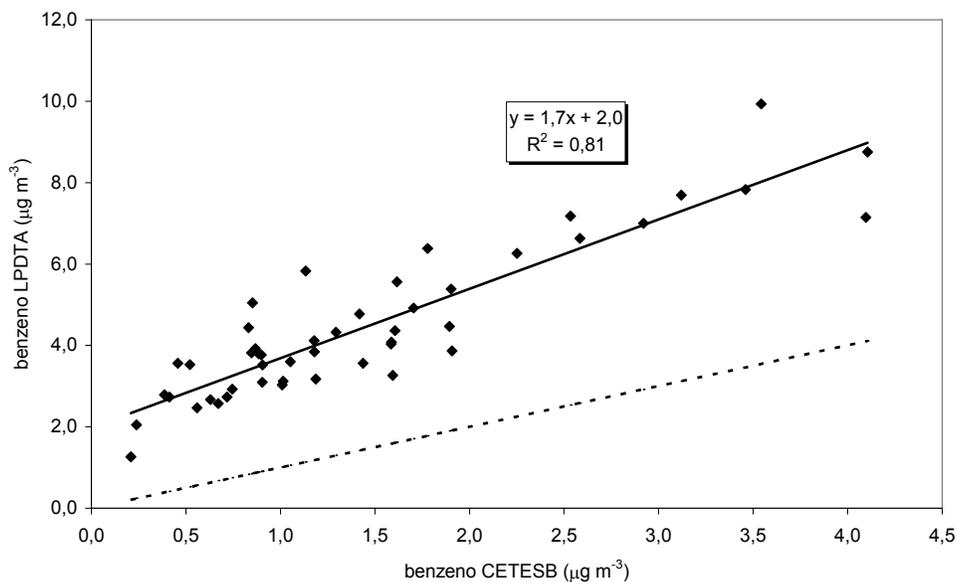


Figura 7.3 – Comparação para o composto benzeno.

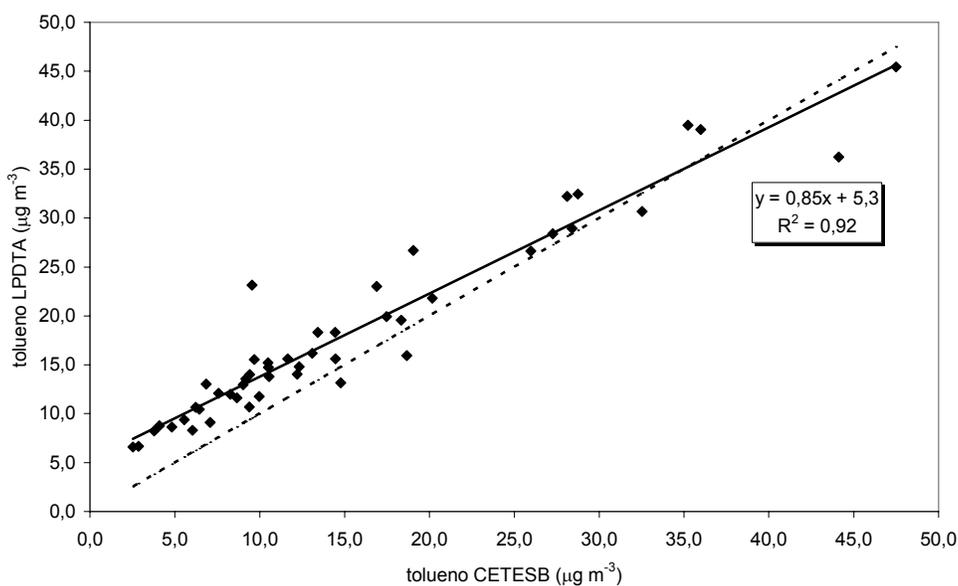


Figura 7.4 – Comparação para o composto tolueno.

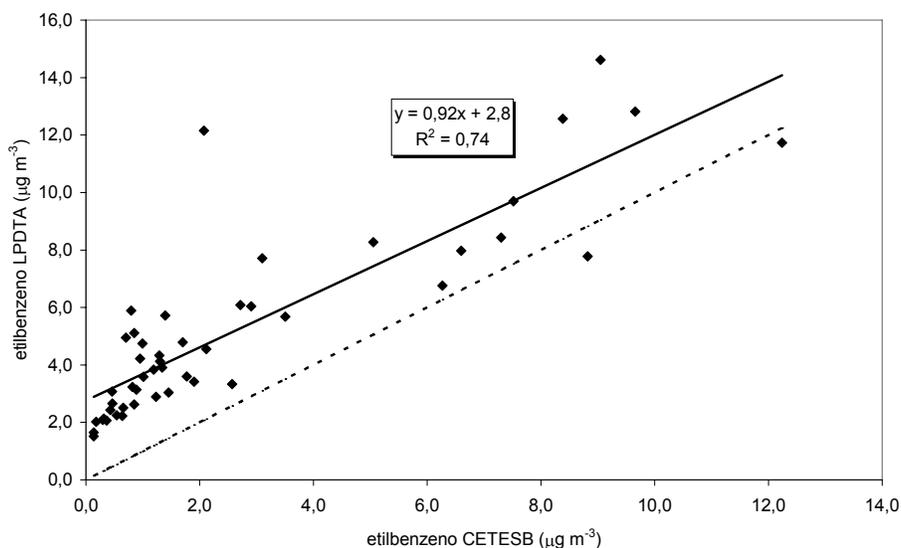


Figura 7.5 – Comparação para o composto etilbenzeno.

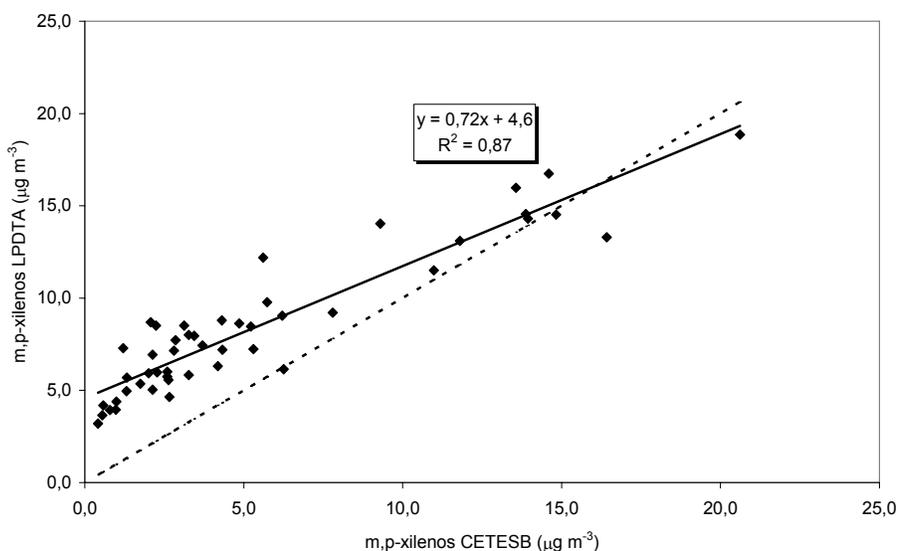


Figura 7.6 – Comparação para os compostos m,p-xilenos.

Para a maioria destes COV, as inclinações das retas obtidas não diferiram significativamente da reta  $Y = X$  (exceção para o benzeno), no entanto, em todas as figuras apresentadas observou-se discrepâncias entre as concentrações registradas, sobretudo, em virtude do coeficiente linear das retas obtidas. Em todos os casos, verificou-se a existência de um coeficiente linear maior que ou igual a 1,8  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Para alguns compostos (benzeno e o-xileno), vê-se mais

claramente a existência de uma diferença sistemática entre as duas metodologias comparadas. O composto tolueno mostrou a melhor concordância entre as concentrações registradas por ambas as técnicas.

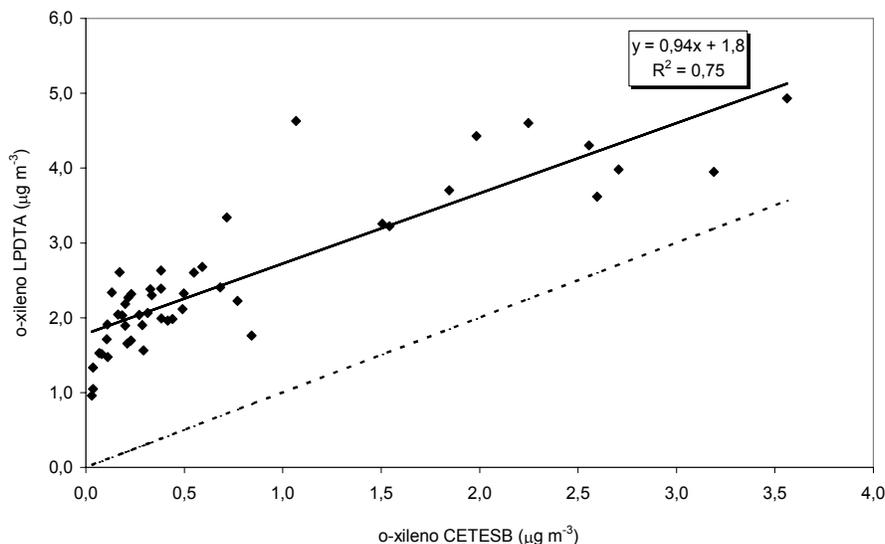


Figura 7.7 – Comparação para o composto o-xileno.

Não parece existirem causas que possam explicar as diferenças observadas. Porém, comparando-se os valores médios obtidos pelo analisador automático BTEX (benzeno =  $1,50 \mu\text{g m}^{-3}$ , tolueno =  $15,2 \mu\text{g m}^{-3}$ , m,p-xilenos =  $5,3 \mu\text{g m}^{-3}$ , etilbenzeno =  $2,6 \mu\text{g m}^{-3}$  e o-xileno =  $0,76 \mu\text{g m}^{-3}$ ) com dados da literatura científica (COLÓN et al., 2001; GEE e SOLLARS, 1998), vê-se que estes são significativamente mais baixos, principalmente para os compostos benzeno e o-xileno. Como este equipamento passou tais períodos ainda em fase de testes e de otimização de seu funcionamento, é possível que os valores de concentração reportados por tal analisador não tenham sido exatos.

Além da comparação citada nos parágrafos anteriores, foi também efetuado na Estação Pinheiros, em 19/09/05, um experimento que teve por objetivo comparar as concentrações registradas pela metodologia empregada nesta pesquisa com um padrão gasoso empregado pela CETESB na calibração do analisador automático de BTEX.

O experimento citado consistiu na coleta do gás proveniente de um cilindro contendo um padrão gasoso. A coleta foi realizada conforme indicado na Figura 7.8. Três conjuntos de dois tubos adsorventes dispostos em série (um tubo amostrado e um tubo segurança) foram alimentados, em paralelo, pela corrente gasosa que saía do cilindro. Conjuntos de conexões de fecho rápido e tubos de Teflon<sup>®</sup> foram empregados para a condução dos gases do cilindro aos amostradores. Válvulas de ajuste fino, tipo agulha, e rotâmetros (AALBORG INSTRUMENTS) foram empregados no estabelecimento de diferentes vazões de coleta em cada par de tubos, vazões confirmadas com uso de um medidor de vazão da CETESB (BIOS, Dry-Cal DC-Lite flowmeter). O tempo total de coleta foi de 94 minutos. Dois brancos de campo foram efetuados. Mais detalhes podem ser vistos na Tabela 7.1.

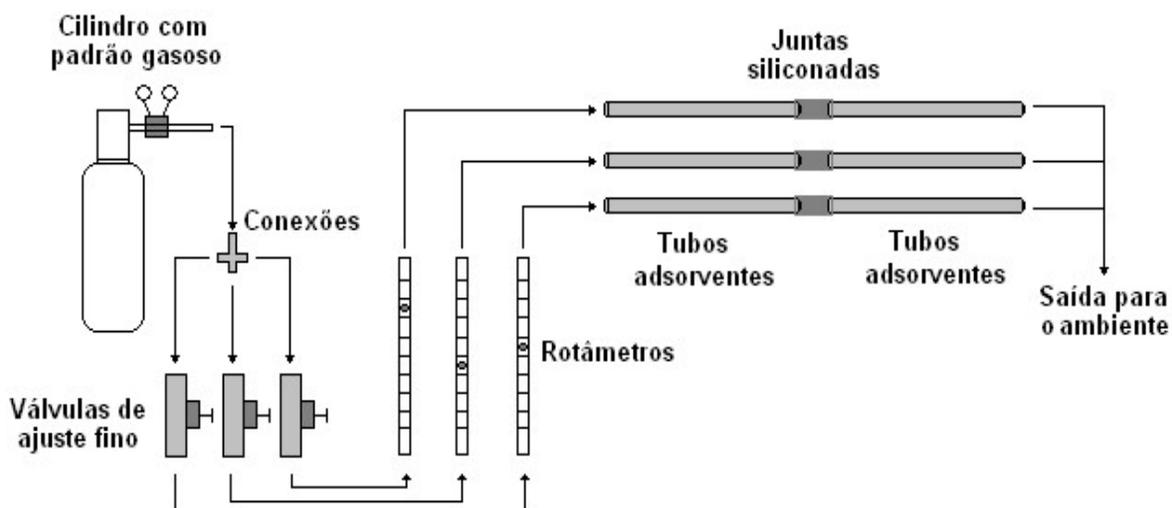


Figura 7.8 – Experimento realizado com cilindro contendo padrão gasoso de BTEX.

Na Tabela 7.1 também podem ser obtidos os resultados encontrados no referido experimento. Pode-se notar que não houve diferença significativa de concentração entre as obtidas a diferentes vazões de coleta. Também podem ser observadas boas concordâncias (baixos desvios percentuais) entre as concentrações médias registradas e as concentrações de BTEX esperadas no cilindro padrão. As maiores diferenças foram notadas para os xilenos.

Tabela 7.1 – Resultados do experimento com padrão gasoso.

BTEX	Concentrações obtidas a diferentes vazões de coleta (ppb a 25°C e 1 atm)			Média ± desvio padrão (ppb a 25°C e 1 atm)	Concentração no padrão gasoso (ppb a 25°C e 1 atm)	Desvio obtido (%)
	40,8 mL min <sup>-1</sup>	58,7 mL min <sup>-1</sup>	85,8 mL min <sup>-1</sup>			
benzeno	15,0	14,5	14,8	14,8 ± 0,3	15,0	1,40
tolueno	28,0	28,4	29,8	28,7 ± 1,0	29,0	0,886
etilbenzeno	20,7	20,6	19,7	20,4 ± 0,6	20,0	1,87
m,p-xilenos	28,3	29,3	31,0	29,5 ± 1,4	35,0	15,6
o-xileno	27,3	29,1	31,2	29,2 ± 2,0	35,0	16,6

A concordância entre as concentrações mostradas acima aparentemente difere dos resultados da comparação com os dados do analisador BTEX. No entanto, vê-se que as concentrações registradas neste último teste são bem superiores às medidas em campo, o que reduz erros sistemáticos advindos, por exemplo, da massa de compostos nos brancos, da existência de coeficientes lineares em retas comparativas como as observadas nas Figuras 7.3 a 7.7. Neste experimento, as massas presentes nos brancos de campo foram aproximadamente: 20,0 ng de benzeno, 6,0 ng de tolueno, 6,0 ng de etilbenzeno, 10,0 ng de m,p-xilenos e 9,0 ng de o-xileno. As menores massas coletadas nos tubos amostrados foram de 230 ng de benzeno (menor vazão de coleta), chegando a massas da ordem de 1 µg para os xilenos (maior vazão de coleta).

### 7.3.2 – Resultados Obtidos: concentrações médias de COV obtidas por período e variação de parâmetros meteorológicos.

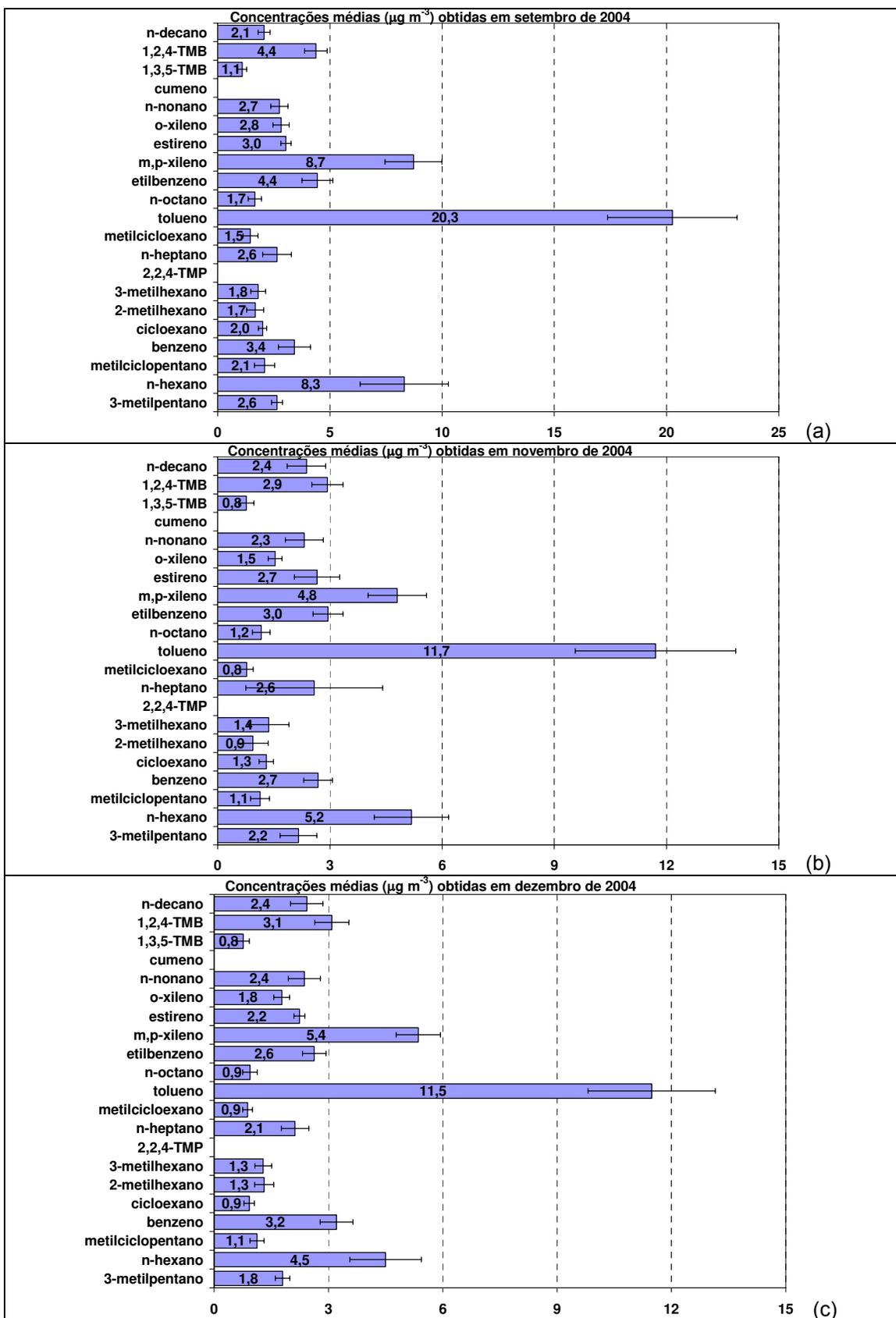
Nos Quadros 7.3 e 7.4 são apresentadas as concentrações médias registradas nas campanhas de monitoramento ativo realizadas na Estação Pinheiros. Foram adicionados aos resultados das campanhas ativas de 48 horas os resultados médios da campanha de monitoramento realizado em setembro de

2004 por ocasião da validação da amostragem passiva. Em praticamente todas as campanhas efetuadas, verificou-se que os compostos presentes em maiores concentrações foram: tolueno, n-hexano, m,p-xilenos, etilbenzeno, benzeno e 1,2,4-trimetilbenzeno (1,2,4-TMB), não necessariamente nesta ordem em todas as campanhas. As barras verticais mostram o intervalo com 95 % de confiança para as concentrações médias obtidas nas respectivas campanhas.

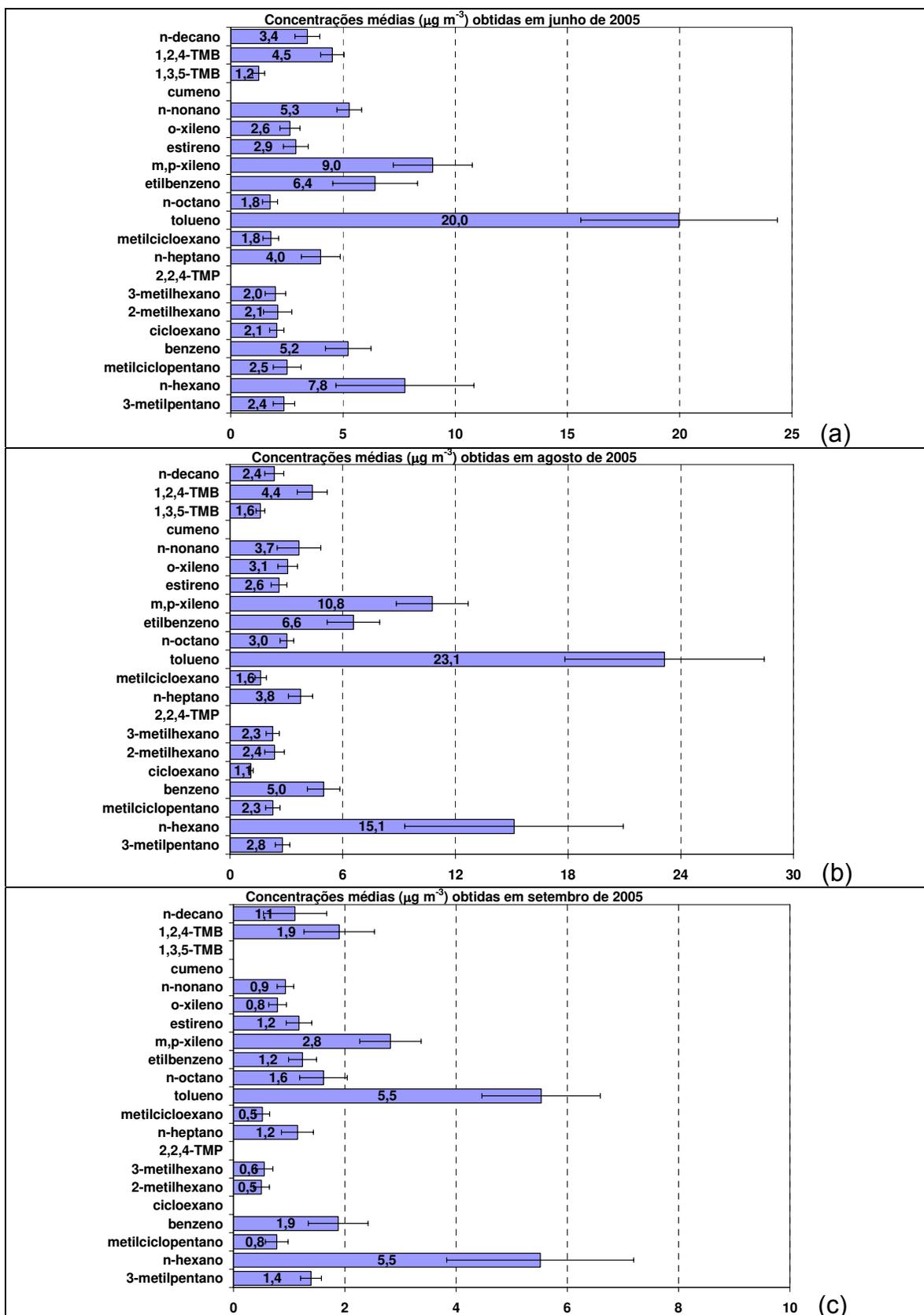
Destaca-se a grande semelhança encontrada nos perfis de distribuição das concentrações médias, ou seja, verifica-se que abundâncias relativas de cada composto permaneceram muito semelhantes durante as campanhas, sugerindo que, na média, as mesmas fontes de emissão de COV e fatores meteorológicos contribuíram na mesma proporção para os níveis encontrados no local estudado.

Vê-se ainda que os maiores níveis de compostos orgânicos voláteis foram registrados nos períodos correspondentes ao início e meio do inverno de 2005, respectivamente junho e agosto de 2005. Isto já era esperado da análise feita no capítulo 5, porque no inverno são normalmente registradas as piores condições de dispersão e degradação dos COV na atmosfera (menores temperaturas, menores velocidades de vento, maior estabilidade atmosférica, inversões térmicas etc), as quais favorecem o aumento das concentrações destes poluentes especialmente no período noturno.

No Quadro 7.5 e Figuras 7.9 a 7.14 podem ser vistos os resultados médios do monitoramento efetuado pela CETESB nos períodos de campanha ativa na Estação Pinheiros. Verifica-se que nos períodos de junho de 2005 e agosto de 2005 foram registradas principalmente velocidades do vento menores (Figura 7.10), prejudicando a dispersão dos poluentes e aumentando sua concentração na atmosfera local.



Quadro 7.3 – Resultados das campanhas de monitoramento ativo na Estação Pinheiros de Qualidade do Ar. (a) set/04, (b) nov/04, (c) dez/04.



Quadro 7.4 – Resultados das campanhas de monitoramento ativo na Estação Pinheiros de Qualidade do Ar. (a) jun/05, (b) ago/05, (c) set/05.

	Precipitação pluviométrica (mm)	Pressão (hPa)	Temperatura (°C)	Umidade relativa do ar (%)	Velocidade do vento (m s <sup>-1</sup> )	CO (ppm)	MP <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NO (µg m <sup>-3</sup> )	NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NOx (ppb)	O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )
<b>22 a 24/11/04</b>											
média	0,0	-	20,6	61,0	2,1	0,8	39,4	-	-	-	33,1
mediana		-	18,9	66,3	2,0	0,9	41,2	-	-	-	24,4
Desvio padrão		-	3,7	13,3	0,6	0,3	18,8	-	-	-	33,5
n. de amostras		-	48	48	48	48	48	-	-	-	46
<b>08 a 10/12/04</b>											
média	* 62,4	922,2	21,8	76,5	1,8	1,4	24,2	46,4	44,4	59,5	10,8
mediana		922,1	20,9	79,9	1,7	1,4	24,0	43,3	43,4	61,7	5,3
Desvio padrão		1,3	3,0	12,7	0,7	0,4	16,2	27,0	11,8	26,8	13,3
n. de amostras		46	48	48	48	48	48	46	46	46	48
<b>22 a 24/06/05</b>											
média	0,0	-	15,8	74,2	1,2	1,5	52,5	102,6	64,3	115,7	7,1
mediana		-	15,4	75,9	1,1	1,4	40,9	76,9	58,2	102,3	1,5
Desvio padrão		-	2,7	13,9	0,8	0,8	38,6	87,0	24,4	74,6	10,4
n. de amostras		-	48	48	48	46	48	46	46	46	45
<b>15 a 17/08/05</b>											
média	0,0	-	20,3	67,9	1,1	1,8	76,4	106,9	68,1	122,0	19,1
mediana		-	18,4	77,8	1,1	1,5	63,1	62,0	64,0	74,3	0,6
Desvio padrão		-	4,3	19,6	0,7	0,9	48,6	129,4	30,1	106,0	30,1
n. de amostras		-	48	48	48	47	48	42	42	42	46
<b>19 a 21/09/05</b>											
média	<sup>Δ</sup> 16,3	-	18,3	68,5	1,9	0,7	25,6	34,9	47,0	52,5	26,4
mediana		-	17,3	72,8	1,9	0,6	19,7	21,9	40,2	36,8	27,4
Desvio padrão		-	3,3	13,2	0,5	0,4	20,0	32,5	20,1	34,5	14,5
n. de amostras		-	42	42	48	40	48	27	27	27	42

\* Foi registrada a ocorrência de níveis pluviométricos aproximadamente iguais em todos os dias; <sup>Δ</sup>16 mm foram registrados somente no dia 19/09/05.

Quadro 7.5 – Resultados do monitoramento efetuado pela CETESB durante as campanhas de coleta ativa de COV.

Nota-se de um modo geral que as concentrações dos COV e dos demais poluentes monitorados (à exceção do ozônio) foram, no inverno, muito superiores àquelas registradas durante outros períodos do ano, como ocorreu em novembro e dezembro de 2004. Nestes últimos, observaram-se maiores médias de temperatura e velocidade do vento.

Níveis médios de COV e demais poluentes (exceto ozônio), particularmente baixos para o inverno, foram registrados entre 19 a 21 de setembro de 2005. Avaliando-se os parâmetros meteorológicos, vê-se que este fato aparenta ter relação com a velocidade do vento encontrada neste período. Esta se mostrou relativamente mais alta, quando comparadas às demais registradas nos períodos de inverno (22 a 24/06/05 e 15 a 17/08/05).

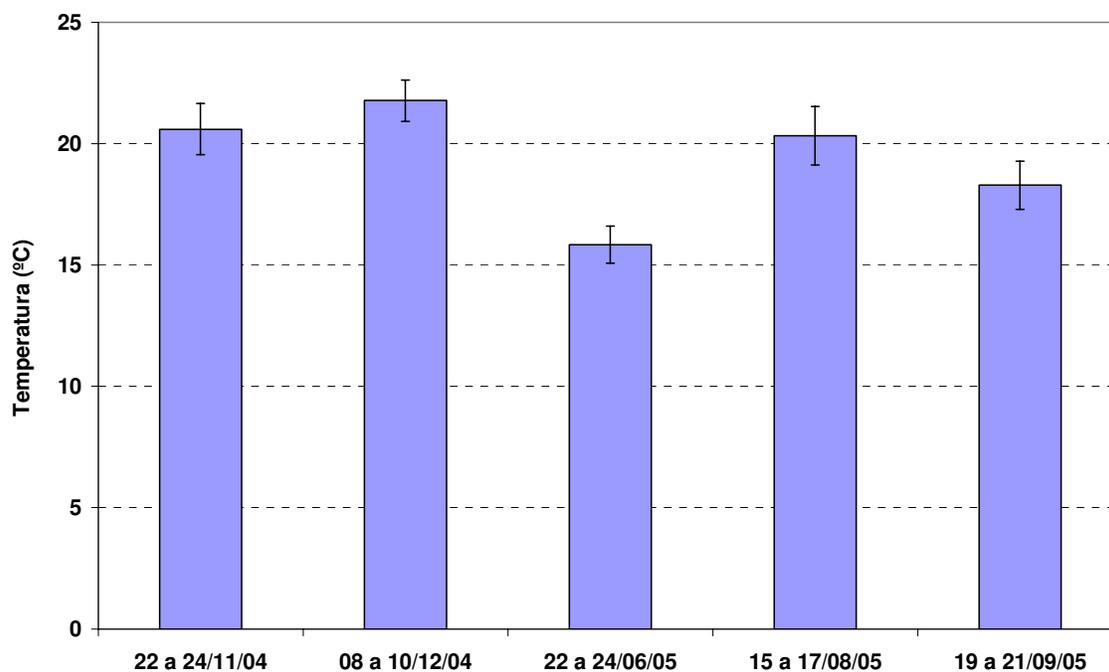


Figura 7.9 – Intervalos com 95 % de confiança para as temperaturas médias registradas durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros.

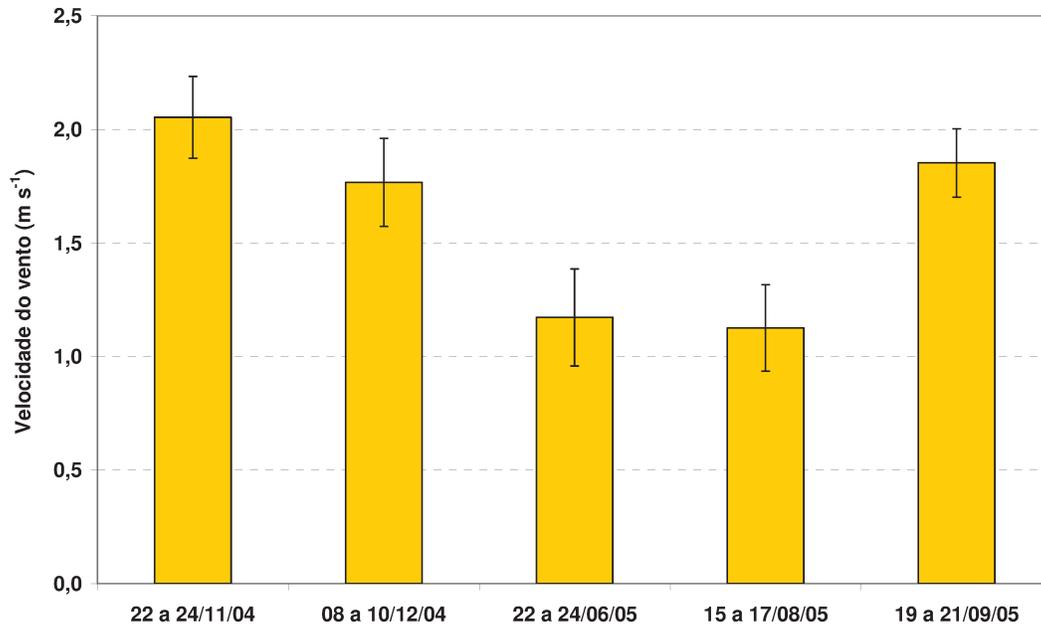


Figura 7.10 – Intervalos com 95 % de confiança para as velocidades médias do vento registradas durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros.

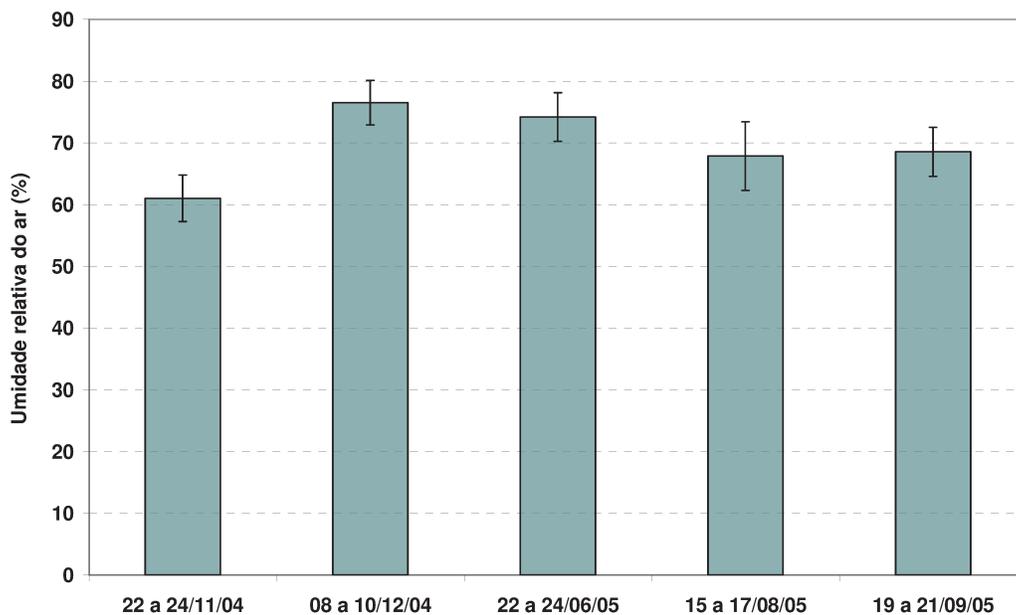


Figura 7.11 - Intervalos com 95 % de confiança para a umidade relativa do ar registradas durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros.

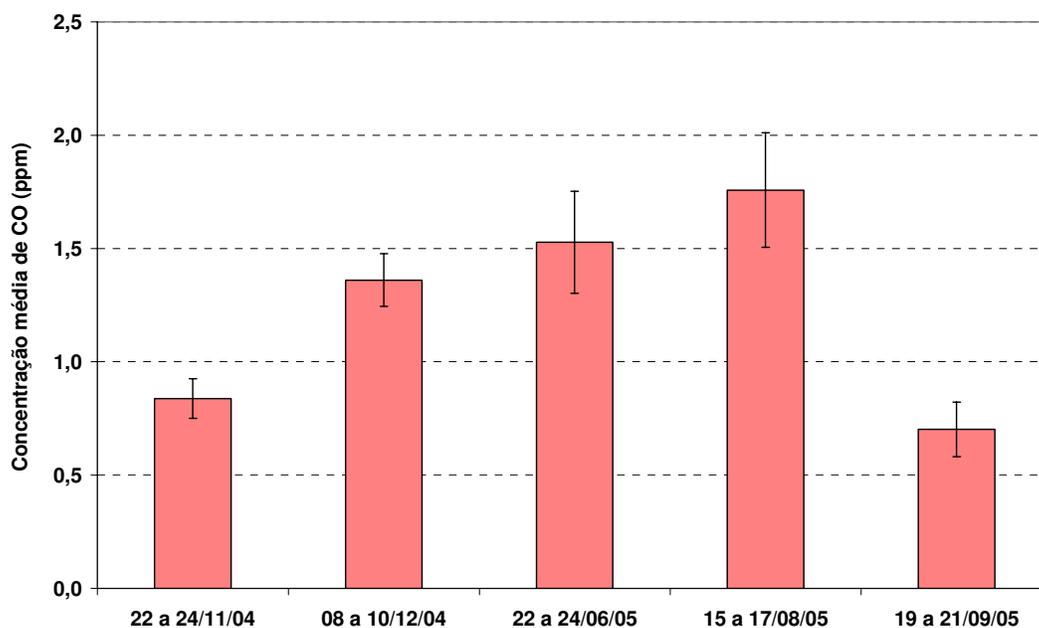


Figura 7.12 - Intervalos com 95 % de confiança para as concentrações médias de monóxido de carbono registradas durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros.

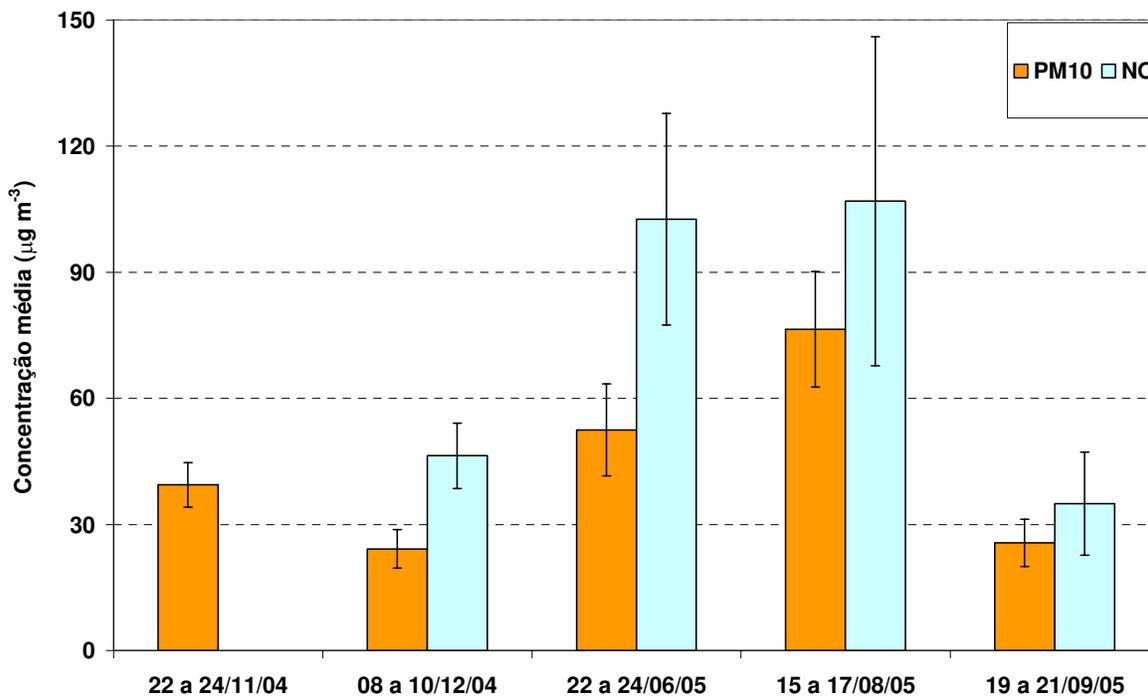


Figura 7.13 - Intervalos com 95 % de confiança para as concentrações médias de MP<sub>10</sub> e óxido nítrico registradas durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros.

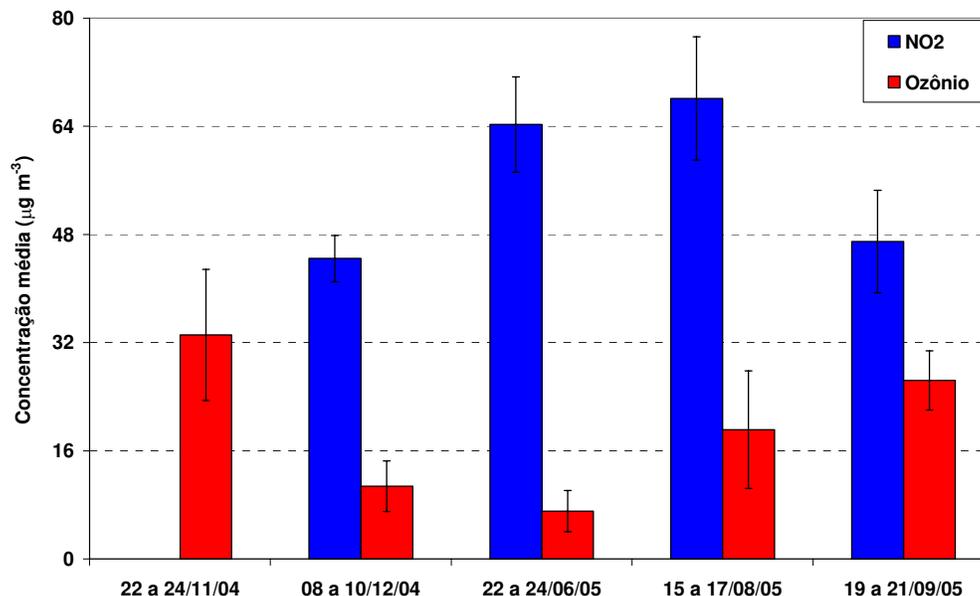


Figura 7.14 - Intervalos com 95 % de confiança para as concentrações médias de dióxido de nitrogênio e ozônio registradas durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros.

Na Figura 7.15 é mostrada uma comparação entre os valores médios dos parâmetros razão de concentração de benzeno pela concentração de tolueno (razão B:T) e razão entre a concentração de etilbenzeno pela concentração de m-xileno (razão E:m-X), a qual foi estimada a partir das considerações de MONOD et al. (2001). Foram plotados os valores considerando ou não a presença de massas nos brancos de campo efetuados.

As barras de erro mostradas na Figura 7.15 indicam o intervalo com 95 % de confiança para as razões médias citadas anteriormente. Os valores encontrados para a razão B:T indicam, segundo GEE e SOLLARS (1998), predominância de emissões veiculares destes compostos nos períodos monitorados.

A razão E:m-X variou de período para período, indicando haver alteração na atividade fotoquímica durante os diversos períodos de monitoramento. Pelo fato do composto etilbenzeno ser bem menos reativo fotoquimicamente que o m-xileno, era de se esperar que em períodos onde houvesse maior incidência de radiação solar e maiores temperaturas, esta razão fosse maior. Seguindo os

critérios propostos por MONOD et al. (2001), nestes períodos esperava-se obter maior atividade fotoquímica. Isto não foi necessariamente observado. As maiores variações durante um mesmo período foram verificadas durante o inverno de 2005, como mostram as barras de erro obtidas nestes períodos. Isto parece contrastar com as concentrações de ozônio observadas nestes períodos (Quadro 7.5 e Figura 7.14), pois se esperava que as maiores razões E:m-X médias fossem encontradas nos mesmos períodos nos quais as maiores concentrações médias de ozônio fossem observadas. Esta mesma observação foi notada em capítulos anteriores.

Os resultados do parágrafo anterior sugerem a necessidade de que mais estudos sejam realizados em cidades brasileiras, em diferentes tipos de atmosferas (urbana, industrial ou rural). Acredita-se ser possível que as diferenças observadas para a razão E:m-X, em relação as tendências reportadas na literatura, reflitam modificações nas condições meteorológicas e no tipo de combustíveis usados aqui no local de estudo, os quais são certamente diferentes dos encontrados na literatura científica.

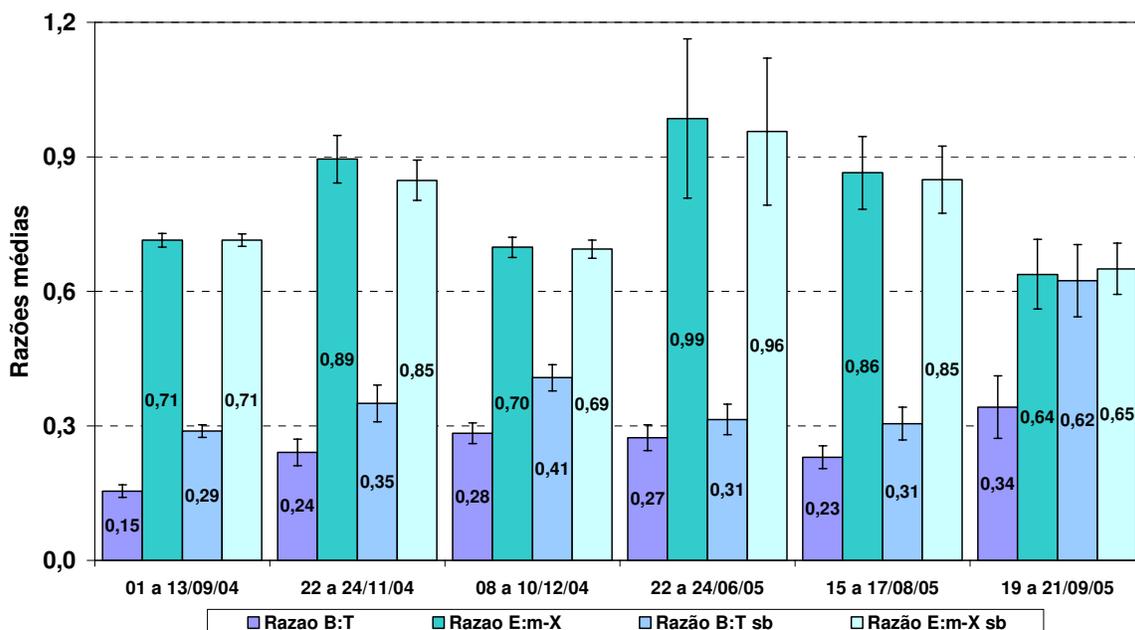


Figura 7.15 – Comparação entre as razões médias B:T e E:m-X durante as campanhas de monitoramento ativo na Estação Pinheiros.

Ainda na Figura 7.15, observaram-se em geral pequenas diferenças entre os valores registrados para cada um desses parâmetros nas várias campanhas efetuadas. As maiores foram observadas para a razão B:T nos períodos de setembro de 2004 e setembro de 2005, particularmente quando as massas de benzeno nos brancos foram elevadas a ponto de modificar bastante esta razão (observar razões B:T sb). Nestes períodos cerca de 20 ng de benzeno foram obtidos nos brancos de campo. Merece destaque o valor relativamente alto para a razão B:T sb no período de 19 a 21/09/05. Vê-se que além da massa elevada de benzeno no branco, uma concentração relativamente mais baixa de tolueno foi obtida neste período, levando ao aumento observado. Para a razão E:m-X não foi notada modificação significativa pela presença de massa dos compostos nos brancos de campo em nenhum dos períodos monitorados.

### **7.3.3 – Resultados Obtidos: variações temporais das concentrações de COV durante os períodos monitorados.**

Nas figuras a seguir é mostrada a variação temporal das concentrações de compostos orgânicos voláteis para os períodos monitorados. Nas Figuras 7.16 e 7.17 apresentam-se as variações temporais da concentração para os compostos aromáticos mais abundantes durante as campanhas de monitoramento ativo realizado.

Pode-se verificar que, no caso dos aromáticos, exceto para os compostos 1,2,4-trimetilbenzeno e benzeno, os quais apresentaram perfis de variação bastante particulares em algumas campanhas, as concentrações dos demais compostos (tolueno, m,p-xilenos e etilbenzeno) mostraram em geral um comportamento bastante semelhante entre si, sugerindo, como era esperado, um mesmo tipo predominante de fonte de emissão e uma mesma influência de parâmetros meteorológicos para estes compostos em praticamente todos os períodos monitorados.

Nas Figuras 7.18 e 7.19, são mostradas as variações diárias de concentrações para os n-alcenos. Vê-se nos perfis obtidos que as semelhanças

entre os perfis de variação de concentração destes compostos não são tão nítidas quanto as observadas para compostos aromáticos. No entanto, nota-se, por exemplo, que os compostos n-heptano e n-octano apresentam variações temporais bastante semelhantes em algumas campanhas.

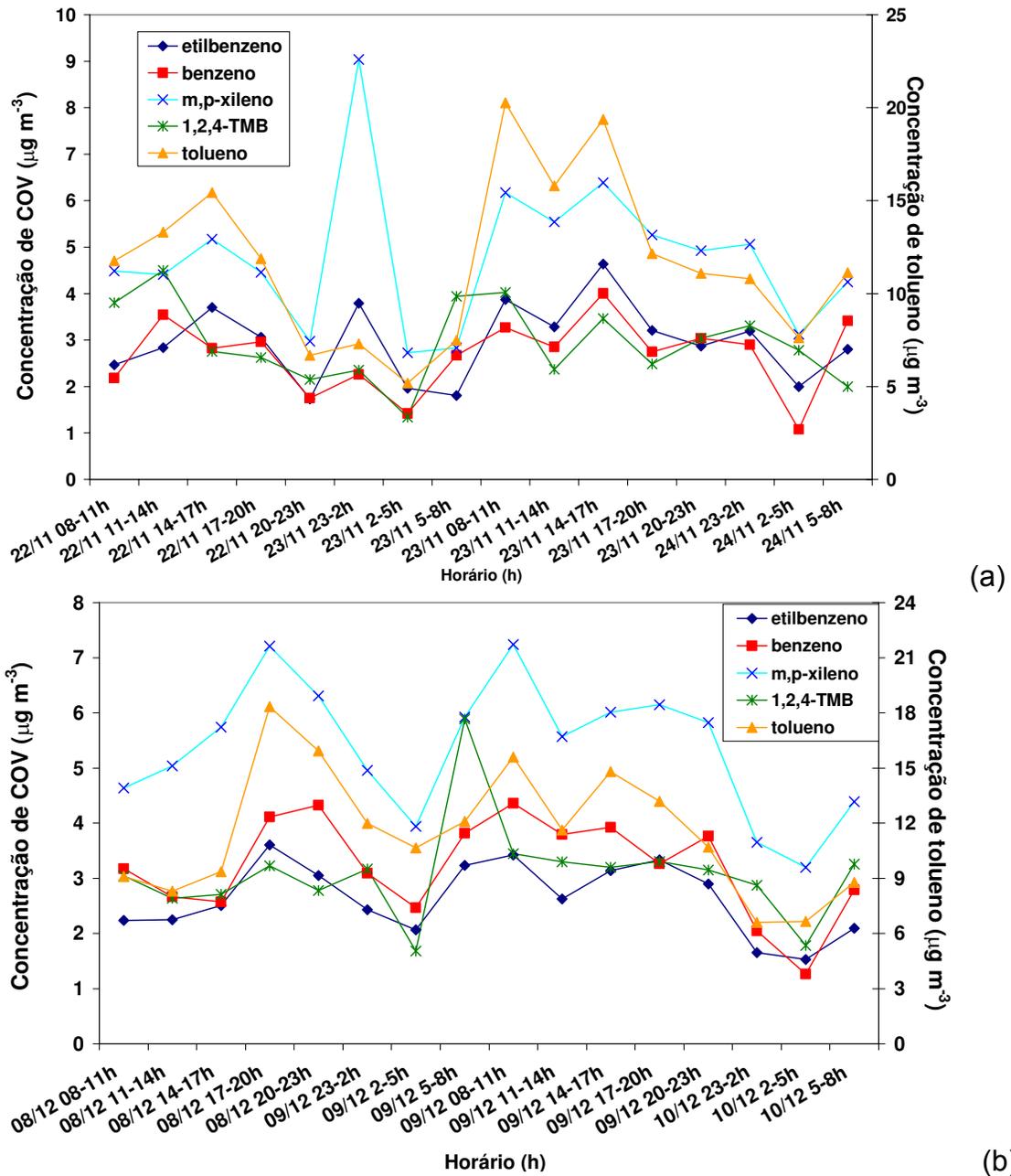
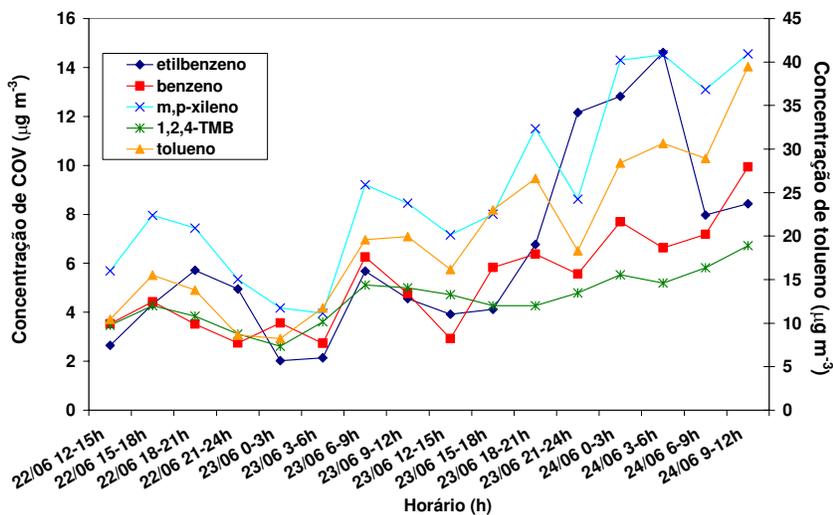
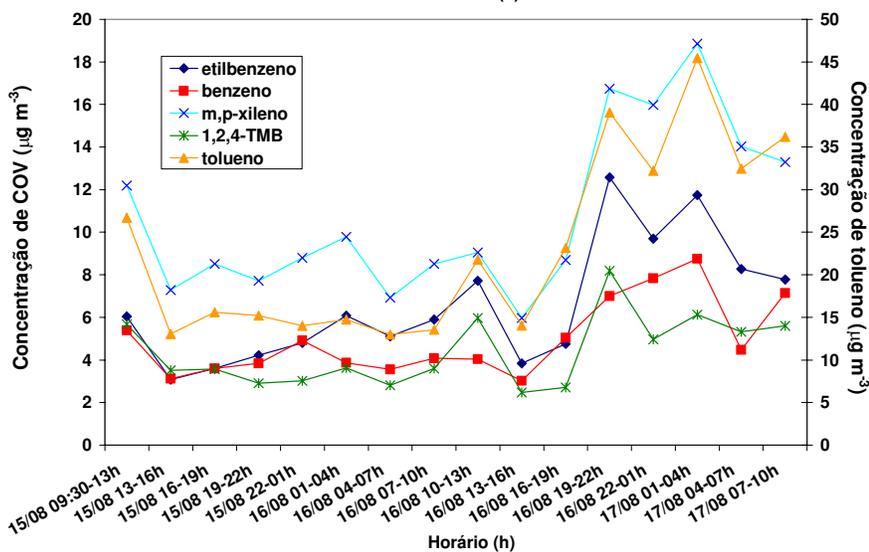


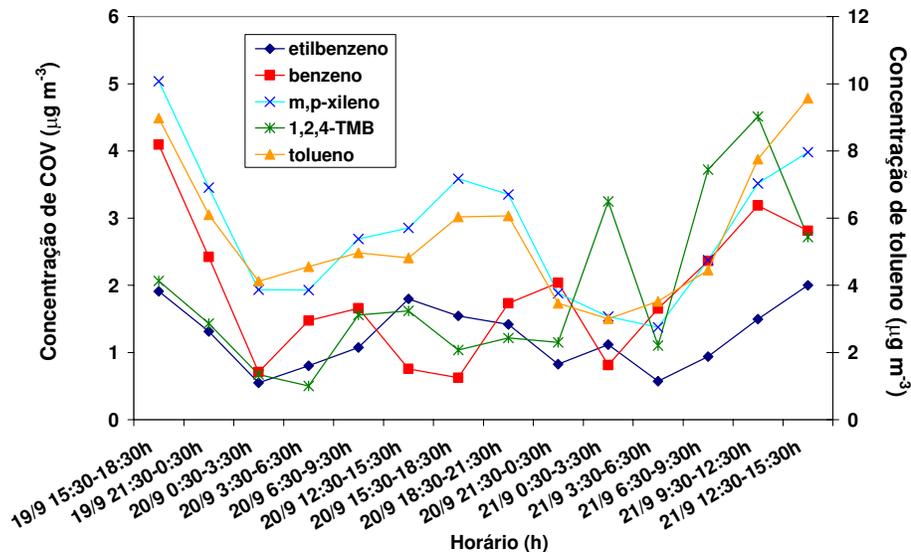
Figura 7.16 – Perfis de variação das concentrações de compostos aromáticos durante as campanhas do monitoramento ativo na Estação Pinheiros: (a) nov/2004 e (b) dez/2004.



(a)

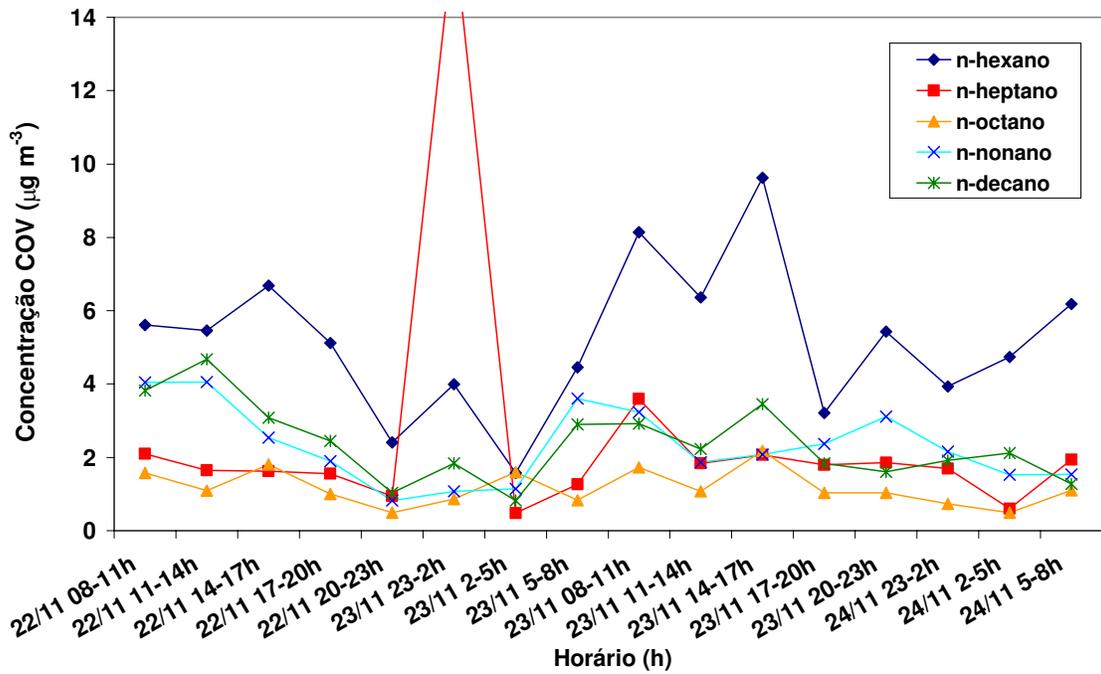


(b)

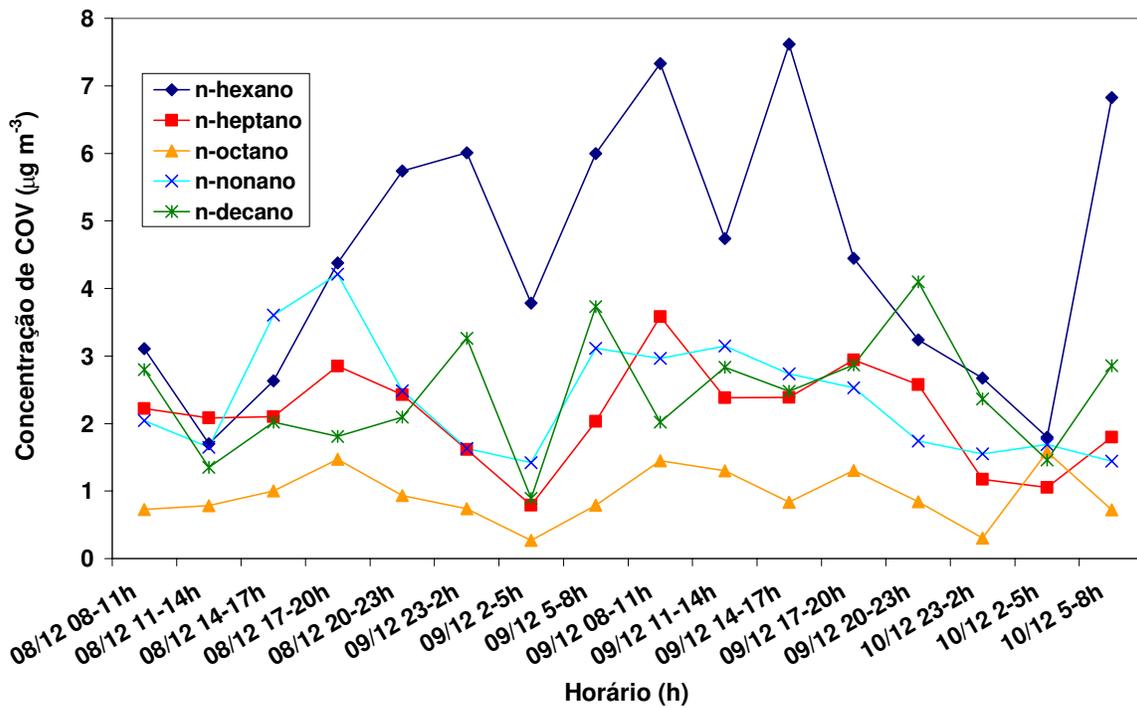


(c)

Figura 7.17 – Perfis de variação das concentrações de compostos aromáticos durante as campanhas do monitoramento ativo na Estação Pinheiros: (a) jun/2005, (b) ago/2005 e (c) set/2005.

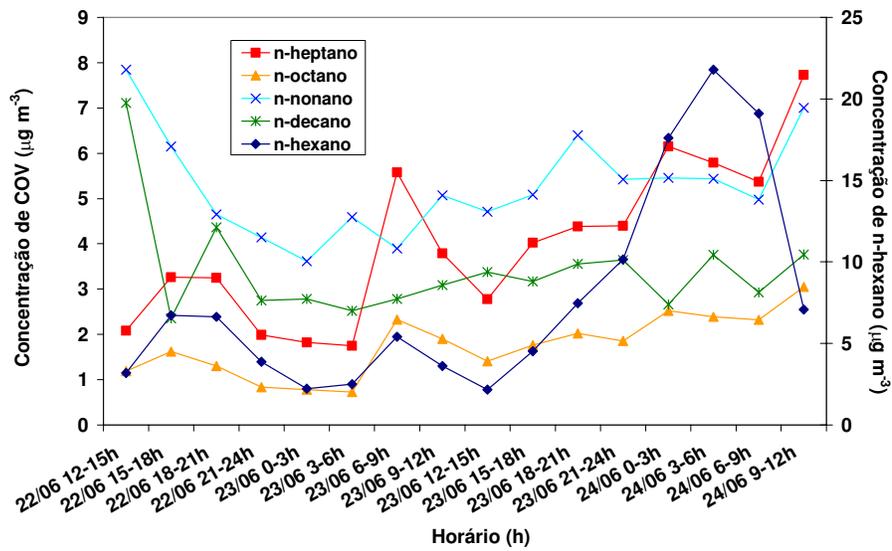


(a)

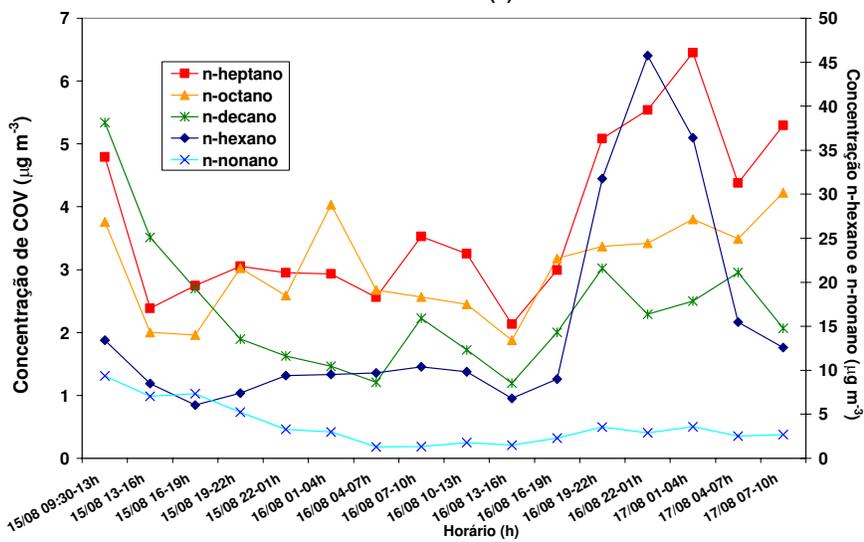


(b)

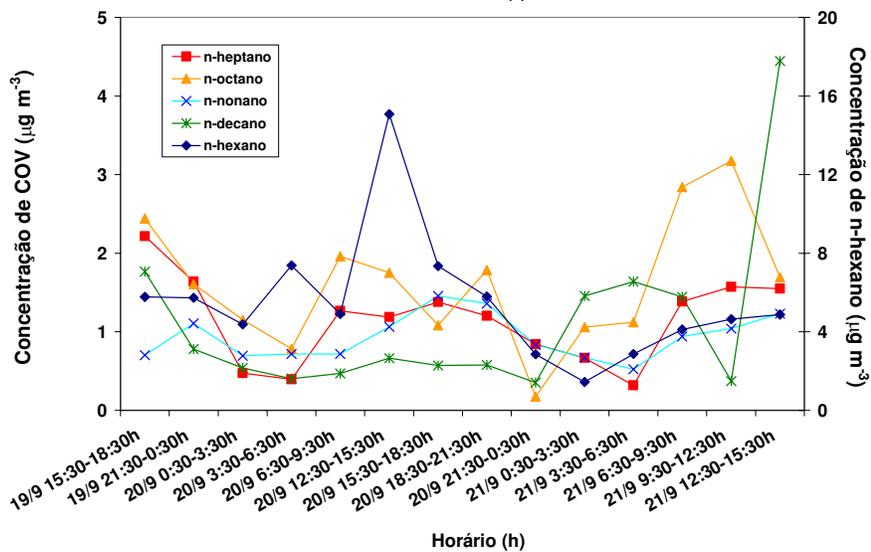
Figura 7.18 – Perfis de variação das concentrações de n-alcenos durante as campanhas do monitoramento ativo na Estação Pinheiros: (a) nov/2004 e (b) dez/2004.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.19 – Perfis de variação das concentrações de n-alcenos durante as campanhas do monitoramento ativo na Estação Pinheiros: (a) jun/2005, (b) ago/2005 e (c) set/2005.

Comparando-se os perfis encontrados, verifica-se que não parece haver, à primeira vista, uma tendência geral que explique os máximos e mínimos de concentração dos compostos ao longo dos dias de monitoramento, pois estes ocorrem em horários diferentes em todas as campanhas. Têm-se picos de concentração para várias substâncias em horários com tráfego de veículos na região (7-10 h, 6-9 h, 8-11 h, 14-17 h), mas também são encontrados, especialmente nos períodos de inverno, máximos de concentração durante a madrugada (1-4 h, 21:30-0:30 h, 3-6h, 22-01 h).

As observações acima confirmam o fato de não ser de fácil previsão a variação de concentração diária destes compostos sem uma análise aprofundada dos mais variados fatores que influenciam sua presença na atmosfera. Deste modo, ratifica-se a necessidade da interpretação conjunta destes resultados com dados meteorológicos e informações a respeito de outros poluentes a fim de que conclusões mais relevantes sejam obtidas. Tendo em vista tal necessidade, os dados meteorológicos e as concentrações de poluentes registrados nos períodos de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros foram submetidos à avaliação multivariada.

Foram considerados na análise os poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados durante todos os períodos de campanha ativa e as razões B:T, B:T sb e E:m-X. Como durante toda a primeira campanha (22 a 24/11/04) e em mais da metade do tempo da última campanha (19 a 21/09/05) não houve análise de óxidos de nitrogênio, tais compostos não foram considerados nas análises que se seguem. Raciocínio similar foi empregado para a exclusão do parâmetro pressão atmosférica. Adicionalmente, a amostra correspondente ao dia 20/09/05 das 18:30 às 21:30 h foi excluída da análise por não terem sido registradas a temperatura e a umidade relativa do ar neste período. Vale lembrar que as amostras referentes aos dias 19/09/05 das 18:30 às 21:30 h e 20/09/05 das 9:30 às 12:30 h também não foram analisadas por conta de problemas durante a análise dos tubos adsorventes, como comentado anteriormente (seção 7.2). Em termos dos COV, os compostos cicloexano, 2,2,4-TMP, cumeno e 1,3,5-TMB não foram empregados nas análises que se seguem por apresentarem massas menores que os brancos de campo no período de setembro de 2005.

Ao final o conjunto de dados contou com 77 amostras e 31 variáveis, sendo cinco variáveis classificatórias (dia-horário, direção do vento, estação do ano, dia da semana e classe de estabilidade de Pasquill-Gifford). No caso da direção do vento, foram obtidas médias temporais deste parâmetro através da soma vetorial dos vetores velocidade do vento para os respectivos períodos de três horas, seguindo procedimento proposto em USEPA (2000). No caso da Classe de Estabilidade de Pasquill-Gifford, procedeu-se semelhantemente ao capítulo 5, médias por períodos foram obtidas a partir dos valores dispostos na Tabela 5.3 e de guias para classificação dispostos em USEPA (2000), a partir do valor de  $\sigma_\theta$  (desvio padrão do ângulo azimute do vento) e da velocidade do vento.

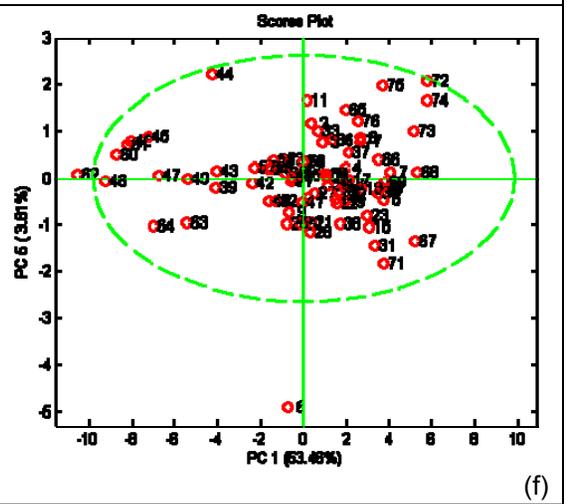
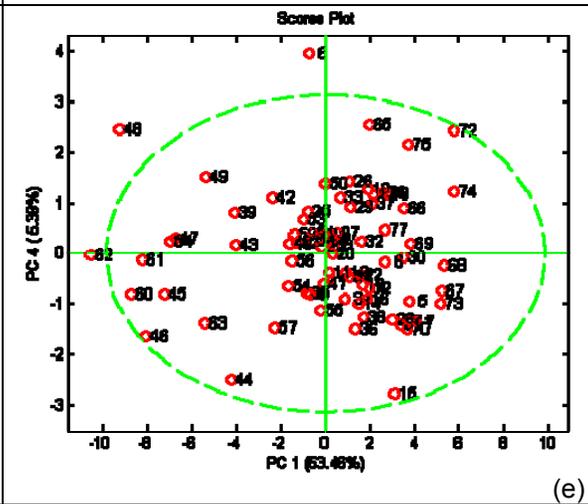
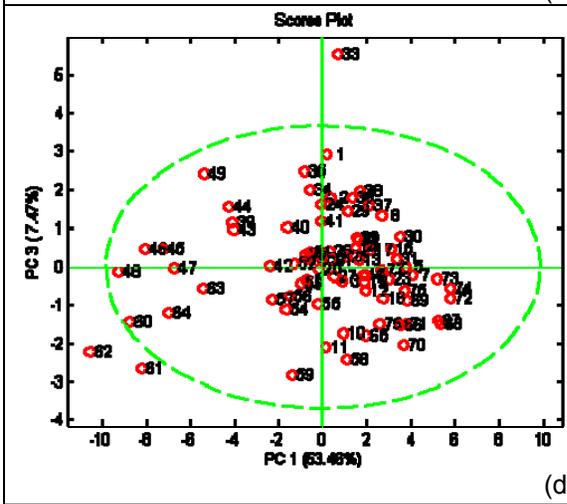
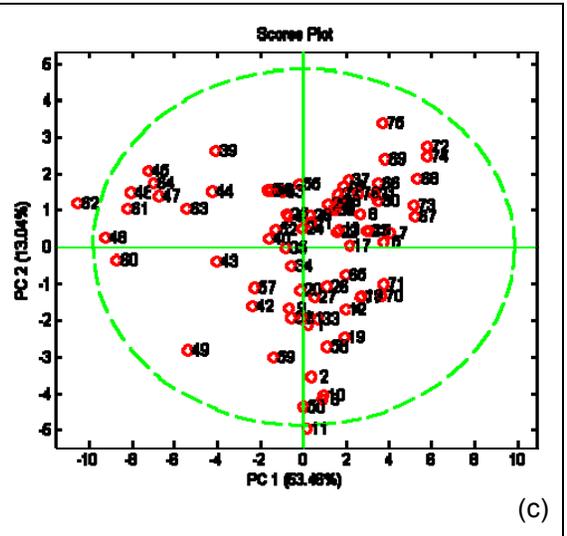
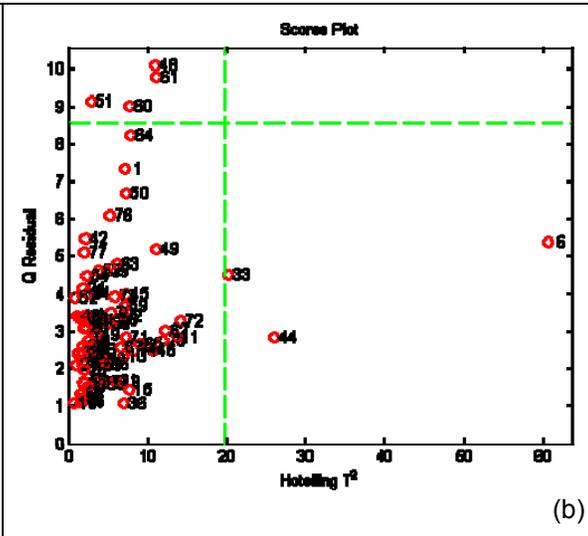
### **7.3.3.1 – Análises multivariadas no conjunto de dados de concentração dos poluentes monitorados.**

Os softwares Statistica 6.0 e Matlab 6.5 com PLS Toolbox 2.0 nas análise multivariadas que se seguem. Como pré-processamento, as amostras foram auto-escaladas antes das análises.

Primeiramente, realizou-se a análise de componentes principais. Verificou-se que 6 componentes seriam suficientes para a descrição do conjunto dos dados, as quais descreviam cerca de 86,6 % da variância total dos dados (Quadro 7.6a).

Ao realizar-se análise semelhante a dos capítulos anteriores para a identificação de “*outliers*”, verificou-se que algumas amostras ultrapassaram o limite com 99 % de confiança para as estatísticas Q residual,  $T^2$  de Hotelling e este mesmo limite para uma distribuição normal dos Scores (Quadro 7.6b a 7.6f). Uma destas amostras (amostra n. 6, das 23h do 22/11/04 às 2h do dia 23/11/04) chamou mais a atenção por apresentar valores elevados de  $T^2$  de Hotelling, bem como por estar situada bastante fora da elipse contendo a variação considerada normal em relação à quinta componente principal.

	Autovalor	Variância %	Variância Acumulada
1	13,90027	53,46259	53,4626
2	3,39095	13,04213	66,5047
3	1,94342	7,47469	73,9794
4	1,40021	5,38541	79,3648
5	0,99166	3,81406	83,1789
6	<b>0,88472</b>	<b>3,40277</b>	<b>86,5817</b>
7	0,56348	2,16722	88,7489
8	0,55913	2,15051	90,8994
9	0,46124	1,77398	92,6734
10	0,34184	1,31478	93,9881



Quadro 7.6 – Resultados iniciais da análise de componentes principais aos dados do monitoramento ativo de COV.

Observando-se esta amostra mais detalhadamente, verificou-se que a causa da distinção desta amostra em relação às demais foram principalmente as concentrações registradas por alguns COV. Vê-se na Figura 7.20a e 7.20b a contribuição das variáveis para as estatísticas Q residual e  $T^2$  de Hotelling nesta amostra. Observa-se que a mesma apresentou resíduos (Q residual) elevados por conta das variáveis material particulado ( $MP_{10}$ ), n-hexano, n-heptano e estireno, e resíduos negativos relativamente maiores (em módulo) para as variáveis CO, metilciclopentano e benzeno. Isto significa que as seis componentes principais não descreveram adequadamente a variação apresentada por estas variáveis nesta amostra.

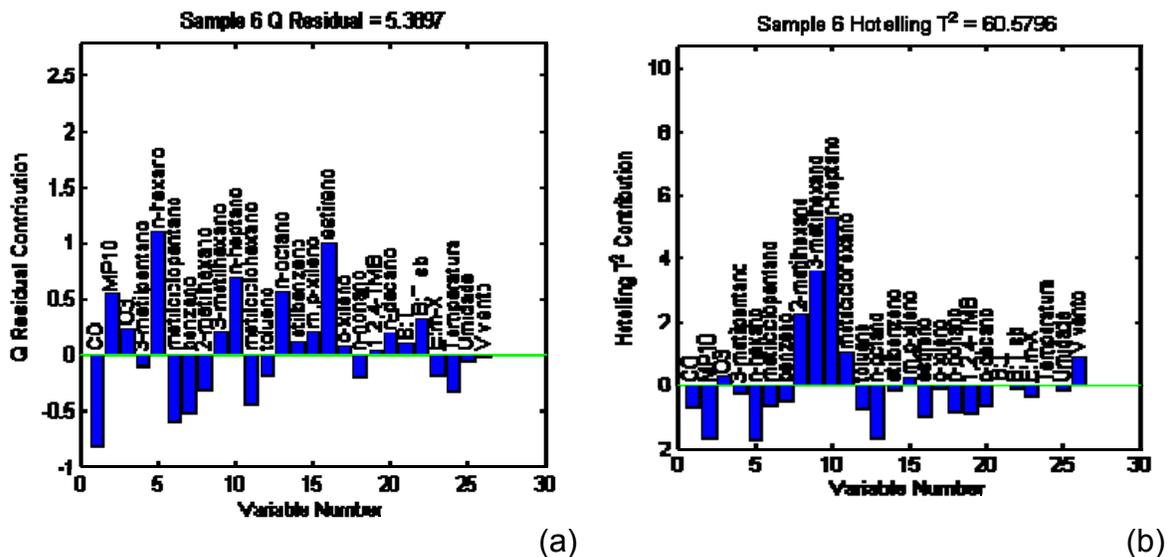


Figura 7.20 – Valores das estatísticas Q residual e  $T^2$  de Hotelling para as amostras 6 e 48 do conjunto de dados.

Da mesma forma, com respeito à estatística  $T^2$  de Hotelling, apresentaram valores relativamente altos os COV de 2-metilhexano a n-heptano, e valores relativamente mais baixos (negativos) as variáveis material particulado, n-hexano e n-octano. Neste caso, foram os valores assumidos por estas variáveis que causaram o distanciamento desta amostra (ou de sua projeção no espaço descrito pelas componentes principais) em relação ao centro da distribuição dos dados. Em virtude dos valores elevados, sobretudo, para a estatística  $T^2$  de Hotelling,

testou-se a retirada desta amostra da análise. Viu-se que com sua retirada houve aumento na variação explicada pelas componentes principais.

Esta mesma constatação foi observada ao realizar a análise hierárquica de agrupamentos para as amostras. Esta amostra se mostrou como “*outlier*” em todas as situações testadas (diferentes métricas e formas de ligação).

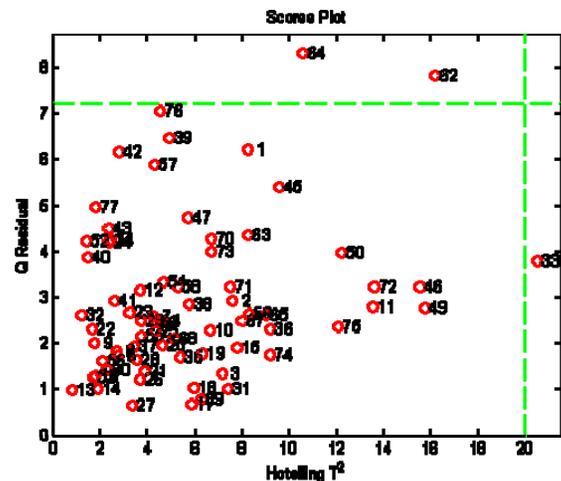
Realizando-se novas análises de componentes principais, testando-se a retirada amostra por amostra daquelas que apresentavam maiores valores de Q residual e  $T^2$  de Hotelling, verificou-se que a retirada das amostras 44 (23/06/05 das 21 às 24 h), n. 48 (24/06/05 das 9 às 12 h), 51 (15/08/05 das 16 às 19 h), 60 (16/08/05 das 19 às 22h) e 61 (22 h do dia 16/08/05 a 01 h do dia 17/08/05) aumentou a variância explicada pelas componentes principais. Vale notar que três destas amostras (44, 60 e 61) foram coletadas em horários que antecederam períodos de calma.

Uma nova análise do conjunto de dados forneceu os resultados do Quadro 7.7. Novamente seis componentes principais foram escolhidas, pois somente com este número de componentes foi possível descrever satisfatoriamente as variações apresentadas pelas concentrações de n-hexano e n-octano, assim como da velocidade do vento (comunalidades  $> 0,70$ ). Este número de componentes principais explicou aproximadamente 88,4 % da variação total dos dados.

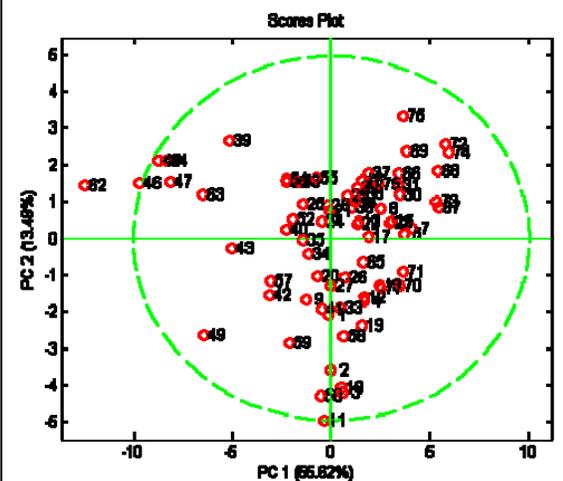
Como pode ainda ser visto no Quadro 7.7b, algumas amostras se apresentaram acima dos limites com 99 % de confiança para as estatísticas Q residual e  $T^2$  de Hotelling, assim como para os limites descritos pelas elipses nos gráficos dos Scores (Quadro 7.7c a 7.7f). Avaliando-se isoladamente a retirada de cada uma, ou a retirada em bloco destas amostras, observou-se que a variação explicada pelas componentes principais diminuía, indicando que tais amostras eram importantes na descrição da variação total apresentada pelos dados. Deste modo, mesmo com valores ligeiramente superiores aos limites comentados anteriormente, optou-se por considerá-las nas avaliações subsequentes.

	Autovalor	Variância %	Variância Acumulada
1	14,46018	55,61609	55,6161
2	3,50660	13,48693	69,1030
3	2,04475	7,86442	76,9674
4	1,41725	5,45095	82,4184
5	0,92922	3,57393	85,9923
6	0,63233	2,43203	88,4244
7	0,46787	1,79950	90,2239
8	0,45219	1,73921	91,9631
9	0,36434	1,40129	93,3644
10	0,29685	1,14173	94,5061

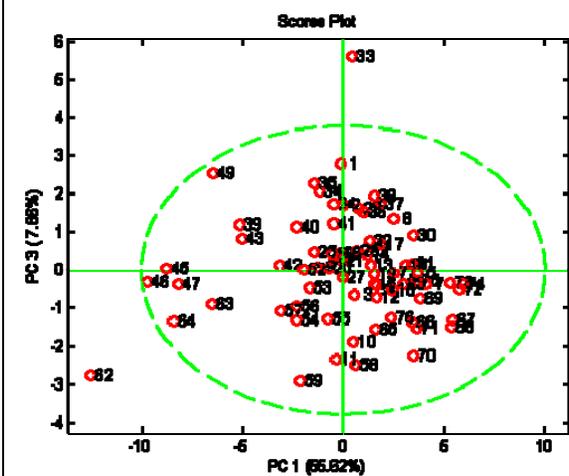
(a)



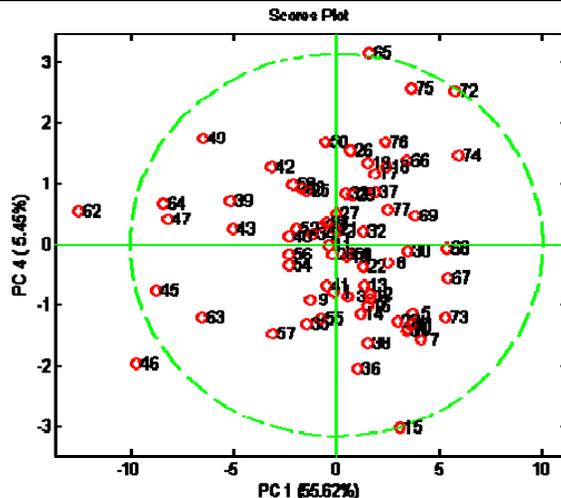
(b)



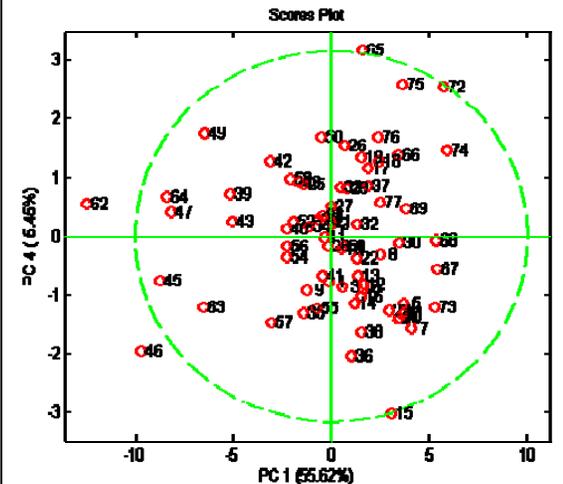
(c)



(d)



(e)



(f)

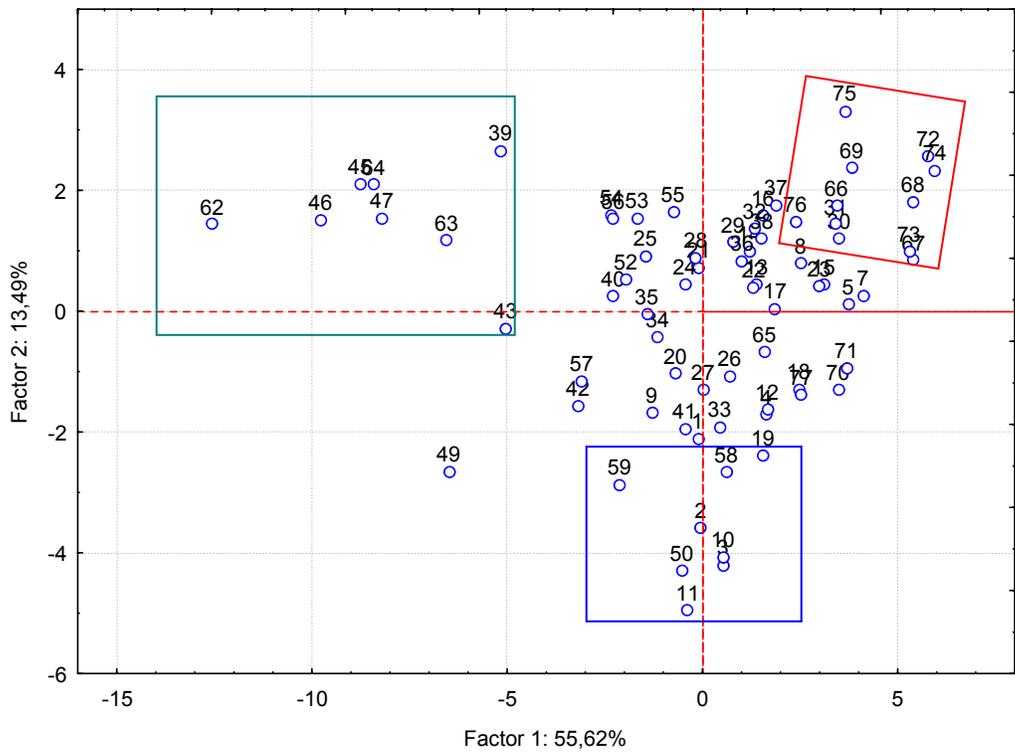
Quadro 7.7 – Resultados da análise de componentes principais aos dados do monitoramento ativo de COV, excluindo as amostras n. 6 e n. 48.

Nas Figuras 7.21 a 7.23 e nos Quadros 7.8 a 7.10 são vistos os Gráficos dos Scores e Loadings em relação às componentes principais. Na Figura 7.21 e no Quadro 7.8 são visualizados Loadings e Scores em relação às duas primeiras componentes principais, as quais explicam cerca de 69,0 % da variação total dos dados.

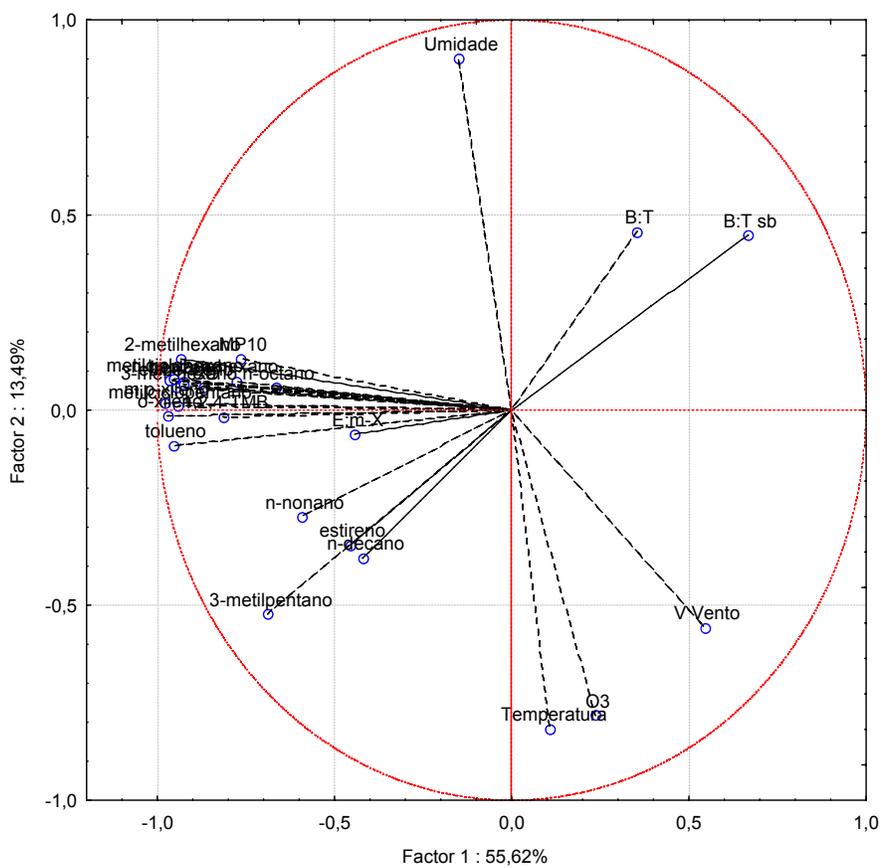
Vê-se no gráfico dos Scores (Figura 7.20a) que a distribuição das amostras no espaço descrito pelas duas primeiras componentes principais é complexa, apresentando-se certos grupos de amostras diferenciados, destacados na Figura 7.21a. Nota-se também que a maioria das amostras coletadas nos dois primeiros períodos do inverno de 2005 (22 a 24/05/05 e 15 a 17/08/05, amostras de n. 33 a 64) se localizam em valores negativos da primeira componente principal. Vale lembrar que nestes períodos foram obtidas as maiores concentrações médias de poluentes (exceto ozônio) no local de estudo. Inversamente, as amostras referentes ao último período do inverno de 2005 (19 a 21/09/05, amostras de n. 65 a 77) estiveram, em sua grande maioria, situadas no canto direito superior, ou seja, maiores valores positivos de ambas componentes principais. Neste período as concentrações da maioria dos poluentes foram comparativamente menores que as registradas nos demais períodos.

Pode-se concluir desta avaliação inicial do parágrafo anterior que a maior parte da variação dos dados, descrita pelas duas primeiras componentes principais, está relacionada ao período de estudo e às diferenças de concentração dos poluentes monitorados nestes períodos.

Observando o gráfico dos Loadings mostrado na Figura 7.21b, vê-se a primeira componente principal fornece uma distinção às variações das concentrações registradas pelos COV, CO, MP<sub>10</sub>, em relação àquelas apresentadas pelo poluente ozônio. Adicionalmente, observa-se que a segunda componente principal fornece ainda uma diferenciação entre as variações de concentração de alguns COV (3-metilpentano, estireno, n-nonano e n-decano) em relação aos demais.



(a)



(b)

Figura 7.21 – Gráficos dos Scores (a) e dos Loadings (b) para as duas primeiras componentes principais. Monitoramento ativo de COV.

De acordo com o que se observa na Figura 7.21b, dois grupos de COV foram observados:

- Em pesos próximos a zero na segunda PC estão agrupados a maioria dos COV, especialmente compostos aromáticos e alcanos ramificados além de CO, MP<sub>10</sub>. Dentro deste grupo, o tolueno parece ter variações ligeiramente distintas;
- Em pesos negativos da segunda componente são observadas as variações de concentração de 3-metilpentano, estireno, n-nonano e n-decano.

Observa-se ainda ao se verificar as demais variáveis (temperatura, velocidade do vento, umidade relativa do ar, razões E:m-X, B:T e B:T sb) que a concentração da maioria dos poluentes apresentou uma correlação negativa com a velocidade do vento, ou seja, as concentrações dos poluentes foram maiores quando a velocidade do vento foi mais baixa, seguindo a mesma tendência observada no capítulo 5. A temperatura também esteve relacionada de maneira contrária à concentração da maioria dos poluentes, entretanto sua influência foi relativamente menor. No entanto, os COV com peso negativo em relação à segunda componente principal (3-metilpentano, estireno, n-nonano e n-decano), apresentaram concentrações maiores com o aumento na temperatura, característica que os distinguiu dos demais COV.

Como esperado, o poluente ozônio teve suas concentrações relacionadas às variações da temperatura local e da velocidade do vento, apresentando uma correlação negativa com respeito à umidade do ar. Como observado em outros capítulos, a razão E:m-X não apresentou a tendência proposta por MONOD et al. (2001) em relação às concentrações de ozônio. Neste conjunto de dados, também o efeito da temperatura nesta razão não parece ter sido significativo.

Chama a atenção o fato de as razões B:T e B:T sb, embora aproximadamente com pesos semelhantes, não terem apresentado comportamento similar ao observado para a maioria das concentrações de poluentes emitidos pela frota veicular, como é o caso do CO. A tendência

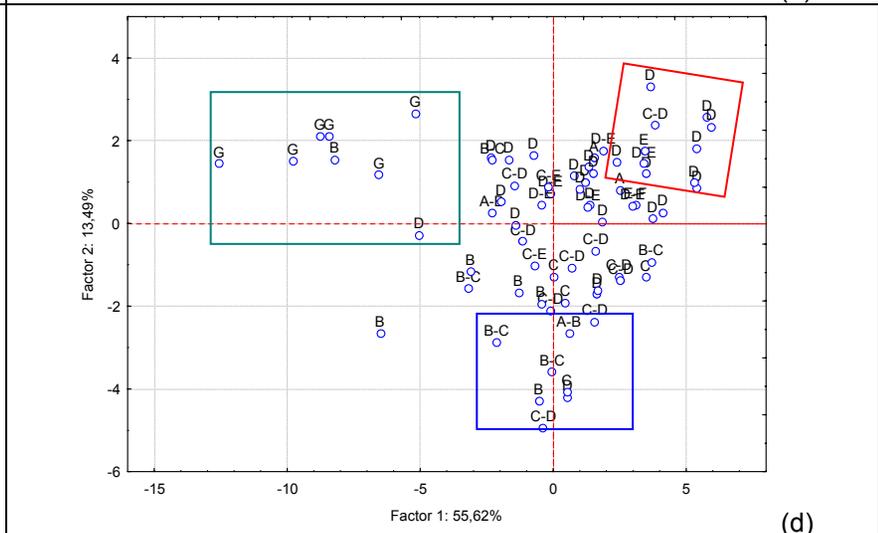
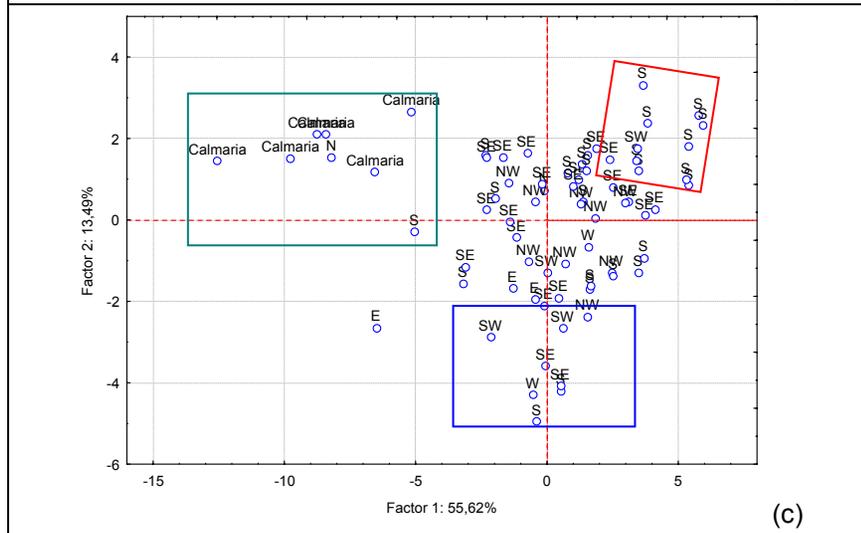
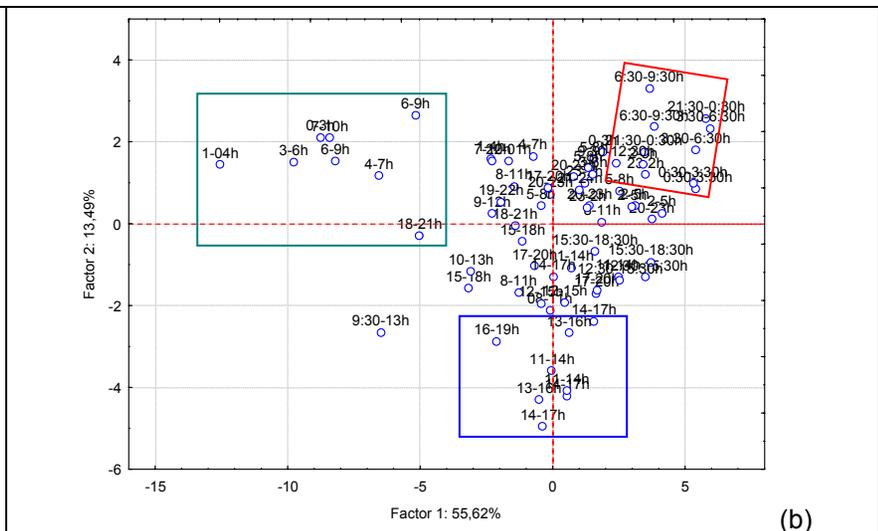
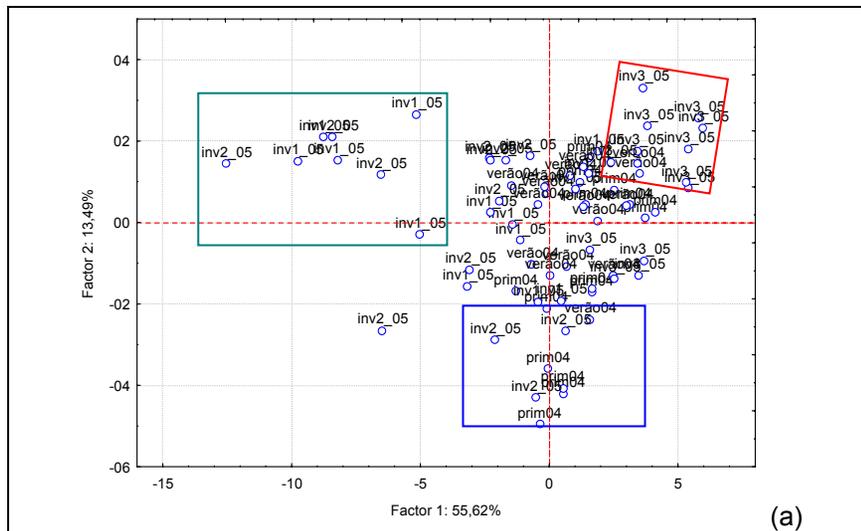
observada chegou a ser contrária às observadas para as concentrações de alguns COV (3-metilpentano, estireno, n-nonano e n-decano).

Tentando-se enxergar mais detalhadamente a variação dos dados em relação a fatores sazonais, variações na direção dos ventos, na Classe de Estabilidade de Pasquill-Gifford etc, foi construído o Quadro 7.8. Nele as amostras são identificadas em função de diversas classificações diferentes em termos de estação do ano (período de monitoramento), horário de coleta, direção do vento e classe de estabilidade de Pasquill-Gifford.

Com relação ao período de monitoramento, foi efetuado o seguinte procedimento: cada período constituiu uma classe de acordo com a estação do ano a qual o mesmo representava. Assim, os períodos de monitoramento ativo de COV foram representados da seguinte forma: 22 a 24/11/04 - prim04 (primavera de 2004), 08 a 10/12/04 - verão04 (verão de 2004), 22 a 24/06/05 – inv1\_05 (primeiro período do inverno de 2005), 15 a 17/08/05 – inv2\_05 (segundo período do inverno de 2005) e 19 a 21/09/05 – inv3\_05 (terceiro período do inverno de 2005).

Os resultados mostrados no Quadro 7.8 ajudam a esclarecer certas tendências observadas nos dados. Nota-se que o grupo de amostras destacados em verde inclui, a maioria das amostras coletadas normalmente à noite ou no início da manhã e, sua maioria, em períodos de calmaria, quando as concentrações de COV, material particulado e monóxido de carbono são normalmente maiores e a concentração de ozônio é baixa, seguindo a mesma tendência observada durante a campanha de validação da amostragem passiva (Capítulo 5).

Observa-se também distinção das amostras em função do período de coleta (estação do ano, Quadro 7.8a), conforme já havia sido comentado. Para o grupo destacado em vermelho, notou-se que as suas amostras, as quais foram em geral coletadas em setembro de 2005, se distinguem das demais pelo fato de apresentarem concentrações relativamente baixas de poluentes como o-xileno, CO, MP<sub>10</sub> etc e valores relativamente altos para a razão B:T sb, como havia sido destacado na Figura 7.13.



Quadro 7.8 – Gráfico dos Scores para as duas primeiras componentes principais. Amostras classificadas por: (a) estação do ano, (b) horário de coleta, (c) direção do vento e (d) Classe de Estabilidade de Pasquill-Gifford.

Com respeito aos horários de coleta, verificou-se que as amostras do grupo destacado em violeta foram coletadas no período da tarde, quando são registradas na região maiores temperaturas, menores umidades relativas do ar e maiores concentrações de ozônio. Entretanto, para a grande maioria das amostras não parece haver uma associação direta com o horário de coleta, o que reflete a presença de picos e vales de concentração em períodos diferentes ao longo dos dias e períodos monitorados, conforme também foi observado nas Figuras 7.16 a 7.19. Isto pode ser resultado de diferentes influências, por um lado, tem-se as condições meteorológicas que, principalmente no inverno, provocam inversões térmicas e aumentam a concentração de poluentes especialmente no período noturno. Diferentemente, nos períodos de primavera e verão são observados máximos de concentração principalmente em horários de intenso tráfego de veículos na região (Figuras 7.16 e 7.18). Ver discussão na seção seguinte.

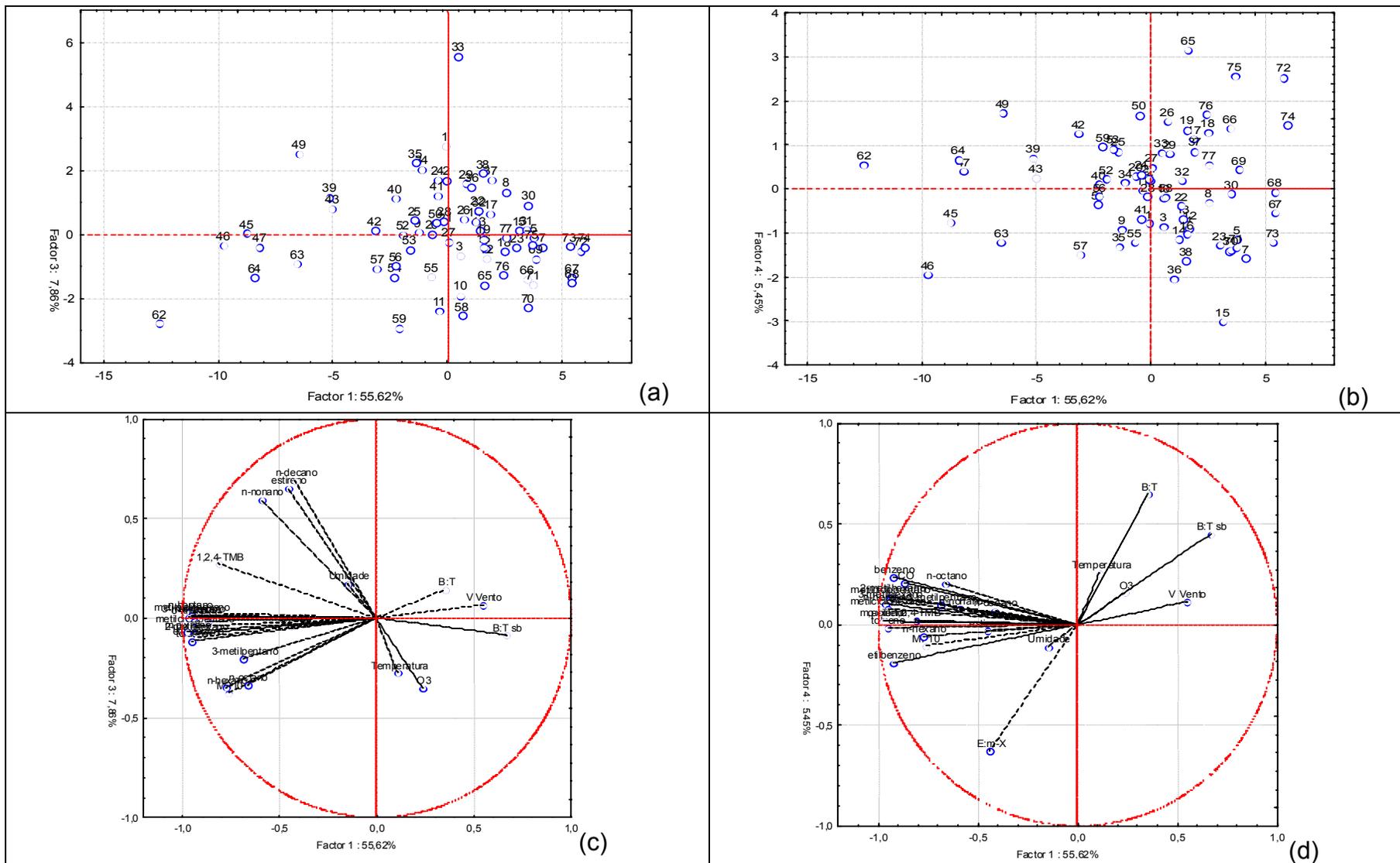
Avaliando-se a disposição das amostras no Quadro 7.8c, vê-se que, exceto nos períodos de calmaria, quando não há direção de vento associada, nenhuma direção de vento parece estar relacionada à distinção dos grupos destacados. Entretanto, ao observar o Quadro 7.8d, nota-se uma separação das amostras em termos das classes de estabilidade. Valores positivos da segunda componente principal incluíram em geral amostras situadas entre as classes D, E, F e G, ao passo que as amostras situadas em valores negativos nesta mesma componente apresentaram em geral classes entre B, C e D. Desta forma, verifica-se que as classes indicativas de maior estabilidade atmosférica (D, E, F e G) foram registradas em períodos mais frios e vice-versa, como era esperado.

Avaliações também foram efetuadas com as demais componentes principais. Os resultados obtidos podem ser vistos nos Quadros 7.9 e 7.10. Nenhuma das análises com variáveis classificatórias revelou mais informações a respeito do conjunto de dados. Com respeito à terceira componente principal, a amostra n. 33 (22/06/05 das 12 às 15 h), se sobressaiu do restante por apresentar scores mais altos para a terceira componente (Quadro 7.9a). Observando-se esta amostra, verifica-se que a mesma apresentou, dentre outras características, a maior concentração registrada em todos os períodos estudados para n-decano e estireno (7,1 e 6,4  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente). Notou-se que a terceira componente

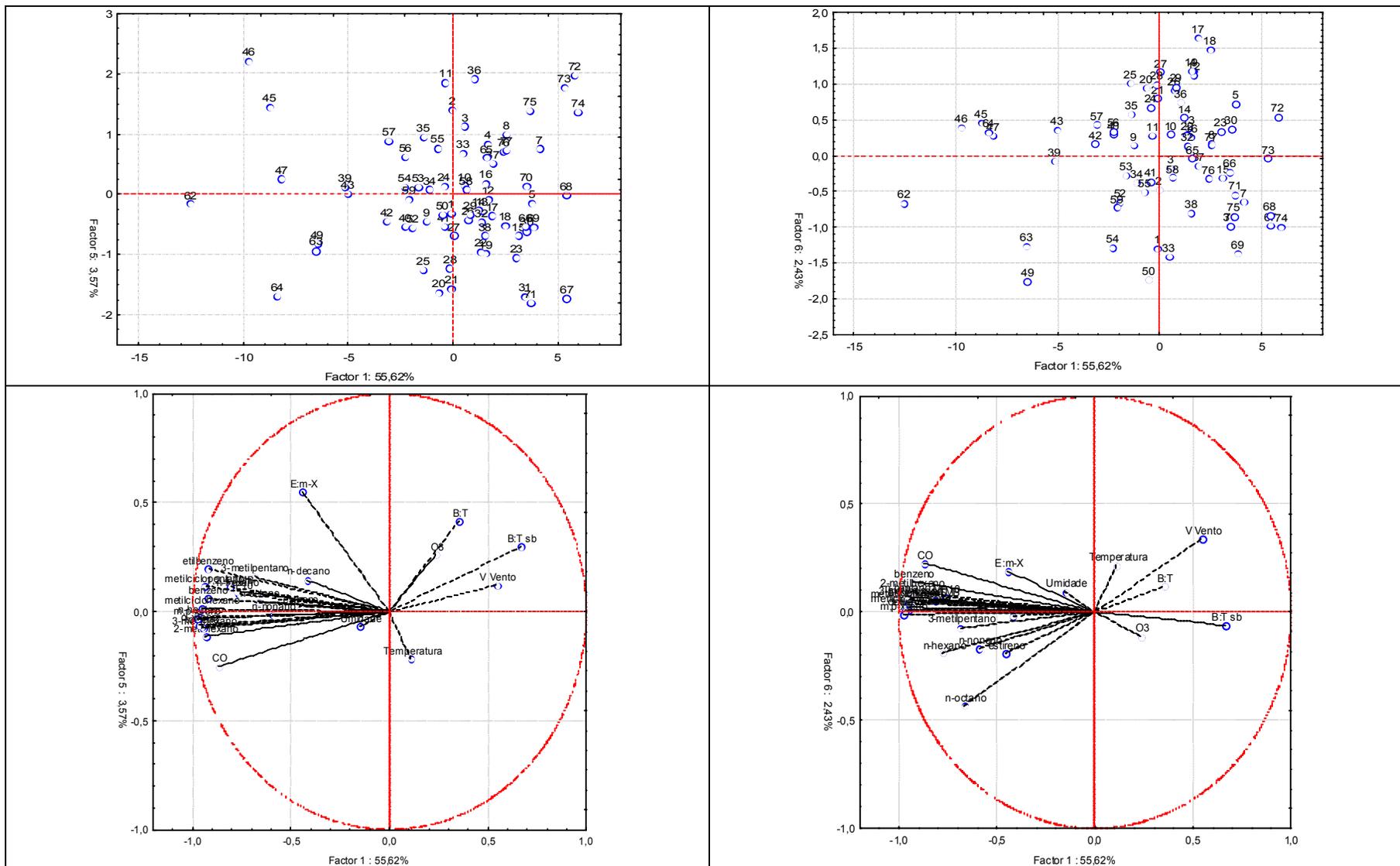
distinguiu as variações de concentração dos COV n-nonano, n-decano e estireno dos demais poluentes, separando-os do 3-metilpentano (Quadro 7.9c). Também houve separação do 1,2,4-TMB e dos poluentes n-hexano, n-octano e MP<sub>10</sub>, estes últimos mostraram pesos bastante semelhantes entre si, em relação à terceira componente. Verificando as outras variáveis, nota-se que a terceira componente principal promoveu uma diferenciação entre as razões B:T e B:T sb, as quais apresentaram pesos de sinais contrários.

A avaliação das demais componentes principais não separou mais grupos de amostras, no entanto algumas características observadas merecem destaque:

- A quarta componente principal mostrou principalmente a diferença entre as variações apresentadas pela razão E:m-X quando comparada às demais variáveis estudadas (Quadro 7.9d). A tendência observada, onde a razão E:m-X diminui com o aumento da temperatura e da concentração de ozônio é o contrário daquela que se esperava observar entre essas variáveis, conforme proposto por MONOD et al. (2001);
- No Quadro 7.10c, vê-se que a quinta componente principal trouxe uma diferenciação para as variações observadas na concentração de CO em relação às demais variáveis e mostrou distinções entre as concentrações de ozônio e a temperatura ambiente;
- No Quadro 7.10d, observa-se a sexta componente principal. Em relação a esta componente, verifica-se haver diferenciação entre as concentrações de n-hexano e n-octano e destas em relação a MP<sub>10</sub>. Adicionalmente, houve diferenciação entre as concentrações de n-decano e as concentrações de n-nonano e estireno. Chama atenção a tendência contrária existente em relação à concentração de n-octano e a velocidade do vento. Notando-se as comunalidades obtidas com seis componentes principais (Tabela 7.2), vê-se que esta última correlação inversa e a separação entre n-hexano e n-octano eram variações importantes destas variáveis que não seriam descritas adequadamente por um número menor de componentes.



Quadro 7.9 - Gráficos dos Scores (a) e (b) e dos Loadings (c) e (d) para as componentes principais: 1<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> e/ou 4<sup>a</sup> PCs.



Quadro 7.10 - Gráficos dos Scores (a) e (b) e dos Loadings (c) e (d) para as componentes principais: 1ª e 5ª e/ou 6ª CPs.

Tabela 7.2 - Comunalidades das variáveis a partir de cada componente principal.

	A partir de PC 1	A partir de PC 2	A partir de PC 3	A partir de PC 4	A partir de PC 5	A partir de PC 6
<b>CO</b>	0,756526	0,759842	0,760018	0,803395	0,866632	0,917220
<b>MP<sub>10</sub></b>	0,583959	0,601506	0,741979	0,753452	0,760179	0,765250
<b>O<sub>3</sub></b>	0,055706	0,668188	0,791822	0,817303	0,885717	0,898788
<b>3-metilpentano</b>	0,473650	0,746898	0,788455	0,798270	0,824169	0,829308
<b>n-hexano</b>	0,602800	0,608408	0,728868	0,732461	0,741517	0,776638
<b>metilciclopentano</b>	0,886125	0,886215	0,888043	0,906740	0,920711	0,921216
<b>benzeno</b>	0,860674	0,865942	0,866071	0,921727	0,925764	0,945624
<b>2-metilhexano</b>	0,876380	0,893595	0,900270	0,919686	0,932344	0,941577
<b>3-metilhexano</b>	0,896860	0,900176	0,900198	0,913863	0,919904	0,923296
<b>n-heptano</b>	0,931705	0,937354	0,938152	0,948415	0,949108	0,954318
<b>metilcicloexano</b>	0,911137	0,917366	0,917608	0,923884	0,924087	0,926141
<b>tolueno</b>	0,914715	0,922841	0,936286	0,936464	0,941484	0,941574
<b>n-octano</b>	0,443168	0,446552	0,559003	0,600572	0,602735	0,788778
<b>etilbenzeno</b>	0,858518	0,863008	0,872790	0,908090	0,947294	0,949826
<b>m,p-xileno</b>	0,960002	0,960284	0,965227	0,965594	0,966691	0,966775
<b>estireno</b>	0,208828	0,328074	0,753230	0,754161	0,754738	0,790610
<b>o-xileno</b>	0,943807	0,944015	0,944031	0,944403	0,948255	0,948334
<b>n-nonano</b>	0,353461	0,427982	0,783946	0,790579	0,790777	0,818932
<b>1,2,4-TMB</b>	0,663859	0,664153	0,738818	0,739353	0,751932	0,754904
<b>n-decano</b>	0,177088	0,320665	0,795172	0,799792	0,821322	0,821599
<b>B:T</b>	0,125251	0,335081	0,355373	0,776073	0,947982	0,962412
<b>B:T sb</b>	0,445785	0,646599	0,653925	0,854957	0,945435	0,949360
<b>E: m-X</b>	0,196029	0,199869	0,201330	0,597320	0,902038	0,938464
<b>Temperatura</b>	0,011675	0,678245	0,752724	0,818806	0,864850	0,911775
<b>Umidade relativa do ar</b>	0,022910	0,834388	0,864427	0,877068	0,881450	0,890757
<b>Velocidade do Vento</b>	0,299568	0,609539	0,613769	0,626353	0,640889	0,756858

O conjunto de dados foi submetido à rotação varimax normalizada pelas comunalidades. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 7.3. São destacados em vermelho os pesos maiores que 0,4 e estão em negrito os maiores pesos em cada fator.

Tabela 7.3 - Distribuição dos pesos das variáveis nos fatores, obtida após a rotação varimax normalizada pelas comunalidades.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6
CO	<b>0,90374</b>	0,097360	0,167580	0,129351	-0,148751	-0,155098
MP <sub>10</sub>	<b>0,78692</b>	0,071125	-0,155915	0,155071	0,271642	0,137133
O <sub>3</sub>	-0,18138	<b>-0,909727</b>	-0,051611	-0,029030	0,095234	0,160343
3-metilpentano	<b>0,64401</b>	<b>-0,517433</b>	0,238286	0,150479	0,178927	0,188097
n-hexano	<b>0,75297</b>	0,026616	-0,054197	0,155997	0,205980	0,373191
metilciclopentano	<b>0,90580</b>	0,021992	0,252603	0,009237	0,149854	0,117949
benzeno	<b>0,93207</b>	0,071565	0,251355	-0,065934	0,063288	-0,014914
2-metilhexano	<b>0,94308</b>	0,147426	0,138519	0,102662	-0,014539	0,022509
3-metilhexano	<b>0,91169</b>	0,115120	0,250843	0,118758	0,016374	0,039631
n-heptano	<b>0,92041</b>	0,135984	0,272269	0,093738	0,067806	0,033882
metilcicloexano	<b>0,90245</b>	0,134840	0,264967	0,085524	0,105951	0,069192
tolueno	<b>0,89754</b>	-0,019236	0,201305	0,268989	0,105365	0,107930
n-octano	<b>0,67279</b>	-0,047934	-0,012409	0,005259	-0,052608	<b>0,575221</b>
etilbenzeno	<b>0,83220</b>	0,126600	0,163630	0,171977	<b>0,411355</b>	0,125206
m,p-xileno	<b>0,91961</b>	0,078855	0,221207	0,192627	0,107554	0,131440
estireno	0,18358	-0,029574	<b>0,852099</b>	0,162151	0,034427	0,049827
o-xileno	<b>0,89494</b>	0,079537	0,287015	0,209840	0,083822	0,087509
n-nonano	0,36235	0,002388	<b>0,818888</b>	0,112189	-0,036699	0,055842
1,2,4-TMB	<b>0,68552</b>	0,124985	<b>0,483953</b>	0,047127	0,181289	-0,006504
n-decano	0,18806	-0,102486	<b>0,869331</b>	0,003860	0,093893	-0,105647
B:T	-0,15578	0,176649	-0,076708	<b>-0,936620</b>	-0,131221	-0,081118
B:T sb	<b>-0,46291</b>	0,141341	-0,350844	<b>-0,746987</b>	-0,160697	0,090513
E: m-X	0,26473	0,049300	0,099600	0,202364	<b>0,902680</b>	-0,015779
Temperatura	0,01255	<b>-0,867810</b>	-0,042415	0,183081	-0,247025	-0,249367
Umidade relativa do ar	0,15991	<b>0,903621</b>	-0,140803	-0,156346	0,016565	-0,064130
Velocidade do Vento	<b>-0,48068</b>	<b>-0,580625</b>	0,034946	-0,118744	0,022719	<b>-0,415744</b>

Como pode ser verificado nos resultados da análise de fatores com rotação Varimax normalizada, observando-se o maior peso (em módulo) registrado por fator, as variáveis foram agrupadas da seguinte forma:

- Grupo 1 (maior peso no primeiro fator) - a grande maioria dos poluentes monitorados, incluindo CO, material particulado menor que 10  $\mu\text{m}$  e a grande maioria dos COV. Por incluir CO e a grande maioria dos COV, o primeiro fator deve estar relacionado com emissões veiculares provenientes da queima incompleta de combustíveis fósseis.
- Grupo 2 (maior peso no segundo fator) – ozônio, poluente com origem fotoquímica, e parâmetros meteorológicos como a temperatura e a velocidade do vento.
- Grupo 3 (maior peso no terceiro fator) – para as substâncias estireno, n-nonano e n-decano, as quais mostraram distribuições dos pesos diferentes dos demais COV, mas similares entre si.
- Grupo 4 (maior peso no quarto fator) – incluiu as razões entre as concentrações de benzeno e tolueno, considerando ou não no cálculo a massa medida nos brancos de campo.
- Grupo 5 (maior peso no quinto fator) – contém unicamente a razão entre as concentrações de etilbenzeno e m-xileno, considerado como 70 % da concentração medida de m,p-xilenos (MONOD et al. 2001).

Os dados da Tabela 7.3 permitem visualizar ainda a existência de subgrupos ou poluentes com variações ligeiramente distintas do Grupo 1. Os COV 3-metilpentano, n-octano, etilbenzeno, 1,2,4-TMB e, em grau menor, n-hexano e MP<sub>10</sub> apresentaram pesos relativamente menores no primeiro fator e pesos maiores (em módulo) em relação a outros fatores.

Observando-se o conjunto de pesos para o 3-metilpentano, vê-se que seu peso em relação ao segundo fator foi negativo e maior (em módulo) que os pesos das outras variáveis do Grupo 1. Isto mostra alguma similaridade com o poluente ozônio e as variações dos parâmetros meteorológicos temperatura e velocidade

do vento. Resultado similar foi observado na análise multivariada efetuada no capítulo 5. Isto é um indicativo que este COV deve apresentar possivelmente uma fonte adicional evaporativa no local de estudo, pois este é o COV mais volátil dentre os compostos analisados nesta pesquisa. Já o COV 1,2,4-TMB teve seu segundo maior peso situado no terceiro fator, um valor relativamente maior que os demais observados no Grupo 1, mostrando haver uma certa similaridade deste composto com os demais compostos do Grupo 3 (n-nonano, n-decano e estireno). Estas observações e outras mais que podem ser realizadas para os poluentes citados no parágrafo anterior podem ser confirmadas observando-se os gráficos dos loadings, mostrados nas Figura 7.21 e Quadros 7.9 e 7.10.

Vê-se no Grupo 2, a relação entre as concentrações de ozônio e parâmetros meteorológicos. Como verificado pelos pesos, a concentração de ozônio esteve relacionada principalmente com variações na temperatura (correlação positiva) e com a umidade relativa do ar (correlação negativa). Também há influência da velocidade do vento (correlação positiva), mas a influência deste parâmetro é menor se comparada aos demais. Este mesmo parâmetro (velocidade do vento) apresentou um peso negativo relativamente maior (em módulo) no primeiro fator, indicando que este parâmetro tem influência contrária às concentrações dos poluentes situados no Grupo 1.

Vale a pena notar na análise dos pesos que o Grupo 3 (estireno, n-nonano e n-decano) não mostrou sofrer qualquer influência significativa dos parâmetros meteorológicos, visto que baixos pesos são registrados por estes parâmetros no terceiro fator. A maior influência pode ser atribuída à umidade relativa do ar com correlação negativa, ou seja, suas concentrações diminuem com o aumento da umidade relativa, tendência contrária às apresentadas pelos poluentes do Grupo 1.

No Grupo 4 vê-se que as razões B:T e B:T sb sofreram pouca influência dos parâmetros meteorológicos, sendo o de maior peso a temperatura que aumenta o valor destas razões. Este resultado era de se esperar, pois como o benzeno é mais volátil que o tolueno e menos reativo fotoquimicamente (CARTER, 1998), quando a temperatura é maior, maior deve ser a concentração de benzeno por emissão de fontes evaporativas e menor a concentração de tolueno por conta

da degradação fotoquímica mais rápida do mesmo. Tais resultados levam ao aumento das razões B:T e B:T sb.

Verificando-se a razão E:m-X, Grupo 5, vê-se que as concentrações de etilbenzeno também mostraram pesos relativamente maiores em relação ao quinto fator principal. Observando-se os parâmetros meteorológicos, a maior influência pode ser atribuída à temperatura com correlação negativa.

O conjunto de dados foi ainda submetido à análise hierárquica de agrupamentos (HCA). Alguns dos resultados obtidos são vistos na Figuras 7.22a e 7.22b. Vê-se que, segundo a técnica exploratória HCA, as amostras foram agrupadas não necessariamente da mesma forma obtida na análise dos gráficos de Scores das componentes principais. No entanto algumas semelhanças são observadas. Por exemplo, nos dois dendrogramas mostrados a seguir, os grupos destacados correspondem, para a maioria das amostras contidas, aos mesmos grupos propostos na análise de componentes principais. O grupo mostrado em verde se distingue bastante das demais amostras (grau de similaridade baixo). Este grupo é praticamente o mesmo destacado em verde na Figura 7.21a e se refere às amostras, em sua maioria, com maior concentração de COV e que foram coletadas em períodos de calmaria. O mesmo vale para os grupos em violeta e vermelho, respectivamente, associados às maiores temperaturas (e concentrações de ozônio) e às menores concentrações de poluentes emitidos pela frota veicular.

Do mesmo modo que foi efetuado em PCA, testou-se também por meio de HCA a classificação das amostras em termos de direção do vento, classe de estabilidade de Pasquill-Gifford etc. No entanto, os resultados não trouxeram novas informações, a não ser pelo fato de que os períodos de calmaria terem sido registrados em madrugadas entre os dias de quinta e sexta-feira, o que parece ser uma coincidência por conta dos períodos de monitoramento, já que as sextas-feiras sempre foram amostradas durante a madrugada (fim dos períodos de quarenta e oito horas de monitoramento) e durante, pelo menos, os dois períodos representativos do inverno que apresentaram a ocorrência de calmarias.

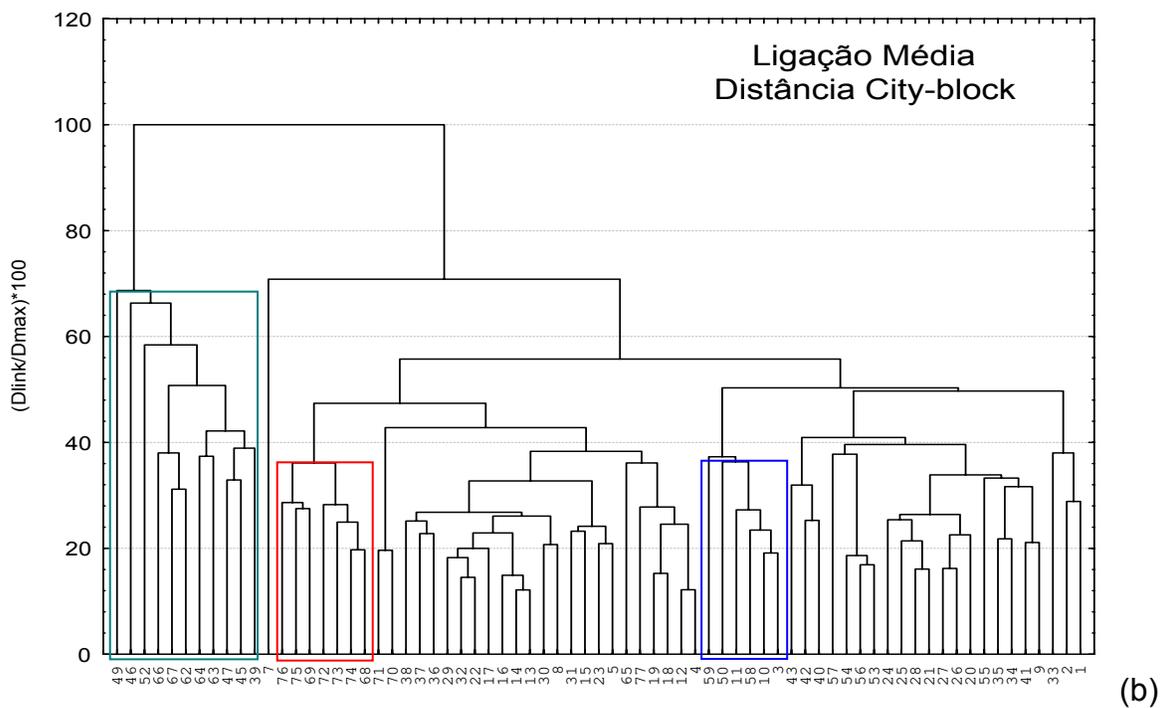
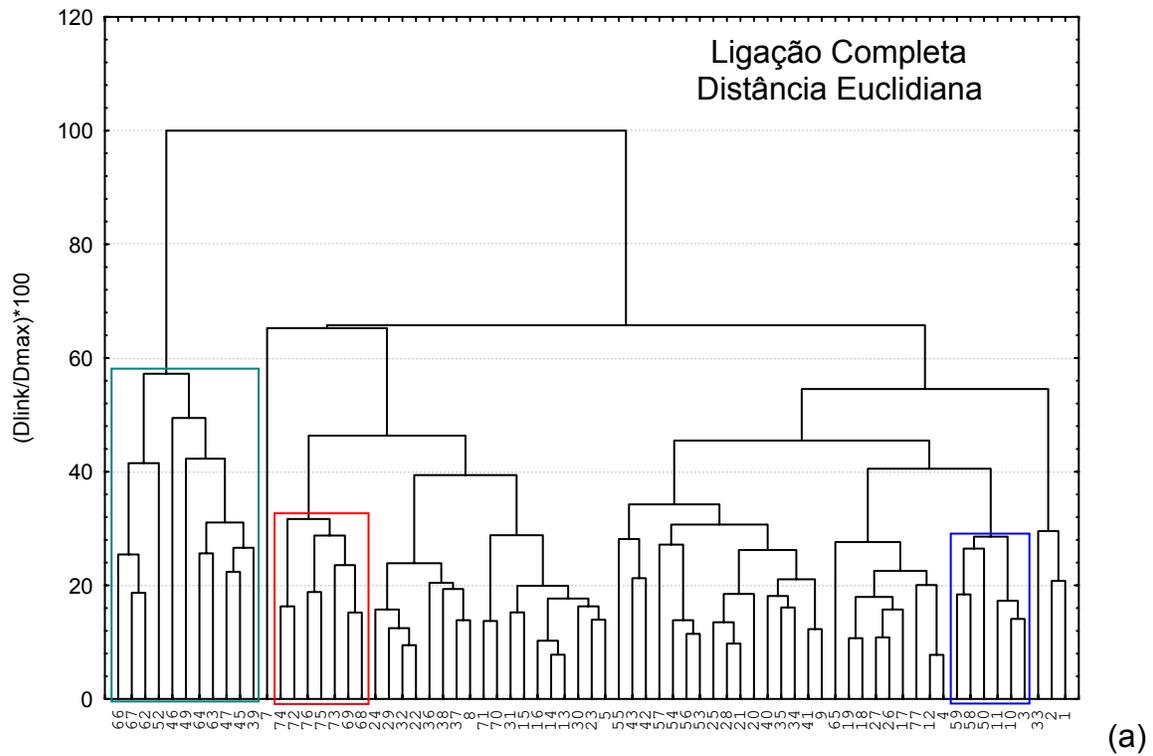


Figura 7.22 – Resultado da Análise Hierárquica de Agrupamentos para as amostras coletadas durante o monitoramento de ativo de COV na estação Pinheiros: (a) Ligação Completa e Distância Euclidiana e (b) Ligação Média e Distância “City-block”.

Com o intuito de investigar o agrupamento das variáveis, construiu-se os dendrogramas para diversas combinações de distâncias (métricas) e formas de ligação. Os resultados para duas destas são mostrados nas Figuras 7.23a e 7.23b. Observam-se nas mesmas resultados semelhantes entre si e próximos aos obtidos na interpretação dos gráficos dos loadings (Figura 7.21 e Quadros 7.9 e 7.10) e na análise de fatores com rotação varimax normalizada (Tabela 7.3). O agrupamento segundo HCA se deu da seguinte forma:

- Grupo A (destacado em violeta escuro): engloba a grande maioria dos COV, CO e material particulado;
- Grupo B (destacado em azul claro): contém os COV estireno, n-nonano e n-decano;
- Grupo C (destacado em vermelho): contém o poluente ozônio e parâmetros meteorológicos como a temperatura e, com similaridade menor, a velocidade do vento;
- Grupo D (destacado em verde claro): contém as razões B:T e B:T sb;
- Outros grupos: contém isoladamente cada uma das variáveis razão E:m-X e umidade relativa do ar, as quais mostraram, para um mesmo nível de similaridade, estar separadas das demais. Vale notar, no caso da Figura 7.23b, que para o mesmo nível de similaridade da Figura 7.23a, a velocidade do vento também se apresentou como o grupo isolado.

Comparando-se as Figuras 7.23a e 7.23b, observam-se algumas semelhanças e diferenças em relação ao arranjo das variáveis dentro do Grupo A. Em ambos dendrogramas, os poluentes n-octano, n-hexano, MP<sub>10</sub>, 1,2,4-TMB e 3-metilpentano se mostraram com menores similaridades em relação à maioria das variáveis pertencentes a este grupo, material particulado, n-hexano e n-octano apresentaram maiores similaridades entre si, semelhantemente ao que havia sido mostrado na análise dos gráficos dos loadings (Figura 7.21 e Quadros 7.9 e 7.10).

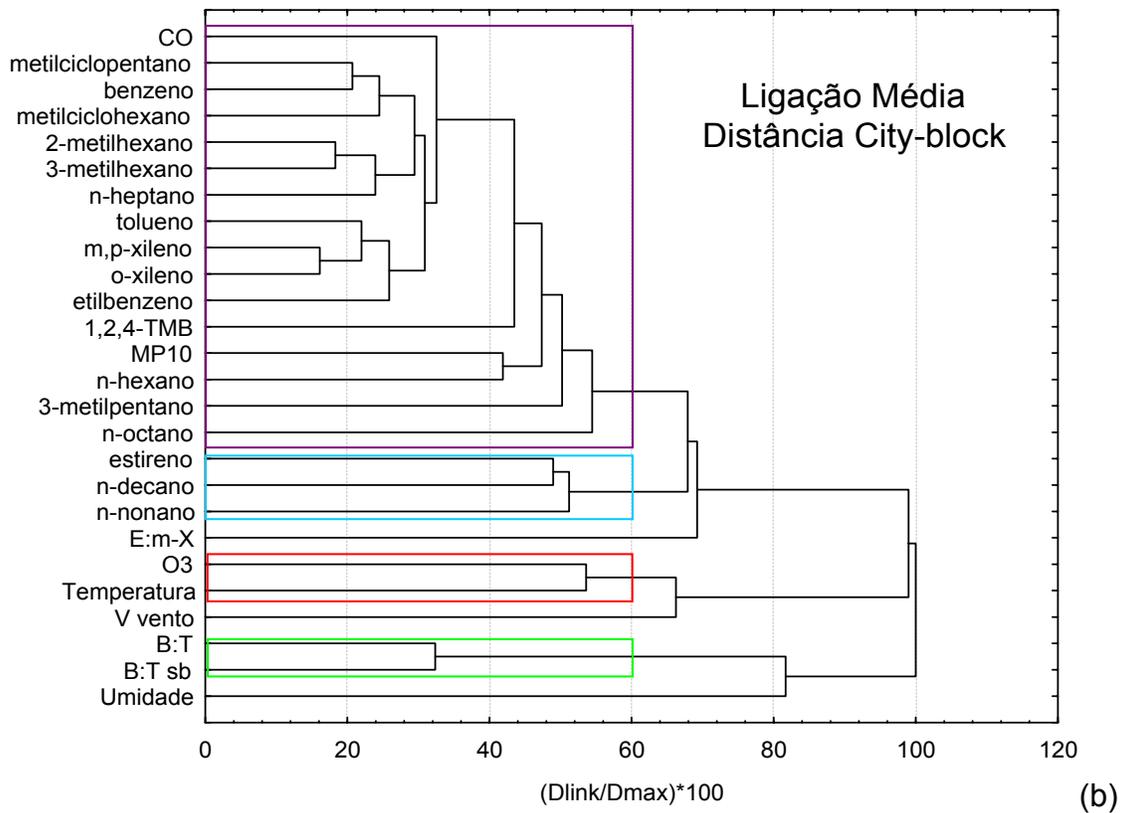
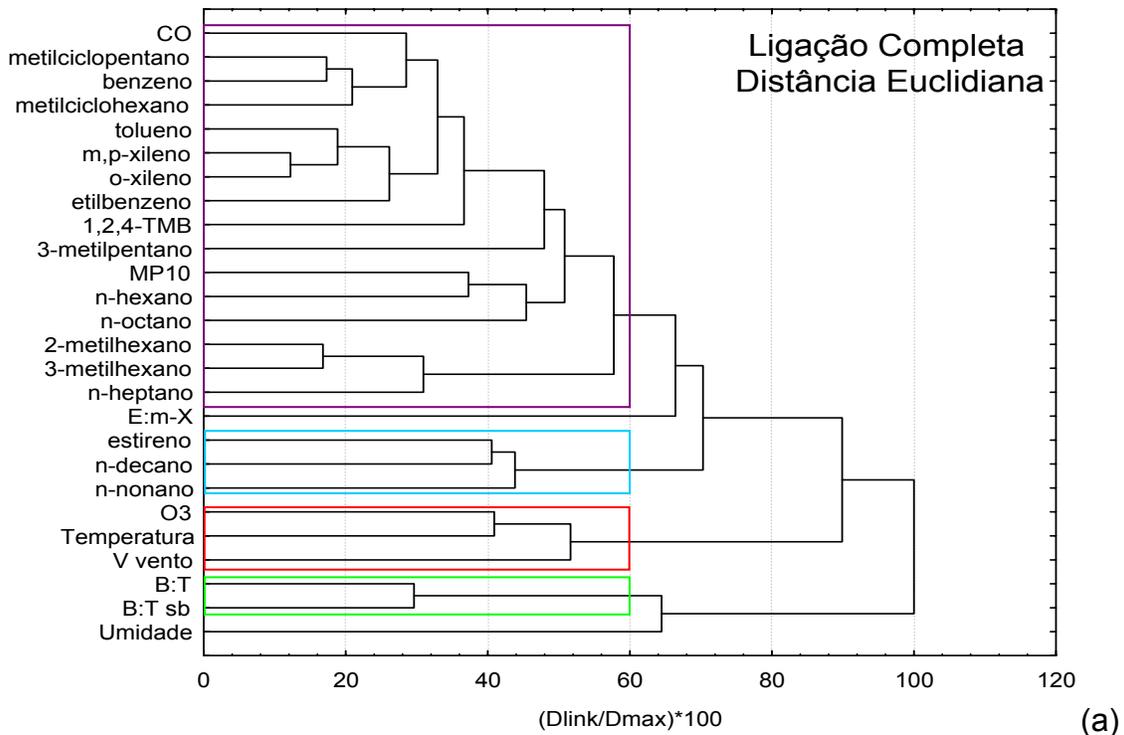


Figura 7.23 – Resultado da Análise Hierárquica de Agrupamentos para as variáveis medidas durante o monitoramento de ativo de COV na estação Pinheiros: (a) Ligação Completa e Distância Euclidiana; (b) Ligação Média e Distância *City-block*.

A principal diferença reside no fato das concentrações dos COV n-heptano, 2-metilhexano e 3-metilhexano se mostrarem como as variáveis com menor similaridade em relação ao restante do Grupo A, quando se empregou ligação completa e distância euclidiana. Esta tendência não foi verificada na Figura 7.23b e nem ficou clara na análise da Tabela 7.3, entretanto, vê-se nesta tabela que estas substâncias apresentaram pesos relativamente menores (em módulo) no quinto e no sexto fatores, quando comparadas às demais variáveis classificadas no mesmo grupo.

Observando-se os resultados das análises multivariadas efetuadas, notou-se que houve uma certa distinção entre as amostras coletadas em diferentes períodos, especialmente para um grupo de amostras coletadas à noite em períodos de calma, quando as concentrações da maioria dos COV, CO e material particulado foram maiores. As amostras coletadas em setembro de 2005 também mostraram se distinguirem das demais, por suas menores concentrações, o que parece estar relacionado principalmente com velocidades do vento maiores neste período em relação aos demais períodos de inverno.

A respeito dos poluentes monitorados, a grande maioria apresentou variações similares entre si, especialmente monóxido de carbono, material particulado e a maioria dos COV (englobando compostos aromáticos e alcanos ramificados). Alguns compostos mostraram variações de concentração diferenciadas em relação a este grupo em particular, foram eles os COV, estireno, n-decano e n-nonano. Além desses, ozônio mostrou variações de concentração distintas provavelmente por sua origem fotoquímica e, deste modo, esteve relacionado mais próximo às variações dos parâmetros meteorológicos, especialmente temperatura e velocidade do vento.

Na seção seguinte são discutidas as variações diárias apresentadas pelos poluentes durante as campanhas efetuadas.

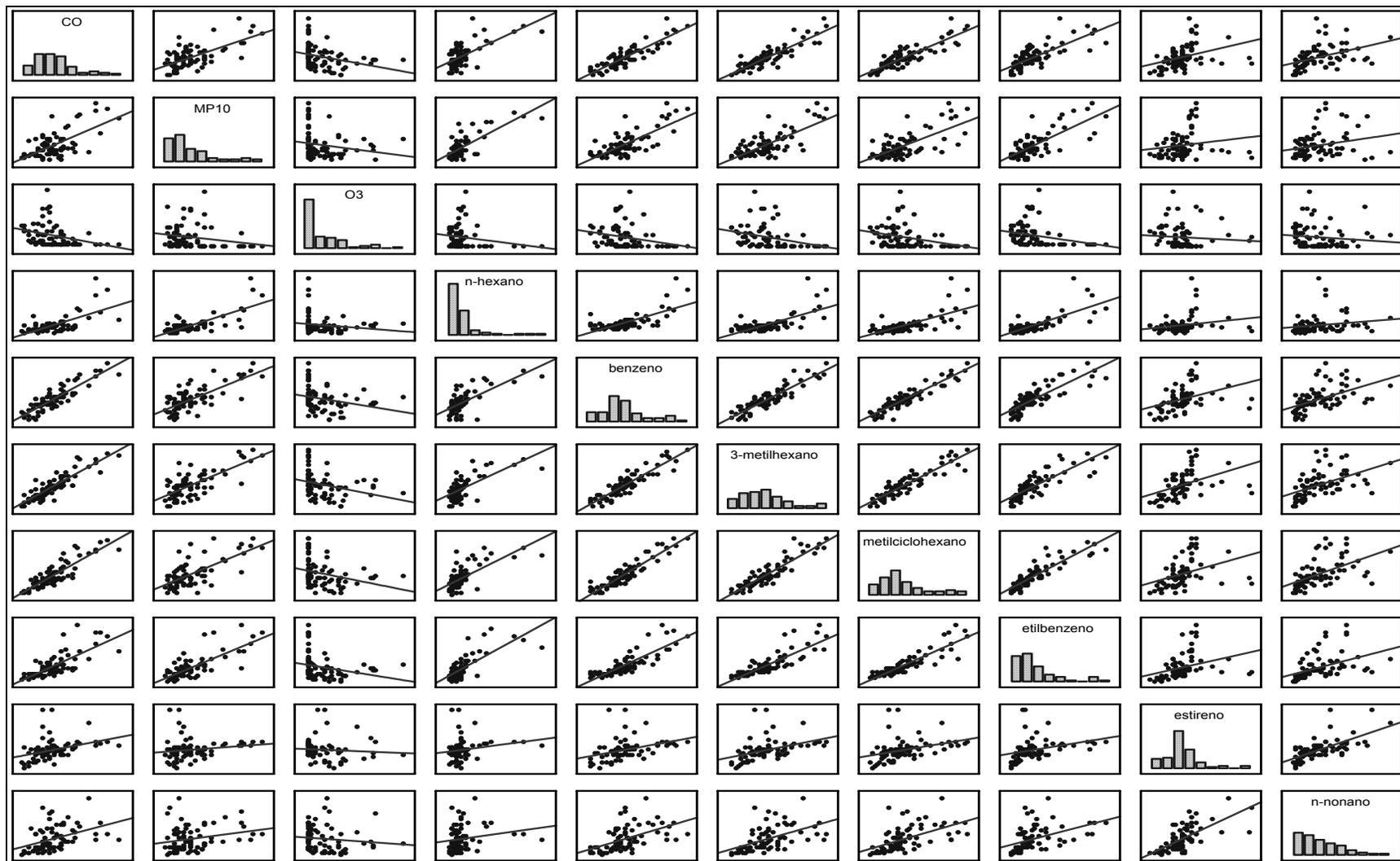
### **7.3.3.2 – Avaliação dos perfis diários de variação dos poluentes durante as campanhas.**

Os resultados das análises multivariadas apresentadas na seção anterior mostraram haver uma certa diferenciação entre as amostras coletadas em períodos distintos do ano. Deseja-se nesta seção comparar os perfis diários de concentração obtidos nas diferentes épocas do ano para verificar se há alguma característica em comum nos mesmos.

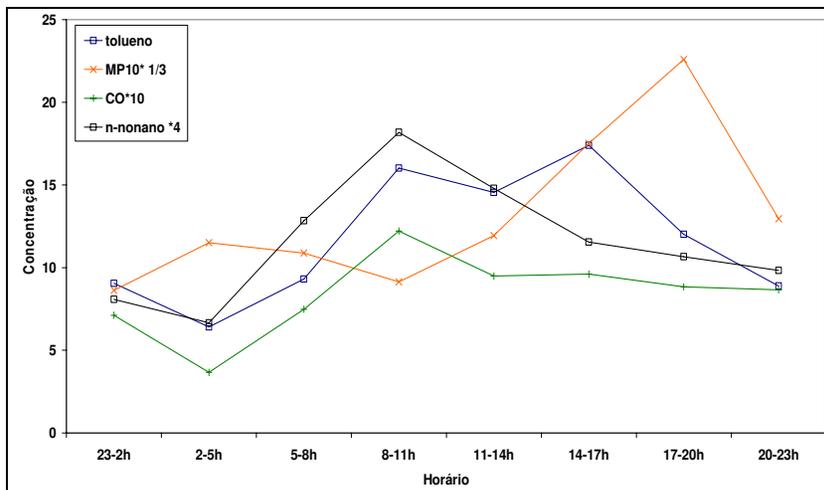
Viu-se das análises multivariadas que a maioria dos poluentes monitorados apresentou variações de concentração similares ao longo dos períodos, o que sugere correlações bem estabelecidas entre os mesmos. O Quadro 7.11 mostra que vários gráficos do tipo concentração do poluente1 versus concentração do poluente2 geraram retas bem delineadas, estabelecendo correlações lineares entre os mais variados poluentes.

Baseando-se nos resultados da seção anterior e do Quadro 7.11, escolheu-se alguns poluentes pertencentes aos grupos identificados anteriormente nas análises multivariadas a fim de serem avaliadas suas variações diárias. Para tanto, são mostrados, nas figuras e quadros a seguir, perfis de variação de concentração em função do horário para os seguintes poluentes e parâmetros meteorológicos: monóxido de carbono (ppm), material particulado ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), tolueno ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), n-nonano ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), velocidade do vento ( $\text{m s}^{-1}$ ), temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e umidade relativa do ar (%). Os dois COV foram escolhidos por indicarem variações de concentrações diferenciadas, como mostrado na seção anterior.

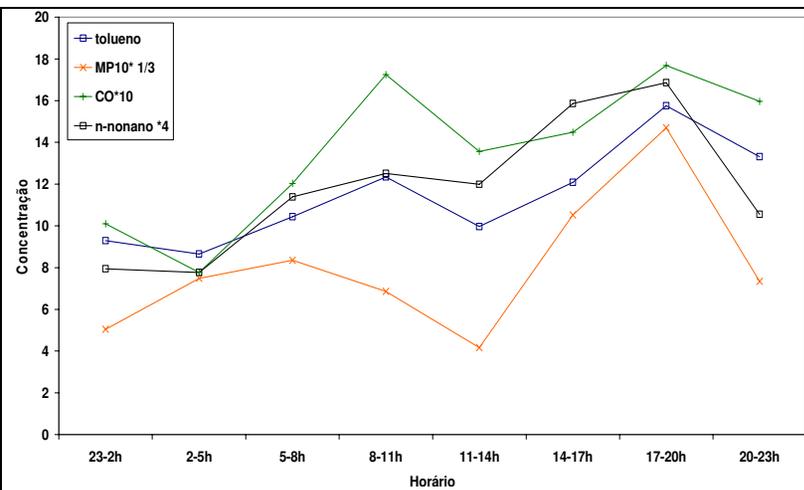
No Quadro 7.12 e Figura 7.24a são mostradas as variações de concentrações dos poluentes em função dos horários monitorados. No Quadro 7.13 e Figura 7.24b são apresentadas as variações apresentadas pelos COV selecionados e pelos parâmetros meteorológicos monitorados pela CETESB.



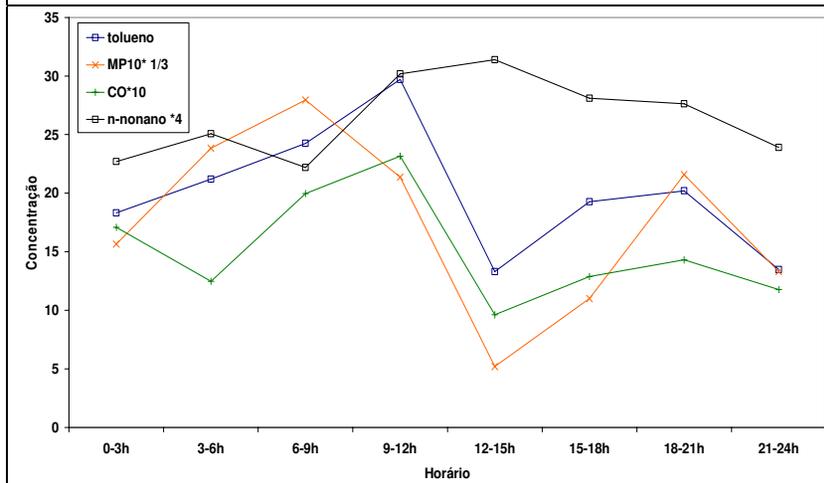
Quadro 7.11 – Correlações entre as concentrações de poluentes medidos durante as campanhas de monitoramento ativo de COV na estação Pinheiros.



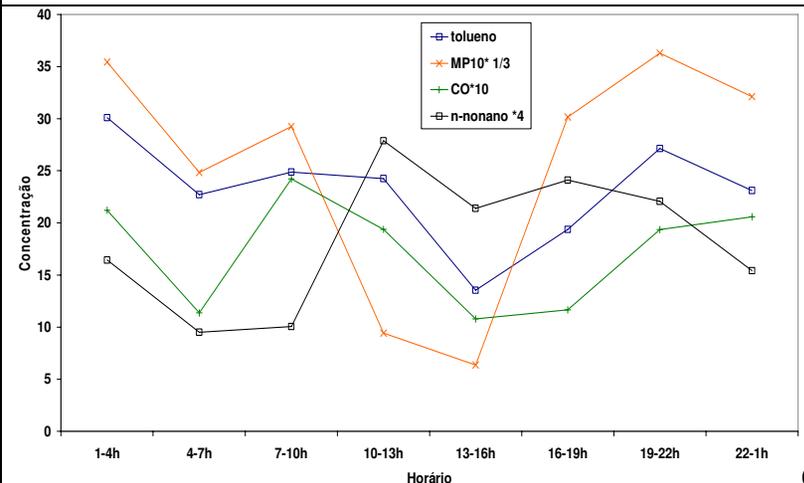
(a)



(b)

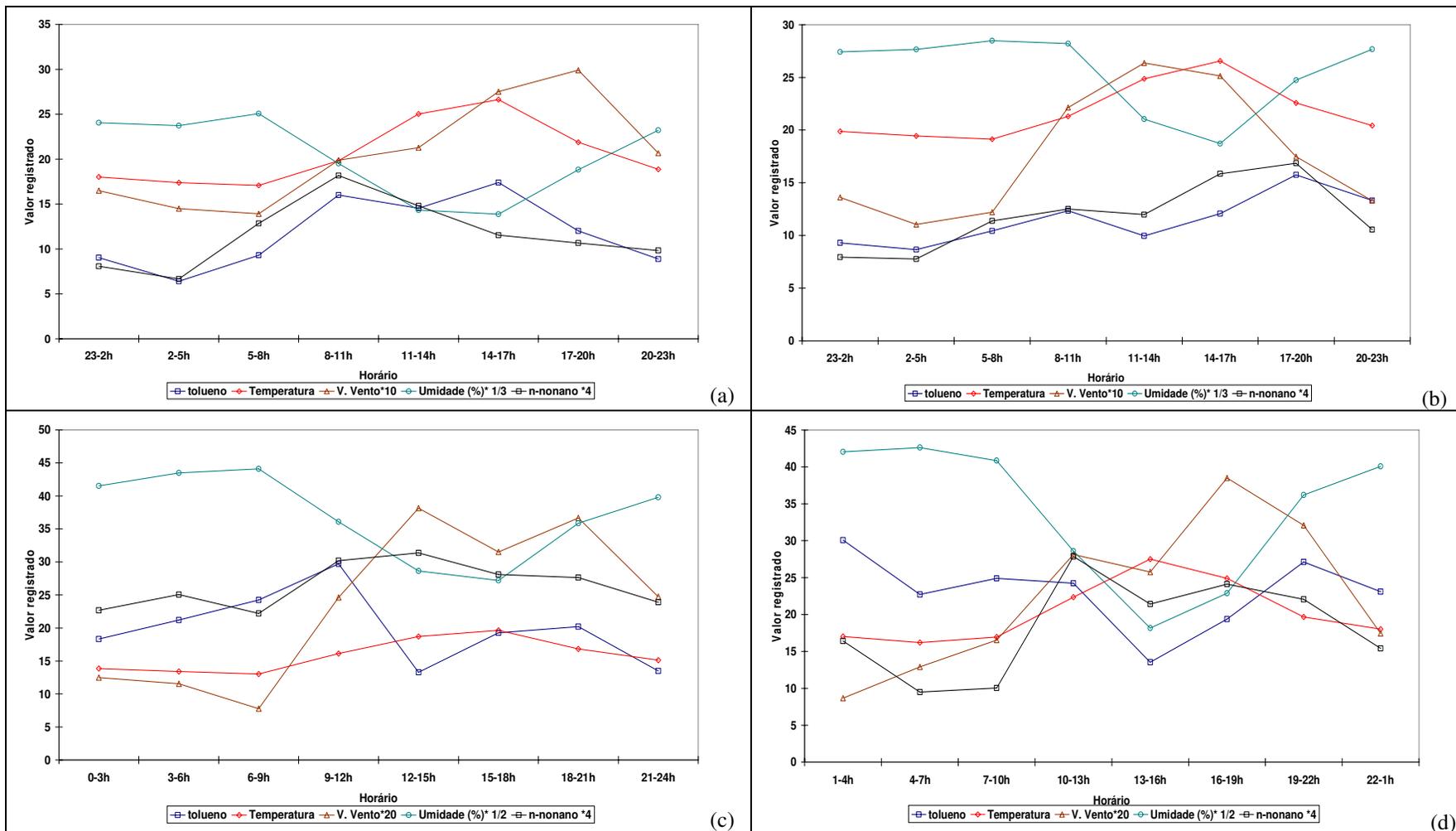


(c)

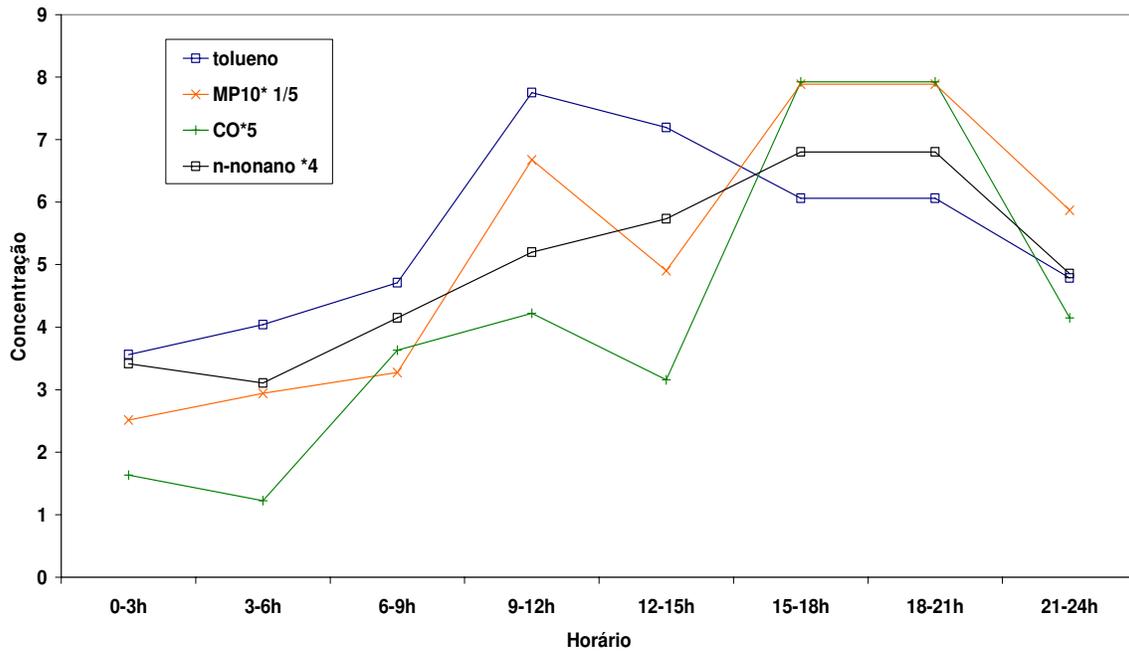


(d)

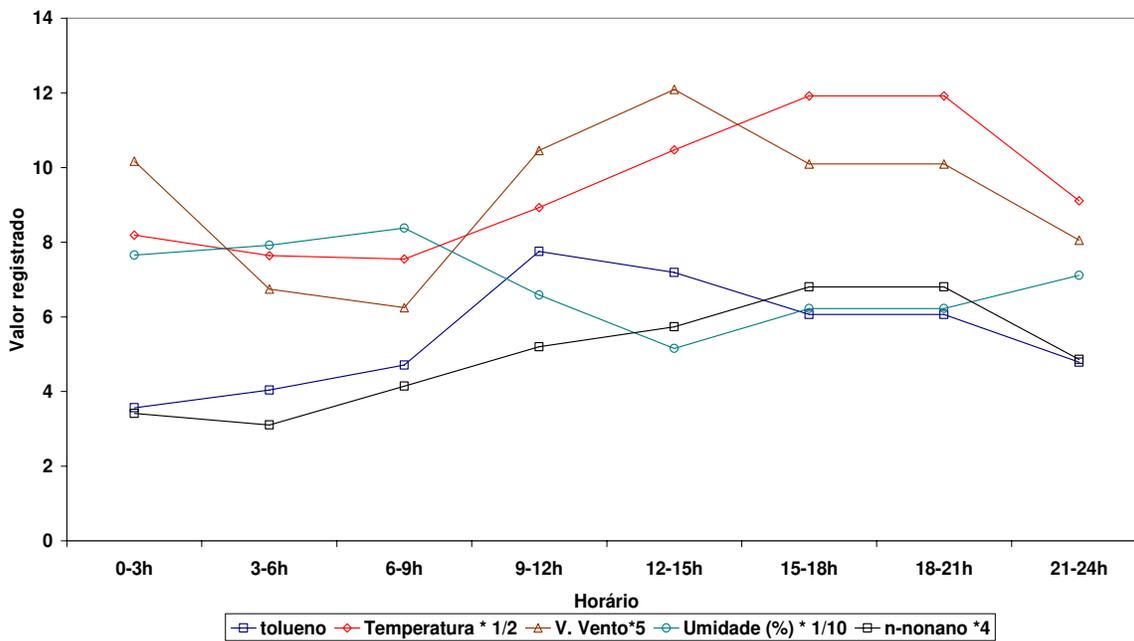
Quadro 7.12 – Perfis médios de variação de concentração em função do horário de coleta de amostras nos variados períodos de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros: (a) nov/2004, (b) dez/2004, (c) jun/2005, (d) ago/2005.



Quadro 7.13 - Perfis médios de variação da concentração de COV e parâmetros meteorológicos em função do horário de coleta de amostras nos variados períodos de monitoramento ativo de COV na Estação Pinheiros: (a) nov/2004, (b) dez/2004, (c) jun/2005, (d) ago/2005.



(a)



(b)

Figura 7.24 – Perfis médios de variação diária da concentração de poluentes e de parâmetros meteorológicos na campanha de setembro de 2005.

Vê-se em geral boa concordância entre as variações médias de concentração de COV e demais poluentes analisados em função dos horários de coleta de amostras. Na maioria das campanhas as máximas concentrações médias por período foram registradas geralmente nos mesmos horários quando há tráfego de veículos na região (8-11 h, 9-12 h e 17-20 h). Observando no Quadro 7.13 e na Figura 7.24b, nestes horários os parâmetros meteorológicos atingiram geralmente valores medianos. Entretanto, na campanha efetuada em ago/2005 (Quadro 7.12d), observaram-se concentrações relativamente altas na madrugada e em períodos noturnos (1-4 h e 19-22 h). Comparando-se com o Quadro 7.13d, vê-se que, mais especificamente no período das 1 às 4 h, foram observadas as mais baixas velocidades do vento e algumas das menores temperaturas, mostrando que neste horário as maiores concentrações foram um reflexo da maior estabilidade da atmosfera registrada nesta época do ano.

Inversamente, as menores concentrações foram observadas em horários diferentes nos vários períodos de monitoramento. Nos monitoramentos efetuados na primavera e no verão, as menores concentrações foram registradas geralmente na madrugada e no início da manhã (23-2 h e 2-5 h). Nestes mesmos horários, a temperatura e a velocidade do vento também registraram mínimos nos respectivos períodos, indicando que nestes períodos, na ausência da forte estabilidade atmosférica, mesmo com temperaturas e velocidades do vento mais amenas, a ausência de fontes de emissão (veículos) nestes horários foi determinante para as concentrações mais baixas observadas. Para períodos de inverno, principalmente os registrados em junho e agosto de 2005, observou-se também menores concentrações em horários da tarde, quando a temperatura e a velocidade do vento são maiores, mostrando mais uma vez a influência destes parâmetros meteorológicos nas concentrações observadas durante o inverno no local de estudo.

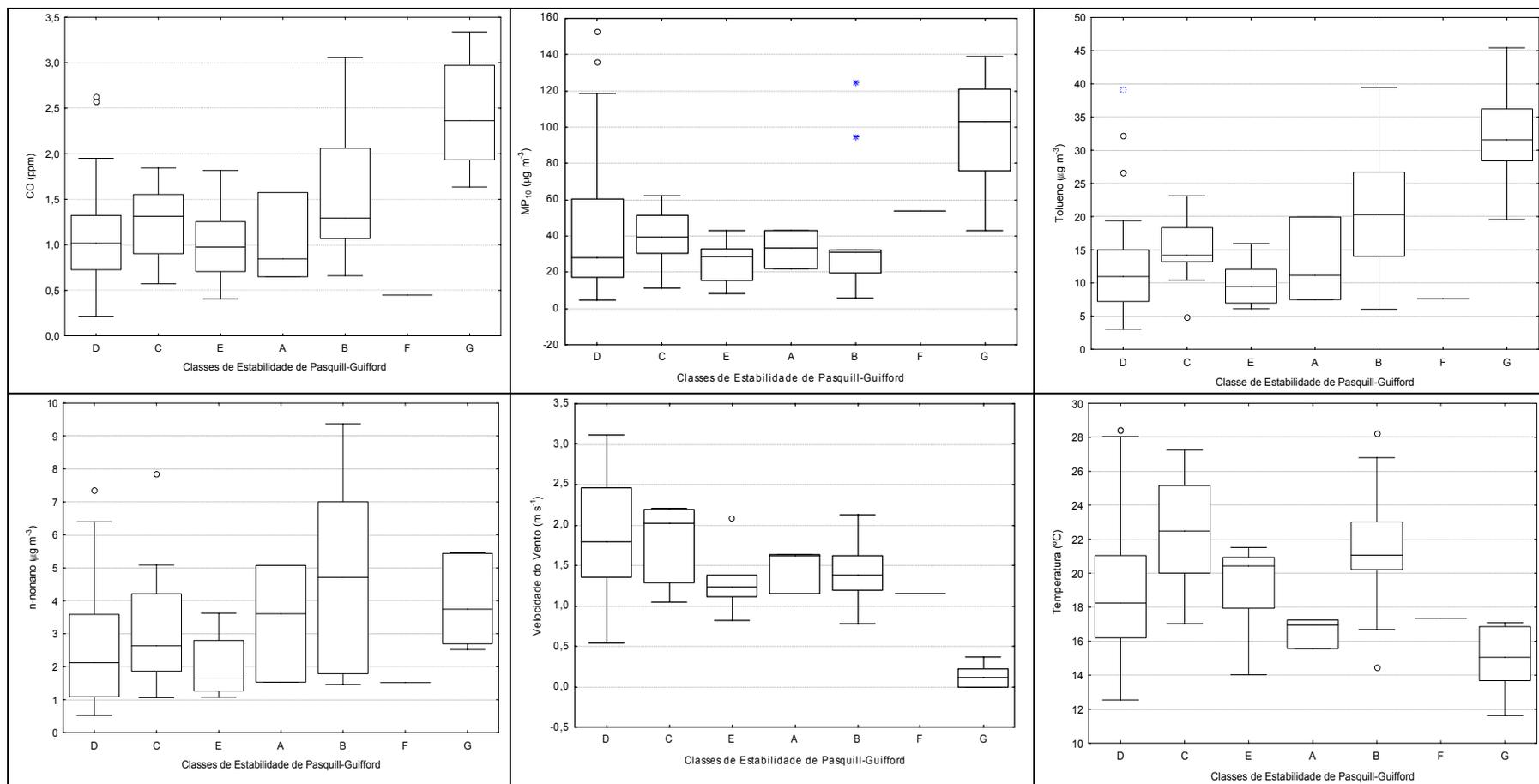
Deste modo, observou-se que foi a interação das fontes de emissão e parâmetros meteorológicos que determinaram as maiores e/ou menores concentrações de COV na região estudada. Viu-se que, a depender de fatores atmosféricos, como baixas velocidades do vento (calmaria), picos de concentração de COV e outros poluentes emitidos preponderantemente pela frota veicular

podem ser medidos em horários diferentes daqueles do rush. E, inversamente, mínimos de concentração, observados em horários com pouco fluxo de veículos na região, podem ocorrer também próximos ao meio da tarde, especialmente no inverno, em virtude da influência conjunta das maiores velocidades do vento e temperaturas que ajudam na diminuição das concentrações de poluentes nestes horários.

No Quadro 7.14 é mostrada a influência de episódios de forte estabilidade atmosférica na concentração dos poluentes e sua relação com parâmetros meteorológicos. Como visto, menores temperaturas e velocidades do vento foram observadas em períodos de calmaria, classificados como Classe G.

Observando os Box-plots obtidos, vê-se que para os poluentes avaliados as maiores concentrações foram observadas normalmente em períodos de calmaria, os quais se caracterizam principalmente por menores velocidades do vento, e algumas das temperaturas mais baixas. Exceção foi verificada para o n-nonano, o qual teve sua maior concentração mediana registrada quando a classe de estabilidade foi B, ou seja, moderadamente instável.

Observando-se os Box-plots obtidos para a temperatura, vê-se que quando a classe B foi observada, algumas das maiores temperaturas também foram medidas em termos medianos. Isto pode significar que tal composto apresenta alguma fonte evaporativa no local estudado, a qual aumenta a concentração de n-nonano quando a temperatura ambiente é maior. No entanto, este mesmo tipo de informação não foi verificada na análise de fatores principais normalizados, Tabela 7.3.



Quadro 7.14 – Box-plots em função da Classe de Estabilidade para CO, material particulado menor que 10 µm, tolueno, n-nonano, Velocidade do vento e temperatura durante o monitoramento ativo de COV. (Símbolos empregados: — Mediana;  $\square$  Quartis 25%-75%;  $\square$  Intervalo não-outlier;  $\circ$  Outliers;  $*$  Extremos).

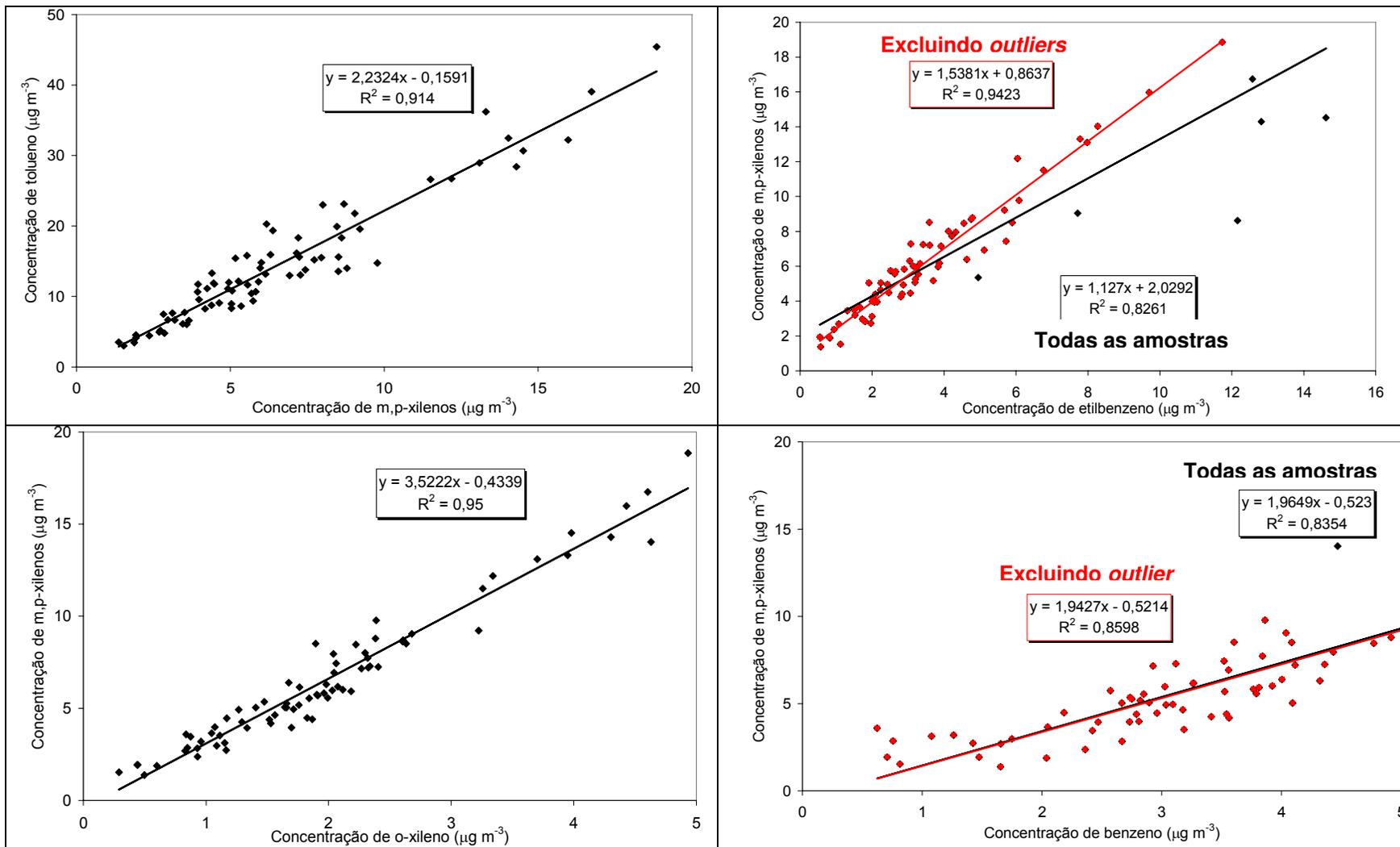
### 7.3.3.3 – Correlações obtidas entre os COV e demais poluentes.

Como mostraram as análises multivariadas efetuadas anteriormente, a grande maioria das concentrações dos poluentes monitorados esteve bem correlacionada entre si. Apresenta-se, nesta subsecção gráficos de concentração do poluente<sup>1</sup> versus concentração do poluente<sup>2</sup>, os quais permitem verificar as correlações lineares obtidas.

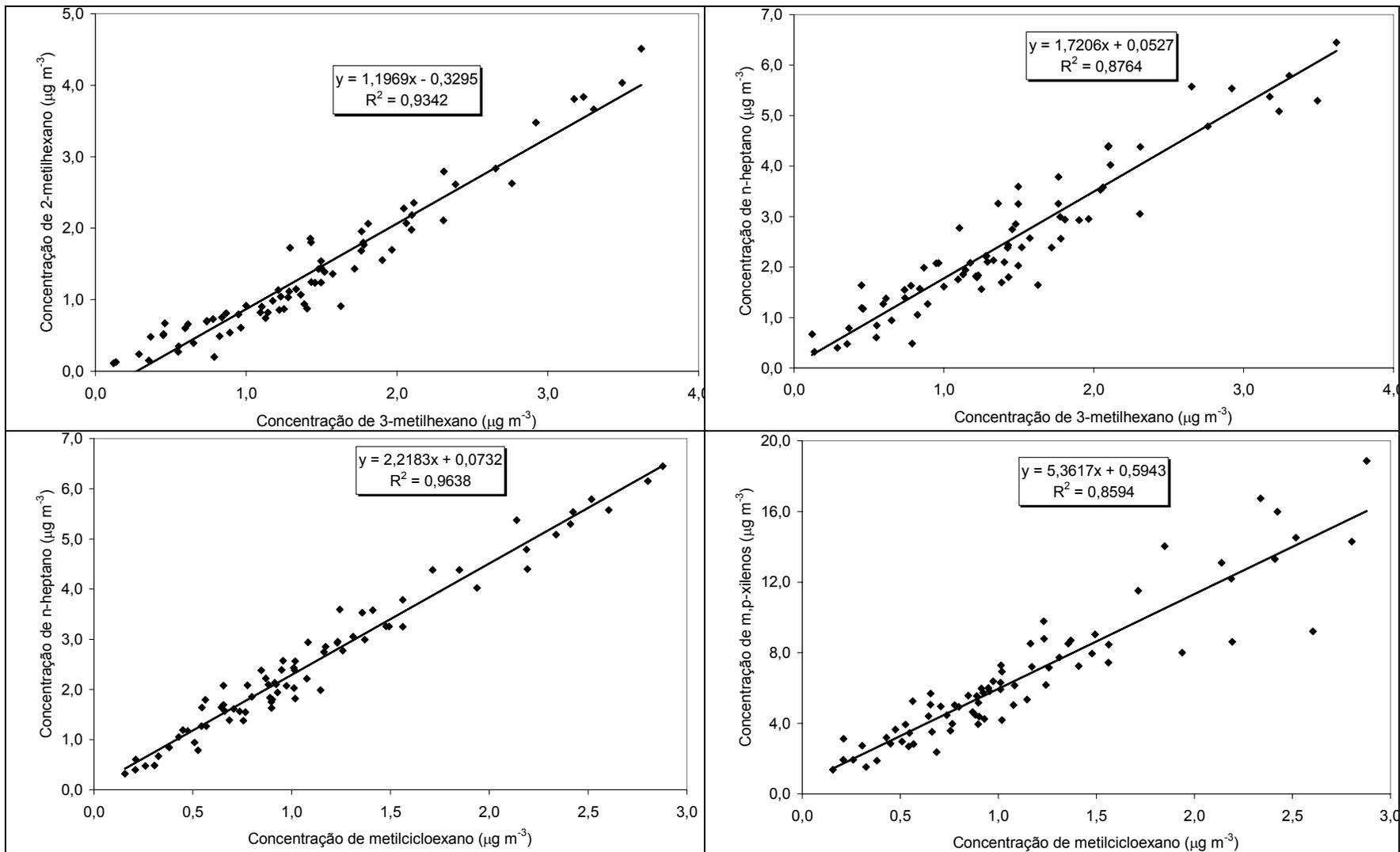
Inicialmente são mostradas as correlações obtidas entre as concentrações de COV (Quadros 7.15 e 7.16), depois são listadas correlações entre COV e, respectivamente, monóxido de carbono (Quadro 7.17) e material particulado menor que 10 µm (Quadro 7.18). Para o monóxido de carbono, como a pressão atmosférica local não foi monitorada em quase todos os períodos estudados, as concentrações deste poluente em µg m<sup>-3</sup> foram calculadas admitindo-se o valor médio da pressão atmosférica medida na Estação Ibirapuera para os anos de 2004 e 2005, isto é, 928,32 hPa.

As cores das molduras contendo às equações em cada gráfico correspondem às cores dos pontos submetidos à regressão e às das retas obtidas do ajuste linear dos dados. Desta forma, as equações e retas mostradas em preto correspondem a todas as amostras apresentadas e as apresentadas em vermelho referem-se aquelas obtidas com a exclusão de possíveis *outliers*. Deste modo, por exemplo, no Quadro 7.15, as retas destacadas em vermelho foram obtidas da regressão dos pontos marcados nesta mesma cor, os quais excluem algumas amostras que demonstraram comportamento diferenciado das demais.

Nos Quadros 7.15 e 7.16, vê-se, como nos capítulos anteriores, correlações lineares bem definidas ( $R^2 > 0,70$ ) para os COV entre si. Coeficientes de regressão tão altos quanto 0,95 foram encontrados para os COV m,p-xilenos e o-xileno ou n-heptano e metilciclohexano.



Quadro 7.15 – Correlações lineares encontradas entre compostos aromáticos durante o monitoramento ativo na Estação Pinheiros.



Quadro 7.16 – Correlações lineares encontradas entre diversos COV durante o monitoramento ativo na Estação Pinheiros.

Mais uma vez merecem destaque as correlações observadas entre compostos aromáticos, especialmente entre xilenos e etilbenzeno. Para o gráfico obtido entre m,p-xilenos e etilbenzeno, verificou-se que algumas amostras coletadas durante noites de inverno, em períodos de calmaria, apresentaram concentrações de etilbenzeno relativamente mais altas que o perfil apresentado pelas demais. A eliminação destas mostrou uma correlação melhor entre estes compostos. Empregando-se a relação entre m- e p-xilenos, encontrada por MONOD et al.(2001), onde no pico m,p-xilenos cerca de 70 % corresponde ao m-xileno, foram obtidas as seguintes relações:

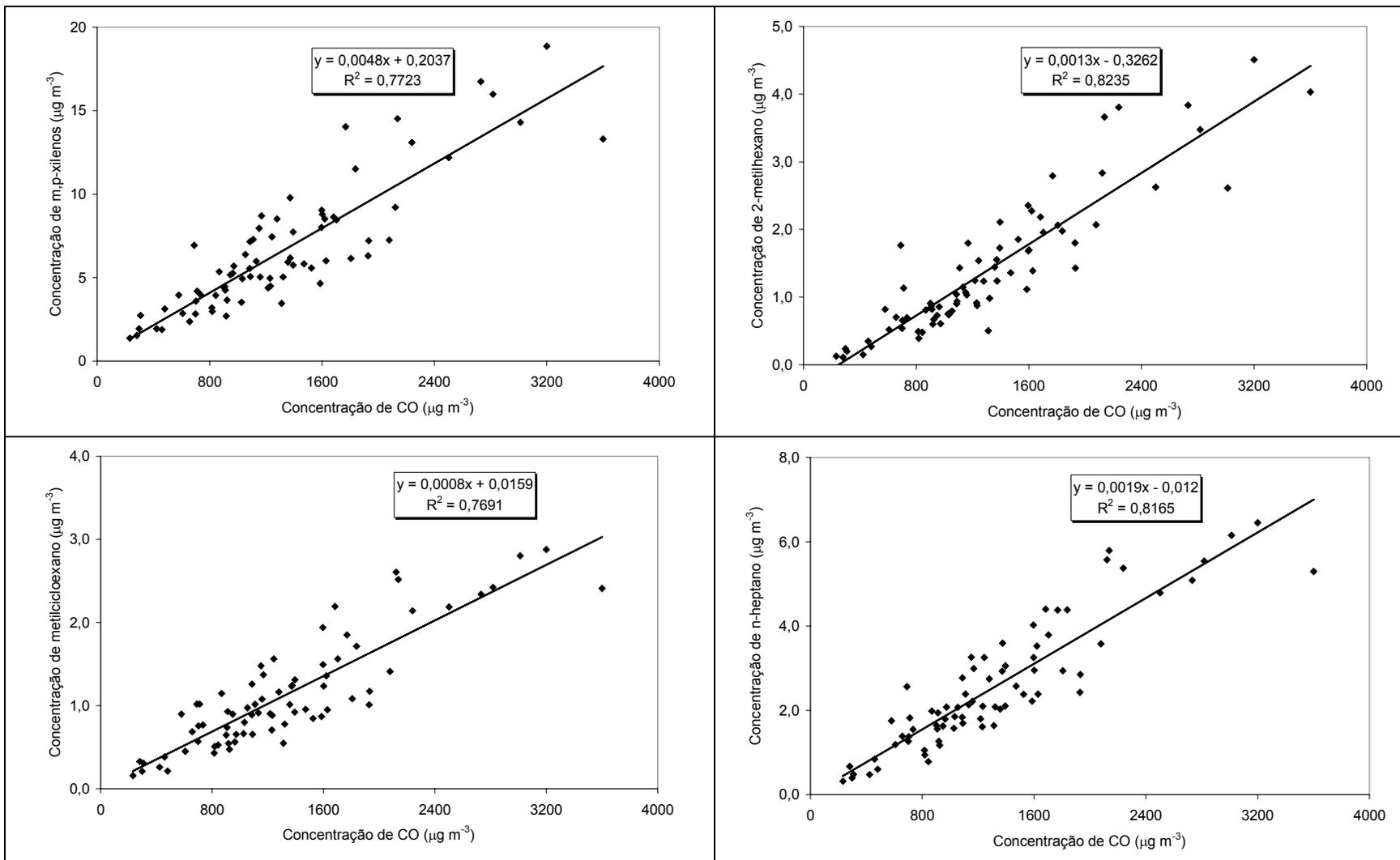
$$\text{Concentração de m-xileno} = 1,071 \times (\text{Concentração de etilbenzeno}) + 0,6046$$

$$\text{Concentração de m-xileno} = 2,466 \times (\text{Concentração de o-xileno}) + 0,3037$$

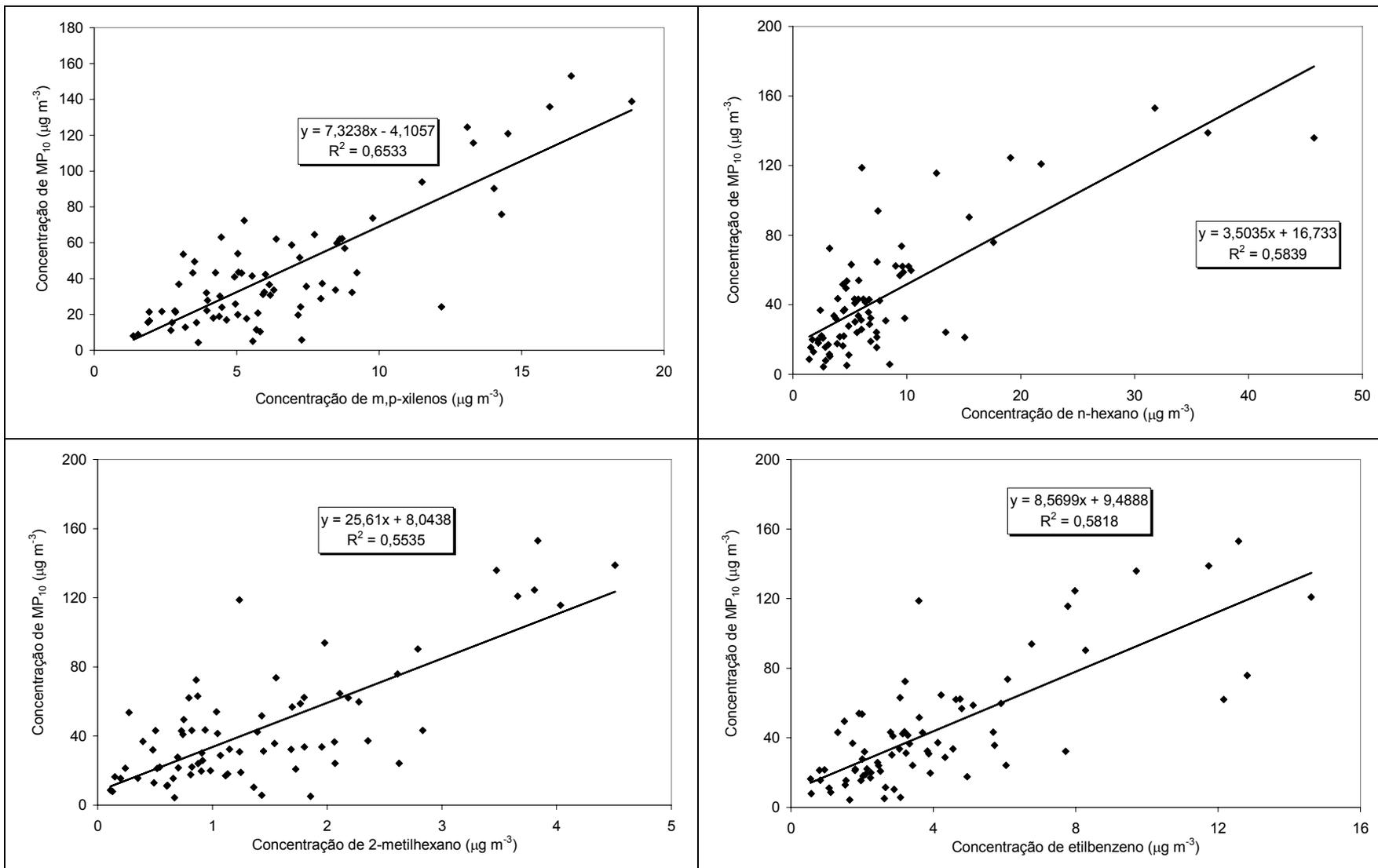
Comparando-se os resultados acima com os valores encontrados por MONOD et al. (2001), mostrados na Tabela 2.11, vê-se que as inclinações das retas obtidas são diferentes das encontradas por estes autores, sendo menor para a relação m-xileno/etilbenzeno (2,33) e maior para a relação m-xileno/o-xileno (1,81). Entretanto, as inclinações observadas no Quadro 7.15 durante o monitoramento ativo de COV são próximas às encontradas durante a validação da amostragem passiva, indicando que no local estudado estes compostos se apresentam em razões diferentes das encontradas por MONOD et al. (2001). Como discutido anteriormente, as diferenças observadas refletem possivelmente modificações nas condições meteorológicas típicas do local de estudo e alterações devido às diferentes fontes de emissão de COV, dentre elas os tipos de combustíveis empregados aqui no Brasil, os quais são diferentes dos encontrados em outras localidades estudadas na literatura científica.

No Quadro 7.17 podem ser visualizadas algumas das correlações lineares com maior coeficiente de determinação ( $R^2$ ) encontradas entre concentrações de COV e concentração de monóxido de carbono. Verifica-se, como no capítulo 5, correlações bem estabelecidas entre alguns COV e CO, destacando-se os compostos 2-metilhexano, n-heptano e metilcicloexano como alguns dos compostos que mostraram melhor correlação com CO. Este resultado confirma o que foi obtido por CHANG et al. (2006), sobre o emprego de cicloalcanos e alcanos ramificados como traçadores de emissões veiculares de COV, no lugar de compostos aromáticos.

No Quadro 7.18 são observadas as correlações obtidas por diversos COV e  $MP_{10}$ . Nota-se que as correlações não são tão boas quanto as observadas entre poluentes gasosos. Acredita-se que isto possa ter ocorrido por conta dos diferentes mecanismos de formação de particulados e fontes de emissão diferentes dos escapamentos dos veículos.



Quadro 7.17 – Correlações lineares obtidas entre COV e CO durante o monitoramento ativo na Estação Pinheiros.



Quadro 7.18 – Correlações lineares obtidas entre COV e  $MP_{10}$  durante o monitoramento ativo na Estação Pinheiros.

#### **7.4 – CONCLUSÕES OBTIDAS A PARTIR DO MONITORAMENTO ATIVO DE COV NA ESTAÇÃO PINHEIROS, SÃO PAULO.**

Foram monitoradas, por amostragem ativa em amostrador seqüencial de tubos (STS-25), as concentrações de cerca de vinte COV durante cinco períodos distintos, por 48 horas cada um deles. Um total de 78 amostras foram coletadas e avaliadas a fim de se investigarem variações temporais (sazonais e diárias) nas concentrações dos poluentes, especialmente os COV. Verificou-se que os compostos presentes em maiores níveis foram tolueno, n-hexano, m,p-xilenos, etilbenzeno, benzeno e 1,2,4-trimetilbenzeno (1,2,4-TMB), não necessariamente nesta ordem em todas as campanhas. As maiores concentrações foram registradas nos meses de junho e agosto de 2005, períodos correspondentes ao início e meio do inverno, portanto, quando as condições meteorológicas foram em geral mais desfavoráveis à dispersão dos poluentes.

Os perfis de variação temporal das concentrações dos compostos não foram similares nos vários períodos monitorados. Para a maior parte dos compostos, a análise da variação temporal das concentrações registradas e as análises multivariadas mostraram haver fatores característicos que elevam as concentrações da maioria dos poluentes em alguns períodos específicos. As análises efetuadas sugerem que dois tipos de fatores influenciaram mais preponderantemente as concentrações dos poluentes analisados: o primeiro estaria relacionado às emissões veiculares (que provocam picos de concentração de alguns compostos em horários de intenso movimento de veículos na região) e o outro estaria relacionado às piores condições de dispersão, especialmente durante períodos de calma nas noites de inverno (responsável pelo aparecimento de picos de concentração nestes horários). As concentrações locais monitoradas são, portanto, resultado das emissões veiculares e da influência de fatores meteorológicos. A presença de outros tipos de fontes de emissão na região aparentemente não provocou variações significativas nas concentrações dos COV monitorados.

Diferentes perfis de variação temporal foram obtidos, especialmente quando comparados os perfis observados na primavera e verão com períodos de inverno. Na primavera e verão, as máximas concentrações diárias ocorreram geralmente em horários com maior tráfego de veículos na região. Já em períodos de inverno, notou-se uma característica marcante: a ocorrência períodos de calmaria, sobretudo durante a noite, quando geralmente se observam inversões térmicas. Este evento provocou o acúmulo de poluentes na atmosfera, causando aumento das concentrações de COV em horários diferentes do rush. Durante estes períodos de calmaria as concentrações dos poluentes, exceto ozônio, foram as maiores registradas durante todo o monitoramento efetuado.

As análises multivariadas mostraram haver pelo menos dois grupos de COV com variações distintas nas campanhas efetuadas. O primeiro grupo englobaria a grande maioria dos COV e estaria relacionado a emissões veiculares preponderantemente do escapamento dos veículos, pois a correlação destes COV com CO foi geralmente muito boa. O segundo grupo conteve os compostos n-nonano, n-decano e estireno, os quais demonstraram variações temporais similares entre si, mas diferentes dos demais COV. Aparentemente, este grupo pode estar relacionado com algum tipo de emissão diferente da veicular, a qual não foi identificada nas análises efetuadas.

Foram investigadas as correlações obtidas entre alguns poluentes monitorados. Viu-se que correlações lineares bem estabelecidas ( $R^2 > 0,70$ ) foram observadas entre as concentrações de diversos poluentes, especialmente entre aqueles classificados no grupo com mais COV, mesmo considerando todas as variações meteorológicas observadas nas diversas campanhas. Isto reforça a idéia deste grupo está associado ao tipo característico de fonte poluidora desta região (emissão veicular), a qual exerce uma influência contínua durante todo o ano.

Por fim, observou-se mais uma vez que, da mesma forma que no trabalho de CHANG et al. (2006), COV como metilcicloexano, 2-metilhexano, 3-metilhexano mostraram correlações lineares com CO tão boas ou melhores que compostos aromáticos. Isto reforça a sugestão de CHANG et al. (2006) destes compostos como traçadores de emissões veiculares mais efetivos que compostos aromáticos, visto que estes últimos apresentam outras fontes de emissão potenciais além das veiculares.

No capítulo 8 são mostradas comparações entre as concentrações registradas nesta pesquisa com resultados da literatura científica e a estimativa do potencial de formação de ozônio pelos COV analisados em cada campanha.

# Capítulo 8

Concentrações de COV na  
RMSP e seu Potencial  
para Formar Ozônio.

## **8.1 – INTRODUÇÃO.**

Nos capítulos anteriores, foram descritas diversas campanhas efetuadas na RMSP as quais tiveram o objetivo, dentre outros, de determinar as concentrações dos COV de interesse nas diversas localidades estudadas.

Neste capítulo será apresentado como os níveis de COV registrados nesta pesquisa na RMSP se situam frente aos níveis obtidos em outros estudos nesta região, em outros lugares do Brasil e do Mundo.

Adicionalmente, serão apresentados, para várias campanhas efetuadas nesta pesquisa, os potenciais para formação de ozônio dos COV estudados, permitindo verificar quais destes estão contribuindo mais significativamente para a formação do ozônio na região.

## **8.2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS NÍVEIS DE COV REGISTRADOS NESTA PESQUISA E VALORES REPORTADOS NA LITERATURA CIENTÍFICA.**

Como visto nos capítulos anteriores, especialmente no capítulo 2, já são freqüentes na literatura científica estudos que envolvam a determinação da concentração de COV nos mais diversos locais. Nesta seção, procurou-se, portanto, comparar os resultados de estudos realizados somente em atmosferas urbanas onde era esperada uma influência significativa de emissões veiculares. Estes critérios foram estabelecidos a fim de se realizar uma comparação mais eqüitativa entre as concentrações registradas nos diversos lugares e épocas.

Na Tabela 8.1 e Figura 8.1 são mostrados os resultados de diversas campanhas efetuadas nesta pesquisa. Na Tabela 8.1, os números entre parênteses correspondem aos números de amostras coletadas nas mesmas. Como se observa, as concentrações registradas variaram bastante de uma campanha para outra, sendo as maiores concentrações registradas nas imediações dos túneis. Nota-se também que para os lugares amostrados em mais de uma campanha, as maiores concentrações foram observadas em períodos de outono e inverno, isso vale tanto para a amostragem ativa quanto passiva.

Tabela 8.1 – Resultados Médios registrados nesta pesquisa durante as diversas campanhas realizadas na RMSP.

COV	Concentrações médias ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )							Resultados Gerais (385)			
	TJQ Fora (14)	TMM Fora (10)	Estação Pinheiros (set/2004) (72)	Monitoramento passivo primavera-verão 2004-2005 (131)	Monitoramento passivo outono-inverno 2004-2005 (80)	Monitoramento ativo (Pinheiros) primavera-verão 2004-2005 (46)	Monitoramento ativo (Pinheiros) outono-inverno 2004-2005 (32)	Média	Desvio Padrão	Coef. de variação (%)	Intervalo com 95 % de Confiança
<b>3-metilpentano</b>	3,9	-	2,6	1,5	2,1	1,8	2,6	<b>2,0</b>	1,1	56,9	0,1
<b>n-hexano</b>	16,1	5,3	8,3	4,9	7,1	5,1	11,4	<b>7,0</b>	6,9	98,2	0,7
<b>metilciclopentano</b>	3,8	1,0	2,1	1,9	2,5	1,0	2,4	<b>2,0</b>	1,2	60,8	0,1
<b>benzeno</b>	7,0	-	3,4	1,5	2,7	2,6	5,1	<b>2,7</b>	2,2	83,6	0,2
<b>cicloexano</b>	-	-	2,0	2,0	2,3	1,1	1,6	<b>1,8</b>	0,6	32,9	0,1
<b>2-metilhexano</b>	-	2,1	1,7	1,6	2,2	0,9	2,2	<b>1,7</b>	0,9	54,9	0,1
<b>3-metilhexano</b>	3,5	0,8	1,8	1,2	1,7	1,1	2,1	<b>1,6</b>	0,9	58,9	0,1
<b>n-heptano</b>	6,4	2,9	2,6	2,2	3,1	2,0	3,9	<b>2,8</b>	1,8	64,1	0,2
<b>metilcicloexano</b>	2,5	0,6	1,5	1,0	1,7	0,7	1,7	<b>1,3</b>	0,9	64,9	0,1
<b>tolueno</b>	28,7	32,0	20,3	12,1	22,4	9,6	21,6	<b>17,4</b>	9,9	56,7	1,0
<b>n-octano</b>	3,5	2,5	1,7	1,5	1,9	1,2	2,4	<b>1,8</b>	1,0	56,9	0,1
<b>etilbenzeno</b>	15,9	9,3	4,4	3,2	5,2	2,3	6,5	<b>4,6</b>	4,9	106,3	0,5
<b>m,p-xilenos</b>	43,3	16,9	8,7	6,3	9,7	4,3	9,9	<b>9,2</b>	12,6	137,3	1,3
<b>estireno</b>	13,3	4,5	3,0	1,2	2,0	2,0	2,8	<b>2,5</b>	4,0	161,9	0,4
<b>o-xileno</b>	19,9	5,3	2,8	2,1	3,6	1,4	2,9	<b>3,3</b>	5,2	161,0	0,5
<b>n-nonano</b>	4,2	3,3	2,7	2,5	2,3	1,9	4,5	<b>2,7</b>	1,4	50,6	0,1
<b>cumeno</b>	11,3	2,1	-	-	-	-	-	<b>0,5</b>	3,8	804,9	0,4
<b>1,3,5-TMB</b>	6,3	1,7	1,1	0,7	1,1	0,8	1,4	<b>1,2</b>	1,6	135,4	0,2
<b>1,2,4-TMB</b>	28,5	6,4	4,4	2,2	3,1	2,6	4,5	<b>4,1</b>	6,9	168,1	0,7
<b>n-decano</b>	6,6	2,5	2,1	0,8	1,0	2,0	2,9	<b>1,6</b>	2,1	126,4	0,2

Chamam atenção na Tabela 8.1 os elevados valores encontrados para o coeficiente de variação. Dentre os compostos que apresentaram maior variação de concentração, destacam-se cumeno, 1,2,4-TMB, estireno, o-xileno, e m,p-xilenos. Como se pode notar, isto está associado às maiores concentrações destes compostos observadas, sobretudo, no ambiente externo ao Túnel Jânio Quadros. Inversamente, ciclohexano, n-nonano, 2-metilhexano, 3-metilpentano, tolueno e n-octano foram os COV que apresentaram níveis atmosféricos mais parecidos considerando todas as campanhas efetuadas.

As maiores concentrações foram registradas para os COV: tolueno, m,p-xilenos, n-hexano, etilbenzeno e 1,2,4-trimetilbenzeno. À exceção do n-hexano, PRETTO (2005) identificou todos os outros entre os oito COV presentes em maiores concentrações em seus estudos. Vale lembrar que a autora também analisou olefinas e compostos com quatro e cinco átomos de carbono.

Na Figura 8.1 e demais figuras que serão apresentadas a seguir são indicados os resultados para n-hexano, BTEX e 1,2,4-TMB. Estes COV foram escolhidos para efeito de comparação por serem os mais estudados em pesquisas publicadas na literatura científica e por constituírem, à exceção do benzeno e o-xileno, aqueles quantificados em maiores concentrações nas campanhas realizadas neste trabalho. Foram tomados para efeito de comparação os resultados das seguintes campanhas:

- Amostragem no ambiente externo aos Túneis Jânio Quadros e Maria Maluf [TJQ Fora (mar/2004) e TMM Fora (mai/2004)]. Resultados do capítulo 4;
- Validação da amostragem passiva de COV (Pinheiros set/2004). Resultados do capítulo 5;
- Monitoramento passivo nas oito estações da CETESB localizadas na RMSP, campanhas efetuadas na primavera e no verão [passivo RMSP (prim-ver)] e campanhas efetuadas no outono e no inverno [passivo RMSP (out-inv)]. Resultados do capítulo 6;
- Campanhas de monitoramento ativo de COV na estação Pinheiros de avaliação da qualidade do ar. Campanhas efetuadas na primavera e verão

[ativo Pinheiros (prim-ver)] e campanhas efetuadas no outono e no inverno [ativo Pinheiros (out-inv)]. Resultados do capítulo 7;

- Resultado global das campanhas citadas acima, constando de um total de 385 amostras coletadas na RMSP em vários períodos (Global RMSP). A média apresentada é uma ponderação das concentrações médias obtidas pelo número de amostras coletadas em cada campanha.

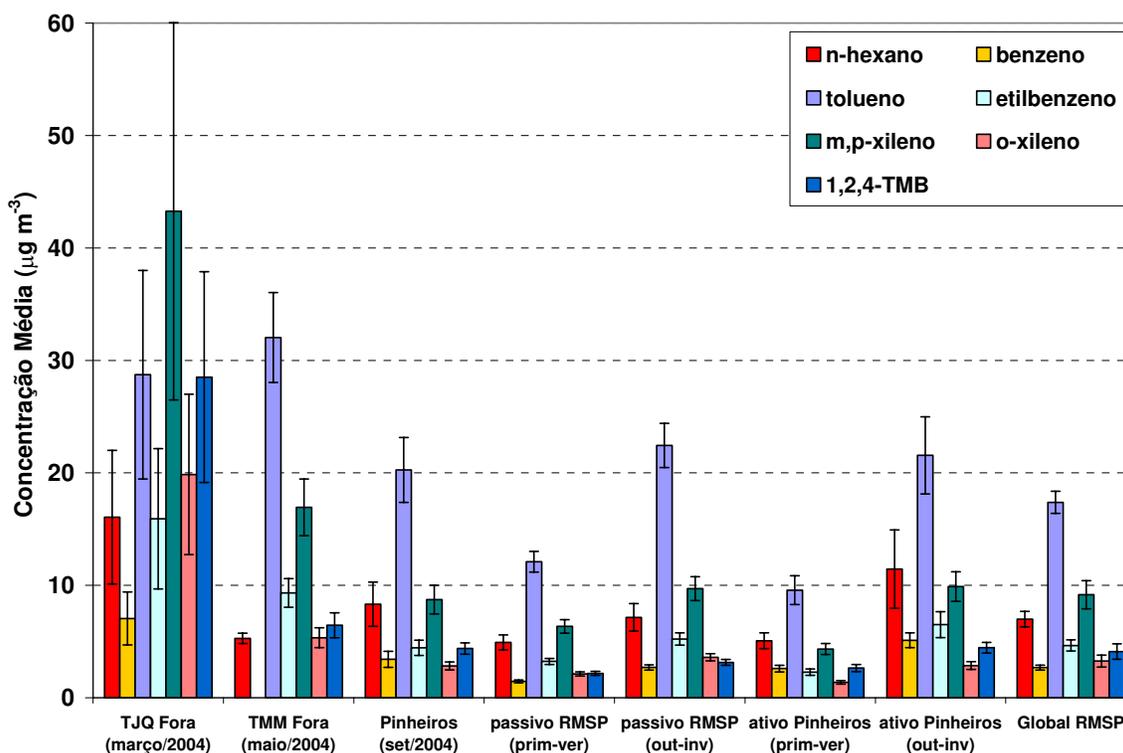


Figura 8.1 – Comparação entre concentrações médias registradas nesta pesquisa.

Para efeito de comparação com outras cidades e outras campanhas realizadas na RMSP, são mostrados os gráficos a seguir que confrontam os resultados obtidos nesta pesquisa com resultados de outros trabalhos científicos. Nos parágrafos a seguir seguem mais detalhes sobre os estudos escolhidos para esta comparação. Alguns deles já foram previamente abordados no capítulo 2. Neste capítulo será dada ênfase a detalhes experimentais.

BROCCO et al. (1997) monitoraram o nível de compostos aromáticos em Roma. Dois locais com predominância de emissões veiculares foram monitorados nos anos de 1992 e 1993 por duas técnicas analíticas diferentes: DOAS (Differential Optical Absorption Spectrometer) e adsorção em TENAX TA seguida de dessorção térmica e análise em cromatógrafo gasoso com detecção por ionização em chama. As amostras foram coletadas continuamente durante alguns períodos do ano, incluindo o inverno, quando as maiores concentrações foram observadas. Os valores apresentados nas figuras mostradas a seguir correspondem às médias obtidas a partir das coletas em tubos adsorventes.

GEE e SOLLARS (1998) coletaram COV em tubos adsorventes contendo os sólidos Carbo-pack B e Carbo-sieve SIII. Diversas cidades da Ásia e América Latina foram estudadas. Os períodos de coleta corresponderam à aproximadamente uma semana, durante os anos de 1995 e 1996. Em cada cidade estudada, foram amostrados diversos locais, incluindo locais próximos e distantes de fontes veiculares significativas. Não foram citados mais detalhes sobre a coleta de amostras (horário e tempo de coleta, número de amostras coletadas, condições meteorológicas durante a amostragem). As análises empregaram dessorção térmica, cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (quantificação) e espectrometria de massas (identificação).

GROSJEAN et al. (1998a e 1998b) coletaram 46 amostras, durante um período de um ano (março de 1996 a abril de 1997), no centro de Porto Alegre, em áreas dominadas por emissões veiculares. Todas as amostras foram coletadas às 8:30 h da manhã, uma vez a cada 7 ou 14 dias, em SUMMA canisters de 850 mL, durante um tempo de amostragem de 1 minuto. As análises empregaram cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (quantificação) e espectrometria de massas (identificação). Em GROSJEAN et al. (1998a) é mostrado o resultado obtido para uma amostra típica de inverno (coletada no dia 24 de julho de 1996). Em GROSJEAN et al. (1998b) são apresentados os resultados médios obtidos na campanha completa.

THIJSSE et al. (1999) analisaram a presença de COV em algumas localidades da cidade de Berlin. Três campanhas foram efetuadas (4 a 7 de junho, 16 a 23 de julho e 14 a 21 de agosto de 1996). As condições meteorológicas registradas foram típicas do verão local, com temperaturas variando de 20 a 29°C. Períodos de 2 h de amostragem foram empregados, sendo coletadas 4 amostras por dia (em duplicata), incluindo horários pela manhã, tarde e noite. Os COV contendo de 4 a 14 átomos de carbono foram coletados em tubos contendo os seguintes sólidos adsorventes: Carbopack-C, Carbopack-B e Carbosieve-SIII. A análise se deu por dessorção térmica, seguida de cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas. Os resultados apresentados nas figuras a seguir correspondem às maiores médias registradas nas campanhas, as quais foram registradas numa rua com movimento intenso de veículos dentro da cidade.

COLÓN et al. (2001) coletaram 90 amostras, incluindo canisters (de 1 e 1,8 L) e tubos adsorventes (air toxics), em seis localidades da cidade de São Paulo, mais precisamente em estações de avaliação da qualidade do ar da Cetesb (Cerqueira César, Ibirapuera, Lapa, Parque D. Pedro, Congonhas) e no Túnel 9 de Julho. As amostras foram coletadas por tempos diferentes, variando de 1 a 4 horas, em horários diferentes do dia (manhã e tarde). Os dias de coleta foram de segunda a sexta-feira, exceto em Congonhas, onde as mesmas foram coletadas num sábado. As análises, tanto de canisters quanto tubos, foram efetuadas via cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas. As temperaturas ambientes estiveram, em sua maioria, abaixo dos 20°C. Nos gráficos a seguir, não foram incluídos os dados coletados dentro do túnel. Para conversão dos dados em  $\mu\text{g m}^{-3}$  empregou-se uma temperatura de 20°C e uma pressão de 928,32 hPa.

FERNANDES et al. (2002) coletaram BTX (benzeno, tolueno e xilenos) em tubos adsorventes XAD-2, em quatro localidades da cidade do Rio de Janeiro (Alto da Boa Vista, Ilha do Governador, CBD - *Central Business District* e Av. Brasil). Os períodos de coleta corresponderam a dezembro de 1998, janeiro e março de 1999. Não foram informados mais detalhes a respeito da amostragem (horário e tempo de coleta, número de amostras coletadas, condições

meteorológicas durante a amostragem). A análise dos tubos foi efetuada através de extração com diclorometano e posterior injeção em cromatógrafo gasoso equipado com detectores de ionização em chama (para quantificação) e espectrometria de massas (para identificação). Maiores níveis foram registrados em dezembro e menores níveis geralmente em janeiro, durante o período de férias. Segundo os autores, as maiores concentrações foram registradas nos locais mais próximos a fontes veiculares, respectivamente, Av. Brasil e CBD. São apresentados nos gráficos seguintes as maiores concentrações registradas no período. Os resultados apresentados para xilenos correspondem à soma de todos os isômeros.

FERNANDEZ-VILLARRENAGA et al. (2004) analisaram a presença de 46 COV na atmosfera da cidade de La Coruña, Espanha. O local estudado foi um ambiente urbano típico, situado a cerca de 5 metros acima de uma avenida bem movimentada. Tubos adsorventes contendo TENAX GR e Chromosorb 106 foram empregados na coleta e analisados por dessorção térmica seguida de análise cromatográfica com detecção por espectrometria de massas. Foram coletadas ao todo 120 amostras, 1 h por amostra, durante períodos de monitoramento de 24 h de duração. Esta rotina foi efetuada uma vez por semana durante o inverno de 2000. Condições adversas de dispersão dos poluentes foram observadas no período.

ALBUQUERQUE et al. (2004) coletaram 226 amostras em cinco diferentes campanhas realizadas na RMSP. Os locais amostrados incluíram zonas com predominância de fontes veiculares (Mauá, Marginal Tietê, Estação Pinheiros-Cetesb) e um local com forte influência de atividades relacionadas com o armazenamento de combustíveis (Vila Carioca). Tubos adsorventes contendo o sólido TENAX TA foram empregados na coleta das amostras, realizada por meio de bombas diafragma. A análise se deu por dessorção térmica seguida de cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama. Tempos de amostragem de 2 até 6 h foram empregados nas diversas campanhas, as quais englobaram primavera - verão de 2001 e inverno de 2002. As amostras foram coletadas em períodos com ausência de chuva, havendo amostragens restritas a períodos específicos e amostragens contínuas por vários dias. São mostrados

nas figuras a seguir os resultados médios obtidos para os locais com predominância de emissões veiculares.

JUNQUEIRA et al. (2005) estudaram COV na atmosfera urbana da cidade de Campinas. A amostragem foi efetuada em tubos TENAX TA, empregados em amostragem passiva (13 amostragens em duplicata) e ativa (11 amostras). Na coleta passiva, as amostras foram coletadas durante períodos de 14 dias. Na amostragem ativa, as amostras foram coletadas, uma vez a cada duas semanas, por períodos de aproximadamente uma hora, próximo ao rush da manhã (das 8:30 às 9:30 h). A duração das campanhas englobou um período total de cerca de seis meses, sendo coletadas amostras correspondentes à primavera e verão de 2004 e outono de 2005. A análise se deu por dessorção térmica seguida de cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama.

PRETTO (2005) estudou COV na cidade de São Paulo. Canisters foram empregados na amostragem, cada amostra correspondendo a períodos de uma hora. São apresentados nas figuras a seguir os resultados da coleta de amostras no Parque D. Pedro e IPEN, no período de 4 a 6 de agosto de 2003. A análise se deu por cromatografia gasosa com detecção paralela por ionização em chama e espectrometria de massas. As coletas ocorreram nos horários de tráfego intenso de veículos (das 6 às 9 h e das 18 às 20 h). Para conversão dos dados em  $\mu\text{g m}^{-3}$  empregou-se uma temperatura de 20°C e uma pressão de 928,32 hPa.

Nas Figuras 8.2 a 8.4 são visualizados vários gráficos comparativos.

Na Figura 8.2, vê-se a comparação dos resultados desta pesquisa com outros trabalhos efetuados na RMSP. Por englobarem dados referentes a monitoramentos mais prolongados em diversas localidades, foram confrontados os dados do monitoramento passivo e dados globais. Vê-se que os níveis encontrados nesta pesquisa são relativamente mais baixos que os demais apresentados para benzeno, tolueno e m,p-xilenos. Chamam atenção principalmente os níveis obtidos para o benzeno, em alguns casos, mais de 50 % menores. Os demais COV estão situados em níveis mais próximos.

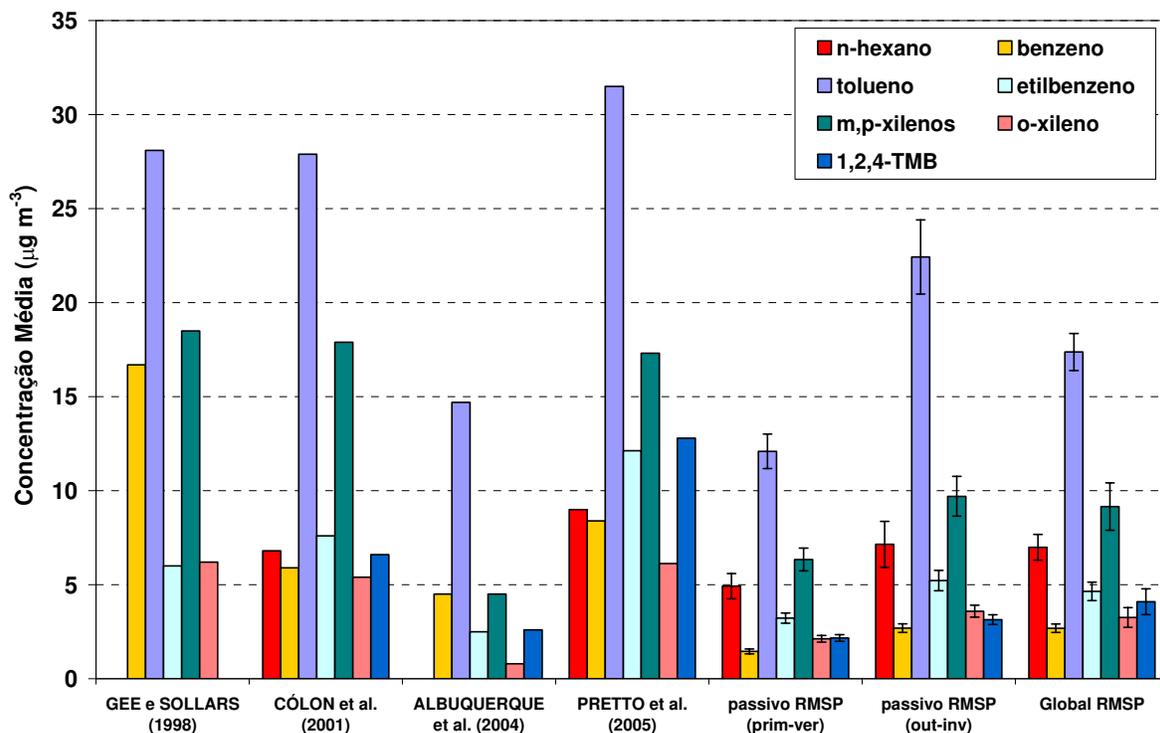


Figura 8.2 – Comparação com resultados de outras pesquisas efetuadas na RMSP.

Nota-se ainda que as maiores concentrações foram obtidas no trabalho de PRETTO (2005), o que era esperado, pois as coletas foram efetuadas durante o inverno e em horários de intenso tráfego de veículos nos locais estudados. Vê-se ainda que as concentrações obtidas neste trabalho (passivo RMSP out-inv e Global RMSP) foram maiores que as obtidas por ALBUQUERQUE et al. (2004). Vale destacar que, da mesma forma que nesta pesquisa, esse foi o único dos demais resultados confrontados que coletou amostras em horários noturnos e em diversas épocas do ano.

Na Figura 8.3 são apresentados os valores médios registrados em algumas pesquisas efetuadas em outros centros urbanos brasileiros: Porto Alegre (inverno) - GROSJEAN et al. (1998a), Porto Alegre (1 ano) - GROSJEAN et al. (1998b), Rio de Janeiro - FERNANDES et al. (2002) e Campinas – JUNQUEIRA et al. (2005).

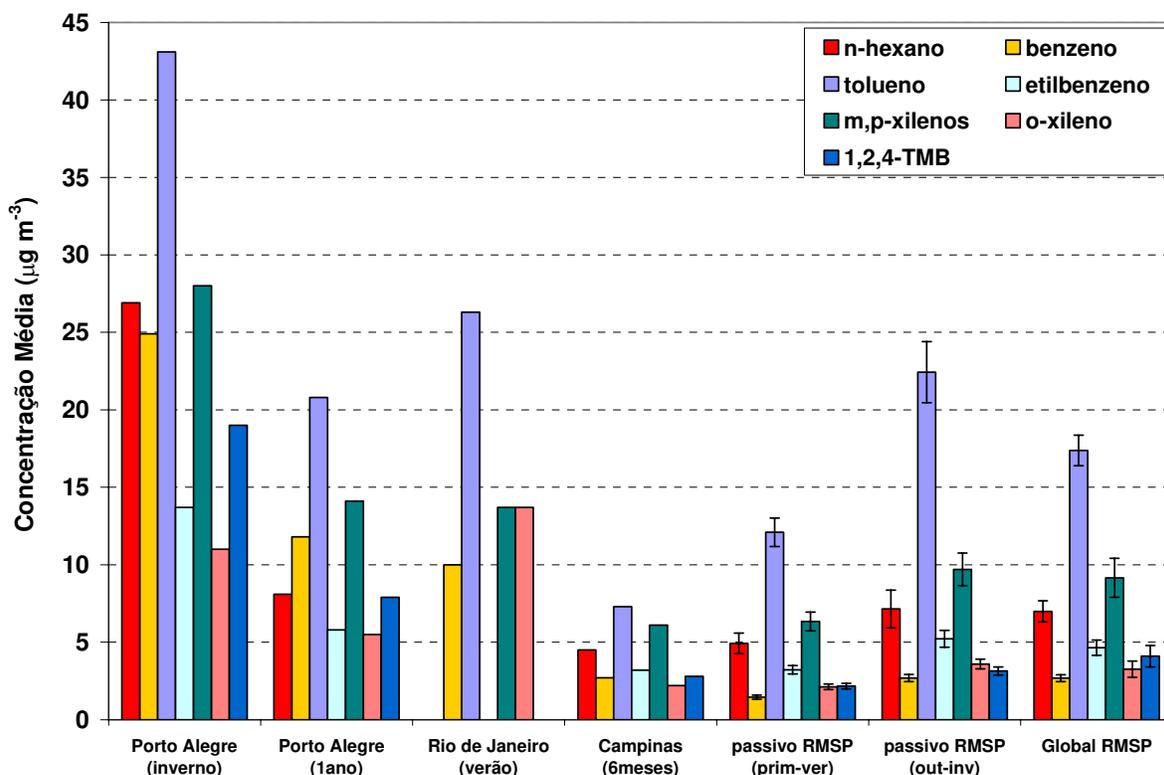


Figura 8.3 – Comparação com resultados de outras pesquisas efetuadas no Brasil.

Comparativamente às concentrações registradas nos estudos apresentados na Figura 8.3, as concentrações medidas nesta pesquisa se mostraram em geral da mesma ordem (passivo RMSP prim-ver) ou maiores (passivo RMSP out-inv) que os registrados em Campinas e inferiores às observadas em Porto Alegre no inverno de 1996 e na campanha de 1996-1997. Estas concentrações também foram inferiores às máximas concentrações registradas (tolueno e benzeno) no Rio de Janeiro durante o verão de 1998-1999.

São apresentados na Figura 8.4 os níveis de concentração médios obtidos em estudos realizados em diversas partes do mundo: Roma (BROCCO et al. 1997); Caracas, Quito, Santiago, Bangkok e Manila (GEE e SOLLARS, 1998); Berlin (THIJSEE et al. 1999) e La Coruña (FERNANDEZ-VILLARRENAGA et al., 2004).

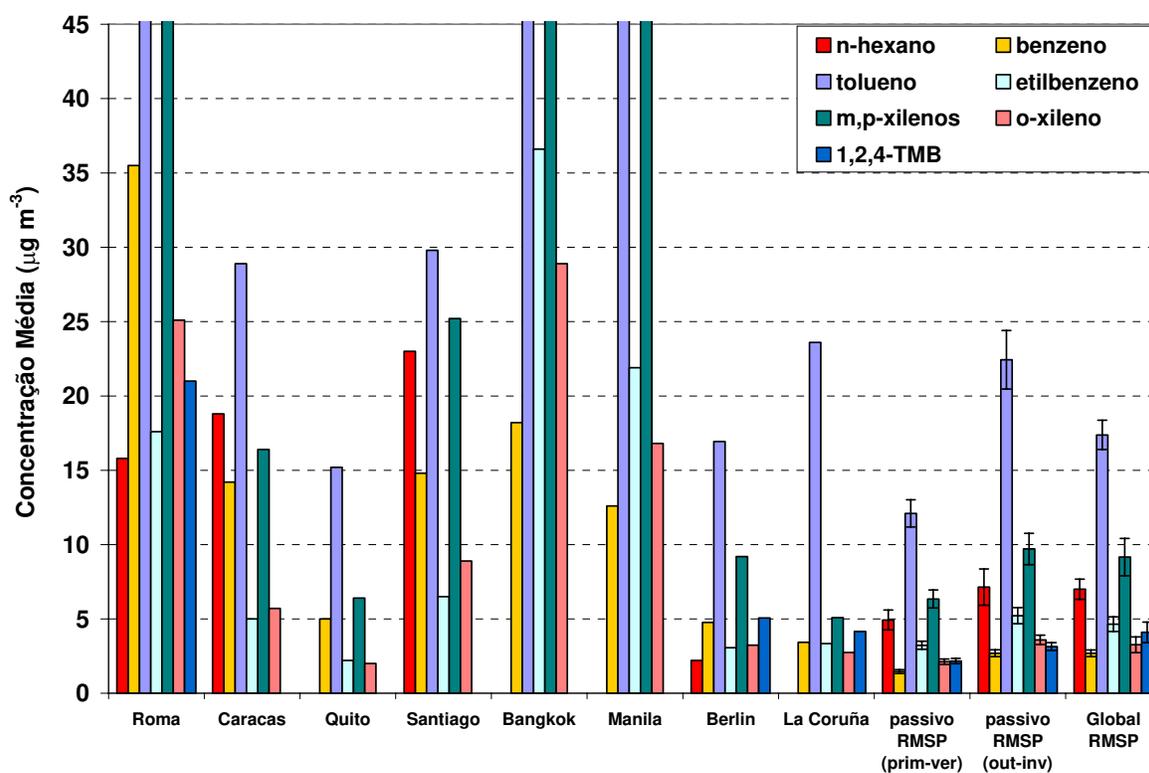


Figura 8.4 – Comparação com resultados de outras pesquisas efetuadas em outras cidades do mundo.

Observando-se os níveis apresentados na Figura 8.4, vê-se que os níveis medidos nesta pesquisa foram semelhantes ou ligeiramente superiores aos obtidos nos estudos efetuados em cidades como Berlin (verão de 1996), La Coruña (inverno de 2000) e Quito (1995-1996). Por outro lado, os valores encontrados foram bem inferiores (especialmente n-hexano, benzeno, tolueno, e m,p-xilenos) aos obtidos em Roma (1992-1993), Caracas, Santiago, Bangkok e Manila (1995-1996).

As comparações efetuadas anteriormente mostram que as concentrações registradas nesta pesquisa estão na mesma ordem de grandeza das obtidas em outros estudos efetuados anteriormente na RMSP e em outras localidades do Brasil e do mundo. Aparentemente, o composto benzeno, por conta dos diversos problemas relatados nesta pesquisa, apresenta concentração inferior à maioria dos estudos avaliados.

Por fim, é apresentada a Figura 8.5, onde são comparados os resultados de algumas pesquisas citadas anteriormente com os resultados obtidos em três outras campanhas efetuadas nesta pesquisa [TJQ Fora (março/2004), TMM Fora (maio/2005) e ativos Pinheiros (out-inv)]. Vê-se que as concentrações medidas nas campanhas TJQ Fora (março/2004), TMM Fora (maio/2005) e ativos Pinheiros (out-inv) estão situadas mais próximas às obtidas nos outros estudos efetuados por outros grupos de pesquisa, já comparados anteriormente. Vale lembrar que no caso dos estudos nos túneis, as amostras foram coletadas bem próximas a vias bastante movimentadas e em horários que não incluíram a noite. No caso da campanha em Pinheiros (set/2004), as amostragens foram contínuas e englobaram períodos de calma, quando as concentrações registradas foram mais elevadas. Portanto, a depender das características do sítio amostrado (fluxo de veículos, proximidade de fontes de emissão, topografia etc.) e da influência de fatores sazonais e/ou meteorológicos, as concentrações registradas podem variar bastante numa mesma cidade e, conseqüentemente, os resultados de uma comparação com outro local também.

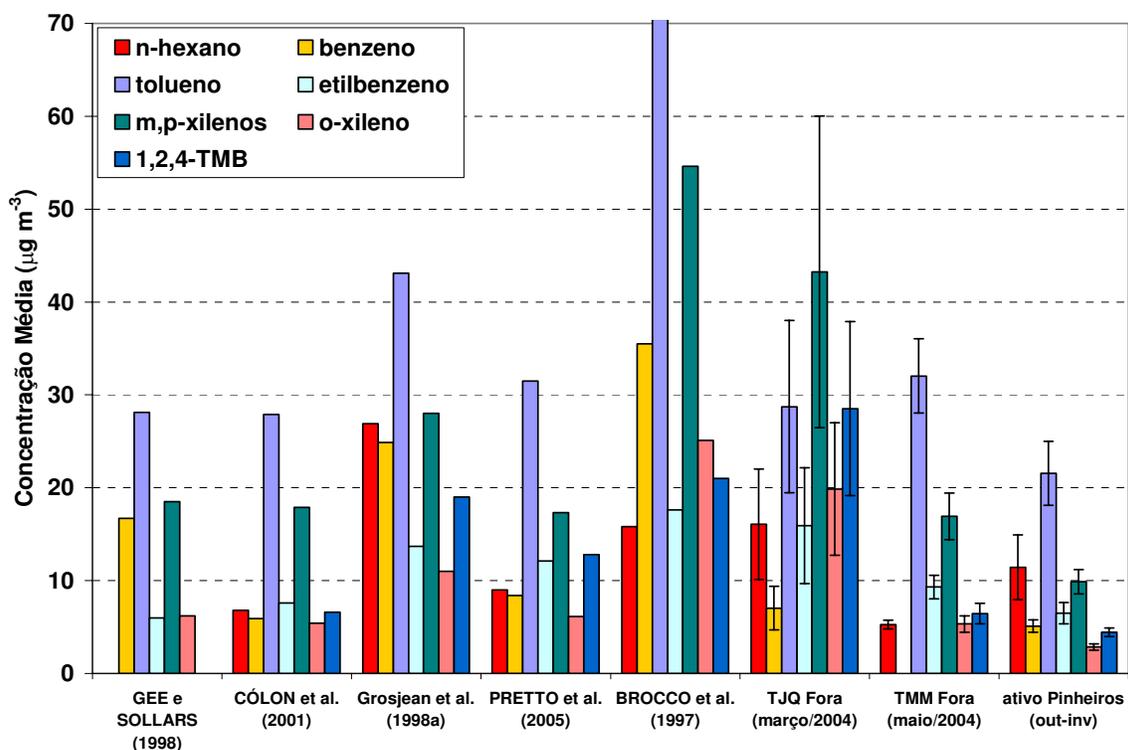


Figura 8.5 – Comparação dos resultados de diversos estudos com as campanhas que registraram as maiores concentrações médias.

É importante comentar ainda que, além dos fatores mencionados, a época que os estudos foram realizados influencia nos resultados, visto que as fontes de emissão, especialmente as veiculares têm alterado significativamente sua emissão, tanto em termos de tecnologias de controle (catalisadores e controle da combustão) quanto na qualidade do combustível. Desta forma, os resultados de um mesmo local em épocas diferentes certamente produzem resultados diferentes, visto que as emissões estão mudando com o tempo. O fato dos resultados desta pesquisa mostrarem concentrações inferiores que a maioria das campanhas efetuadas anteriormente em São Paulo pode, além dos fatores mencionados, ser um reflexo das políticas públicas que vêm sendo implementadas na região, as quais, conforme mostrado nos relatórios de qualidade do ar da CETESB, vêm reduzindo as concentrações da maioria dos poluentes atmosféricos regulamentados.

A constatação acima reforça a necessidade de se caracterizar adequadamente o sítio amostrado em relação a todos os fatores que podem contribuir significativamente para alterar as concentrações de COV na atmosfera e tentar compará-lo com sítios com características semelhantes.

### **8.3 – POTENCIAL DOS COV ESTUDADOS PARA FORMAR OZÔNIO.**

Para finalizar os resultados desta pesquisa, são apresentados a seguir tabelas contendo os valores estimados do potencial para formação de ozônio para cada COV estudado nas principais campanhas efetuadas nesta pesquisa. Os potenciais foram calculados empregando-se a equação 2.4, mostrada a seguir. Valores da escala MIR foram os apresentados na Tabela 2.16 e os valores de concentração foram os mostrados na Tabela 8.1. No caso de m,p-xilenos, o valor da escala MIR correspondente ao m-xileno foi empregado.

$$\text{Potencial de formação de Ozônio pelo COV}_i = C_i \times \text{MIR}_i \quad (2.4)$$

sendo:

- $C_i$  a concentração do  $\text{COV}_i$  na atmosfera ( $\mu\text{g m}^{-3}$ );
- $\text{MIR}_i$  a reatividade do  $\text{COV}_i$  na escala MIR (g de  $\text{O}_3$  formado por g do  $\text{COV}_i$ ).

Nas Tabelas 8.2 a 8.4 são indicados os resultados obtidos. Nelas são mostrados, em ordem decrescente, os dez COV analisados nesta pesquisa com maior potencial para formar ozônio.

Na Tabela 8.2 são indicados os resultados a partir das concentrações medidas nos ambientes externos aos túneis estudados no capítulo 4. Na Tabela 8.3 são mostrados os resultados encontrados nos monitoramentos ativos de COV na Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do ar. Na última tabela a ser apresentada (Tabela 8.4), encontram-se os resultados obtidos para os monitoramentos passivos de COV na RMSP e os resultados globais.

Comparando-se os resultados encontrados nas tabelas a seguir com os obtidos por GROSJEAN et al. (1998b), vêem-se algumas semelhanças, pois m,p-xilenos, 1,2,4-TMB, tolueno, 1,3,5-TMB e o-xileno estiveram presentes entre os doze COV com maior potencial para formar ozônio em Porto Alegre.

Tabela 8.2 – Potenciais para formar ozônio ( $\mu\text{g}$  de  $\text{O}_3$  formado por  $\text{m}^3$ ). Campanhas efetuadas no ambiente externo aos túneis Jânio Quadros e Maria Maluf.

	TJQ Fora (março/2004)		TMM Fora (maio/2004)	
	COV	Potencial	COV	Potencial
1	m,p-Xilenos	459,0	m,p-Xilenos	179,6
2	1,2,4-trimetilbenzeno	204,7	Tolueno	127,2
3	o-Xileno	148,7	1,2,4-trimetilbenzeno	46,3
4	Tolueno	114,0	o-Xileno	40,0
5	1,3,5-trimetilbenzeno	71,0	Etilbenzeno	26,0
6	Etilbenzeno	44,4	1,3,5-trimetilbenzeno	19,1
7	Cumeno	26,3	Estireno	8,7
8	Estireno	25,9	n-hexano	7,7
9	n-hexano	23,3	Cumeno	5,0
10	metilciclopentano	9,3	n-heptano	3,7

Tabela 8.3 – Potenciais para formar ozônio ( $\mu\text{g}$  de  $\text{O}_3$  formado por  $\text{m}^3$ ).  
Campanhas efetuadas na Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do Ar.

	Pinheiros (set/2004)		ativo Pinheiros (prim-ver)		ativo Pinheiros (out-irv)		
	COV	Potencial	COV	Potencial	COV	Potencial	
1	m,p-Xilenos	92,6	m,p-Xilenos	45,9	m,p-Xilenos	104,9	1
2	Tolueno	80,4	Tolueno	38,0	Tolueno	85,6	2
3	1,2,4-trimetilbenzeno	31,4	1,2,4-trimetilbenzeno	19,0	1,2,4-trimetilbenzeno	32,0	3
4	o-Xileno	21,2	o-Xileno	10,2	o-Xileno	21,4	4
5	Etilbenzeno	12,4	1,3,5-trimetilbenzeno	8,6	Etilbenzeno	18,1	5
6	1,3,5-trimetilbenzeno	12,2	n-hexano	7,3	n-hexano	16,6	6
7	n-hexano	12,1	Etilbenzeno	6,3	1,3,5-trimetilbenzeno	16,0	7
8	Estireno	5,9	Estireno	3,9	metilciclopentano	5,8	8
9	3-metilpentano	5,5	3-metilpentano	3,7	Estireno	5,4	9
10	metilciclopentano	5,1	n-heptano	2,5	3-metilpentano	5,3	10

Tabela 8.4 – Potenciais para formar ozônio ( $\mu\text{g}$  de  $\text{O}_3$  formado por  $\text{m}^3$ ).  
Campanhas passivas efetuadas na RMSP e resultado global de todas as campanhas.

	passivo RMSP (prim-ver)		passivo RMSP (out-irv)		Global		
	COV	Potencial	COV	Potencial	COV	Potencial	
1	m,p-Xilenos	67,3	m,p-Xilenos	102,9	m,p-Xilenos	97,2	1
2	Tolueno	48,0	Tolueno	89,1	Tolueno	69,0	2
3	o-Xileno	15,9	o-Xileno	26,9	1,2,4-trimetilbenzeno	29,4	3
4	1,2,4-trimetilbenzeno	15,6	1,2,4-trimetilbenzeno	22,6	o-Xileno	24,4	4
5	Etilbenzeno	9,0	Etilbenzeno	14,6	Etilbenzeno	13,0	5
6	1,3,5-trimetilbenzeno	7,9	1,3,5-trimetilbenzeno	12,2	1,3,5-trimetilbenzeno	12,9	6
7	n-hexano	7,1	n-hexano	10,4	n-hexano	10,1	7
8	metilciclopentano	4,7	metilciclopentano	6,0	metilciclopentano	4,9	8
9	3-metilpentano	3,2	3-metilpentano	4,3	Estireno	4,8	9
10	cicloexano	3,0	n-heptano	4,0	3-metilpentano	4,2	10

Observa-se ainda que a ordem dos compostos obtida em cada campanha foi diferente, porém praticamente os mesmos compostos são indicados com maior potencial para produção de ozônio. Vê-se que alguns compostos aromáticos (m,p-xilenos, tolueno, 1,2,4-TMB, o-xileno, etilbenzeno, 1,3,5-TMB) e um n-alceno (n-hexano) mostraram maiores potenciais para formar ozônio em praticamente todas as campanhas efetuadas. Estes seriam, dentre os COV estudados, de acordo com os resultados desta pesquisa, os maiores precursores do smog fotoquímico na RMSP.

#### **8.4 – CONCLUSÕES GERAIS SOBRE AS CONCENTRAÇÕES DE COV NA RMSP E O POTENCIAL DOS COV ESTUDADOS PARA FORMAR OZÔNIO.**

Neste capítulo, viu-se que as concentrações médias registradas em cada campanha efetuada nesta pesquisa variaram bastante a depender de características relacionadas aos horários amostrados, características locais em relação a fontes de emissão, topografia e influência de fatores sazonais e/ou meteorológicos. Notou-se ainda que, a depender das campanhas comparadas, os níveis registrados na RMSP se aproximam ou se distanciam dos resultados mostrados em outros trabalhos científicos. De um modo geral, no entanto, pode-se afirmar que, à exceção do benzeno, os níveis registrados pelos COV comparados neste capítulo são da mesma ordem de grandeza dos encontrados em outras pesquisas efetuadas na região, sendo inferiores ou superiores a depender dos fatores já comentados.

Observando-se os resultados globais, vê-se que as concentrações na RMSP são inferiores aos resultados de GEE e SOLLARS (1998) e COLÓN et al. (2001). Se observada a época de cada campanha efetuada, parece haver uma indicação que as políticas públicas adotadas nos últimos anos com relação ao controle da emissão de poluentes têm produzido resultados positivos na qualidade do ar também em relação aos COV na RMSP. Sabe-se, no entanto, que a frota veicular cresce a cada dia e que a tendência deste cenário é o retorno aos níveis ambientais anteriores, caso nenhuma medida seja tomada posteriormente.

Em relação aos níveis registrados em outras cidades brasileiras, vê-se que as concentrações globais na RMSP são, aparentemente, superiores às registradas em 2004-2005 em Campinas, e menores que às obtidas em Porto Alegre de 1996 a 1997 e menores que às máximas registradas no verão carioca de 1998-1999 para benzeno e tolueno.

Frente a outras cidades do mundo, os níveis globais registrados na RMSP foram, para a maior parte dos COV comparados, semelhantes aos obtidos em 1996 em Berlin, no inverno de 2000 em La Coruña, em 1995-1996

em Quito. Entretanto, estes mesmos níveis se mostraram menores que os registrados em cidades como Caracas e Santiago nos anos de 1995 e 1996, sendo bem inferiores aos encontrados em Roma nos anos de 1992 a 1993, e em Manila e Bangkok de 1995 a 1996. Vale ressaltar que, como anteriormente, tal comparação deve ser avaliada pontualmente, levando-se em conta as diferentes épocas quando os valores foram registrados. Isto significa que atualmente os níveis nas referidas localidades provavelmente não se mantêm nos mesmos patamares.

Obteve-se a partir do cálculo do potencial para formação de ozônio uma estimativa dos COV, dentre os estudados, que mais contribuíram para a formação do smog fotoquímico em diversas campanhas realizadas. Viu-se que em geral praticamente os mesmos compostos estiveram entre os com maior potencial, destacando-se compostos aromáticos (m,p-xilenos, tolueno, 1,2,4-TMB, etilbenzeno, o-xileno e 1,3,5-TMB) e um n-alceno (n-hexano).

O capítulo seguinte finaliza este trabalho relacionando as principais conclusões obtidas, bem como indicando sugestões para trabalhos futuros.

Conclusões Gerais desta  
Pesquisa e Sugestões  
para Trabalhos Futuros.

## CONCLUSÕES GERAIS DESTA PESQUISA

Como relatado nos capítulos anteriores, diversos estudos foram realizados na RMSP com o objetivo de se conhecer mais informações sobre a presença de compostos orgânicos voláteis na atmosfera desta região. Os resultados dos estudos efetuados levaram, dentre outras, às seguintes constatações, as quais são consideradas as conclusões mais relevantes desta pesquisa:

- De maneira geral, pode-se afirmar que os compostos tolueno, m,p-xilenos, n-hexano, etilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno (não necessariamente nesta ordem) estiveram presentes em maiores concentrações na grande maioria das campanhas realizadas. A avaliação das concentrações de COV monitorados internamente e nas imediações dos túneis Jânio Quadros e Maria Maluf mostrou que estes mesmos compostos estão entre aqueles com maiores fatores de emissão devido à atividade veicular na cidade de São Paulo. Cálculos do potencial para formação de ozônio indicaram estes mesmos compostos como alguns dos que mais contribuíram para a formação do smog fotoquímico na RMSP durante as diversas campanhas realizadas.
- Os níveis de concentração registrados neste trabalho são da mesma ordem de grandeza dos encontrados em outras pesquisas já realizadas na atmosfera paulistana. Observou-se que as concentrações médias de COV registradas em cada campanha efetuada nesta pesquisa variaram bastante a depender de características relacionadas aos horários amostrados, características locais em relação a fontes de emissão, topografia e influência de fatores sazonais e/ou meteorológicos.
- Nos locais monitorados por amostragem passiva foram observadas diferenças na abundância relativa de alguns compostos, indicando haver presença, além da veicular, de outras fontes significativas de emissão de alguns COV em determinadas localidades. Os maiores níveis de concentração foram obtidos durante o outono e inverno de 2005 nas estações Osasco, São Caetano do Sul e São Bernardo do Campo. As menores foram encontradas em campanhas efetuadas na primavera e no verão nas estações Ibirapuera, Cerqueira César e Capuava.

- Alguns estudos foram efetuados em várias épocas do ano para avaliar o perfil de variação temporal das concentrações de COV na estação Pinheiros de avaliação da qualidade do ar. Estes estudos mostraram que, para a maior parte dos compostos, a variação temporal das concentrações esteve relacionada a fatores característicos que modificam as concentrações destes poluentes em horários específicos do dia. Na primavera e no verão, as máximas concentrações diárias ocorreram geralmente em horários com maior tráfego de veículos na região. Já em períodos de inverno, a ocorrência de calmaria, principalmente à noite, causa um aumento das concentrações de COV nestes horários. As maiores concentrações médias foram registradas em períodos correspondentes ao início e meio do inverno de 2005, havendo variações distintas de concentração para alguns compostos (n-nonano, n-decano e estireno), enquanto a grande maioria deles esteve relacionada a emissões do escapamento dos veículos.
- Os diversos estudos envolvendo amostragem passiva de COV permitiram verificar as vantagens em termos de praticidade e de custo que este tipo de amostragem possui sobre a coleta ativa, possibilitando o monitoramento de uma vasta área por um período de tempo equivalente a cinco meses. Os procedimentos empregados e os resultados obtidos deverão auxiliar na criação de planos de monitoramento passivo para COV nos locais estudados e em outras atmosferas urbanas.
- O processo de validação da amostragem passiva possibilitou que fossem estimados valores da taxa de amostragem passiva para cerca de vinte COV. Os valores obtidos estão entre os primeiros da literatura científica para vários compostos e são os primeiros estimados numa atmosfera urbana real e característica de cidades brasileiras.
- Em vários dos estudos realizados, foram avaliados dois parâmetros empregados na literatura científica: a razão B:T (indicativa de emissões veiculares de benzeno e tolueno) e a razão E:m-X (proposta como indicativa de atividade fotoquímica intensa). Análises dos resultados obtidos revelaram que nenhum destes parâmetros apresentou as variações esperadas.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Mesmo tendo sido realizado um estudo abrangente a respeito da presença de COV na RMSP, a análise das informações contidas neste texto revela uma série de assuntos que poderão ser investigados em pesquisas futuras. A seguir são citados alguns destes:

- Identificação e quantificação na RMSP de outros COV não analisados nesta pesquisa. Embora diversos estudos já tenham sido conduzidos nesta região para compostos carbonílicos, com o advento de veículos que queimam mais de um combustível e o aumento da frota de veículos movidos a gás natural, verifica-se a necessidade de se estudar os níveis atmosféricos de alcanos mais leves (com menos de seis átomos de carbono na molécula), hidrocarbonetos insaturados, álcoois, éteres, dentre outros. Nestes estudos, podem ser avaliados, por exemplo, aspectos relacionados às variações diárias de suas concentrações, às fontes emissoras mais significativas, além de seu comportamento frente a alterações nas condições meteorológicas.
- Realização de pesquisas semelhantes a esta em outras cidades. Conforme indicado na revisão da literatura, são ainda escassos os estudos envolvendo a análise de COV em atmosferas urbanas brasileiras. Por conta de todas as preocupações relacionadas à presença destes compostos na atmosfera, tais estudos se fazem importantes para a avaliação da qualidade do ar em zonas populosas, como é o caso, por exemplo, de outras capitais.
- Estabelecimento de procedimentos que minimizem a quantidade de COV presentes nos “brancos de campo” ou permitam maior confiabilidade na estimativa desta quantidade. Com respeito aos procedimentos empregados nesta pesquisa para a coleta e análise de COV na atmosfera, observa-se a necessidade de se efetuarem estudos para diminuir as incertezas na quantificação dos compostos de interesse, especialmente quando é empregada amostragem passiva.
- Realização de novos estudos para estimativa das taxas de amostragem passiva de COV em outras oportunidades (em condições meteorológicas, localidades, períodos e tempos de coleta diferentes). Adicionalmente, os procedimentos

empregados para validar a amostragem passiva podem ser otimizados para o emprego de uma quantidade menor de tubos amostradores, possibilitando o emprego desta metodologia na amostragem, inclusive de outros COV, em atmosferas industriais, em ambientes fechados etc.

- Estudos envolvendo estratégias de quantificação e identificação dos COV emitidos por diversas fontes de emissão: restaurantes, postos de abastecimento de combustíveis, estacionamentos etc, além de atividades industriais, atividades como aplicação de asfalto nas ruas, aplicação de solventes, queimadas, dentre outras. Observou-se na revisão bibliográfica haver uma grande variedade de fontes de emissão de COV. Vê-se que muitas fontes de emissão apresentam constituintes semelhantes e, especialmente em ambientes fechados, existe uma série de atividades que emitem COV em quantidades ainda desconhecidas. Deste modo, tornam-se necessários o aprimoramento de inventários de fontes de emissão e a obtenção de traçadores mais adequados a cada tipo de fonte emissora de COV.
- Mais estudos devem ser conduzidos focando o estabelecimento de indicadores de emissões veiculares. Como foi observado nesta pesquisa, além de compostos aromáticos, outros COV (metilcicloexano, metilciclopentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano) também apresentam correlações bem estabelecidas entre si e com concentrações medidas de monóxido de carbono na atmosfera, sugerindo que tais COV possam ser empregados como indicadores de emissão veicular por combustão incompleta de combustíveis. Verificou-se no capítulo 2, entretanto, que mesmo estes COV possuem outras fontes de emissão não-veiculares significativas. Outras pesquisas devem ser conduzidas para a confirmação dos resultados apresentados a respeito destes COV e a identificação de outras substâncias com características confiáveis para seu emprego como traçadores veiculares.

Encerra-se este trabalho com a certeza de que as novas informações geradas sobre COV poderão ser empregadas na elaboração de planos para o monitoramento atmosférico destes compostos em cidades brasileiras.

Nas páginas que se seguem estão listadas as principais publicações que estiveram relacionadas a este trabalho de pesquisa.

## PRINCIPAIS PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTA PESQUISA

### Capítulo publicado em livro:

- - ALBUQUERQUE, E. L. de; SOUSA, K. R. P. de; ANDRIETTA, L. C. G. e TOMAZ, E. “Concentration of selected VOC in Metropolitan Region of São Paulo”, in: Air Pollution XII (ISBN: 1-85312-722-1) , editado por BREBBIA, C. A., WESSEX INSTITUTE OF TECHNOLOGY - WIT Press, U. K., 2004.

### Publicação em revista científica:

- MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F.; FREITAS, E. D. et al.. Emission Factors for Gas-Powered Vehicles Traveling Through Road Tunnels in São Paulo, Brazil. Environmental Science and Technology, v. 40, n. 21, p. 6722-6729, 2006.

### Artigos publicados em congressos:

- ALBUQUERQUE, E. L. DE; TOMAZ, E.; MARTINS, M. H. et al. Validação da amostragem passiva de BTEX na atmosfera de São Paulo, Brasil. XXX Congresso da Associação Interamericana de Engenharia Sanitária e Ambiental – AIDIS 2006, Punta del Este, Uruguai, 26 a 30 de novembro de 2006.
- ALBUQUERQUE, E. L. DE; TOMAZ, E.; MARTINS, L. D. et al.. Concentração de COVs em Túneis da Cidade de São Paulo. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Santos-SP, 24 a 27 de setembro de 2006.
- ALBUQUERQUE, E. L. de; ANDRIETTA, L. C. G.; SOUSA, K. R. P. de; TOMAZ E. Concentration of selected VOC in Metropolitan Region of São Paulo, p. 601-611, in: BREBBIA, C. A., Air Pollution XII, WIT PRESS, 2004.
- ALBUQUERQUE, E. L. de e TOMAZ E. Monitoramento de COVs na Cidade de São Paulo, resumo expandido, p. 31-33. III Congresso Nacional do Meio Ambiente, Salvador-BA, 2004.

- ALBUQUERQUE, E. L. e TOMAZ, E. Concentrações Indoor e Outdoor de COV Seleccionados em Atmosfera Urbana. In III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar. Anais: AIDIS' – Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental e ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Canoas-RS – 23 a 25 de julho de 2003.
- JUNQUEIRA, T. L.; ALBUQUERQUE, E. L.; TOMAZ, E. Estudo sobre Compostos Orgânicos Voláteis em Campinas, VI Congresso Brasileiro de Eng. Química em Iniciação Científica, Campinas-SP, 2005.
- MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F.; VASCONCELOS, P. C. et al. Níveis ambientais dos compostos orgânicos voláteis na atmosfera da megacidade de São Paulo. XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia, Fortaleza-CE, 2004.
- SOARES, F. M.; ALBUQUERQUE, E. L. e TOMAZ; E. Estudo preliminar da concentração de COV seleccionados na atmosfera próxima a postos de abastecimento de combustíveis. V Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (COBEQ-IC), UFRRJ, Seropédica - RJ, 2003.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, E. L. de; ANDRIETTA, L. C. G.; SOUSA, K. R. P. de; TOMAZ E. Concentration of selected VOC in Metropolitan Region of São Paulo, p. 601-611, in: BREBBIA, C. A., Air Pollution XII, WIT PRESS, 2004;
- ALBUQUERQUE, E. L. de e TOMAZ E. Monitoramento de COVs na Cidade de São Paulo, resumo expandido, p. 31-33. III Congresso Nacional do Meio Ambiente, Salvador-BA, 2004;
- ALBUQUERQUE, E. L. e TOMAZ, E. Concentrações Indoor e Outdoor de COV Seleccionados em Atmosfera Urbana. In III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar. Anais: AIDIS' – Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitária y Ambiental e ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Canoas-RS – 23 a 25 de julho de 2003;
- ALONSO, L.; DURANA, N.; NAVARO, M. et al. Determination of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere using Two Complementary Analysis Techniques; J. Air Waste Manage. Assoc. v. 49, August, p. 916-924, 1999;
- AMARAL, P. Introdução à Quimiometria – Um livro de texto eletrônico. Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL, Departamento de Química, Monte da Caparica, Portugal, 1996;
- ANDRADE, J.B., PINHEIRO, H.L.C. e ANDRADE, M.V. The Formaldehyde and Acetaldehyde Content of Atmospheric Aerosol, J. Braz. Chem Soc., v. 6, n 3, p. 287-290, 1995;
- ATKINSON, R. Gas Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds, p. 65-89; in: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology Volume 4, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 1995;
- ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx, Atmospheric Environment, v. 34, p. 2063-2101, 2000;

- AULICH, T. R.; HE, X.; GRISANTI, A. A. et al. Gasoline Evaporation – Ethanol and Nonethanol Blends. *Journal of Air and Waste Management Association*, v. 44, p.1004 – 1009, august, 1994;
- AZEVEDO, D. A.; MOREIRA, L. S.; SIQUEIRA, D. S. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil, *Atmospheric Environment*, 33, Dec., p. 4987-5001, 1999;
- BADOL, A. B.; BORBON, A.; LOCOGE, N. et al. An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 378, p. 1815-1824, 2004;
- BAIRD, C. *Química Ambiental*, Bookman, 2<sup>a</sup> ed., Porto Alegre - RS, Brasil, 2002;
- BALLACH, J.; GREUTER, B.; SCHULTZ, E. et al.; Variations of uptake rates in benzene diffusive sampling as a function of ambient conditions, *The Science of the Total Environment*, v. 243-244, p. 203-217, 1999;
- BAROJA, O.; GOICOLEA, M. A.; SAMPEDRO, C. et al. Multisorbent tubes sampling used in thermal desorption cold trap injection with Gas Chromatography – Mass Spectrometry for C2 – C6 Hydrocarbon Measurements in an Urban Atmosphere. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, v. 84, n. 5, p. 341–353, April, 2004.
- BARTLEY, D. L.; BROWN, R. H.; CRUMP, D. et al., Summary Report of International Conference – Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling, Montpellier, France, September, 2001;
- BEEBE, K. R.; PELL, R. J. e SEASHOLTZ, M. B. *Chemometrics – A Practical Guide*. John Wiley & Sons, USA, 1998;
- BERGIN, M.; CARTER, W. P. L.; MILFORD, J. et al. *Reactivity Assessments*, U. S. Environmental Protection Agency, may, 1999;
- BIDLEMAN, T. F. Atmospheric process: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning, *Environ. Sci. Technol.*, v. 22, n. 4, p. 361-367, 1988;

- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L. et al. *Introdução à Engenharia Ambiental*, Pearson Education - Prentice Hall, São Paulo, 2002;
- BROCCO, D.; FRATARCANGELI, R.; LEPORE, L. et al. Determination of Aromatic hydrocarbons in urban Air of Rome. *Atmospheric Environment*, v. 31, n.4, p. 557-566, 1997;
- BROWN, R. H.; CHARLTON, J.; SAUNDERS, K. J.; The Development of an Improved Diffusive Sampler, *American Industrial Hygiene Association Journal*, v. 42, p. 865-869, December, 1981;
- BROWN, R. H. Environmental use of diffusive samplers: evaluation of reliable diffusive uptake rates for benzene, toluene and xylene. *J. Environ. Monit.*, n. 1, 115–116, 1999;
- BROWN, R. H.; WRIGHT, M. D. AND PLANT, N. T. The use of diffusive sampling for monitoring of benzene, toluene and xylene in ambient air. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 71, No. 10, p. 1993-2008, 1999;
- BROWN, R. H.; General Principles of Diffusive Sampling, p.21-30; in: BROWN, R. H.; HAFKENSCHIED, T. L.; SAUNDERS, K. J. et al., *Proceedings of International Conference Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling*, Montpellier - France, 26-28 September 2001, European Commission Joint Research Centre, 2002;
- BRUNO, P.; CASELLI, M.; de GENNARO, G. et al. Source Apportionment of gaseous atmospheric pollutants by means of an absolute principal component scores (APCS) receptor model. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 371, p. 1119-1123, 2004;
- BURNS, V. R.; KOEHL, W. J.; BENSON, J. D. et al., Emissions with reformulated gasoline and methanol blends in 1992 and 1993 model year vehicles, *SAE Transactions Journal of Fuels and Lubricants* n. 941969, p. 1264-1292, 1994;
- CALVERT, J. G.; HEYWOOD, J. B.; SAWYER, R. F. et al. Achieving acceptable air quality: Some reflections on controlling vehicles emissions, *Science*, v. 261, July (2<sup>nd</sup>), p. 37-45, 1993;

- CARTER, W. P. L. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds, EPA 600/3-91-050. U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC (August), 1991;
- CARTER, W. P. L. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds, J. Air Waste Manag. Assoc., v. 44, January, p. 881-899, 1994;
- CARTER, W. P. L. Updated Maximum Incremental Reactivity Scale for Regulatory Applications; Preliminary report to California Air Resources Board Contract N. 95-308; Air Pollution Research Center, August 6, 1998;
- CARTER, W. P. L. Documentation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment, Final Report to California Air Resources Board, Contract 92-329 and Contract 95-308, University of California, USA, may, 2000;
- CASTANHO, A. D. A. e ARTAXO, P.; Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. Atmospheric Environment, 35, p. 4889-4902, 2001;
- CETESB. Estudo do Comportamento do ozônio na Região Metropolitana de São Paulo, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2000;
- CETESB. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2001, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2002;
- CETESB. Caracterização das Estações da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar na RMSP - Estação São Caetano do Sul, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil, fevereiro, 2003;
- CETESB. Caracterização das Estações da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar na RMSP - Estação Ibirapuera, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil, julho, 2004;

- CETESB. Caracterização das Estações da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar na RMSP - Estação Cerqueira César, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil, abril, 2005a;
- CETESB. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2004, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2005b;
- CETESB. Caracterização das Estações da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar na RMSP - Estação Osasco, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil, março, 2006a;
- CETESB. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2005, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2006b;
- CHANG, C.; WANG, J.; LIU, S. et al. Assessment of vehicular and non-vehicular contributions to hydrocarbons using exclusive vehicular indicators. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 6349–6361, 2006;
- CHIVIAN, E.; MCCALLY, M.; HU, H. et al. *Critical Condition: Human health and the environment, a report by Physicians for Social Responsibility*, MIT Press, 2<sup>nd</sup> printing, Cambridge, 1994;
- CICCIOLO, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E. et al. Use of Carbon Adsorption Traps combined with High Resolution Gas Chromatography – Mass Spectrometry for the Analysis of Polar and Non-Polar C<sub>4</sub> – C<sub>14</sub> Hydrocarbons involved in Photochemical Smog Formation, *Journal of High Resolution Chromatography*, v. 15, p. 75-84, 1992;
- CIOLA, R. *Fundamentos da Cromatografia a Gás*. Editora Edgard Blücher, 2<sup>a</sup> edição, São Paulo, Brasil, 1985;
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. e BONATO, P. *Fundamentos de Cromatografia*. Editora da Unicamp, Campinas, Brasil, 2006;

- COLÓN, M.; PLEIL, J. D.; HARTLAGE, T. A. et al. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil, *Atmospheric Environment*, 35, p. 4017-4031, 2001;
- CRUMP, D. R., *Volatile Organic Compounds in Indoor Air*, p. 109-124; in: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology Volume 4*, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 1995;
- CRUZ, L. P. S. e CAMPOS, V. P.; Amostragem Passiva de Poluentes Atmosféricos. Aplicação ao SO<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 25, n. 03, p. 406-411, 2002;
- DE BORTOLI, M.; KEPHALOPOULOS, S., KIRCHNER, S. et al. State-of-the-Art in the Measurement of Volatile Organic Compounds Emitted from Building Products: Results of European Interlaboratory Comparison. *Indoor Air*, v.9, p. 103-116, 1999;
- DERWENT, R. G., Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere, p. 1-15, in: Hester, R. E. e Harrison, R. M. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology*, vol. 4, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1995;
- DERWENT, R. G.; JENKIN, M. E.; SAUNDERS, S. M. Photochemical Ozone Potentials for a Large Number of Reactive Hydrocarbons under European Conditions , *Atmospheric Environment* v. 30, n. 2, p. 181-199, 1996;
- DERWENT, R. G.; DAVIES, T. J.; DELANEY, M. et al. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C<sub>2</sub> – C<sub>8</sub> hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmospheric Environment* v. 34, p. 297-312, 2000;
- DEWULF, J. e VAN LANGENHOVE, H. Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements, *J. of Chromatography A*, v. 843, p. 163-177, 1999;

- DOLLARD, G. J.; DAVIES, T. J.; JONES, B. M. R. et al. The UK Hydrocarbon Monitoring Network, p. 37-50, in: Hester, R. E. e Harrison, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology, vol. 4, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1995;
- DUFFY, B.L.; NELSON, P.F.; YE, Y. et al. Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles. Atmospheric Environment, v. 33, p. 291-307, 1999;
- EINAX, J.; ZWANZIGER, H. W. e GEISS, S., Chemometrics in environmental analysis, VCH, Germany, 1997;
- EURACHEM/CITAC. Guide CG 4 – QUAM – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM/CITAC Working Group, 2nd edition, 2000;
- FERM, M. The theories behind diffusive sampling, p. 31-40; in: BROWN, R. H.; HAFKENSCHIED, T. L.; SAUNDERS, K. J. et al., Proceedings of International Conference Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling, Montpellier - France, 26-28 September 2001, European Commission Joint Research Centre, 2002;
- FERNANDES, M.B.; BRICKUS, L.S.R.; MOREIRA, J.C. e CARDOSO, J.N. Atmospheric BTX and Polyaromatic Hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil, Chemosphere v.47, p.417-425, 2002;
- FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, G.; LÓPEZ-MAHÍA, S.; MUNIATEGUI-LORENZO et al. Development of a method for determination of volatile organic compounds (C6-C9) by thermal desorption-gas chromatography. Application to urban and rural atmospheres. Analytical Letters, v. 32, n. 14, p. 2851-2870, 1999;
- FERNÁNDEZ-VILLARRENAGA, V.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S. et al. C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air. Science of the Total Environment, v. 334-335, p. 167-176, 2004;

- FIORAVANTI, C. Estufa que exporta poluição, Pesquisa Fapesp, Edição Especial São Paulo 450 anos – São Paulo no olhar da ciência, p. 12-19, 2004;
- FRASER, M. P.; CASS, G. R. e SIMONEIT, B. R. T. Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles Roadway Tunnel. *Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 14, 1998;
- GEE, I. L. e SOLLARS, C. J., Ambient Air Levels of Volatile Organic Compounds in Latin American and Asian Cities, *Chemosphere*, v. 36, n. 11, p. 2497-2506, 1998;
- GHELERI, L. C.; *Amostragem Passiva de Benzeno na Atmosfera*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2003;
- GIODA, A. e AQUINO NETO, F. R. Exposure to High Levels of Volatile Organic Compounds and other pollutants in a printing facility in Rio de Janeiro, Brazil. *Indoor Built Environment*, v. 11, p. 302-311, 2002;
- GIODA, A.; SALES, J. A.; CAVALCANTI, P. M. S. et al. Evaluation of Air Quality in Volta Redonda, the Main Metallurgical Industrial City in Brazil, *J. Braz. Chem. Soc.*, v15, n 6, p. 856-864, 2004;
- GOMES, G.; DVORSAK, P e HEIL, T. Indústria Petroquímica Brasileira: Situação Atual e Perspectivas. *BNDES Setorial*, n. 21, p. 75-104, Rio de Janeiro, março, 2005;
- GORDON, S. M.; WALLACE, L. A.; BRINKMAN, M. C. et al. Volatile Organic Compounds as Breath Biomarkers for Active and Passive Smoking. *Environmental Health Perspectives*, v. 10, n. 7, july, 2002;
- GROB, R. L. *Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, 3<sup>rd</sup> edition, USA, 1995;
- GROSJEAN, D., MIGUEL, A.H. e TAVARES, T.M. Urban Air Pollution in Brazil: Acetaldehyde and Other Carbonyls, *Atmospheric Environment*, v. 24B, n. 1, p. 101-106, 1990;

- GROSJEAN, E.; RASMUSSEN, R. A. e GROSJEAN, D. Ambient Levels of Gas Phase Pollutants in Porto Alegre, Brazil, *Atmospheric Environment*, v. 32, n. 20, p. 3371-3379, 1998a;
- GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D. e RASMUSSEN, R. A. Ambient Concentrations, Sources, Emission Rates, and Photochemical Reactivity of C2 – C10 Hydrocarbons in Porto Alegre, Brazil; *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, n. 14, p. 2061-2069, 1998b;
- GROSJEAN, E.; RASMUSSEN, R. A. e GROSJEAN, D. Toxic Air Contaminants in Porto Alegre, Brazil; *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, n. 12, p. 1970-1978, 1999;
- GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E. e GERTLER, A. W. On-road emissions of Carbonyls from Light-duty and heavy-duty vehicles. *Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 1, 2001;
- GROSJEAN, D., GROSJEAN, E. e MOREIRA, L.F.R. Speciated Ambient Carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Science & Technology*, v.36, n. 7, p.1389-1395, 2002;
- GUIBET, J. *Fuels and Engines (Technology - Energy – Environment)*, Volume 1, Editions TECHNIP, Revised edition, Paris, France, 1999a;
- GUIBET, J. *Fuels and Engines (Technology - Energy – Environment)*, Volume 2, Editions TECHNIP, Revised edition, Paris, France, 1999b;
- GUO, H.; LEE, S. C.; LI, W. M. e CAO, J. J. Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37, p. 73-82, 2003;
- GUO, H.; WANG, T. e LOUIE, P. K. K.; Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: Application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model. *Environmental pollution*, 129, p. 489-498, 2004a;
- GUO, H.; WANG, T. e SIMPSON, I. J. et al. Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China. *Atmospheric Environment*, 38, p. 4551-4560, 2004b;

- HARLEY, R.A., COULTER-BURKE, S. C., Relating Liquid Fuel and Headspace Vapor Composition for California Reformulated Gasoline Samples Containing Ethanol, *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, n. 19, 2000.
- HEFTMANN, E. *Chromatography – fundamentals and applications of chromatography and related differential migration methods, part A: fundamentals and techniques*. Elsevier Science Publishers, 5<sup>th</sup> edition, USA, 1992;
- HEWITT, C. N.; CAO, X.; BOISSARD, C. et al. Atmospheric VOCs from Natural Sources, p. 17-36; in: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology Volume 4*, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 1995;
- HO, K. F.; LEE, S. C. e CHIU, G. M. Y. Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a road monitoring station, *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 57-65, 2002
- HSIEH, W.-D.; CHEN, R.-H.; WU, T.-L. et al. Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline blended fuels. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 403-410, 2002;
- ILGEN, E.; KARFICH, N.; LEVSEN, K. et al. Aromatic hydrocarbons in the tropospheric environment: Part I. Indoor versus outdoor sources, the influence of traffic. *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 1235-1252, 2001;
- IOFEE, B. V.; ISIDOROV, V. A. e ZENKEVICH, I. G. Gas Chromatographic – Mass Spectrometric Determination of Volatiles Organic Compounds in an Urban Atmosphere; *Journal of Chromatography*, 42, p. 787-795, 1977;
- ISIDOROV, V. A.; ZENKEVICH, I. G. e IOFEE, B. V. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of Forests. *Atmospheric Environment*, v. 19, n. 1, p. 1-8; 1985;

- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry Unified Nomenclature for Chromatography. *J. Pure Appl. Chem.*, v. 65, n. 4, p. 819-872, 1993; citado em: GROB, R. L. *Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, 3<sup>rd</sup> edition, USA, 1995;
- JACKSON, J. E. *A User's Guide to Principal Components*. John Wiley & Sons, Inc. USA, 1991;
- JENKIN, M. E. E CLEMITSHAW, K. C. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical process governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 2499 – 2527, 2000;
- JO, W.-K.; MOON, K.-C. Housewives' exposure to volatile organic compounds relative to proximity to roadside service stations. *Atmospheric Environment*, v. 33, p. 2921-2928, 1999;
- JUNQUEIRA, T. L.; ALBUQUERQUE, E. L.; TOMAZ, E. Estudo sobre Compostos Orgânicos Voláteis em Campinas, VI Congresso Brasileiro de Eng. Química em Iniciação Científica, Campinas-SP, 2005;
- KAISER, E. W.; SIEGI, W. O.; HENIG, Y. I. et al. Effect of fuel structure on emissions from a spark-ignited engine, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, n. 12, 1991;
- KALABOKAS, P. D.; HATZIANESTIS, J.; BARTZIS, J. G. et al. Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a greek oil refinery. *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 2545-2555, 2001;
- KEITH, L. H. *Principals of Environmental Sampling*, American Chemical Society – ACS Professional Reference Book, 1988;
- KIRCHESTETTER, T. W.; SINGER, B. C.; HARLEY, R. A. et al. Impact of Oxigenated Gasoline use on California Light-duty vehicle Emissions. *Environmental Science and Technology*, vol. 30, n. 2, 1996;

- KOEHL, W. J.; BENSON, J. D.; BURNS, V. et al., Effects of gasoline composition and properties on vehicle emissions: A review of prior studies – Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program, SAE paper n. 912321, p. 715-747, 1991;
- LEACH, J.; BLANCH, A. e BIANCHI, A. C. Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant. *Atmospheric Environment*, v. 33, p. 4309-4325, 1999;
- LEITE, F. *Validação em Análise Química*. Editora átomo, 4ª edição, Campinas, São Paulo, 2002;
- LEONG, S. T., MUTTAMARA, S. e LAORTANAKUL, P. Applicability of gasoline containing ethanol as Thailand's alternative fuel to curb toxic VOC pollutants from automobile emission. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 3495-3503, 2002;
- LOEPER, J. M. Environmental Applications of Gas Chromatography, p. 775-848, in: GROB, R. L. *Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, 3<sup>rd</sup> edition, USA, 1995;
- LORA, E. E. S., *Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte*, ANEEL, Brasília- Distrito Federal, 2000;
- MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., CRC Press, USA, 1994;
- MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F.; VASCONCELOS, P. C. et al. Níveis ambientais dos compostos orgânicos voláteis na atmosfera da megacidade de São Paulo. XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia, Fortaleza-CE, 2004;
- MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F.; FREITAS, E. D. et al. Emission Factors for Gas-Powered Vehicles Traveling Through Road Tunnels in São Paulo, Brazil. *Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 21, p. 6722-6729, 2006;

- McGAUGHEY, G. R.; DESAI, N. R.; ALLEN, D. T. et al. Analysis of motor vehicle emissions in a Houston tunnel during the Texas Air Quality Study 2000. *Atmospheric Environment*, v. 38, n. 20, p. 3363-337, 2004;
- MOHAMED, M. F.; KANG, D. E ANEJA, V. P. Volatile organic compounds in some urban locations in United States. *Chemosphere*, v. 47, p. 863–882, 2002;
- MONOD, A.; SIVE, B. C.; AVINO, P. et al. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlation between the xylenes and ethylbenzene. *Atmospheric Environment*, 35, p. 135-149, 2001;
- MONTERO, L.; VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, S. R. et al. Measurements of Atmospheric Carboxylic Acids and Carbonyl Compounds in São Paulo City, Brazil; *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, n. 15, p. 3071-3081, 2001;
- MOREIRA DOS SANTOS, C.; AZEVEDO, D. A. E AQUINO NETO, F. R. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station. *Atmospheric Environment*, v.38, p. 1247-1257, 2004;
- MUKERJEE, S.; SHADWICK, D. S.; SMITH, L. A. et al. Techniques to assess cross-border air pollution and application to a US-Mexico border region. *The Science of the Total Environment*, v. 276, p. 205-224, 2001;
- MURLIS, J.; Volatile Organic Compounds: The Development of UK Policy, p. 125-131, in: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology Volume 4, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 1995;
- OTTO, M. Chemometrics – Statistical and Computer Application in Analytical Chemistry. Wiley-VCH, Germany, 1999;
- PASSANT, N. R., Source Inventories and Control Strategies for VOCs, p. 51-64; in: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology Volume 4, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 1995;

- PEDROZO, M. F. M. et al. Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo. Centro de Recursos Ambientais - CRA, Cadernos de Referência Ambiental, v. 12, Salvador, 2002;
- PERKINELMER; ATD 400 – Automated Thermal Desorber User's Manual; Part No. 0993-6402, Perkin-Elmer Corporation, USA, 1998;
- PERRY, R. e GEE, I. L. Vehicles emissions in relation to fuel composition, The Science of the Total Environment, **169**, p. 149-156, 1995;
- PRETTO, A. O. *Estudo do Comportamento dos gases-traço O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, e de COVs na atmosfera da cidade de São Paulo*. Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005;
- PISANE, S. O., POOL, C. S., MARTINS, L. D. et al. Avaliação de compostos orgânicos voláteis emitidos por fontes naturais. 25<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 20 a 23 de Maio de 2002;
- POOL, C. S.; FARIAS, J. R.; VASCONCELLOS, P. C. et al. Emissões veiculares: experimentos em túneis da Cidade de São Paulo; 25<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 20 a 23 de Maio de 2002;
- POOLE, C. F. e POOLE, S. K. Gas Chromatography, p. A393-A447, in: HEFTMANN, E. Chromatography – fundamentals and applications of chromatography and related differential migration methods, part A: fundamentals and techniques. Elsevier Science Publishers, 5<sup>th</sup> edition, USA, 1992;
- RAASCHOU-NIELSEN, O.; LOHSE, C.; THOMSEN, B. L. et al. Ambient Air Levels and the Exposure of Children to Benzene, Toluene, and Xylenes in Denmark. Environmental Research, v. 75, p. 149–159, 1997;
- RASMUSSEM, R. A. e WENT, F. W.; Proc. Natl. Acad. Sci., USA, **53**, 215, 1965; citado por DERWENT (1995);
- RASMUSSEM, R. A. e KALIL, K. A. K. I.; J. Geophys. Res., **93**, p. 1417, 1988; citado por HEWITT et al. (1995);
- REEVE, R. N. Introduction to Environmental Analysis. John Wiley & Sons, England, 2002;

- REICHHARDT, T. A new formula for fighting urban ozone, *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, n. 1, p. 36A-41A, 1995a;
- REICHHARDT, T. Weighing the health risks of airborne particulates, *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, n. 8, p. 360A-364A, 1995b;
- ROCHE, A.; THEVENT, R.; JACOB, V. et al.; Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring, *Atmospheric Environment*, v. 33, n. 12, p.1905-1912, 1999;
- SALTHAMMER, T. Emissions of Volatile Organic Compounds from Furniture Coatings. *Indoor Air*, v. 7, p.189-197, 1997;
- SÁNCHEZ, G. VEGA, E. e REYES, E. Compuestos Orgânicos volátiles en la Ciudad de México. *Ciência y Desarrollo en Internet*, Mayo-Junio, 2004;
- SANTOS, C. Y. M.; AQUINO NETO, F. R. e CARDOSO, J. N. Volatile Organic Compounds: Distribution in Offices and Restaurants in the Cities of Rio de Janeiro e São Paulo (Brazil). *Indoor Built Environment*, v. 6, p. 168-173, 1997;
- SEINFELD, J. H. Urban Air Pollution: State of the Science, *Science*, **243**, Feb. (10<sup>th</sup>), p. 745-752, 1989;
- SEINFELD, J. H. e PANDIS, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1998;
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. e NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*; 5ª edição, Bookman, Porto Alegre, 2002;
- SMEYERS-VERBEKE, J.; DEN HARTOG, J. C.; DEKKER, W. H. et al. The Use of Principal Component Analysis for the investigation of an organic ir pollutants data set. *Atmospheric environment*, v. 18, n. 11, p. 2471-2478, 1984;
- SOARES, F. M.; ALBUQUERQUE, E. L. e TOMAZ; E. Estudo preliminar da concentração de COV selecionados na atmosfera próxima a postos de abastecimento de combustíveis. V Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (COBEQ-IC), UFRRJ, Seropédica - RJ, 2003;

- SOUSA, K. R. P. *Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2002;
- SOUZA S. R. e CARVALHO, L. R. F. Determinação de Ácidos Carboxílicos na Atmosfera Urbana de São Paulo - Uma Abordagem Analítica e Ambiental, *Química Nova*, v. 20, n. 3, p. 245-251, 1997;
- STATISTICA (data analysis software system). STATISTICA Electronic Manual. StatSoft, version 6, 2001;
- STM-SP, Secretaria de Estado dos Transportes Metropolitanos – Governo do Estado de São Paulo. Sítio visitado em janeiro de 2005: [http://www.stm.sp.gov.br/regioes/regioes\\_metropolitanas.htm](http://www.stm.sp.gov.br/regioes/regioes_metropolitanas.htm);
- SWIETLICKI, E.; PURI, S.; HANSON, H.-C. et al. Urban Air Pollution Source Apportionment using combination of aerosol and gas monitoring techniques. *Atmospheric Environment*, v. 30, n. 15, p. 2795-2809, 1996;
- THIJSSSE, T. R.; Van OSS; R. F.; LENSCHOW, P. Determination of Source Contributions to Ambient Volatile Organic Compound Concentrations in Berlin; *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, v. 49, December, p. 1394-1404, 1999;
- TOLNAI, B., GELENCSÉR, A., BARKÓ, G. et al. Evaluation of Carboxipack B adsorbent for the tube-type diffusive sampling of volatile organic compounds at ambient concentration. *The Analyst*, v. 124, p. 1859-1863, 1999;
- TOLNAI, B., GELENCSÉR, A., GÁL, C. and HLAVAY, J. Evaluation of the reliability of diffusive sampling in environmental monitoring. *Analytica Chimica Acta*, v. 408, p. 117-122, 2000;
- TOLNAI, B., GELENCSÉR, A. e HLAVAY, J. Theoretical approach to non-constant uptake rates for tube-type diffusive samplers. *Talanta*, v. 54, p. 703-713, 2001;
- UCKO, D. A. *Química – Para as Ciências da Saúde: Uma introdução à química geral, orgânica e biológica*. Editora Manole Ltda, 2ª edição, 1992;

- UK HSE - Health and Safety Executive; Occupational Medicine and Hygiene Laboratory. Methods for the Determination of Hazardous Substances MDHS 27 - Methods for the Determination of Hazardous Substances: Protocol for assessing the performance of a diffusive sampler; Feb., 1994;
- UK HSE – Health and Safety Executive. Occupational Medicine and Hygiene Laboratory. Methods for the Determination of Hazardous Substances, MDHS 80: Volatile Organic Compounds in air - Laboratory methods using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography. Feb., 1995;
- UNEP - United Nations Environmental Programme e WHO - World Health Organization. Air Pollution in the World's Megacities. Environment, v. 36, n. 2, March, p. 4-37, 1994;
- USEPA - U. S. Environmental Protection Agency. Compendium Method TO - 15: Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), 2<sup>nd</sup> edition, Center for Environmental research Information, Office of Research and Development, U. S. Environmental Protection Agency, EPA/625/R-96/010b, Ohio, USA, Jan., 1997;
- USEPA - U. S. Environmental Protection Agency. Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors, EPA/600-R-98/161; U. S. Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory, Human Exposure and Atmospheric Sciences Division, Research Triangle Park, North Carolina, NC 27711, USA, September, 1998;
- USEPA - U. S. Environmental Protection Agency. Compendium Method TO - 17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, 2<sup>nd</sup> edition, Center for Environmental research Information, Office of Research and Development, U. S. Environmental Protection Agency, EPA/625/R-96/010b, Ohio, USA, Jan., 1999;

- USEPA - U. S. Environmental Protection Agency. Meteorological Monitoring Guidance for Regulatory Modeling Applications, Office of Air and Radiation, Office of Air Quality Planning and Standards, U. S. Environmental Protection Agency, EPA-454/R-99-005, USA, Feb., 2000;
- WALLACE, L. Major Sources of Exposure to Benzene and Other Volatile Organic. Workshop of Indoor Air Quality, Risk Analysis, v. 10, n. 1, 1990;
- WEIR, B. R.; ROSENBAUM, A. S.; GARDNER, L. A.; WHITTEN, G. Z. e CARTER, W. Architectural Coatings in the South Coast Air Basin: Survey, Reactivity and Toxicity Evaluation, Final Report to the South Coast Management District, SYSAPP – 88/137, Systems Applications, Inc., San Rafael, CA (December), 1988; citado por BERGIN et al. (1999);
- WIDEQVIST, U.; VESELY, V.; JOHANSSON, C. et al. Comparison of measurement methods for benzene and toluene, Atmospheric Environment, v. 37, p. 1963-1973, 2003;
- WISE, B. M.; GALLAGHER, N. B.; BRO, R. et al. PLS\_TOOLBOX 3.0 – for use with MATLAB™. Eigenvector Research, Inc., Washington, USA, 2003;
- WOLFF, G. T. e KORSOG, P. E. Ozone control strategies based on the ratio of volatile organic compounds to nitrogen oxides, J. Air Waste Manag. Assoc., v. 42, Sept., p. 1173-1177, 1992;
- WOLFF, G. T. On a NO<sub>x</sub> – focused strategy to reduce O<sub>3</sub>, J. Air Waste Manag. Assoc., v. 43, Dec., p. 1593-1596, 1993;
- WOOLFENDEN, E. Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption – capillary GC analysis: Summary of data and Practical Guidelines, J. Air Waste Manag. Assoc., v. 47, Jan., p. 20-36, 1997;
- YAMAMOTO, N.; OKAYASU, H.; MURAYAMA, S. et al. Measurement of volatile organic compounds in the urban atmosphere of Yokohama, Japan, by an automated gas chromatographic system. Atmospheric Environment, v. 34, p. 4441-4446, 2000;

- ZIELINSKA, B.; SAGEBIEL, J. C.; HARSHFIELD, G. et al. Volatile Organic Compounds up to C<sub>20</sub> emitted from motor vehicles; measurement methods. Atmospheric environment, v. 30, n. 12, p. 2269-2286, 1996;
- ZORZETTO, R. A cidade de 77 climas. Revista Pesquisa Fapesp, Edição Especial São Paulo 450 anos – São Paulo no olhar da ciência, p. 20-25, 2004.