

Universidade Federal do ABC (UFABC)
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (CTA)

MONIQUE SILVA COELHO

**HIDROCARBONETOS (C₆-C₁₁): FONTES, REATIVIDADE E CONCENTRAÇÕES
ATMOSFÉRICAS NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DO POLO PETROQUÍMICO DE CAPUAVA,
REGIÃO DO GRANDE ABC**

SANTO ANDRÉ - SP
2018

MONIQUE SILVA COELHO

**HIDROCARBONETOS (C₆-C₁₁): FONTES, REATIVIDADE E CONCENTRAÇÕES
ATMOSFÉRICAS NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DO POLO PETROQUÍMICO DE CAPUAVA,
REGIÃO DO GRANDE ABC**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação da Universidade Federal do ABC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cláudia Boian
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Adalgiza Fornaro

Santo André
2018

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Silva Coelho, Monique

**HIDROCARBONETOS (C6-C11) : FONTES, REATIVIDADE E
CONCENTRAÇÕES ATMOSFÉRICAS NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DO POLO
PETROQUÍMICO DE CAPUAVA, REGIÃO DO GRANDE ABC / Monique Silva
Coelho. — 2018.**

133 fls. : il.

Orientadora: Cláudia Boian

Coorientadora: Adalgiza Fornaro

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Tecnologia Ambiental, Santo André, 2018.

1. Compostos orgânicos voláteis. 2. Área urbana e industrial. 3. Qualidade do ar.
4. Poluição atmosférica. 5. BTEX. I. Boian, Cláudia. II. Fornaro, Adalgiza. III.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, 2018. IV. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 08 de março de 2018.

Assinatura do autor: Monique Silva COPPE.

Assinatura do orientador: Gláucia Boraf.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
pgcta@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Monique Silva Coelho, realizada em 31 de janeiro de 2018:

Prof.(a) Dr.(a) **Cláudia Boian** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Lucia Helena Gomes Coelho** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Débora Souza Alvim** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Elizabete Campos de Lima** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Silvia Ribeiro de Souza** (Universidade de São Paulo) – Membro Suplente

Dedico esta dissertação em memória de meu avô Helvécio Nogueira da Silva, por ter sido exemplo de caráter e minha inspiração na realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Cláudia Boian pela oportunidade e confiança e à minha coorientadora, a Prof.^a Dr.^a Adalgiza Fornaro, por ter disponibilizado o laboratório e o suporte necessário para a realização da parte experimental deste estudo;

Ao Dr. Thiago Nogueira e à Dr.^a Cristina Aparecida Vilas Boas de Sales Oliveira, pelos ensinamentos, colaboração durante as amostragens e suporte em minhas atividades no Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAT);

Ao diretor e o coordenador, assim como os demais funcionários, da Escola Estadual Professor Bernaldo de Toledo Piza pela colaboração e disponibilização do espaço para a coleta de amostras;

À colega Tailine do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG/USP) pela troca de experiências e colaboração em minhas atividades no LAPAT;

À minha amiga Natasha por seu apoio e contribuição em diversas atividades;

À minha família pela torcida por meu sucesso;

Ao meu noivo Felipe pela companhia e incentivo durante esta jornada;

Em especial, expresso minha imensa gratidão à minha mãe Heloisa Raquel pelos ensinamentos, por acreditar em meus sonhos e torná-los possíveis.

RESUMO

As concentrações dos compostos orgânicos voláteis (COV) nos centros urbanos são provenientes da exaustão do motor de veículos e/ou de processos industriais e evaporação de solventes. Juntamente com os óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), os COV são precursores do ozônio troposférico (O_3), que é formado a partir de processos fotoquímicos. A Região do Grande ABC (RGABC), São Paulo, Brasil, apresenta peculiaridades, pois além de uma grande frota veicular também possui forte caráter industrial, com a presença do Polo Petroquímico de Capuava, na divisa das cidades de Mauá e Santo André. Este Polo apresenta características especiais em relação aos demais distribuídos pelo Brasil, pois é o único com a localização no entorno de uma área residencial e urbana densamente ocupada. Um estudo de 15 anos mostrou que houve um aumento na incidência de Tireoidite Crônica Autoimune (TCA) em indivíduos que moram nos arredores deste Polo, sugerindo que fatores ambientais, incluindo agentes químicos poluidores, poderiam ser a causa. No Brasil apesar dos conhecidos efeitos adversos à saúde, não há padrão de qualidade do ar para os COV, bem como avaliações de suas características ou concentrações. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo determinar as concentrações dos hidrocarbonetos, HC ($\text{C}_6\text{-C}_{11}$), na região do entorno do Polo, sob diferentes condições meteorológicas. As amostras de ar foram coletadas em tubos TENAX e, em seguida, analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GCFID). As coletas de amostras de ar foram horárias em períodos que variaram entre 08:00 e 22:00h. O total de 91 amostras foram coletadas em 5 campanhas nas seguintes datas: 05/07/2016; 19/08/2016; 16/11/2016; 23/11/2016; 28/11/2016; 09/12/2016; 28/03/2017; 03/05/2017; 14/07/2017 e 17/07/2017. E em dois pontos, sendo P1 uma área urbana sob a influência das emissões industriais (Universidade Federal do ABC) e P2 uma área urbana e industrial (Escola Estadual Beneraldo de Toledo Piza). Os resultados mostraram que o cis-2-hexeno ($1,80 \pm 1,20$ ppb) e o n-undecano ($0,52 \pm 0,51$ ppb) apresentaram as maiores concentrações médias, seguido do grupo BTEX, sendo o tolueno ($1,55 \pm 0,66$ ppb) e o m+p-xileno ($1,22 \pm 0,55$ ppb) com as maiores concentrações. A análise combinada das concentrações medidas e dos parâmetros meteorológicos mostrou que a circulação da brisa marítima desempenha um papel fundamental na dispersão desses poluentes na região.

Palavras-chave: Compostos orgânicos voláteis, área urbana e industrial, qualidade do ar, poluição atmosférica, BTEX.

ABSTRACT

The volatile organic compound (VOC) concentrations in urban centers are due, mainly to engine exhaust and/or industrial processes and solvent evaporation. Together with nitrogen oxides ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), VOCs are precursors of tropospheric ozone (O_3), which is formed from photochemical processes. The Region of great ABC (RGABC), São Paulo, Brazil, presents peculiarities because besides a significant vehicular fleet also has a strong industrial character, with the presence of the Capuava Petrochemical Complex, at the border of Mauá and Santo André cities. This complex is special when compared with others distributed countrywide, as it is the only one centralized in a urban residential area densely occupied. A 15-year study showed that there has been an increase in the incidence of Autoimmune Chronic Thyroiditis (TCA) in individuals living in the vicinity of this complex, suggesting that this disease must be caused by pollutant chemical agents. In Brazil, despite the knowledge of adverse health effects, there is no air quality standard for VOC, as well as evaluations of their characteristics or concentrations. In this context, this work aims to determine the concentrations of hydrocarbons, HC ($\text{C}_6\text{-C}_{11}$), around the Capuava Petrochemical Complex under different meteorological conditions. The air samples were collected in TENAX tubes, followed by the gas chromatographic with flame ionization detector (GCFID) analysis. Air sample collections were hourly in periods ranging from 8:00 am to 10:00 pm. The total 91 samples collected in 5 campaigns on the following dates: 7/5/2016; 8/19/2016; 11/16/2016; 11/23/2016; 11/28/2016; 12/9/2016; 3/28/2017; 5/3/2017; 7/14/2017; 7/17/2017. And in two points, P1 being an urban area under the influence of industrial emissions (Universidade Federal do ABC) and P2 an urban and industrial area (Escola Estadual Beneraldo de Toledo Piza). The results showed that cis-2-hexene (1.80 ± 1.20 ppb) and n-undecane (0.52 ± 0.51 ppb) presented the highest hydrocarbon concentrations, followed by the BTEX group, being toluene (1.55 ± 0.66 ppb) and m+p-xylenes (1.22 ± 0.55 ppb) the ones with higher concentrations. The combined analysis of measured concentrations and meteorological parameters showed that the sea breeze circulation plays a key role in the dispersion of these pollutants in the region.

Keywords: Volatile organic compounds, urban and industrial area, air quality, atmospheric pollution, BTEX.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Região Metropolitana de São Paulo, com destaque para a Região do Grande ABC.....	20
Figura 2 - Classificação de saturação para os municípios do Estado de São Paulo.	21
Figura 3 - Número de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar para O ₃	21
Figura 4- Vista aérea da Região do Polo Petroquímico de Capuava.	22
Figura 5- Classes de hidrocarbonetos.	27
Figura 6- Esquema das reações envolvidas na formação de O ₃ , sendo em (a) condição de ausência de COV e (b) presença de COV.....	31
Figura 7- Isopletas de formação de O ₃ em relação às concentrações de NO _x e COV.	32
Figura 8- Mapa da localização do Rio Tamanduateí onde é possível observar o seu percurso desde a nascente, em Mauá, até a sua foz, no Rio Tietê.....	45
Figura 9- Vias de tráfego no entorno do Polo Petroquímico de Capuava.	46
Figura 10- Ponto 1 de amostragem (UFABC).	47
Figura 11- Ponto 2 de amostragem (E.E. Beneraldo de Toledo Piza)	48
Figura 12 - Mapa da Topografia da RGABC.	48
Figura 13- Tubo TENAX TA.	49
Figura 14- Sistema de amostragem de ar, sendo (a): bomba a vácuo; (b) adaptador para o encaixe dos tubos em duplicata e (c) medidor de fluxo.....	50
Figura 15 - Sistema cromatográfico (Cromatógrafo CG/FID modelo Clarus 500).52	
Figura 16 - Diagrama do sistema de funcionamento do CG/FID e suas colunas.53	
Figura 17 - Cromatogramas (FID A - Coluna BP-1 Metil Silicone), sendo (a) Cromatograma padrão e (b) Cromatograma de uma amostra de ar.....	56
Figura 18 - Cromatogramas sobrepostos (padrão x duplicatas), sendo (a) tempo (minutos) de retenção dos compostos e (b) pico da corrente elétrica (mV)..	56
Figura 19- Localização das Estações Meteorológicas (CETESB e IAG/USP) em relação aos Pontos de amostragem (P1 e P2).	60
Figura 20 - Rosa dos ventos para 05/07/2016.	63
Figura 21 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 1, das 9:00 às 10:00h (05/07/2016).	64
Figura 22 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 1, das 9:00 às 10:00h (05/07/2016).....	64
Figura 23 - Potencial de Formação do Ozônio (PFO) dos HC no Ponto 1, das 9:00 às 10:00h, (05/07/2016).	66
Figura 24 (a, b) - Trajetórias <i>backward</i> com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo; 500 e 1000 m). Origem das massas de ar para P1 (05/07/2016), das 6:00 às 8:00h.	67
Figura 25 - Rosa dos ventos para 19/08/2016.	69
Figura 26 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC com destaque para o cis-2-hexeno (linha horizontal) no Ponto 1, das 8:00 às 18:30h (19/08/2016).	70
Figura 27 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC com destaque para o cis-2-hexeno (linha horizontal) no Ponto 2, das 8:40 às 18:30h (19/08/2016).	70
Figura 28 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 1, das 8:00 às 18:30h (19/08/2016).....	71

Figura 29 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 2, das 8:40 às 18:30h (19/08/2016).....	71
Figura 30 - Potencial de Formação do Ozônio (PFO) dos HC no Ponto 1, das 8:00 às 18:30h, (19/08/2016).	72
Figura 31 - Potencial de Formação do Ozônio (PFO) dos HC no Ponto 2, das 8:00 às 18:30h, (19/08/2016).	72
Figura 32 (a, b) - Trajetórias <i>forward</i> com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo; 1000 e 1500 m). Destino das massas de ar para P2 (19/08/2016), das 16:00 às 19:00h.	74
Figura 33 -Rosa dos ventos para 03/05/2017.	75
Figura 34 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 1, das 8:45 às 21:15h (03/05/2017).	76
Figura 35 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 2, das 8:45 às 20:40h (03/05/2017).	76
Figura 36 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 1, das 8:45 às 21:15h (03/05/2017).....	78
Figura 37 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 2, das 8:45 às 20:40h (03/05/2017).....	78
Figura 38 - Potencial de Formação de Ozônio (PFO) dos HC dos HC no Ponto 1, das 8:45 às 21:16h, (03/05/2017).	79
Figura 39 - Potencial de Formação de Ozônio (PFO) dos HC no Ponto 2, das 8:45 às 20:40h, (03/05/2017).	79
Figura 40 (a, b) - Trajetórias <i>backward</i> com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo, 1000 e 1500 m). Origem das massas de ar para P1 (03/05/2017), das 6:00 às 8:00h.	80
Figura 41 (a, b) - Trajetórias <i>backward</i> com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo, 500 e 1000 m). Origem das massas de ar para P2 (03/05/2017), das 6:00 às 8:00h.	81
Figura 42 (a, b) - Trajetórias <i>forward</i> com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo; 500 e 1000 m). Destino das massas de ar de P2 (03/05/2017), das 14:00 às 17:00h.	81
Figura 43 -Rosa dos ventos para 28/03/2017.	83
Figura 44 -Radiação Solar Global da estação meteorológica da CETESB, São Bernardo do Campo, para 28/03/2017.	83
Figura 45 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 1, das 12:55 às 22:00h (28/03/2017).	84
Figura 46 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 1, das 12:55 às 22:00h (28/03/2017).	84
Figura 47 - Potencial de Formação de Ozônio no Ponto 1, das 12:55h às 22:05h, (28/03/2017).	85
Figura 48 (a, b) - Trajetórias <i>forward</i> com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo; 500 e 1000 m). Destino das massas de ar de P2 (28/03/2017), das 13:00 às 16:00h.	86
Figura 49 (a, b) - Trajetórias <i>backward</i> com duração de 7h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo; 500 e 1000 m). Origem das massas de ar para P1 (28/03/2017), das 06:00 às 13:00h.....	86
Figura 50- Dados Meteorológicos das 12:00 às 19:00h e rosa dos ventos para 16/11/2016.	87
Figura 51 - Dados Meteorológicos das 12:00 às 19:00h e rosa dos ventos para 23/11/2016.	88

Figura 52 - Dados Meteorológicos das 12:00 às 19:00h e rosa dos ventos para 28/11/2016.	88
Figura 53 - Dados Meteorológicos das 12:00 às 19:00h e rosa dos ventos para 09/12/2016.	88
Figura 54 - Dados de Temperatura e umidade para 16/11/2016 (Semana 1). 89	
Figura 55 - Dados de Temperatura e umidade para 23/11/2016 (Semana 2). 89	
Figura 56 - Dados de Temperatura e umidade para 09/12/2016 (Semana 4). 89	
Figura 57 - Localização em São Caetano do Sul da Transpetro e da Utingás.. 90	
Figura 58 (a, b) - Trajetórias <i>backward</i> com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (1000, 1000 e 1000 m). Origem das massas de ar para P1 (16/11/2016 - Semana 1), das 9:00 às 12:00h.	91
Figura 59 (a, b) - Trajetórias <i>backward</i> com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (1000, 1000 e 1000 m). Origem das massas de ar para P1 (23/11/2016 - Semana 2), das 10:00 às 13:00h.	91
Figura 60 (a, b) - Trajetórias <i>backward</i> com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (1000, 1000 e 1000 m). Origem das massas de ar para P1 (28/11/2016 - Semana 3), das 9:00 às 12:00h.	92
Figura 61 (a, b) - Trajetórias <i>backward</i> com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (1000, 1000 e 1000 m). Origem das massas de ar para P1 (09/12/2016 - Semana 4), das 10:00 às 13:00h.	92
Figura 62 - Ampliação das trajetórias <i>backward</i> . Origem das massas de ar para P1 (16/11/2016 - Semana 1), das 9:00 às 12:00h.	93
Figura 63 - Ampliação das trajetórias <i>backward</i> . Origem das massas de ar para P1 (23/11/2016 - Semana 2), das 10:00 às 13:00h.	93
Figura 64 - Ampliação das trajetórias <i>backward</i> . Origem das massas de ar para P1 (28/11/2016 - Semana 3), das 9:00 às 12:00h.	94
Figura 65 - Ampliação das trajetórias <i>backward</i> . Origem das massas de ar para P1 (09/12/2016 - Semana 4), das 10:00 às 13:00h.	94
Figura 66 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 1, das 12:45 às 19:00h.	96
Figura 67 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 1, das 12:55 às 19:00h.	97
Figura 68 - Potencial de Formação de Ozônio (PFO) no Ponto 1, das 12:45 às 19:00h.	99
Figura 69 - Campanha 5. Dados Meteorológicos das 8:00 às 17:00h e rosa dos ventos para 14/07/2017.	100
Figura 70 - Dados Meteorológicos das 8:00 às 17:00h e rosa dos ventos para 17/07/2017.	100
Figura 71 - Concentrações médias (barras verticais) com destaque para o cis-2-hexeno (linha horizontal) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 2, das 8:30 às 17:30h (14/07/2017).	102
Figura 72 - Concentrações médias (barras verticais) com destaque para o cis-2-hexeno (linha horizontal) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 2, das 8:30 às 17:30h (17/07/2017).	102
Figura 73 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 2, das 8:30 às 17:30h (14/07/2017).	103
Figura 74 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 2, das 8:30 às 17:30h (17/07/2017).	103
Figura 75 - Potencial de Formação de Ozônio (PFO) dos HC no Ponto 2, das 8:30 às 17:30 (14/07/2017).	104

Figura 76 - Potencial de Formação de Ozônio (PFO) dos HC no Ponto 2, das 8:30 às 17:30 (17/07/2017).....	104
Figura 77 (a, b) - Trajetórias forward com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo, 1000 e 1500 m). Destino das massas de ar de P2 (14/07/2017), das 8:00 às 11:00h.	105
Figura 78 (a, b) - Trajetórias <i>forward</i> com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo, 500 e 500 m). Destino das massas de ar de P2 (17/07/2017), das 17:00 às 20:00h.	105
Figura 79 - Hidrocarbonetos totais/hora para todas as campanhas em P1 e P2.	113
Figura 80 - Porcentagem de HC por classes (alcanos, alcenos e aromáticos).	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - População na área de estudo.	23
Tabela 2 - Principais Classes de COV biogênicos, suas fontes primárias, emissões globais estimadas e tempo de vida na atmosfera.	29
Tabela 3- Comparação na variação do O ₃ em função da diminuição das emissões de COV e NO _x	33
Tabela 4- Precursores de O ₃ e seus valores na escala MIR.	36
Tabela 5 - Comparativo das concentrações de benzeno e tolueno (ppbv), em diferentes estudos.	39
Tabela 6- Processos de Refino com emissões de COV.	40
Tabela 7- Usos e efeitos nocivos.	43
Tabela 8- Padrões de qualidade do ar para benzeno e tolueno.	44
Tabela 9 - Propriedades do material TENAX TA.	50
Tabela 10 - Condições de funcionamento do sistema cromatográfico para a análise dos HC pesados (C ₆ -C ₁₁).	53
Tabela 11 - Limites de Detecção e Quantificação para os HC pesados (C ₆ -C ₁₁).	55
Tabela 12 - Dados utilizados e suas respectivas estações meteorológicas. ...	60
Tabela 13 - Períodos das coletas de amostras de ar.	61
Tabela 14- Dados meteorológicos para 05/07/2016, das 9:00 às 10:00h.	62
Tabela 15 - Escala Beaufort.	63
Tabela 16 - Maiores concentrações médias na campanha 1, das 9:00 às 10:00h (05/07/2016).	63
Tabela 17 - Dados meteorológicos para 19/08/2016, das 8:00 às 18:00h.	68
Tabela 18 - Maiores concentrações médias na campanha 2.a, das 8:00 às 18:40h (19/08/2016).	69
Tabela 19 -Dados Meteorológicos para 03/05/2017, das 8:00 às 21:00h.	75
Tabela 20 - Maiores concentrações médias na campanha 2.b, das 8:45 às 21:15h (03/05/2017).	77
Tabela 21 - Dados Meteorológicos para 28/03/2017, das 13:00 às 22:00h. ...	82
Tabela 22 - Maiores concentrações médias na campanha 3, das 12:55 às 22:00h (28/03/2017).	83
Tabela 23 - Concentrações do cis-2-hexeno e do 1,2,4-trimetilbenzeno para 16/11/2016, 23/11/2016, 28/11/2016 e 09/12/2016.	95
Tabela 24 - Concentrações do tolueno e do m+p-xileno para 16/11/2016, 23/11/2016, 28/11/2016 e 09/12/2016.	95
Tabela 25 - Razões entre os BTEX para a campanha 4.	95
Tabela 26 - Potencial de Formação de Ozônio (PFO) para a Campanha 4.	98
Tabela 27 - Maiores concentrações médias na campanha 5, das 8:30 às 17:30h (14/07/2017; 17/07/2017).	101
Tabela 28 - Razões HC/NO _x para as campanhas realizadas.	106
Tabela 29 - Abundância relativa (PFO/O ₃) para a Campanha 4 (Primavera).	107
Tabela 30 - Quadro comparativo das concentrações médias para os BTEX (ppbv) em áreas urbanas (urb.) e/ou industriais (ind.).	108
Tabela 31 - HC com as maiores concentrações nas campanhas, em ordem decrescente das concentrações em ppbv e a quantidade de O ₃ formado a partir de cada composto.	109
Tabela 32 - Quadro comparativo para o cis-2-hexeno (ppbv).	111

Tabela 33 - Comparativo do Potencial de Formação de Ozônio (PFO) dos HC, nas atmosferas da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e da Região do Grande ABC (RGABC).	112
Tabela 34 - Hidrocarbonetos totais para todas as campanhas.	112
Tabela 35 - Características dos HC pesados analisados neste estudo (C ₆ - C ₁₁).130	

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	26
2.1. Objetivo Geral.....	26
2.2. Objetivos Específicos	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1. Características dos COV	27
3.2. Química dos COV na troposfera	29
3.3. Reatividade dos COV, Escala MIR, Potencial de Formação de O ₃	33
3.4. Cenários de COV na atmosfera e sua relação com as fontes de emissão	36
3.5. Razões entre os BTEX.....	42
3.6. Efeitos dos BTEX na saúde humana.....	43
4. MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1. Área de Estudo.....	45
4.2. Amostragem.....	49
4.2.1. Limpeza dos Tubos	51
4.3. Análise dos Hidrocarbonetos (C ₆ -C ₁₁).....	51
4.3.1. Métodos de Identificação e Quantificação	54
4.5. Cálculo do Potencial de Formação de O ₃ (PFO).....	57
4.6. Cálculo das Trajetórias de Massas de Ar	57
4.7. Dados Meteorológicos de Superfície	59
5. RESULTADOS	61
5.1. Campanha 1	62
5.2. Campanha 2	68
5.2.1. Campanha 2.a	68
5.2.2. Campanha 2.b	75
5.3. Campanha 3	82
5.4. Campanha 4.....	87
5.5. Campanha 5.....	100
6. CONCLUSÕES	114
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
ANEXO	129

1. INTRODUÇÃO

Os Compostos Orgânicos Voláteis (COV) são compostos químicos com características diferenciadas em relação aos demais poluentes atmosféricos. O número de espécies orgânicas na atmosfera é elevado e as pressões de vapor fazem com que a transição entre as fases gasosa e particulada seja frequente. De modo que, existe uma variedade de compostos orgânicos presentes simultaneamente como vapores e como partículas no ar (ALVES et al., 2006; BOIAN; BRUMATTI; FORNARO, 2015). O termo COV é, por vezes, estendido aos compostos semivoláteis e engloba não só os hidrocarbonetos (HC, compostos de carbono e hidrogênio), mas também outras funções orgânicas, por exemplo, aldeídos, cetonas, alcoóis, aminas, polivinilclorados (PCBs) entre outras. É também frequente utilizar o termo HC menos o metano (HCNM), uma vez que este último é, em geral, estudado separadamente (ALVES et al., 2006). Os COV são também classificados em leves e pesados, sendo o primeiro, aqueles que possuem até cinco carbonos na sua composição.

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA, 2009) os COV são pertencentes ao um grupo de espécies químicas que incluem qualquer composto formado por carbono, que participem de reações fotoquímicas na atmosfera, com exceção do monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), ácido carbônico (H₂CO₃), carbonetos metálicos (C⁻) e carbonatos (CO₃⁻²).

De acordo com a União Europeia (2007), um COV é qualquer composto orgânico com um ponto de ebulição menor ou igual a 250 °C em pressão atmosférica padrão de 1 atm. A *World Health Organization* (WHO, 1987) classificou os poluentes orgânicos a partir da facilidade com que são emitidos, ou seja, a partir de sua volatilidade em: compostos orgânicos muito voláteis (VCOV), compostos orgânicos voláteis (COV) e compostos orgânicos semivoláteis (SCOV).

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) definiu os COV como compostos orgânicos cujo ponto de ebulição atinge até 130°C na pressão atmosférica e podem contribuir para a formação de oxidantes fotoquímicos (Resolução CONAMA nº. 382, 2006).

Os COV (exceto o metano) são encontrados na troposfera com concentrações volumétricas variando desde partes por bilhão (ppbv) até partes por trilhão (pptv) (ALVES et al., 2006). Estes compostos na atmosfera urbana e industrial são em boa parte originados da exaustão do motor de veículos e outros processos em que ocorra a queima de combustível, armazenamento e distribuição de petróleo, uso de solventes e outros processos industriais (CETIN; ODABASI; SEYFIOGLU, 2003).

As refinarias de petróleo e petroquímicas são geralmente instalações industriais grandes. Suas operações estão associadas com a emissão de vários compostos orgânicos na atmosfera, dentre eles o grupo dos COV aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, coletivamente chamados de BTEX) que são poluentes primários (emitidos diretamente da fonte) e precursores do ozônio troposférico (O_3). Em áreas urbanas os COV têm suas concentrações afetadas tanto por emissões veiculares quanto por emissões industriais. Em Hong Kong o grupo dos BTEX, representaram mais de 60% dos COV medidos (LEE et al., 2002). Já no Brasil, os BTEX representam até 52,2% dos COV medidos em Vitória (GALVÃO et al., 2016). No grupo dos BTEX destaca-se o tolueno que representou 44% e 53% do BTEX total medido em Campinas e em Salvador, respectivamente, que também são áreas urbanas sob influência das emissões industriais (UEDA; TOMAZ, 2011; SANTOS, 2015).

Estes compostos, em concentrações elevadas, apresentam efeitos tóxicos, cancerígenos e mutagênicos sobre a saúde humana (HSIEH et al., 2006). De acordo com HARRISON (1998), em uma população de um milhão de pessoas, seis podem desenvolver leucemia quando expostas a uma concentração do benzeno de 0,31 ppbv durante sua vida. Apesar dos conhecidos efeitos adversos destes compostos, não existem no Brasil padrões de qualidade do ar definidos para o controle de suas emissões (JUNQUEIRA et al., 2005).

As altas concentrações de O_3 , também têm impactos negativos na saúde humana e nos ecossistemas e podem contribuir significativamente para mudanças climáticas. Na troposfera, o O_3 é um poluente secundário, produzido a partir de reações químicas que envolvem os COV e óxidos de nitrogênio ($NO_x = NO + NO_2$) na presença da luz solar. Assim, para um controle efetivo da poluição do O_3 , há a necessidade de compreender melhor as fontes de emissões e meios de dispersão dos COV na atmosfera (GUO et al., 2007).

O processo de formação do O_3 é complexo e não linear e depende das concentrações de NO_x e COV disponíveis na atmosfera e da influência exercida pelas condições meteorológicas. Além disto, a grande quantidade de diferentes tipos de COV que são emitidos para a atmosfera por diversas fontes é outro fator que torna o processo de controle do O_3 desafiador (GABUSI; VOLTA, 2005; MARTINS; ANDRADE, 2008).

Carter (1994) estabeleceu diversas escalas a fim de quantificar o impacto dos COV na formação de O_3 , utilizando um modelo tipo caixa (modelos matemáticos mais simples que estimam a variação da concentração do poluente com o tempo em função da conservação de massa) com simulações no modelo químico SAPRC-99. A mais conhecida e utilizada é a escala de Máximo Incremento de Reatividade (MIR) (MARTINS, 2006).

Em atmosferas remotas, o O_3 tem sua formação baseada na oxidação do monóxido de carbono (CO) e do metano (CH_4), por reações com radicais como a hidroxila (OH^\bullet) (SEINFELD; PANDIS, 2006). Entretanto, estes dependem da presença dos NO_x uma vez que para existir o O_3 na troposfera é necessário que o NO_2 , através da fotólise, produza o oxigênio atômico. Ambos CO e CH_4 são espécies de longa duração na atmosfera. Desta forma, nas atmosferas urbanas a formação do O_3 ocorre, predominantemente, por compostos de curta duração na atmosfera, como por exemplo, os aldeídos, aromáticos, alcenos e alcadienos.

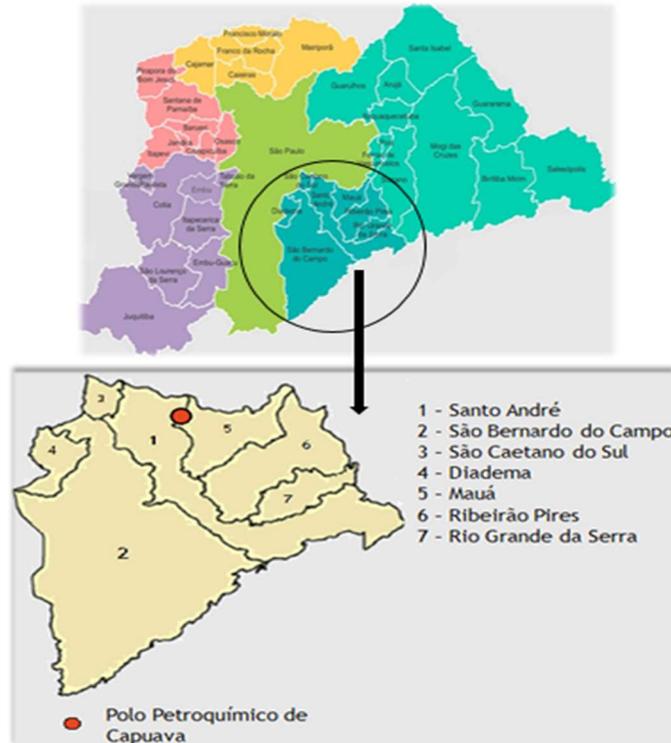
Nas áreas urbanas, a ocorrência de O_3 em altas concentrações geralmente é atribuída às emissões de seus precursores, predominantemente, emitidos pela exaustão de veículos, queima de combustíveis fósseis, emissões evaporativas e atividades industriais (CHIQUETTO, 2008; ANDRADE et al., 2017).

A Região do Grande ABC (RGABC) é uma sub-região da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), inserida a sudeste da mesma. Esta região compreende as cidades de Santo André, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul (apesar de não fazerem parte da sigla original, também fazem parte da região os municípios de Mauá, Ribeirão Pires, Rio Grande da Serra e Diadema), Figura 1.

A RGABC representa um dos maiores mercados consumidores do país. Se a RGABC fosse um município, seria a 4ª maior cidade em Produto Interno Bruto (PIB)

do país com R\$ 114,8 bilhões de riquezas geradas em 2013 (IBGE, 2015). Sob este olhar, ficaria atrás apenas das capitais: São Paulo, Rio de Janeiro e Brasília. No Estado, apenas a capital paulista teria PIB mais elevado que o do conjunto dos sete municípios da RGABC.

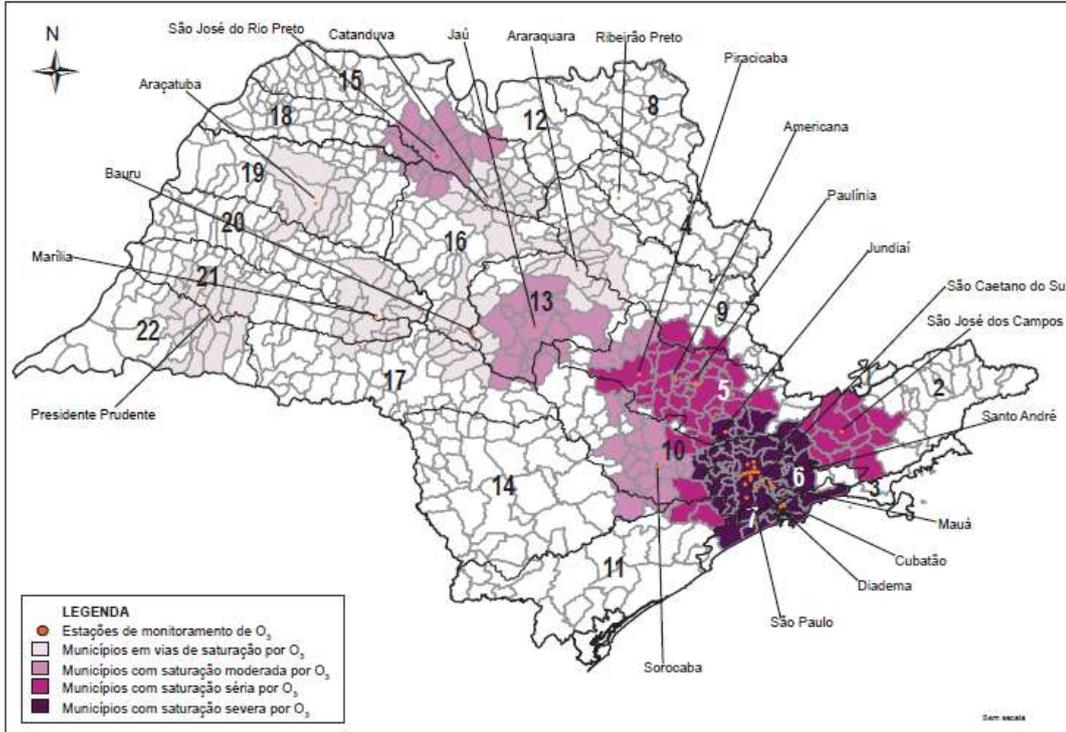
Figura 1 - Região Metropolitana de São Paulo, com destaque para a Região do Grande ABC.



Fonte: Adaptado de EMPLASA, 2017.

Esta região apresenta saturação severa por O_3 , de acordo com a classificação do Decreto nº 52.469/07, que definiu uma política de gerenciamento da qualidade do ar definindo conceitos de saturação de poluentes atmosféricos. Através de comparações das concentrações verificadas com os Padrões de Qualidade do Ar (PQAr) estabelecidos no artigo 29 do Decreto Estadual nº. 8468/76 e na Resolução CONAMA nº. 3/90 determina-se o grau de saturação de um poluente específico em uma determinada região. As regiões podem ser classificadas em “Não Saturadas” (NS), “Em Vias de Saturação” (EVS) e “Saturada” (SAT). A Figura 2 mostra a classificação de saturação e respectivo grau de severidade dos municípios do Estado de São Paulo. Os municípios pertencentes à RMSP são os que apresentaram as piores condições de saturação e severidade.

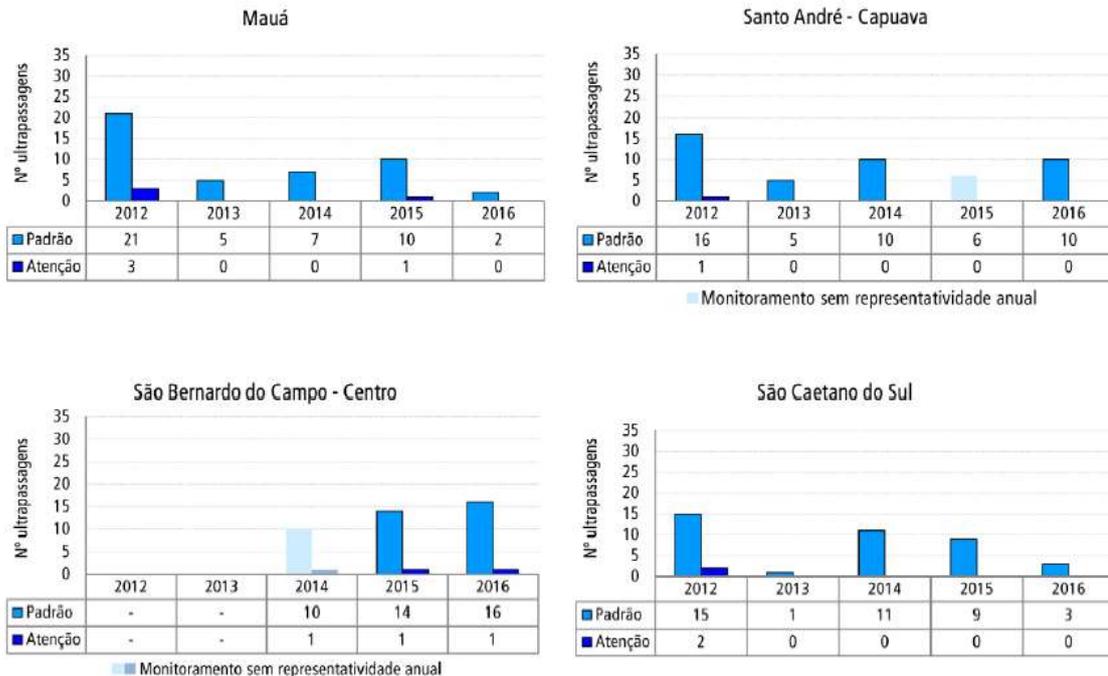
Figura 2 - Classificação de saturação para os municípios do Estado de São Paulo.



Fonte: CETESB, 2010.

A classificação de uma região saturada é dada de acordo com a intensidade de saturação de um determinado poluente; o O₃ é classificado em “Moderado”, “Sério” e “Severo” (CETESB, 2010). A Figura 3 mostra o número de ultrapassagens do padrão estadual de qualidade do ar para O₃ nas estações da CETESB na RGABC.

Figura 3 - Número de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar para O₃.



Fonte: Adaptado de CETESB, 2016.

Na RMSP a principal fonte de poluição atmosférica são os veículos automotores que usam gasolina, diesel e biocombustíveis. Geralmente os veículos pesados, como ônibus e caminhões, utilizam o diesel com 7% de biodiesel, os automóveis e motocicletas usam gasolina com 25% de etanol anidro, também conhecida, como Gasolina C, além dos carros *flex fuel* (etanol e/ou gasolina) e dos movidos a gás natural veicular (GNV). Apesar de equipados com tecnologias de controle de emissões, os veículos leves tendem a ser um problema devido à quantidade e idade da frota, cerca de 1,7 milhões têm mais de 15 anos (ALVIM et al., 2017). De acordo com a CETESB (2016) na RMSP as fontes móveis e fixas foram responsáveis pela emissão para a atmosfera de aproximadamente 38 mil ton/ano de HC.

Apesar de estar inserida na RMSP, a RGABC apresenta além de uma grande frota de veículos automotores, um forte caráter industrial. Entretanto a região ainda não possui dados com especificações da frota veicular, número de indústrias instaladas e emissões anuais destas fontes. Na divisa entre Santo André e Mauá está instalado o Polo Petroquímico onde está localizada a Refinaria Capuava (RECAP). O Polo Petroquímico de Capuava (PPC) difere em relação aos demais distribuídos pelo Brasil por ser o único com localização no entorno de uma área residencial densamente ocupada (ZACCARELLI-MARINO, 2012; BOIAN; BRUMATTI; FORNARO et al., 2015), como pode ser visto na Figura 4.

Figura 4- Vista aérea da Região do Polo Petroquímico de Capuava.



Fonte: Adaptado de Portal ABC do ABC, 2017.

A Tabela 1 mostra a população na área adjacente ao Polo por município e bairros, segundo o censo de 2010.

Tabela 1 - População na área de estudo.

Município	Bairro	População
Mauá	Região de Planejamento 5	2.924
Santo André	Jardim Alzira Franco	6.137
	Jardim Ana Maria	4.886
	Jardim Rina	2.721
	Parque Capuava	8.167
	Parque Novo Oratório	16.506
São Paulo	São Rafael	143.992
Total da população adjacente		185.333

Fonte: IBGE, 2010.

A justificativa para realização deste trabalho é que a RGABC, por estar inserida na RMSP, possui todos os problemas institucionais, políticos e sociais comuns destas áreas no Brasil e no mundo. A região se situa em uma área estratégica para o desenvolvimento de estudos de poluição atmosférica, devido ao alto grau de industrialização, urbanização e fluxo viário. Além disto, sua localização próxima a Baixada Santista, faz com que esteja sob a influência dos efeitos da circulação de brisa marítima e, conseqüentemente, apresente condições meteorológicas favoráveis para a dispersão de poluentes. Entretanto, pouco se conhece sobre o cenário da poluição atmosférica na RGABC e existem poucos estudos que tratem desta problemática. Os principais estudos realizados nos últimos anos chamam a atenção para a necessidade de maior investigação deste tema e evidenciam os impactos negativos da presença do polo na saúde da população no entorno, é possível destacar trabalhos de:

- Saiki et al. (2007) que utilizaram espécies de líquens para fazer um biomonitoramento da poluição atmosférica no município de Santo André. De acordo com este estudo existem regiões no município onde a poluição está mais concentrada, na região de Capuava foram medidas as maiores concentrações de Arsênio (Ar), Bário (Ba), Cádmiio (Cd), Cobalto (Co),

Cromo (Cr), Césio (Cs), Ferro (Fe), Lantânio (La), Sódio (Na), Antimônio (Sb), Urânio (U) e Zinco (Zn);

- Savóia et al. (2009) fizeram um biomonitoramento dos riscos genotóxicos, utilizando bioensaios TRAD-MCN, desenvolvido com a espécie *Tradescantia pallida* “Purpurea”, em períodos do ano onde os riscos são maiores e em áreas da cidade de Santo André contaminadas por diferentes poluentes atmosféricos. Os resultados mostraram que as condições do meio ambiente observadas nas regiões urbanizadas e industrializadas de Santo André são desgastantes o suficiente para promover o aumento do dano cromossômico em células polens mãe na inflorescência da *Tradescantia pallida* “Purpurea”;
- Evo et al. (2011) avaliaram a relação entre a poluição do ar por PM₁₀ e as internações de idosos por Insuficiência Cardíaca Congestiva (ICC), no município de Santo André no período de 01 de janeiro de 2000 a 31 de dezembro de 2007. Os resultados mostraram que há um efeito agudo e estatisticamente significativo entre os níveis de PM₁₀ e as internações de idosos por ICC em Santo André;
- Zaccarelli-Marino (2012) realizou um estudo para investigar se havia um aumento na incidência de Tireoidite Crônica Autoimune (TCA) em indivíduos que moradores da região de Santo André e Mauá. Os resultados mostraram um considerável aumento da incidência de TCA em indivíduos que moram no entorno do Polo Petroquímico de Capuava, que manufatura subprodutos do petróleo, em comparação com os que moram nas vizinhanças da área com indústrias de aço, sugerindo que fatores ambientais, incluindo agentes poluidores químicos, poderiam agir como antígenos que atuam na glândula tireoide como um gatilho externo que inicia o processo de formação do anticorpo tireoidiano, e assim, causando a TCA;
- Boian; Brumatti; Fornaro (2015) realizaram uma avaliação preliminar das concentrações de COV no entorno do Polo Petroquímico de Capuava a fim de realizar uma avaliação do cenário de poluição nesta área, considerando as fontes móveis e fixas. As medidas foram realizadas em dois dias, no período da manhã, após a passagem de uma frente fria, representando uma atmosfera limpa, sem a presença de plumas envelhecidas e a direção dos

ventos não foram representativas da influência das emissões do Polo Petroquímico. Neste estudo, as maiores concentrações médias no entorno do Polo foram: 1,2,4 trimetilbenzeno (0,06 ppbv), BTEX (benzeno 0,06 ppbv; tolueno 0,17 ppbv; etilbenzeno 0,05 ppbv; m+p-xilenos 0,09 ppbv; o-xileno 0,04 ppbv), n-dodecano (0,07 ppbv) e n-hexano (0,14 ppbv). Sendo este o primeiro trabalho com medidas de COV na RGABC.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar as concentrações de hidrocarbonetos (C_6-C_{11}), em uma área urbana (RGABC - Santo André) sob a influência de emissões veiculares e industriais (Polo Petroquímico de Capuava), em diferentes condições meteorológicas.

2.2. Objetivos Específicos

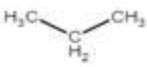
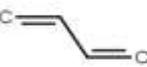
- (i) Determinar os HC (C_6-C_{11}) mais importantes para a formação de O_3 na área do entorno do Polo Petroquímico de Capuava;
- (ii) Estimar a idade fotoquímica da pluma;
- (iii) Determinar a relação entre a composição das massas de ar e predominância da origem das fontes: móveis ou fixas;
- (iv) Avaliar a procedência e destino das massas de ar para determinar os efeitos de transporte dos HC na área de estudo;
- (v) Avaliar se para a área de estudo é mais eficiente, na diminuição das concentrações de ozônio, o controle das emissões dos HC ou NO_x ;
- (vi) Avaliar o efeito da circulação de brisa marítima no transporte de HC.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Características dos COV

A caracterização dos COV requer muitas vezes, não só a quantificação dos COV totais, como também a determinação de cada composto que faz parte da complexa mistura da atmosfera (SEINFELD; PANDIS, 2006). Em função da estrutura da cadeia carbônica e do comportamento químico (cinética e reatividade), os HC são agrupados em: alcanos, alcenos, alcinos, alcadienos, cicloalcanos, cicloalcenos e aromáticos (Figura 5).

Figura 5- Classes de hidrocarbonetos.

Alcanos	• Ligações simples	Propano 
Alcenos	• Uma dupla ligação	Propeno 
Alcinos	• Uma tripla ligação	Propino 
Alcadienos	• Duas duplas ligações	Butadieno 
Cicloalcanos ou Ciclanos	• Cadeia fechada, com ligações simples	Ciclohexano 
Cicloalcenos ou Ciclenos	• Cadeia fechada, com dupla ligação	Ciclohexeno 
Aromáticos	• Presença de anel benzênico	Benzeno 

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Os COV ainda são divididos em duas classes: a primeira dos compostos orgânicos não metanos (COVNM), na qual se incluem os compostos orgânicos oxigenados, os halogenados e os hidrocarbonetos. O metano (CH₄) é estudado separadamente já que é o hidrocarboneto mais abundante na atmosfera; sua

concentração é de aproximadamente 1,7 ppm na atmosfera (SEINFELD E PANDIS, 2006).

Os COVNM podem ser emitidos por fontes antropogênicas e/ou por fontes biogênicas:

As principais fontes antropogênicas, conforme citado anteriormente, são os processos de evaporação e combustão, uso de solventes, armazenamento e distribuição de matérias-primas e produtos de refino de petróleo.

As biogênicas têm como fonte de emissões as plantas, fitoplâncton marinho, plantações entre outras. Estimativas recentes indicam que milhares de COV são emitidos pela vegetação, dentre eles uma grande variedade de isoprenóides (isoprenos, monoterpenos e sesquiterpenos), álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e furanos. A família dos monoterpenos, por exemplo, possui aproximadamente 1000 estruturas, das quais muitas são voláteis e semivoláteis (AQUINO, 2006). A Tabela 2 apresenta os principais COV emitidos pela vegetação.

Tabela 2 - Principais Classes de COV biogênicos, suas fontes primárias, emissões globais estimadas e tempo de vida na atmosfera.

Espécies	Fontes Naturais Primárias	Emissão anual global estimada (TgC : Tg=10 ¹² g)	Reatividade (tempo de vida em dias)
Metano	Áreas alagadas, ruminantes, plantações de arroz	319-412	4000,00
Isopreno	Plantas	175-503	0,20
Família dos monoterpenos	Plantas	127-480	0,1-0,2
Dimetilsulfeto	Fitoplancton marinho	15-30	<0,9
Etileno	Plantas, solos, oceanos	8-25	1,90
Outros COV reativos (acetaldeído, 2-metil-3-buteno-2-ol (MBO), família hexenal)	Plantas	~260	<1
Outros COV menos reativos (metanol, etanol, ácido fórmico, ácido acético, acetona)	Plantas e solos	~260	<1

Fonte: Adaptado de Aquino, 2006.

3.2. Química dos COV na troposfera

O estudo do comportamento desempenhado por esses compostos na química atmosférica tem se desenvolvido devido à contribuição na formação de oxidantes fotoquímicos, como por exemplo, o O₃ na troposfera.

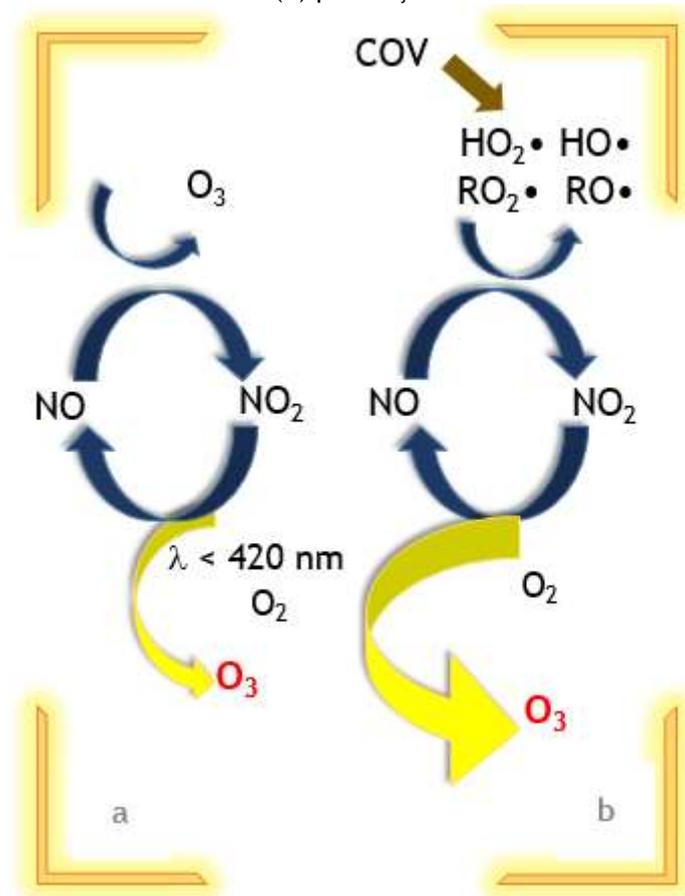
Segundo Baird e Cann (2011), mais de 90% dos NO_x são emitidos diretamente de processos de combustão. Em presença de radiação solar e concentrações significativas de COV e NO_x, além do ozônio são produzidos radicais, por exemplo, a hidroxila (OH^{*}), hidroperoxila (HO₂^{*}) e os peróxidos orgânicos (RO₂^{*}) (SEINFELDS; PANDIS, 2006). Em atmosferas urbanas poluídas, este processo é essencial na geração do O₃, além de outros poluentes gasosos secundários (ácidos orgânicos e inorgânicos, carbonilas, etc.) e aerossol orgânico secundário (HOLGATE et al., 1999).

A geração da hidroxila (OH^\bullet) na atmosfera ocorre por meio de três principais mecanismos a partir da radiação solar (DALLAROSA, 2005):

- (i) Dissociação fotoquímica do O_3 , que leva a formação de átomos de oxigênio, que reagem com o vapor de água e formam radicais OH^\bullet ;
- (ii) Dissociação fotoquímica de aldeídos (RCHO) de radicais intermediários que reagem rapidamente e formam OH^\bullet ;
- (iii) Dissociação fotoquímica do ácido nitroso (HONO). O HONO em uma atmosfera urbana poluída tem seus níveis máximos pela manhã, com um tempo de vida de fotólise de aproximadamente 15 minutos, sendo esta uma importante fonte da OH^\bullet nas primeiras horas da manhã.

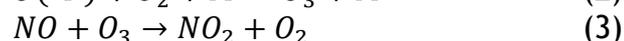
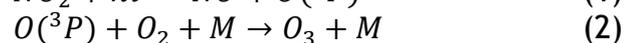
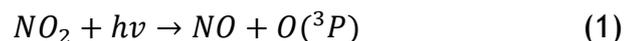
Estes radicais reagem com NO, convertendo NO a NO_2 , e formam O_3 . Este O_3 formado também é consumido, neste caso, pela reação com o NO, chamada de condição do estado foto-estacionário. Entretanto, na presença de COV ocorre aumento da conversão de NO para NO_2 , intensificando a formação de O_3 , ou seja, quebra do estado foto-estacionário (ATKINSON, 2000). A Figura 6 apresenta um esquema das reações envolvidas na formação do O_3 , onde (a) com a ausência de COV, condição de estado foto-estacionário e (b) com a presença de COV, em que mais O_3 é produzido.

Figura 6- Esquema das reações envolvidas na formação de O₃, sendo em (a) condição de ausência de COV e (b) presença de COV.

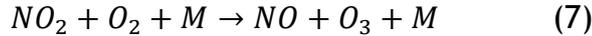
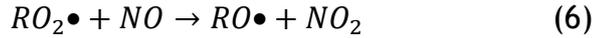
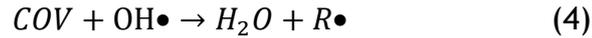


Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

O principal mecanismo na produção do O₃ inicia-se com a fotólise do NO₂, em condição de radiação na região do visível ($\lambda < 420$ nm), liberando oxigênio atômico, seguida da reação com o O₂. O O₃ reage rapidamente com NO e o ciclo de formação do O₃ resulta no equilíbrio entre NO, NO₂ e O₃ (equações 1, 2 e 3), com menor formação de O₃ quando os COV estão ausentes (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; HEWITT; JACKSON, 2003). O M é chamado de terceiro corpo (geralmente representado pelo N₂), que atua apenas atenuando o excesso de energia durante as reações.

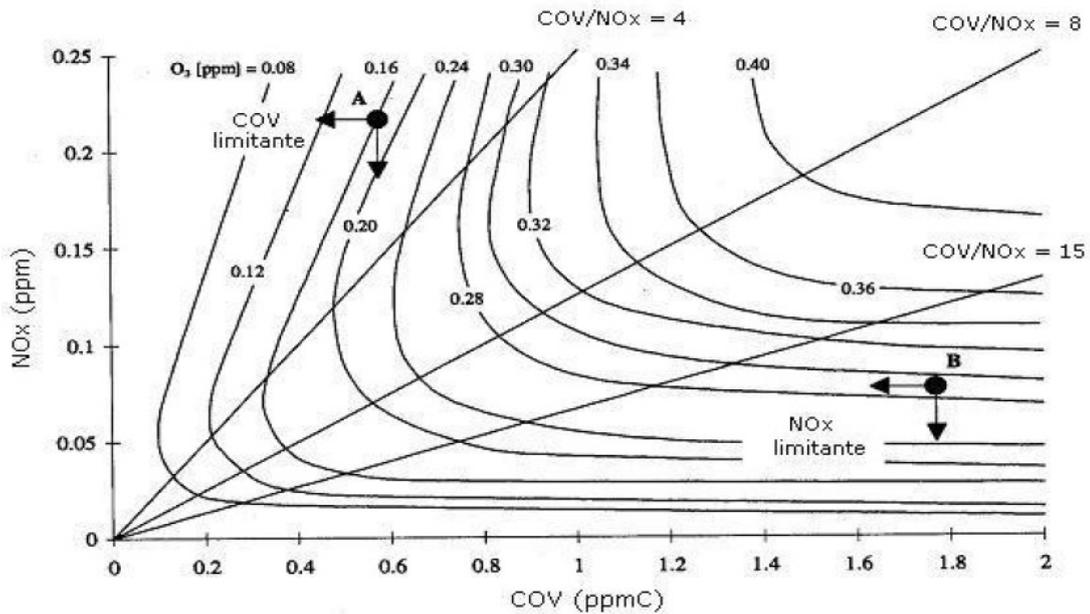


Em presença de COV, as reações de degradação são, em geral, iniciadas pela reação com o OH• (equação 4), que levam à formação do radical RO₂• (equação 5), que na presença dos NO_x e radiação solar formam O₃ (equações 6 e 7). O radical OH• é o principal agente oxidante dos COV.



A produção do O_3 é determinada pela razão COV/NO_x , uma vez que a relação de dependência COV/NO_x não é linear e a formação do O_3 pode ser limitada pelas concentrações de COV e/ou NO_x presentes na troposfera, como representado na Figura 7, com as isopletas de O_3 . Sistemas COV -limitantes são aqueles onde a razão COV/NO_x é menor que 8. Razões de 8 a 15, caracterizam locais intermediários, de forma que, tanto o controle dos COV quanto o de NO_x são efetivos. Sistemas NO_x -limitante são os com razões acima de 15 (EPA, 2005; SEINFELD; PANDIS, 2006). Neste contexto vale ressaltar que apesar de terem características gerais, as isopletas devem ser construídas para cada região em função das condições de emissão de COV e NO_x .

Figura 7- Isopletas de formação de O_3 em relação às concentrações de NO_x e COV .



Fonte: Seinfeld e Pandis, 2006.

Simulações para a RMSP foram realizadas estimando qual seria a variação na formação do O_3 em função da redução das emissões horárias de COV totais e NO_x (Tabela 3). Onde (a) representam as simulações realizadas com dados de 2006 (ORLANDO, 2008) e (b) representam as simulações realizadas com dados de 2008 (ALVIM et al., 2017).

Tabela 3- Comparação na variação do O₃ em função da diminuição das emissões de COV e NO_x.

Redução (%)	COV		NO _x		COV e NO _x	
	a	b	a	b	a	b
5	(-) 6,09	(-) 6,1	(+) 7,1	(+) 4,1	(+) 0,4	(-) 2,8
10	(-) 12,0	(-) 13,5	(+) 15,5	(+) 6,1	(+) 0,7	(-) 7,9
20	(-) 23,8	(-) 25,4	(+) 33,9	(+) 14,3	(+) 0,9	(-) 12,5
30	(-) 32,8	(-) 34,8	(+) 56,6	(+) 20,4	(+) 2,1	(-) 19,0

^aOrlando, 2008.

^bAlvim et al., 2017.

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

A tabela acima demonstra que nos dois cenários estudados, uma redução de 30% nas emissões de COV iria gerar uma redução de 32 a 34% de O₃. Entretanto, qualquer redução nas emissões de NO_x impacta negativamente, gerando um aumento de O₃. Em 2006, a redução conjunta de COV e NO_x aumenta a emissão de O₃ em até 2%, porém em 2008, um resultado oposto é encontrado, onde a redução destes poluentes pode gerar até 19% de diminuição nas emissões de O₃. É possível considerar que para um controle efetivo nas concentrações de O₃ na troposfera da RMSP, o mais eficaz seria o controle e redução das emissões de COV, como já demonstrado também nos trabalhos de Martins (2006), Chiquetto (2008) e Andrade et al. (2012).

Não existem simulações semelhantes a esta para a RGABC, além disto, os dados citados acima, foram de locais sob a influência de emissões veiculares. Neste contexto, o presente estudo poderá contribuir para a realização de trabalhos futuros deste tipo, uma vez que os dados são de uma área urbana sob a influência de emissões veiculares e industriais da RGABC.

3.3. Reatividade dos COV, Escala MIR, Potencial de Formação de O₃

A maioria dos COV participam das reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera, sendo os mais reativos os compostos que possuem duplas ligações (C=O) (SCHIRMER, 2004; BAIRD; CANN, 2011). Segundo Finlayson-Pitts e Pitts (2000), a reatividade dos COV segue a seguinte escala: alcenos com ligações duplas internas; di e trimetil aromáticos, alcenos terminais; etileno; metil aromáticos; C₅ e alcanos maiores; alcanos menores (C₂-C₅). Desta forma, diferentes tipos de COV possuem diferentes velocidades de reação para a formação de O₃. Assim, cada COV irá reagir

em diferentes taxas, com diferentes mecanismos de reação, portanto, estes compostos podem diferir significativamente nos seus efeitos sobre a formação de O₃. Estas diferenças nos efeitos de formação são referidas como “reatividade” dos COV (MARTINS, 2006). O termo reatividade é frequentemente usado para denotar o potencial que um dado COV tem para formar O₃ (CHAMEIDES, 1999).

Conforme citado anteriormente, Carter (1994) sugeriu o uso da reatividade para identificar os impactos dos COV na formação do O₃. Neste contexto Carter estabeleceu várias escalas para que fosse possível quantificar o impacto dos COV sobre a formação do O₃, utilizando um modelo tipo caixa. A reatividade por incremento (IR), por exemplo, é definida como a variação causada no O₃ pela adição arbitrária de pequenas porções de um determinado COV. A escala MIR é mais conhecida e utilizada (MARTINS, 2006; ANDRADE et al., 2012).

Para compor a escala MIR, Carter utilizou mecanismos fotoquímicos de reações atmosféricas envolvidas na formação do O₃, em cenários onde a formação deste possui sensibilidade máxima às emissões de COV. Em 2010, Carter publicou uma revisão de seu trabalho realizado em 1994, com atualizações na escala MIR e outras escalas de reatividade, para mais de 1100 tipos de COV, determinadas com o uso do modelo químico SAPRC-07. O MIR está associado à reatividade dos compostos, dos HC os valores maiores nesta escala, possuem a seguinte distribuição: alcenos, aromáticos e alcanos. Na Tabela 4 estão descritos os valores da escala MIR (CARTER, 2013), para os COV precursores de O₃ que a EPA (1997) listou. Estes 55 tipos de HC (C₂-C₁₂) precursores de O₃ foram classificados por meio dos dados das estações de monitoramento *Photochemical Assessment Monitoring Stations* (PAMS), nos EUA.

Um das maneiras de quantificar o impacto das emissões dos COV para a formação do O₃, utilizando a escala MIR, é o potencial de formação do O₃ (PFO), que pode ser calculado através da concentração de um determinado COV ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), multiplicada pelo seu respectivo valor na escala MIR. Muitos estudos têm sido realizados utilizando a escala MIR a fim obter o PFO para um determinado COV (TSAI et al., 2007; DUAN et al., 2008; CHANG et al., 2009; TIWARI et al., 2010; ALVIM et al., 2011; SUTHAWARE et al., 2012).

Neste contexto vale ressaltar o estudo de Orlando et al. (2010), que por meio do modelo de trajetórias OZIPR (*Ozone Isopleth Package for Research*) em conjunto com o mecanismo químico SAPRC determinaram a escala de reatividade incremental para os COV em São Paulo. Para dados de entrada do modelo, foram utilizadas medidas de COV de campanhas realizadas pelo Laboratório de Química Atmosférica (LQA-IPEN) em conjunto com a CETESB na estação Cerqueira César - SP, no período de agosto e setembro de 2006 e outra campanha realizada pelo LQA durante o ano de 2006 na Cidade Universitária. Os casos bases foram criados para cada estação do ano a fim de gerar escalas de reatividade específicas e construir gráficos de isopletas de O₃ para a cidade de São Paulo. Os principais precursores de O₃ para as quatro estações do ano foram: formaldeído, acetaldeído, propeno, isopreno, e cis-2-buteno e trans-2-buteno. Este trabalho demonstrou a importância de se determinar a escala de reatividade dos COV de uma região, uma vez que neste estudo constatou-se que em São Paulo o composto de maior IR foram o formaldeído e o acetaldeído.

Outro estudo que utilizou o OZIPR foi realizado em Bangu (Rio de Janeiro). Bangu é um dos distritos mais populosos da cidade, próximo à Avenida Brasil que é uma das principais vias de tráfego do Rio de Janeiro. Nas duas escalas de reatividade avaliadas, o acetaldeído foi o principal precursor de O₃ (SILVA; MARTINS; CORRÊA, 2016).

Estes resultados sobre a importância do acetaldeído nas atmosferas urbanas de São Paulo e do Rio de Janeiro, estão relacionados com o tipo de combustível que é utilizado no Brasil (gasolina ou gasolina com etanol). A seguir, esta questão será abordada com maiores detalhes.

Tabela 4- Precursores de O₃ e seus valores na escala MIR.

MIR ^a			
1,2,3-Trimetilbenzeno	11,97	Etileno	0,04
1,2,4-Trimetilbenzeno	8,87	Isobutano	1,23
1,3,5-Trimetilbenzeno	11,76	Isopreno	10,61
1-Buteno	9,73	Isopropilbenzeno	2,52
1-Pentano	1,31	m-Xilenos	9,75
2,2,4-Trimetilpentano	1,26	p-Xilenos	5,84
2,2-Dimetilbutano	1,02	o-Xileno	7,64
2,3,4-Trimetilpentano	1,03	m-Dietilbenzeno	7,10
2,3-Dimetilbutano	0,97	Metilciclohexano	1,70
2,3-Dimetilpentano	1,34	Metilciclopentano	2,19
2,4-Dimetilpentano	1,55	m-Etiltolueno	7,39
2-Metil-1-Penteno	1,50	n-Butano	1,15
2-Metilheptano	1,07	n-Decano	0,68
3-Metilpentano	1,80	n-Heptano	1,07
2-Metilhexano	1,19	n-Hexano	1,24
2-Metilpentano	1,50	n-Nonano	0,78
3-Metilheptano	1,07	n-Octano	0,90
3-Metilhexano	1,61	n-Pentano	1,31
Acetaldeido	6,54	n-Propilbenzeno	2,03
Acetileno	0,95	n-Undecano	0,61
Benzeno	0,72	o-Etiltolueno	5,59
cis-2-Buteno	14,24	p-Etiltolueno	4,44
cis-2-Penteno	10,38	p-Dietilbenzeno	4,43
Ciclohexano	1,25	Propano	0,49
Ciclopentano	2,39	Propileno	0,29
Estireno	1,73	trans-2-Buteno	15,16
Etano	0,28	trans-2-Penteno	10,56
Etilbenzeno	3,04	Tolueno	4,00

^aCarter, 2013.

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

3.4. Cenários de COV na atmosfera e sua relação com as fontes de emissão

A elucidação da contribuição das fontes móveis é de grande importância para o entendimento do cenário da poluição nas áreas urbanas. A literatura existente sobre este tema evidencia que alguns pontos em comum podem ser observados em diferentes países.

Como exemplo, é possível destacar os estudos de Liu et al. (2008) que realizaram medidas de COV para avaliar o impacto destes poluentes em Taiwan. Em uma área urbana e industrial, o tolueno foi a espécie mais abundante neste estudo (30,3 ppb). Rad et al. (2014) identificaram as concentrações dos BTEX em uma área de tráfego intenso em Ahvaz (Irã), a contribuição total destes compostos foi de 3,6 ppb, porém o tolueno foi o mais representativo, com uma concentração de 2,0 ppb. Ueda e Tomaz (2011) analisaram as fontes móveis na Região Metropolitana de Campinas (RMC): o tolueno foi o composto mais abundante sendo este correspondente a 44% dos BTEX quantificados. No estudo realizado por Silva; Martins; Corrêa (2016) no entorno da Avenida Brasil (Rio de Janeiro), o tolueno também foi o composto de maior concentração (1,8 ppb). Han et al. (2015) realizaram um estudo na cidade de Tianjin, a terceira maior cidade da China; Toro et al. (2015) identificaram as emissões veiculares na zona central do Chile pela manhã (maior tráfego de veículos); Yue et al. (2017) utilizaram veículos novos e realizaram testes de emissões evaporativas (os veículos atendiam as normas de emissão da China), nestes estudos os principais tipos de COV encontrados foram os alcanos.

No Brasil, os veículos pesados utilizam como combustível uma mistura de 95% de diesel e 5% de biodiesel de soja, os veículos leves utilizam gasool: 75-80% de gasolina e 20-25% de etanol ou etanol hidratado (NOGUEIRA et al., 2015). Segundo Alvim et al. (2017) devido ao cenário encontrado nas áreas urbanas de São Paulo, onde há um número considerável de veículos que utilizam como combustível o etanol, a observação das concentrações de aldeídos na atmosfera é de grande importância. Isto se deve ao fato de que veículos que utilizam etanol emitem mais formaldeído e acetaldeído do que os que usam a gasolina (SALVO; GEIGER, 2014; CETESB, 2015). Neste contexto, Nogueira et al. (2015) realizaram medidas de compostos carbonílicos na RMSP. Os autores demonstraram que em comparação com os veículos leves da Califórnia, os do Brasil emitem mais formaldeído e acetaldeído (> 263 - 352%).

Ainda estão se desenvolvendo estudos que tratem da problemática da poluição por COV em São Paulo considerando as características locais. A exemplo disto, Dominutti et al. (2016) realizaram o primeiro monitoramento de COV em São Paulo, foram 55 HCNM coletados durante um ano em meio urbano do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo

(IAG/USP). Verificou-se que as condições meteorológicas foram um dos principais fatores que afetavam as concentrações destes poluentes. Nas quatro estações do ano, os compostos que tiveram maior potencial para formar O_3 foram os alcenos e aromáticos. Este estudo identificou uma diminuição nas concentrações de HC nos últimos 10 anos, principalmente a classe dos aromáticos. Apesar desta diminuição nas concentrações destes compostos, foi possível demonstrar que a RMSP possui concentrações maiores de alguns destes poluentes quando comparada a outras megacidades como Pequim, Londres, Los Angeles e Paris.

Com relação às fontes fixas, as mesmas podem se subdividir em fontes pontuais ou difusas. Ambas constituem emissões provenientes de refinarias e indústrias químicas. Os principais compostos emitidos são, de modo geral, os óxidos de enxofre (SO_x), o NO, o CO, os materiais particulados (MP) e os HC que constituem em grande parte as emissões fugitivas de COV. Segundo a Resolução CONAMA nº. 382, as emissões fugitivas compreendem o lançamento difuso na atmosfera de qualquer gás por uma fonte desprovida de dispositivo projetado para dirigir ou controlar seu fluxo de liberação. Grande parte destas emissões ocorre à partir de vazamentos em bombas, compressores e válvulas. Nas petroquímicas estes poluentes são liberados nas áreas de armazenamento (tancagem), nas unidades de processo e nas unidades de queima de combustíveis fósseis (fornos e caldeiras) (MARIANO, 2005).

Civan et al. (2015) realizaram um estudo de medidas de 32 tipos de COV, NO_2 , SO_2 e O_3 na Turquia (Aliaga), que é uma grande zona industrial densamente ocupada. As amostragens ocorreram em 55 locais em um raio de 30 Km. Foram observadas altas concentrações de SO_2 e COV na área industrial onde se encontram o complexo petroquímico e a refinaria. Dos COV, o benzeno foi o composto mais abundante nesta área durante as campanhas realizadas. A tabela 5 mostra um comparativo das concentrações de benzeno e tolueno em diferentes áreas sob a influência de emissões industriais.

Tabela 5 - Comparativo das concentrações de benzeno e tolueno (ppbv), em diferentes estudos.

	¹ Aliaga	² China	³ Dallas	⁴ Houston	⁵ México
Benzeno	0,47	1,94	1,4	-	6,4
Tolueno	0,46	1,01	6	0,6	26

¹Civan et al. (2015)

²Jia et al. (2016)

³Qin et al. (2007)

⁴Johansson et al. (2014)

⁵Garzón et al. (2015)

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

O processo de refino, é constituído por uma série de operações de beneficiamento às quais o petróleo bruto é submetido para obter produtos específicos. Refinar o petróleo bruto, conseqüentemente, é separar as frações desejadas, para processá-las e para transformá-las em produtos de interesse (SANTOS, 2005). Os processos que são, em geral, executados nas refinarias são: destilação, craqueamento, polimerização, alquilação, dessulfurização, dessalinização, desidratação e a hidrogenação. A Tabela 6 descreve os processos petroquímicos que resultam em emissões de COV para a troposfera seja por fontes pontuais ou difusas.

Tabela 6- Processos de Refino com emissões de COV.

Processo ¹	Descrição	Emissões Atmosféricas de COV ¹
Dessalinização do Petróleo Cru	Retira o sal presente no petróleo bruto antes do processo de destilação	Gás da chaminé do aquecedor; Emissões fugitivas
Destilação Atmosférica	Separa os subprodutos do petróleo de acordo com os pontos de ebulição	Gás da chaminé do aquecedor; Emissões fugitivas; Emissões do injetor de vapor
Destilação a Vácuo	Os HC são separados a partir de uma mistura líquida	Gás da chaminé do aquecedor; Emissões fugitivas
Craqueamento Térmico/Viscorredução	Tem por finalidade quebrar moléculas presentes no gasóleo ou no resíduo atmosférico (RAT); A viscorredução objetiva diminuir a viscosidade do óleo residual	Gás da chaminé do aquecedor; Emissões fugitivas
Craqueamento Catalítico	Diferencia-se do térmico apenas pelo uso de um catalisador	Emissões fugitivas
Coqueamento	Conversão dos resíduos de destilação do petróleo em produtos mais leves e de maior valor agregado.	Gás da chaminé do aquecedor; Emissões fugitivas; Gás da chaminé do aquecedor
Hidrocrackeamento Catalítico	É um processo de craqueamento que reorganizar e quebra as cadeias de HC, como a adição de hidrogênio produz naftenos e alcanos	Gás da chaminé do aquecedor; Emissões fugitivas
Hidrotratamento/ Hidroprocessamento	É utilizado para estabilizar HC leves, como o diesel, a gasolina ou o querosene	Gás da chaminé do aquecedor; Emissões fugitivas
Alquilação	São reações na presença de um catalisador onde ocorre a formação de uma mistura complexa de alcanos ramificados.	Gás da chaminé do aquecedor; Emissões fugitivas
Isomerização	A isomerização transforma HC de cadeia normal em isômeros de cadeia ramificada.	Gás da chaminé do aquecedor; Emissões fugitivas

Continuação Tabela 6

Reforma Catalítica	Aumenta a octanagem da nafta pesada.	Gás da chaminé do aquecedor; Emissões fugitivas
Desasfaltação a Propano	Este processo tem por objetivo extrair um gasóleo, tendo como subproduto o resíduo asfáltico.	Gás da chaminé do aquecedor; Emissões fugitivas de propano
Tratamento Merox	Através da lavagem de fração de petróleo ocorre a eliminação de compostos ácidos de enxofre.	Emissões fugitivas
Limpeza de Trocadores de Calor	Trocadores de calor são usados no pré-aquecimento do petróleo cru, onde ocorre a incrustação na superfície de transferência de calor.	Emissões fugitivas periódicas
Flares	Consiste em conduzir gás por uma tubulação vertical, na qual na ponta se queima o gás, formando uma chama de grande intensidade de calor.	Produtos de combustão

¹Mariano, 2005.

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Tiwari; Hanai; Masunaga (2010) analisaram as variações sazonais e espaciais dos COV e a contribuição do BTEX para a formação de O₃. As medidas foram realizadas de junho de 2007 a novembro de 2008 em Yokohama, a segunda maior cidade de Tóquio. As concentrações dos BTEX em locais industriais para os BTEX foram: benzeno (2,1 ppb), tolueno (5,2 ppb), etilbenzeno (2,9 ppb), m,p-xileno (2,1 ppb). Su et al. (2016), fizeram uma avaliação da influência de um grande complexo petroquímico em Taiwan (região de Mailiao). As maiores concentrações foram para o etano; propano; n-butano; iso-pentano; n-pentano; etileno e propileno. Os autores consideraram que o etileno e o propileno podem ser utilizados como indicadores de processos com oleofinas, uma vez que estes compostos tiveram concentrações até 40 vezes maior no ponto mais próximo ao complexo petroquímico. Desta maneira, é

possível concluir que a presença de complexos industriais e/ou petroquímicos seja um fator crucial para o aumento das concentrações atmosféricas de COV.

3.5. Razões entre os BTEX

Muitos estudos têm sido desenvolvidos a fim de compreender os efeitos destes poluentes em áreas urbanas e industriais. A revisão da literatura mostra que estes estudos estão voltados não somente para a quantificação dos COV na atmosfera, mas também para a associação dos compostos às suas possíveis fontes de emissão, estimativa da idade fotoquímica das plumas e envelhecimento das massas de ar por meio das razões entre os BTEX.

- benzeno/tolueno (B/T): Estudos sobre a exaustão de veículos geralmente relatam razões 0,5 (SWEET; VERMETTE, 1992; SCHEFF; WADDEN, 1993). As razões encontradas nestes estudos, nas cidades latino-americanas, são próximas de 0,5 (faixa de 0,3-0,5), onde é possível considerar que as emissões sejam predominantemente de origem veicular (GEE; SOLLARS, 1998);
- tolueno/benzeno (T/B): Quando este valor está próximo a 1,0 isto indica que as fontes de emissão são veiculares. Estudos demonstram também que este valor aumenta conforme a proximidade com a fonte poluidora (GELENCSÉR; SISZER; HLAVAY, 1997);
- xilenos/etilbenzeno (X/E): Servem para estimar a idade fotoquímica da pluma, isto é possível porque o etilbenzeno é menos reativo, em contraposição aos xilenos que são muito mais reativos (MONOD et al., 2001). Segundo Monod et al. (2001), considerando diferentes fontes e estudos, esta razão é relativamente constante. Entretanto por falta de dados, São Paulo ou outras cidades do país, não fizeram parte desta estatística. Para Nelson e Quigley (1983), a diminuição da razão X/E pode ser atribuída a atuação das reações fotoquímicas.
- xilenos/benzeno (X/B): Servem para estimar o envelhecimento da massa de ar, sendo o benzeno menos reativo do que os xilenos, uma baixa razão entre eles indica o envelhecimento da massa de ar (TIWARI; HANAI; MASUNAGA, 2010). Segundo Nelson e Quigley (1983), em locais onde as

emissões são compostas por fontes veiculares e de refinarias, esta razão varia entre (3,5-4,0).

3.6. Efeitos dos BTEX na saúde humana

Do ponto de vista toxicológico, os BTEX são poderosos depressores do sistema nervoso central. Segundo a U.S. NTP - *National Toxicology Program* (2016), o benzeno é conhecido como carcinogênico classificado no primeiro relatório anual sobre carcinógenos feito em 1980. A Tabela 7 exemplifica alguns usos nas indústrias e seus respectivos efeitos nocivos aos sistemas biológicos humanos conforme a classificação de toxicidade da *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR).

Tabela 7- Usos e efeitos nocivos.

	Usos	Sistemas afetados ^a
Benzeno	É um dos 20 principais produtos químicos produzidos nos Estados Unidos em termos de volume ^a . Utilizado na produção de alguns tipos de borrachas, lubrificantes, corantes, detergentes e pesticidas.	Hematológico, Imunológico e Neurológico
Tolueno	É produzido durante os processos de fabricação de combustíveis. É usado na fabricação de tintas e seus diluentes, esmaltes de unha, lacas, adesivos, borrachas e em alguns processos de impressão e curtimento de couro.	Cardiovascular e Neurológico
Etilbenzeno	É encontrado em produtos como tintas, inseticidas, solventes e combustíveis. É usado principalmente para produzir outros produtos químicos, por exemplo, o estireno.	Desenvolvimento (efeitos durante o desenvolvimento dos órgãos) e Neurológico
Xileno	As indústrias químicas produzem o xileno à partir de petróleo. É um dos 30 principais produtos químicos produzidos nos Estados Unidos em termos de volume ^a . É usado como solvente e nas indústrias de impressão, borracha e couro, também sendo utilizado em tintas e vernizes.	Desenvolvimento (efeitos durante o desenvolvimento dos órgãos), Hepático, Neurológico e Renal

^aATSDR, 2017

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Diante da ausência de padrões nacionais de qualidade do ar para estes poluentes, se faz necessário o uso de padrões internacionais, como por exemplo, os apresentados pelo: Instituto de Energia e Meio Ambiente (IEMA) em seu relatório: Padrões de Qualidade do Ar. Em relação aos níveis de tolueno, a *World Health*

Organization (WHO) estabeleceu um valor de referência documentado no relatório *Air Quality Guidelines for Europe* (Tabela 8).

Tabela 8- Padrões de qualidade do ar para benzeno e tolueno.

	União Européia	Reino Unido	Nova Zelândia	Japão	Coréia do Sul	Índia
^a Benzeno (média anual)						
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	5,0	5,0	3,6	3,0	5,0	5,0
ppb	1,6	1,6	1,1	0,9	1,6	1,6
^b Tolueno (média semanal)						
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	260,0					
ppb	68,9					

^aIEMA, 2012.

^bAir Quality Guidelines for Europe (WHO), 2000.

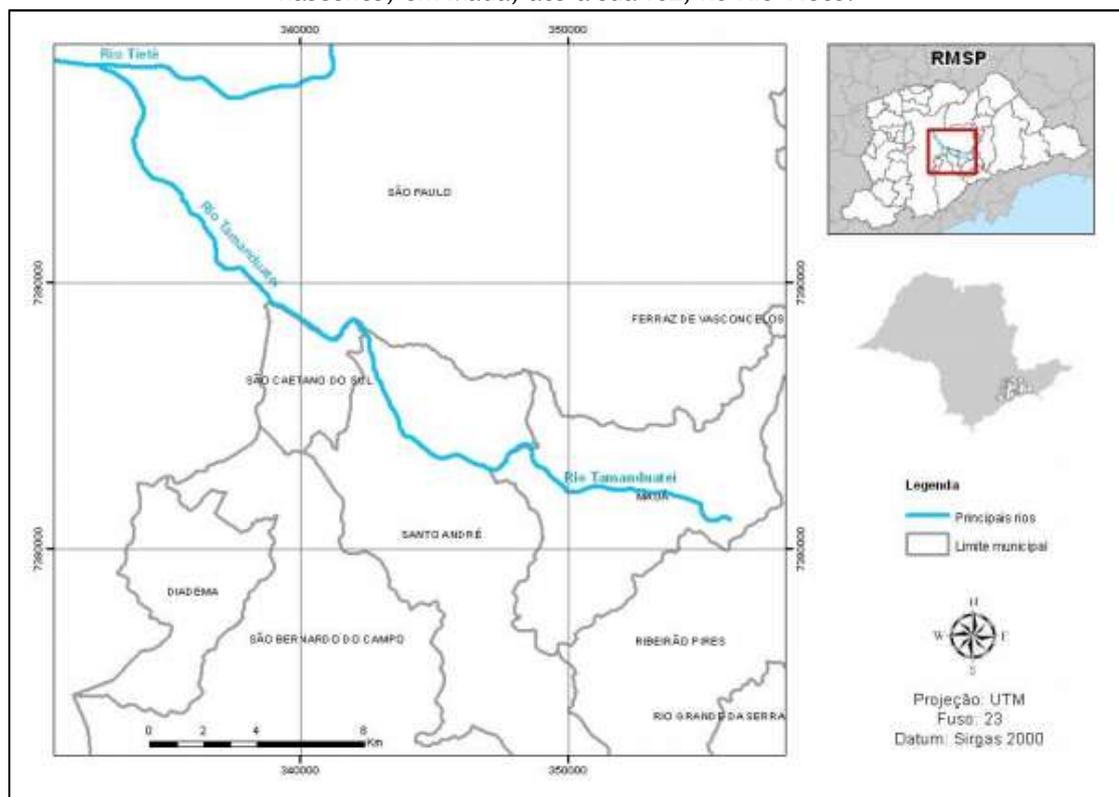
Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Área de Estudo

Na RGABC a área às margens do Rio Tamanduateí sofreu intensa industrialização após a década de 1950, acompanhando os eixos ferroviários, que interligavam esta região ao Porto de Santos, os incentivos fiscais e a oferta de terrenos, o que fez com que, aliado ao processo de implantação de plantas industriais, houvesse um aumento do crescimento populacional na região (Figura 8).

Figura 8- Mapa da localização do Rio Tamanduateí onde é possível observar o seu percurso desde a nascente, em Mauá, até a sua foz, no Rio Tietê.



Fonte: Adaptado de Silva, 2014.

Na divisa dos municípios de Santo André e Mauá está instalado o Polo Petroquímico de Capuava, constituído pela Refinaria de Capuava (RECAP) com 3,7 km² além de mais 14 indústrias, inseridas numa planta industrial de manufaturados de subprodutos de petróleo, produzindo polietileno e polipropietileno, a partir da destilação da nafta e várias substâncias intermediárias, que são usadas como matéria prima para a manufatura de outros produtos. Como apresentado na Figura 9, nesta área também estão inseridas importantes vias de tráfego rodoviário, como a Avenida do Estado, corredor de ligação entre as cidades do Grande ABC (Mauá, Santo André e São Caetano) e São Paulo, com um fluxo de cerca de 12.000 veículos por hora, a

Avenida Presidente Costa e Silva que interliga as cidades do ABC com a sub-região leste da RMSP, o Complexo Viário Jacu Pêssego que comporta um tráfego intenso de veículos pesados e liga o Rodoanel Mário Covas, que dista cerca de 9 km do Polo, por meio do acesso pela Avenida Papa João XXIII em Mauá, com a Rodovia Ayrton Senna, na divisa entre São Paulo e Guarulhos.

Figura 9- Vias de tráfego no entorno do Polo Petroquímico de Capuava.



Fonte: Elaborada pela Autora em Google Earth, 2017.

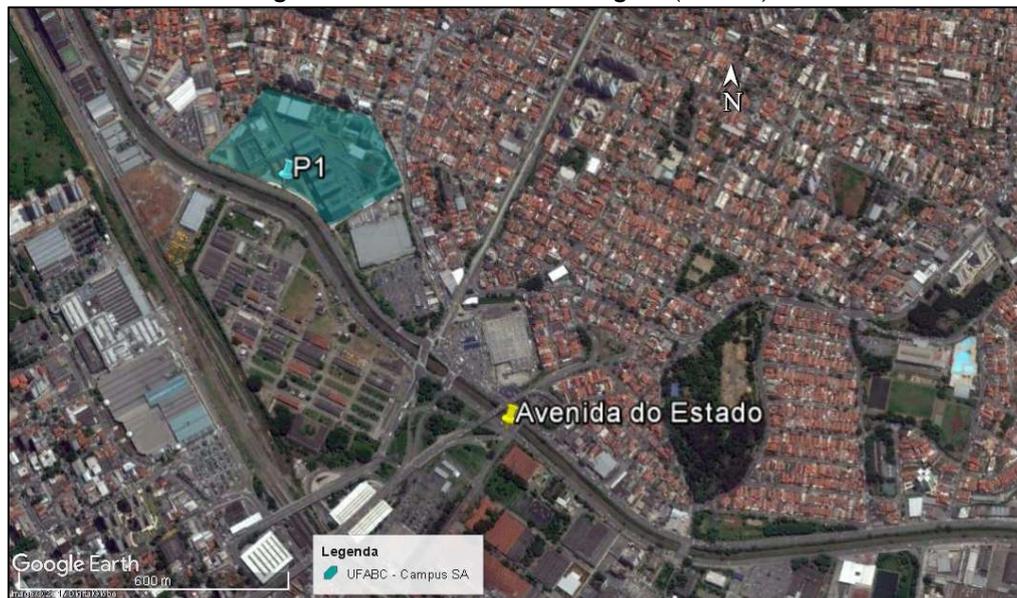
O clima na região apresenta características tropicais e subtropicais. As chuvas e temperaturas médias são marcadas pela sazonalidade, sendo observados períodos mais chuvosos e quentes no verão e períodos mais secos e frios nos meses de inverno (Consórcio Intermunicipal do Grande ABC, CIABC 2016). No período da manhã a direção dos ventos varia entre nordeste, noroeste e sudeste, no período da tarde são preferencialmente de sudeste (NETO; BOIAN, 2013).

As coletas das amostras de ar foram realizadas em dois pontos, sendo:

➤ Ponto 1 - Universidade Federal do ABC (UFABC)

A UFABC localiza-se na Avenida do Estado (importante corredor de ligação entre cidades do Grande ABC e São Paulo dando acesso ao centro e a zona norte da cidade) e dista cerca de 5 km do Polo Petroquímico de Capuava na direção noroeste (Figura 10). Neste ponto espera-se que as emissões sejam principalmente, das fontes móveis, devido ao grande fluxo veicular (automóveis, motos, caminhões, ônibus) existente na Avenida do Estado.

Figura 10- Ponto 1 de amostragem (UFABC).



Fonte: Elaborada pela Autora em Google Earth, 2017.

➤ Ponto 2 - Escola Estadual Professor Bernaldo de Toledo Piza

A escola localiza-se no bairro Capuava, em Santo André, SP e dista cerca de 800 m da portaria frontal do Polo Petroquímico de Capuava localizado na Avenida Presidente Costa e Silva (Figura 11).

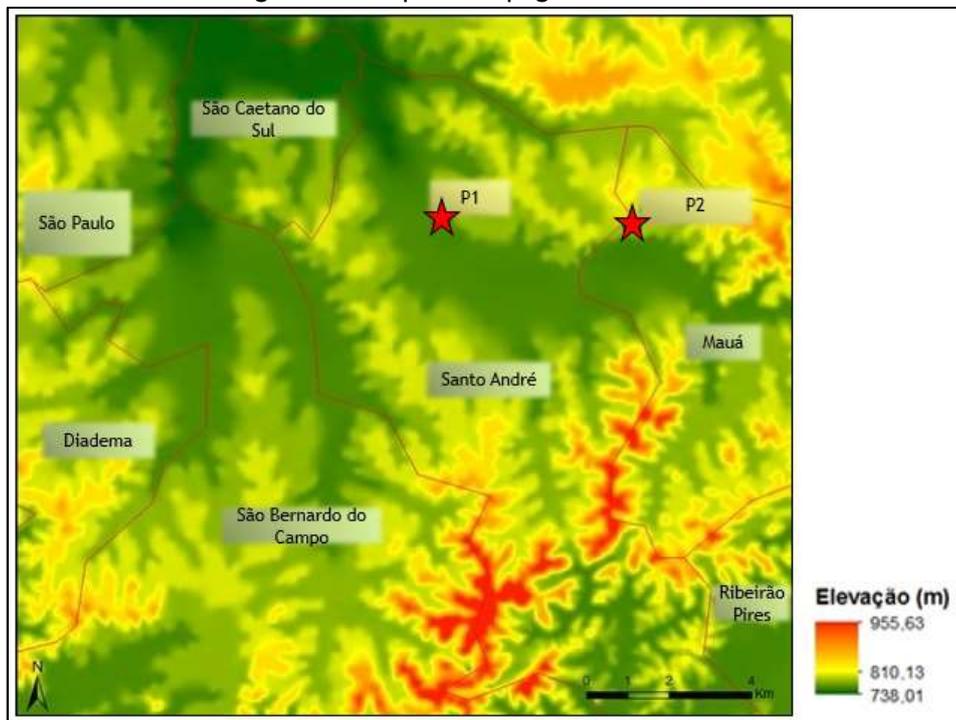
Figura 11- Ponto 2 de amostragem (E.E. Bernaldo de Toledo Piza)



Fonte: Elaborada pela Autora em Google Earth, 2017.

A região apresenta uma altitude variando entre 730 a 950 m (Figura 12). Os pontos de amostragem estão localizados em altitudes mais baixas, circundadas por áreas mais altas. Esta característica de vale favorece o escoamento dos ventos, por este motivo, foram investigados os efeitos de transporte dos poluentes entre P2 e P1.

Figura 12 - Mapa da Topografia da RGABC.



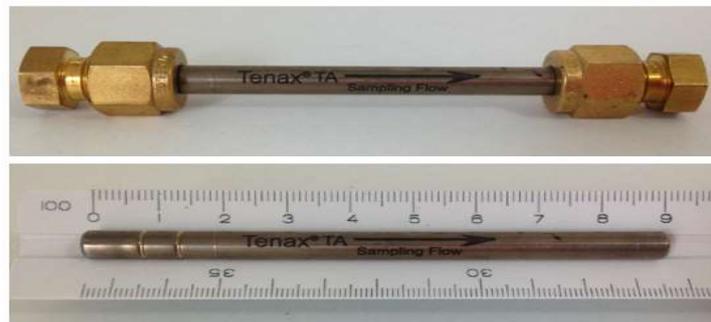
Fonte: Adaptada de Tofanello, 2015.

4.2. Amostragem

A metodologia de amostragem foi baseada no método TO-17 da EPA (1999), que consiste na determinação dos COV na atmosfera coletados em tubos de adsorção. A amostragem de ar para posterior análise dos HC foi realizada por tubos TENAX TA® (Figura 13), uma resina de polímero especificamente concebida para a retenção de compostos voláteis e semivoláteis na atmosfera (*Scientific Instrument Services*, 2017); A Tabela 9 mostra as propriedades desta resina adsorvente. Conforme a especificação no método TO-17 (EPA, 1999), o TENAX é adequado para amostrar compostos superiores à 6 carbonos. Portanto, por conta da metodologia escolhida, neste trabalho serão avaliados os hidrocarbonetos pesados (C₆ - C₁₁).

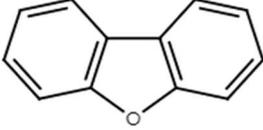
A entrada de ar para os tubos foi feita com uma bomba a vácuo, com um fluxo constante (50-100 mL/min) à baixa pressão (Figura 14). Todas as amostras foram coletadas em duplicatas e a cada 1 hora os tubos eram trocados, desta maneira, os resultados encontrados representam uma média horária. Os períodos de amostragem variaram das 8h às 22h, em 5 campanhas que foram realizadas em dias com ausência de precipitação.

Figura 13- Tubo TENAX TA.



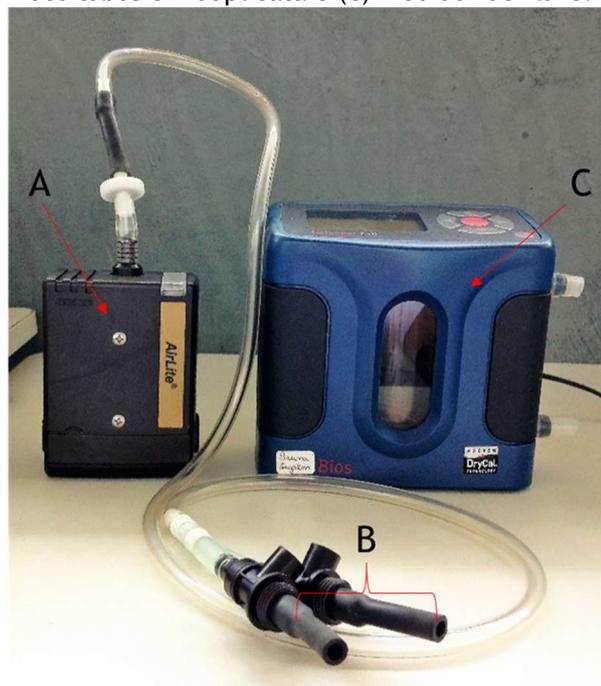
Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Tabela 9 - Propriedades do material TENAX TA.

Propriedades do Material TENAX TA	
	Polímero poroso baseado em óxido de 2,6-difenileno
Estrutura química	
Limite de temperatura	350 °C
Afinidade por água	Baixo
Área superficial específica	35 m ² /g
Volume de poro	2,4 cm ³ /g
Tamanho médio de poro	200 nm
Densidade	0,25 g/ml
Granulometria	60/80 meshen

Fonte: Adaptado de *Sigma Aldrich*, 2017.

Figura 14- Sistema de amostragem de ar, sendo (a): bomba a vácuo; (b) adaptador para o encaixe dos tubos em duplicata e (c) medidor de fluxo.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

4.2.1. Limpeza dos Tubos

Para coletar as amostras de ar e analisa-las com exatidão recomenda-se que os tubos sejam condicionados termicamente com gás de alta pureza e temperaturas elevadas antes da amostragem (*Scientific Instrument Services, 2017*), a fim de garantir a ausência de HC e/ou impurezas nas amostras que serão coletadas. O sistema utilizado para tal foi construído pelo Dr. Carlos Neves. As condições utilizadas para a limpeza dos tubos foram:

- (i) Aquecimento do sistema a 250 °C durante 30 minutos;
- (ii) Fluxo constante de 50-100 mL/min de nitrogênio ultrapuro (6.0);
- (iii) Manutenção do fluxo de nitrogênio até o resfriamento do sistema.

Após este processo os tubos devem ser analisados por cromatografia gasosa para que seja possível assegurar que houve a remoção completa destes compostos do material adsorvente.

4.3. Análise dos Hidrocarbonetos (C₆-C₁₁)

As amostras foram analisadas no Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAT), no IAG/USP, utilizando a técnica de cromatografia gasosa com detectores de ionização de chama (*Gas Chromatography/Flame Ionization Detector - GC/FID*).

Para este propósito o equipamento utilizado foi um sistema cromatográfico (Figura 15) da Perkin Elmer (*Ozone Precursor Analyzer System - Clarus 500®*), acoplado a um módulo de dessorção térmica (*Thermal Desorption - TD*).

No TD a amostra de ar é direcionada para o sistema *peltier* que possui um *trap* com dois adsorventes: o carbono grafitizado para os HC menos voláteis (C₅-C₁₁); e a peneira molecular de carbono para os HC mais voláteis (C₂-C₄). No *peltier* irá ocorrer uma rápida termodessorção resfriando a -30 °C até atingir 325 °C (este aumento ocorreu em uma taxa de 40 °C/s). Após esta etapa o hélio ultrapuro (6,0), que é o gás de arraste utilizado, transferiu a amostra para o CG.

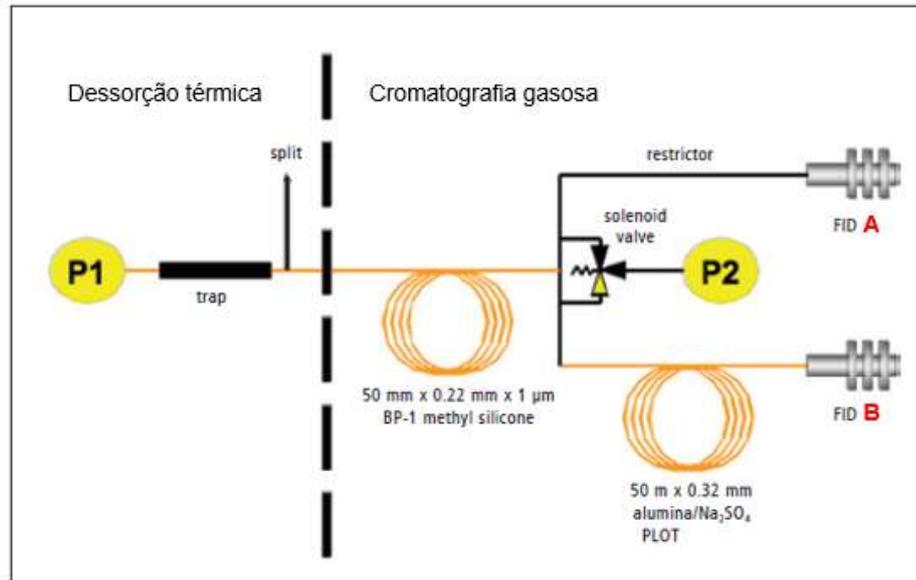
Figura 15 - Sistema cromatográfico (Cromatógrafo CG/FID modelo Clarus 500).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

O CG possui dois detectores FID (A e B) e duas colunas, como mostra a Figura 16. O sistema de colunas interligadas baseia-se no princípio da troca de pressão equilibrada e conduz as frações de HC (C_2 - C_{12}) para a coluna específica (BROADWAY; TIPLER, 2012). A coluna Porous Layer Open Tubular (PLOT) elui a fração de HC leves (C_2 - C_5) e na coluna BP-1 metil silicone elui a fração dos HC pesados (C_6 - C_{12}). Após a eluição nas colunas a amostra é queimada em chama de hidrogênio e oxigênio no detector FID. É gerada uma corrente elétrica sendo proporcional à concentração do analito, em seguida a corrente passa por um conversor de sinal e é registrada. A Tabela 10 resume as condições operacionais de funcionamento do TD e do CG/FID nas análises deste estudo.

Figura 16 - Diagrama do sistema de funcionamento do CG/FID e suas colunas.



Fonte: Adaptado de Broadway; Tipler, 2012.

Tabela 10 - Condições de funcionamento do sistema cromatográfico para a análise dos HC pesados (C_6-C_{11}).

Dessorção Térmica	
Equipamento	<i>Perkin Elmer TurboMatrix 650</i>
<i>Trap</i>	Material adsorvente à base de carbono
Temperatura do <i>Trap</i>	Resfriamento (-30 °C)/ Aquecimento (325 °C)
Linha de Transferencia	200 °C
<i>Split</i> (Divisão de Entrada)	20 mL/min
<i>Split</i> (Divisão de Saída)	2 mL/min
Tempo de dessorção	10 minutos
Tratamento de Dados	<i>TurboMatrix Remote Control Software</i>
Cromatografia Gasosa	
Equipamento	<i>Perkin Elmer Clarus 500</i>
Colunas	50 m x 0,22 mm x 1 µm <i>dimethyl siloxane</i> 50 m x 0,32 mm x 5 µm <i>alumina /Na₂SO₄ PLOT</i>
Temperatura de Trabalho	45 °C durante 15 minutos, subindo 5 °C/min até 170 °C, subindo 15 °C/min até 200 °C
Tempo de análise	48 minutos
Detectores	Dois detectores de ionização de chama (250 °C)
Gás de arraste	Hélio (45 mL/min)
Tratamento de Dados	<i>TotalChrom Remote Control Software</i>

Fonte: Adaptado de Dominutti, 2016.

4.3.1. Métodos de Identificação e Quantificação

Para construir o padrão de identificação dos picos no cromatograma, foi utilizada uma mistura de gás padrão (*Ozone precursors mix standart®* - Restek) que possui 57 tipos de HCNM (C₂-C₁₂) em uma concentração de 100 ppb cada. Esta mistura de gases foi diluída com nitrogênio ultrapuro (6.0), e automaticamente, amostrada em um tubo TENAX TA para posterior análise no CG (mesmas condições analíticas das amostras). Quando este padrão foi analisado, os picos que foram registrados no cromatograma são referentes a cada espécie de HC que foi identificado por meio de seu tempo de retenção (TR), onde os mais leves possuem um TR menor e os mais pesados um TR maior. Conforme a metodologia feita por DOMINUTTI (2016), os HC foram quantificados por meio de curvas de calibração. Os cinco níveis de diluição obtidos foram: 4 ppb, 5 ppb, 13 ppb, 19 ppb e 23 ppb e cada nível de diluição foi injetado três vezes para avaliar o coeficiente de variação. A autora relata que o desvio padrão médio das triplicatas foi de 20%. Os Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) foram calculados para cada HC a partir das curvas de calibração (DOMINUTTI et al., 2016).

O Limite de Detecção foi obtido por meio da equação:

$$LD = 3,3 \times s.S^{-1}$$

O Limite de Quantificação foi calculado utilizando a equação:

$$LQ = 10 \times s.S^{-1}$$

Onde s é o desvio padrão do coeficiente linear na equação da curva e S é a inclinação da curva de calibração. Estes valores foram demonstrados para cada composto de interesse deste estudo, na Tabela 11.

Tabela 11 - Limites de Detecção e Quantificação para os HC pesados (C₆-C₁₁).

Hidrocarbonetos (C ₆ -C ₁₁)	Limite de Detecção ¹ (ppbv)	Limite de Quantificação ¹ (ppbv)	Hidrocarbonetos (C ₆ -C ₁₁)	Limite de Detecção ¹ (ppbv)	Limite de Quantificação ¹ (ppbv)
1,2,3-trimetilbenzeno	0,0033	0,0110	m-dietilbenzeno	0,0032	0,0108
1,2,4-trimetilbenzeno	0,0032	0,0106	metilciclohexano	0,0062	0,0207
1,3,5-trimetilbenzeno	0,0021	0,0070	metilciclopentano	0,0156	0,0519
2,2,4-trimetilpentano	0,0090	0,0301	m-etiltolueno	0,0027	0,0091
2,3,4-trimetilpentano	0,0051	0,0171	n-decano	0,0030	0,0101
2,3-dimetilpentano	0,0181	0,0602	n-heptano	0,0055	0,0185
2,4-dimetilpentano	0,0153	0,0511	n-hexano	0,0130	0,0434
2-metil-heptano	0,0051	0,0169	n-nonano	0,0028	0,0094
2-metil-hexano	0,0178	0,0592	n-octano	0,0039	0,0130
3-metil-heptano	0,0048	0,0159	n-propilbenzeno	0,0031	0,0102
3-metil-hexano	0,0123	0,0411	n-undecano	0,0066	0,0220
benzeno	0,0121	0,0403	o-etiltolueno	0,0026	0,0088
ciclohexano	0,0111	0,0370	o-xileno	0,0049	0,0164
cis-2-hexeno	0,0159	0,0530	p-dietilbenzeno	0,0043	0,0142
estireno	0,0051	0,0169	p-etiltolueno	0,0027	0,0091
etilbenzeno	0,0039	0,0131	tolueno	0,0062	0,0207
isopropilbenzeno	0,0032	0,0107	trans-2-hexeno	0,0159	0,0530
m+p-xileno	0,0031	0,0103			

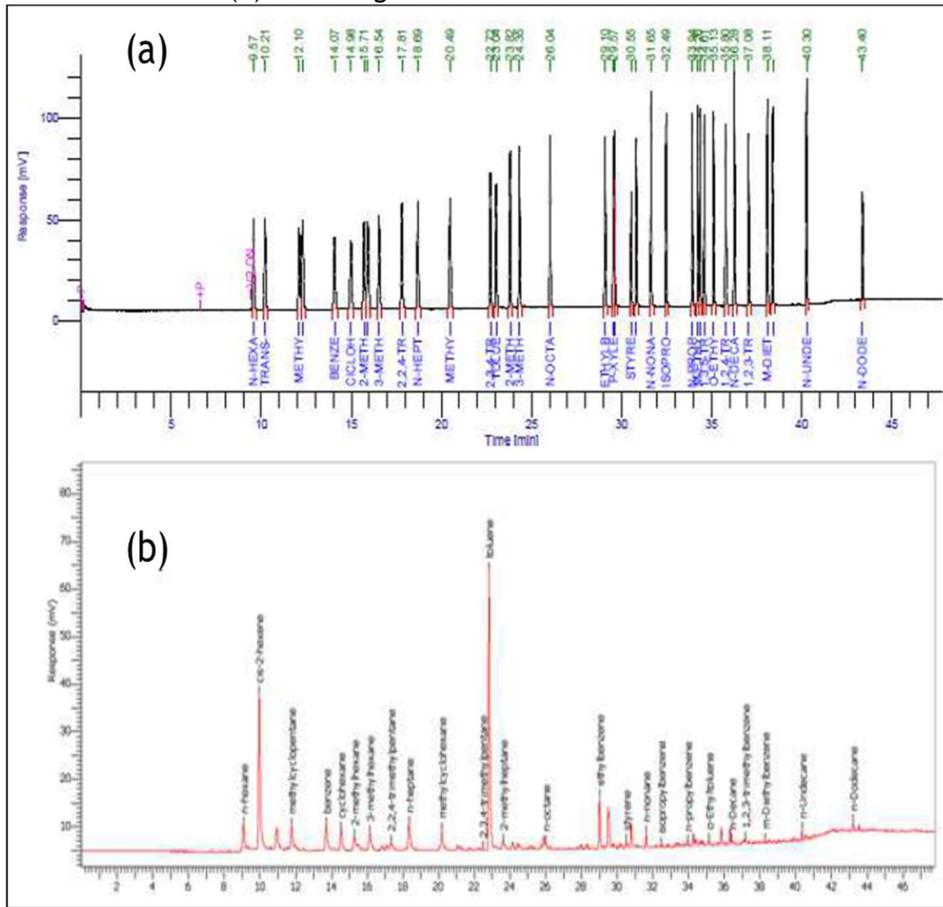
¹Dominutti et al., 2016.

Fonte: Adaptado de Dominutti et al., 2015.

Após esta etapa de calibração as amostras de ar foram analisadas. A cada tubo analisado o software integra e identifica os picos do cromatograma com base nas informações do padrão e da curva de calibração e gerou dois cromatogramas e dois relatórios de análise, um para o FID A e outro para o FID B. Estes relatórios gerados foram registrados em arquivos que trazem informações, tais como, nomes dos compostos, tempo de retenção, área e altura do pico, massa dos compostos e proporção de mistura calculadas.

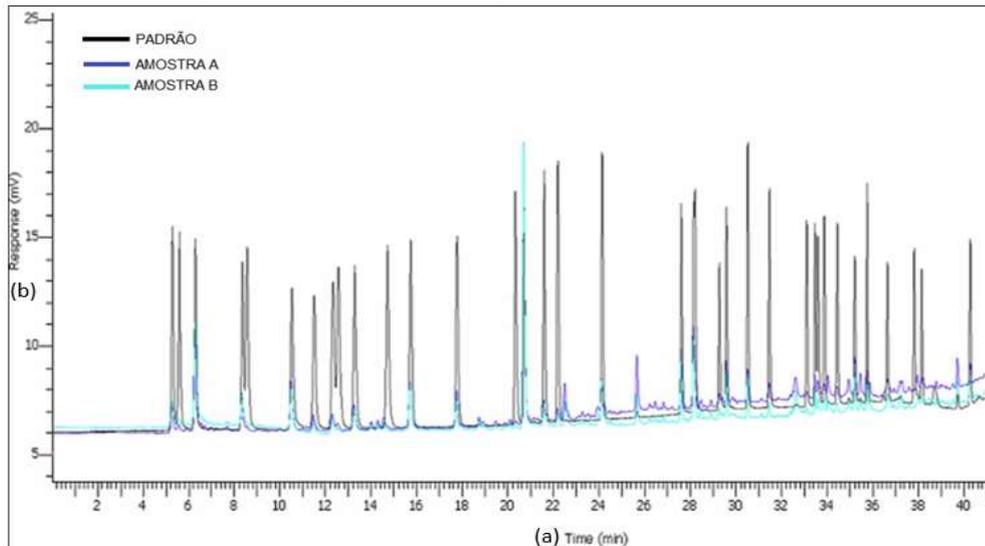
A Figura 17 mostra um cromatograma padrão e o de uma amostra de ar. A Figura 18 demonstra os cromatogramas de uma duplicata e o cromatograma do padrão sobrepostos. É possível verificar que entre as amostras e o padrão há uma boa concordância entre os picos identificados. Entretanto vale ressaltar que dos 57 compostos presentes no padrão, somente 36 podem ser identificados pelo FID A (faixa dos pesados C₆-C₁₁), os demais pelo FID B (faixa dos leves C₂-C₅). Destes serão quantificados apenas os compostos que apresentam concentrações acima dos limites de quantificação nas amostras analisadas.

Figura 17 - Cromatogramas (FID A - Coluna BP-1 Metil Silicone), sendo (a) Cromatograma padrão e (b) Cromatograma de uma amostra de ar.



Fonte: Adaptado de Dominutti, 2015.

Figura 18 - Cromatogramas sobrepostos (padrão x duplicatas), sendo (a) tempo (minutos) de retenção dos compostos e (b) pico da corrente elétrica (mV).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

4.5. Cálculo do Potencial de Formação de O₃ (PFO)

Para avaliar a importância dos HC para a formação de O₃ na área de estudo, podendo assim identificar quais compostos possuem maior potencial de formação de O₃, cálculos do PFO foram realizados. Como exposto anteriormente, um dos métodos propostos por Carter (1994) consiste na concentração de um determinado HC multiplicado pelo seu respectivo valor na escala MIR.

Neste estudo os cálculos do PFO foram realizados por meio da equação (8), com o intuito de replicar uma metodologia anteriormente utilizada por Alvim et al. (2011), para calcular o PFO em áreas da RMSP. A concentração dos HC em (ppbv) são convertidas para (µg.m⁻³) e multiplicadas pelo MIR do HC correspondente, que tem como resultado quantos gramas foram formados de O₃ a partir de um grama de COV (O₃ g/COV g).

$$(O_3g \div COVg) = \{[(MM \times P) \div (T \times R)] \times [HC] \div 1000\} \times MIR \quad (8)$$

Onde:

MM = Massa molar de cada espécie de HC;

P = Pressão atmosférica (101350 Pa);

T = Temperatura ambiente (298 K);

R = Constante universal dos gases perfeitos (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹)

HC = Concentração dos compostos (ppbv)

MIR = Máximo Incremento de Reatividade

4.6. Cálculo das Trajetórias de Massas de Ar

De acordo com Aires (2001), o conhecimento da direção dos ventos na área de estudo não é o suficiente para determinar a origem das massas de ar, uma vez que o vetor velocidade, em parte, é proveniente dos movimentos de rotação e não de translação das massas de ar. Uma importante ferramenta no estudo de transporte de poluentes atmosféricos, são os cálculos de trajetórias de massas de ar.

Neste trabalho foi utilizado o *software* HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*), que foi idealizado para modelar o transporte das massas de ar. Este programa foi desenvolvido pelo *Air Resources Laboratory* (ARL) da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) dos Estados Unidos e trata-se de um modelo *free* disponibilizado para acesso ou download em: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>. O HYSPLIT utiliza o Sistema de Assimilação de Dados Globais (GDAS) para os parâmetros meteorológicos. O GDAS também foi desenvolvido pela NOAA e os seus dados estão distribuídos espacialmente em uma grade de 1 grau de latitude e longitude, com resolução de tempo de 3 horas (TOFANELLO, 2015).

Para os cálculos das trajetórias, este modelo utiliza como parâmetros de entrada: campos de ventos (horizontal e vertical), altura geopotencial, temperatura potencial, níveis de pressão, que correspondem a dados provenientes de estações em superfície (navios, boias, balões meteorológicos e satélites), obtidos através de grandes centros meteorológicos, como por exemplo, o *National Center for Environment Prediction* (NCPE) (AIRES; KIRCHHOFF, 2001).

O HYSPLIT contém três possibilidades de modelos de trajetórias: isentrópicos, isobáricos ou cinéticos, e duas opções para estimar a trajetória em função do tempo, podendo ser de forma progressiva (*forward*) ou reversa (*backward*). A trajetória *forward* acompanha o deslocamento das massas de ar no sentido positivo do tempo até sua posição final, sendo possível inferir o destino das massas de ar. Já a *backward* acompanha o deslocamento no sentido negativo até a posição inicial; desta maneira, é possível inferir qual a origem das massas de ar.

No modelo isentrópico, utilizado neste trabalho, as trajetórias são calculadas com base no deslocamento das parcelas de ar sobre superfícies de mesma temperatura potencial (isentrópicas) em um movimento adiabático, sem a consideração da velocidade vertical. A temperatura potencial é definida como a temperatura que uma porção de ar teria se fosse transportada à pressão de 1000 mbar (BLAIR; FITE, 1964; VIANELLO; ALVES, 1991; AIRES; KIRCHHOFF, 2001).

As superfícies isentrópicas foram determinadas a partir da resolução da equação que define temperatura potencial (θ):

$$\theta = T(P) \times \left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{R}{C_p}} \quad (9)$$

Onde:

θ = Temperatura potencial (K);

T = Temperatura (K);

P= Pressão (KPa);

P_0 = Pressão na superfície (100 kPa ou 1000 mbar);

C_p = Calor específico do ar seco à pressão constante (1004 J.K⁻¹.kg⁻¹);

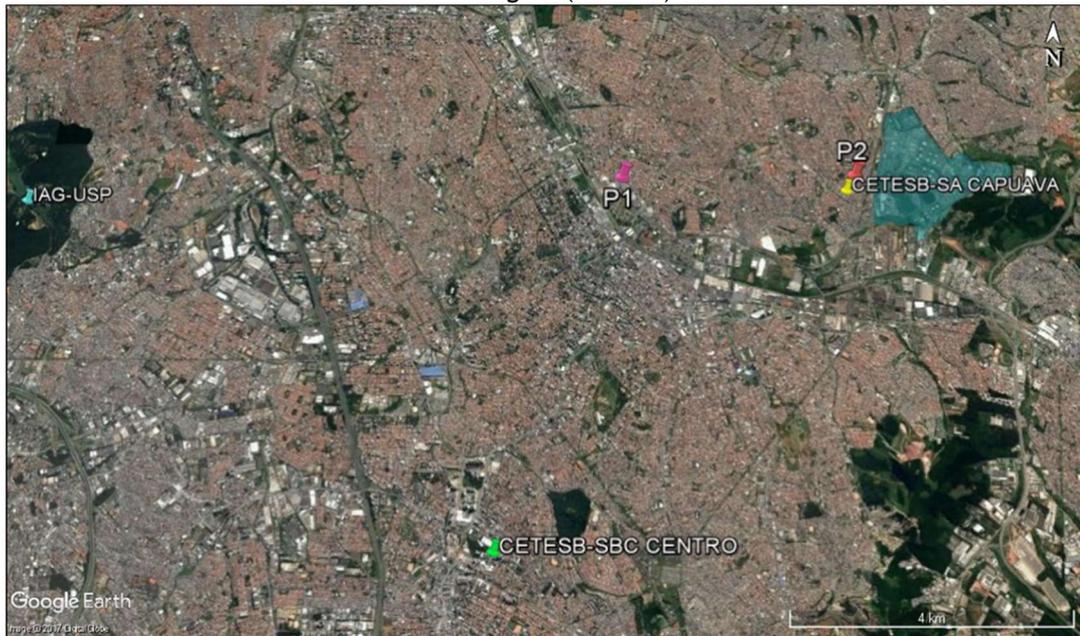
R = Constante dos gases (287 J. K⁻¹.kg⁻¹).

Neste trabalho foram mantidas as palavras em inglês *forward* e *backward* para nomear as trajetórias de origem e destino das massas de ar. Para cada ponto de observação (P1 e P2), foram calculadas cinco trajetórias, sendo que, cada trajetória da parcela de hora foi estimada para o intervalo de tempo (Δt) de 1h.

4.7. Dados Meteorológicos de Superfície

Um conjunto de dados meteorológicos tais como: temperatura, umidade, precipitação, direção e velocidade dos ventos foram obtidos das estações meteorológicas da CETESB ou do IAG/USP. A Figura 19 mostra a localização dos pontos de amostragem em relação a estas estações e a Tabela 12 mostra quais dados foram utilizados de cada estação. Estes dados foram utilizados para o conhecimento das condições meteorológicas durante a amostragem e, além disto, identificar a influência de circulação de brisa marítima na área de estudo.

Figura 19- Localização das Estações Meteorológicas (CETESB e IAG/USP) em relação aos Pontos de amostragem (P1 e P2).



Estações	P1	P2
CETESB Santo André (Capuava), SP.	4,4 Km	200 m
CETESB São Bernarno do Campo (Centro), SP.	8,5 Km	12 Km
IAG/USP Água Funda, SP.	15 Km	18 Km

Fonte: Elaborada pela Autora, 2017.

Tabela 12 - Dados utilizados e suas respectivas estações meteorológicas.

Estações	Dados
CETESB Santo André (Capuava), SP.	Direção dos ventos Velocidade dos ventos
CETESB São Bernarno do Campo (Centro), SP.	Temperatura Umidade relativa do ar Radiação solar global
IAG/USP Água Funda, SP.	Precipitação

Fonte: Elaborada pela Autora, 2017.

5. RESULTADOS

Durante este estudo foram realizadas 5 campanhas para coletas de amostras de ar, a Tabela 13 mostra os dias e horários para cada amostragem. A descrição dos resultados não corresponde à ordem cronológica e sim ao propósito específico que cada campanha teve.

Tabela 13 - Períodos das coletas de amostras de ar.

	Data	Horário	Local
Campanha 1			
	05/01/2016	09:00 - 10:00	P1
Campanha 2			
2.a	19/08/2016	9:00 - 18:30	P1 e P2
2.b	03/05/2017	8:00 - 21:00	P1 e P2
Campanha 3			
	28/03/2017	13:00 - 22:00	P1
Campanha 4			
Semana 1	16/11/2016	12:55 - 19:00	P1
Semana 2	23/11/2016	13:15 - 18:10	P1
Semana 3	28/11/2016	12:45 - 17:45	P1
Semana 4	09/12/2016	13:15 - 18:10	P1
Campanha 5			
	14/07/2017	8:30 - 17:30	P2
	17/07/2017	8:30 - 17:30	P2

Fonte: Elaborada pela Autora, 2017.

Com base nos HC que foram identificados e quantificados, foi possível avaliar:

- As razões entre os BTEX;
- A razão HC/NO_x para avaliar se na área de estudo é mais eficiente o controle das emissões dos HC ou NO_x, para a diminuição das concentrações de O₃;
- O PFO para determinar os HC mais reativos para a formação de O₃ no entorno do Polo Petroquímico;
- O efeito da circulação de brisa marítima e sua influência na dispersão dos HC. Para tal, parâmetros meteorológicos como direção e velocidade dos ventos, temperatura, umidade e precipitação foram analisados;
- As trajetórias de massas de ar para avaliar a procedência e destino das massas de ar.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos em cada campanha.

5.1. Campanha 1

- Data: 05 de julho de 2016;
- Estação do ano: Inverno
- Período: 9:00 às 10:00h;
- Local: Ponto 1 (UFABC);
- Objetivo: Avaliar a qualidade do ar para HC devido, predominantemente, às emissões provenientes das fontes veiculares. Segundo Pretto (2005), no período das 7:00h às 9:00h são registrados picos de concentração de COV, desta maneira, as medidas foram realizadas pela manhã, uma vez que nas primeiras horas do dia a radiação solar é baixa e o trânsito é intenso, representando de forma mais significativa as emissões locais.

Condições Meteorológicas

A campanha foi realizada com temperatura e umidade variando, respectivamente, de 16,1 a 21,5 °C e 55 a 84%; com ausência de precipitação. A direção preferencial do vento foi de nordeste (NE) e as velocidades variaram de 1,9 a 2,1 m/s (Figura 20), ou seja, brisa leve, de acordo com a Escala Beaufort (escala internacional que classifica os ventos conforme sua velocidade; Tabela 15) e baixa radiação solar nas primeiras horas do dia (Tabela 14).

Tabela 14- Dados meteorológicos para 05/07/2016, das 9:00 às 10:00h.

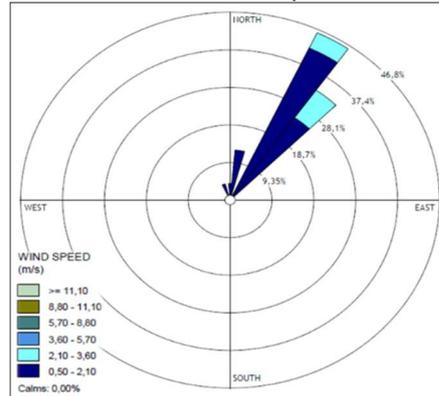
Hora	¹ Direção	¹ Velocidade (m/s)	² Temperatura (° C)	² Umidade (%)	² Radiação Solar Global (W/m ²)
08:00	NNE	2,0	16,1	84	27
09:00	NNE	2,1	19,2	67	40
10:00	NE	1,9	21,5	55	203

¹Estação Meteorológica da CETESB, Santo André - Capuava, SP.

²Estação Meteorológica da CETESB, São Bernardo do Campo, SP.

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 20 - Rosa dos ventos para 05/07/2016.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Tabela 15 - Escala Beaufort.

Escala Beaufort	Categoria	Velocidade (m/s)
00	Calma	0,0 - 0,2
01	Aragem	0,3 - 1,5
02	Brisa Leve	1,6 - 3,3
03	Brisa Fraca	3,4 - 5,4
04	Brisa Moderada	5,5 - 7,9

Fonte: Adaptada de CEPAGRI, 2017.

Nas amostras realizadas nesta campanha foram identificados e quantificados 31 tipos de HC na faixa ($C_6 - C_{11}$). As Figuras 21 e 22 mostram as concentrações médias destes HC. As maiores concentrações foram para os compostos: cis-2-hexeno, n-undecano, p-dietilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno e dos BTEX, o tolueno foi o composto que apresentou maior concentração (Tabela 16).

Tabela 16 - Maiores concentrações médias na campanha 1, das 9:00 às 10:00h (05/07/2016).

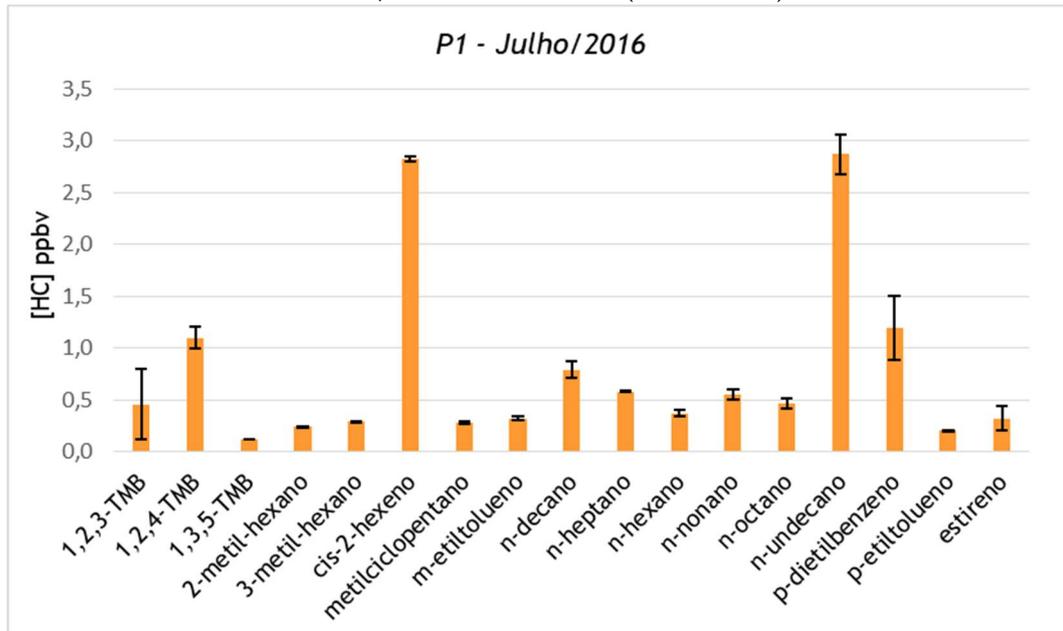
	[HC] ppbv
n-Undecano	2,86 ± 0,19
cis-2-Hexeno	2,84 ± 0,11
p-Dietilbenzeno	1,19 ± 0,30
1,2,4-Trimetilbenzeno	1,10 ± 0,10
Tolueno	2,39 ± 0,15

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Martins et al., (2008) realizaram um estudo no centro comercial da cidade de São Paulo (região de tráfego intenso), durante o inverno. Este estudo demonstrou que a principal fonte de HC foi proveniente de emissões veiculares, o grupo dos BTEX apresentou uma alta correlação entre eles ($R^2 = 0,7-0,8$), portanto, foram emitidos

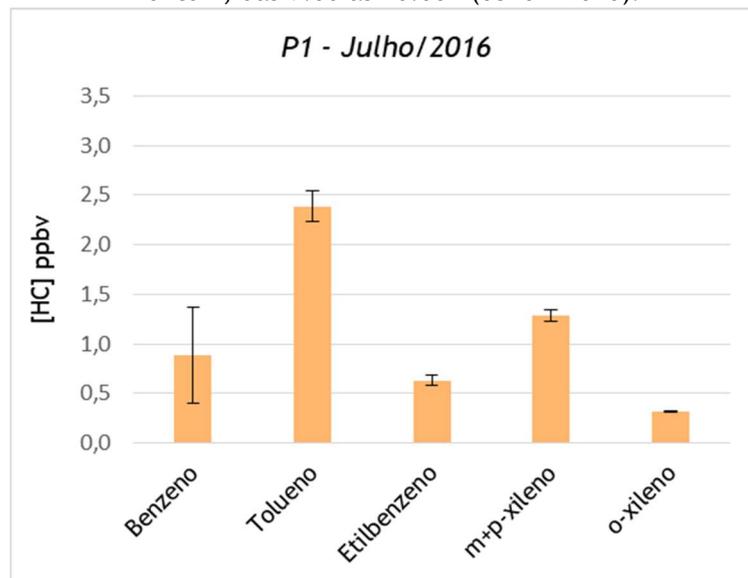
a partir da mesma fonte (veiculares). O tolueno, por exemplo, teve a maior concentração observada ($7,5 \pm 3,4$ ppbv).

Figura 21 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 1, das 9:00 às 10:00h (05/07/2016).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 22 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 1, das 9:00 às 10:00h (05/07/2016).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

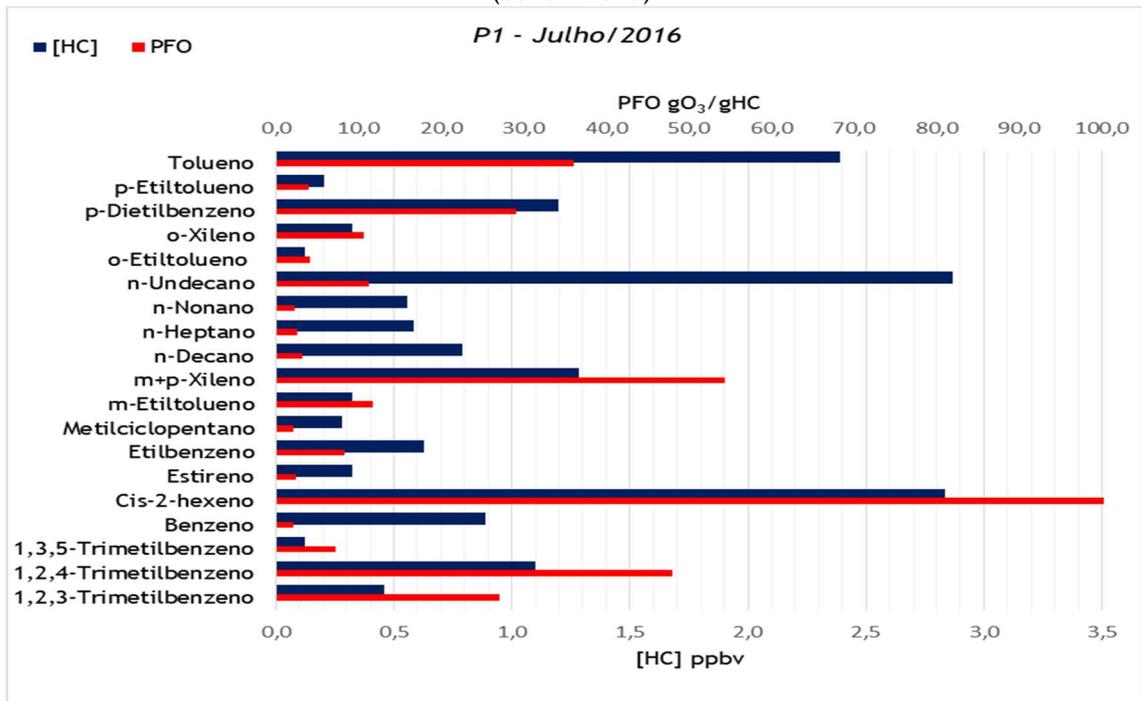
Neste local em 2013, a razão B/T e a X/E foram: 0,2 e 2,2, respectivamente (BOIAN; BRUMATTI; FORNARO, 2015). Desta maneira, conforme o esperado as emissões foram predominantemente veiculares (B/T = 0,4), já que as amostras foram realizadas ao lado da Avenida do Estado. E a razão X/E = 2,5 indicando uma pluma jovem com a maior presença de xileno, além disto, demonstra a aproximação com a

fonte emissora (veículos). De acordo com Martins et al., (2008), com base em diferentes estudos, em São Paulo a razão média encontrada para X/E foi de 2,0 (\pm 0,7), já em Campinas a razão encontrada foi de 2,7 na área urbana e de 4,2 na área industrializada da cidade (UEDA; TOMAZ, 2016).

Como já exposto, os COV são importantes precursores do O₃ em atmosferas urbanas e industriais. O PFO foi obtido através da massa do HC identificado e quantificado, e em seguida, multiplicada pelo seu respectivo valor na escala MIR. O PFO foi utilizado para quantificar esta contribuição, de modo que, o PFO representa a massa de O₃ formada por grama de HC emitido para a atmosfera. O PFO está associado à reatividade dos HC, de forma que até mesmo os compostos com baixas concentrações, podem ser representativos na formação do O₃ devido a sua alta reatividade na escala MIR. Da mesma forma que um composto não muito reativo pode ter altas concentrações, o que também o tornará importante na formação do O₃.

A Figura 23 demonstra as concentrações dos HC e o PFO de cada um. Nesta campanha os HC com os maiores PFO foram: 1,2,4-trimetilbenzeno (48,0), cis-2-hexeno (102,4), m+p-xileno (54,4), p-dietilbenzeno (29,1) e tolueno (36,0). É possível verificar que compostos como o cis-2-hexeno e o n-undecano tiveram as concentrações médias bastante próximas, porém o PFO do n-undecano foi bem inferior, isto ocorreu porque a reatividade deste na escala MIR é de 0,61 enquanto que a do cis-2-hexeno é de 8,31.

Figura 23 - Potencial de Formação do Ozônio (PFO) dos HC no Ponto 1, das 9:00 às 10:00h, (05/07/2016).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Um estudo realizado anteriormente em uma área residencial e comercial no Rio de Janeiro (Tijuca), por exemplo, demonstraram valores maiores de PFO para o m+p-xileno (131,6), o-xileno (63,2) e 1,2,4-trimetilbenzeno (61,7) (MARTINS; ARBILLA; GATTI, 2010).

O cálculo das trajetórias de massas de ar foi realizado para que fosse possível observar a circulação das massas de ar na área e estimar o transporte destes poluentes até os pontos de amostragem. A Figura 24 demonstra a origem das trajetórias para P1. Por meio desta, foi possível considerar que as amostras coletadas foram representativas das emissões locais, uma área urbana cercada de intenso fluxo veicular.

5.2. Campanha 2

- Datas: Campanha 2.a: 19 de agosto de 2016 e Campanha; 2.b: 3 de maio de 2017;
- Estação do ano: 2.a Inverno; 2.b Outono
- Período: 2.a: 9:00 às 18:30h; 2.b: 8:00 às 21:00h;
- Locais: Ponto 1 (UFABC) e Ponto 2 (E.E. Bernaldo de Toledo) em ambas;
- Objetivo: Estas campanhas objetivaram avaliar os efeitos de transporte de P2 para P1, assim, as amostras de ar foram coletadas simultaneamente.

5.2.1. Campanha 2.a

Condições Meteorológicas

As amostras foram coletadas no inverno, quando as temperaturas são mais baixas, umidade variada e poucas chuvas. A temperatura e umidade variaram, respectivamente: (10,0 a 16,0 °C) e (61 a 90 %); ausência de precipitação e as velocidades dos ventos variaram de 1,8 a 2,7 m/s (Tabela 17 e Figura 25).

Tabela 17 - Dados meteorológicos para 19/08/2016, das 8:00 às 18:00h.

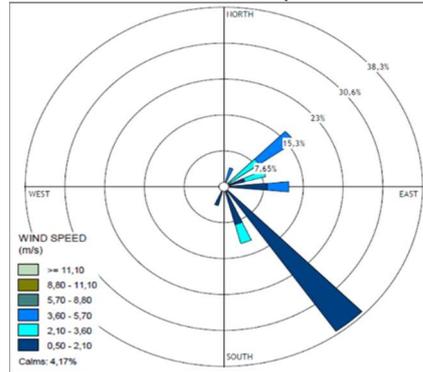
Hora	¹ Direção	¹ Velocidade (m/s)	² Temperatura (° C)	² Umidade (%)
08:00	NE	2,0	10,6	90
09:00	NE	2,6	11,8	88
10:00	NE	2,0	12,0	82
11:00	NE	2,6	12,1	75
12:00	NE	2,5	12,7	68
13:00	NE	2,2	13,4	61
14:00	NE	1,8	15,5	55
15:00	NE	1,7	16,1	66
16:00	SSE	2,7	16,6	73
17:00	SSE	2,7	15,1	85
18:00	SSE	2,0	12,6	88

¹Estação Meteorológica da CETESB, Santo André - Capuava, SP.

²Estação Meteorológica da CETESB, São Bernardo do Campo, SP.

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 25 - Rosa dos ventos para 19/08/2016.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

As Figuras 26 e 27 mostram as concentrações médias em P1 e P2, respectivamente. As concentrações médias mais altas em P1 e P2 estão na Tabela 18.

Tabela 18 - Maiores concentrações médias na campanha 2.a, das 8:00 às 18:40h (19/08/2016).

P1	[HC] ppbv	P2	[HC] ppbv
cis-2-Hexeno	1,09 ± 0,10	cis-2-Hexeno	2,85 ± 0,32
Metilciclopentano	0,26 ± 0,04	Metilciclopentano	0,61 ± 0,05
1,2,4-Trimetilbenzeno	0,30 ± 0,02	1,2,4-Trimetilbenzeno	0,49 ± 0,06
Ciclohexano	0,47 ± 0,07	Ciclohexano	0,52 ± 0,08
n-Heptano	0,31 ± 0,03	Isopropilbenzeno	0,40 ± 0,006

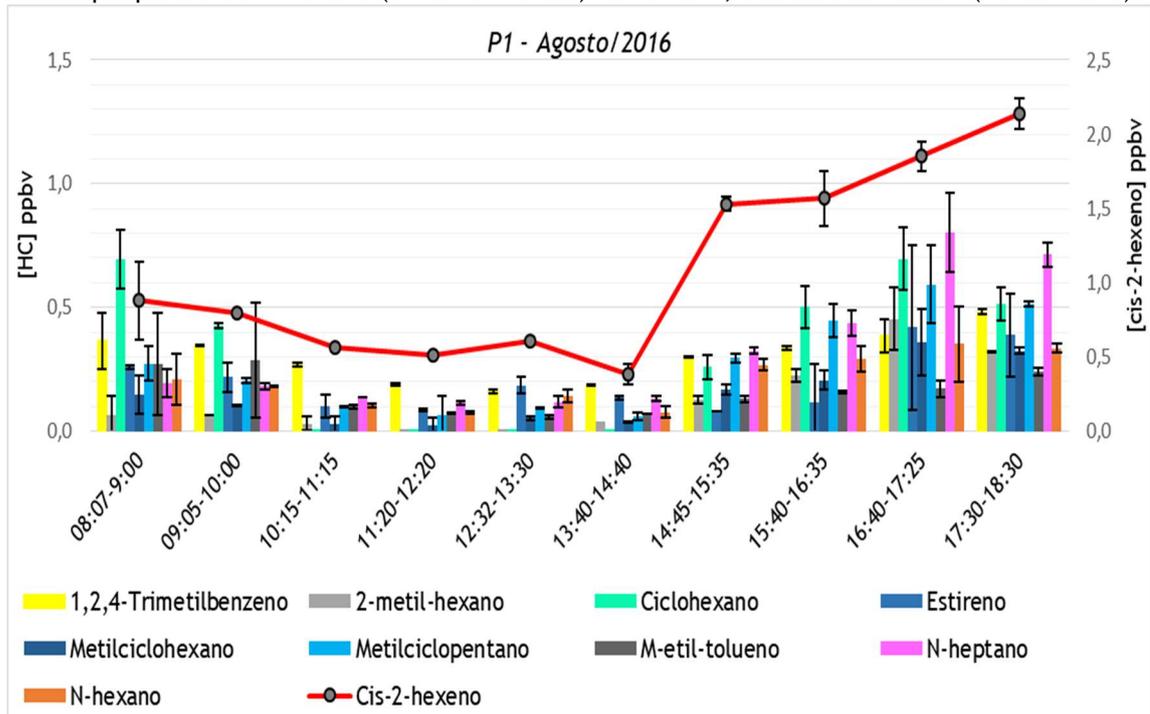
Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

A análise das concentrações horárias mostrou que as maiores concentrações em P1 foram pela manhã e à noite, já para P2 foram pela manhã e à tarde. Apenas o cis-2-hexeno teve um comportamento diferente.

O cis-2-hexeno pertence ao grupo funcional de alcenos, é uma das formas isoméricas de hexeno e também é usado como intermediário de síntese química orgânica. O principal uso do hexeno é como um comonômero na produção de copolímeros como o Polietileno de Baixa Densidade (PELBD) sendo, portanto, um indicativo das emissões industriais.

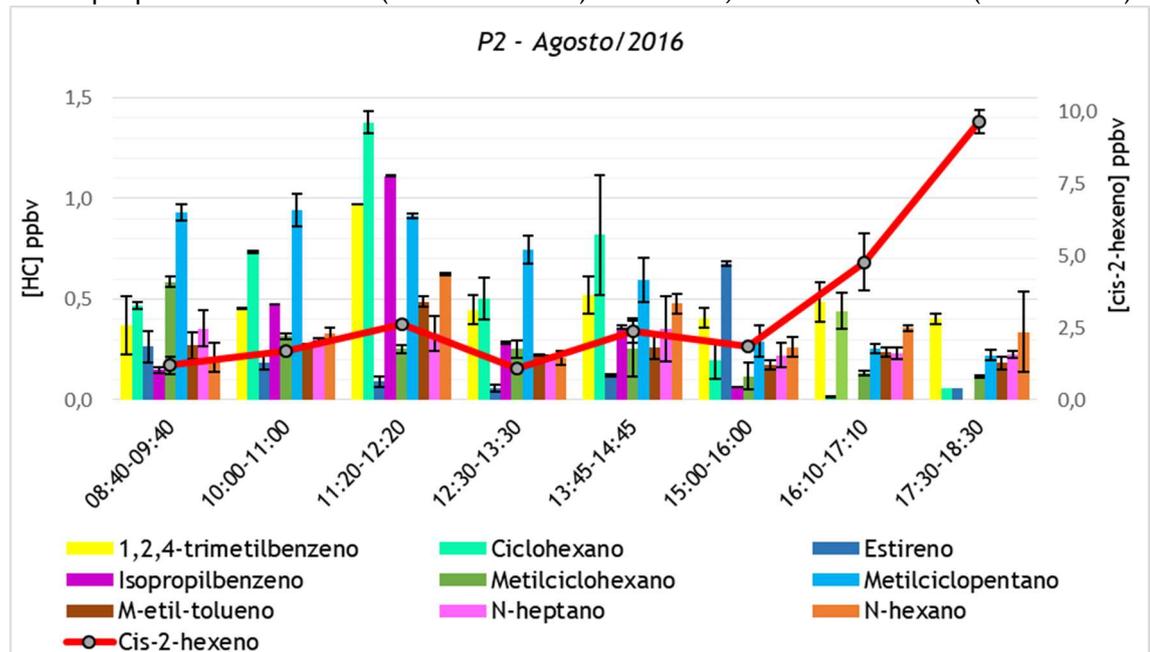
O isopropilbenzeno também conhecido como cumeno é amplamente utilizado nas indústrias, como exemplos, em síntese orgânica (composto intermediário na fabricação de fenol ou acetona), sendo também um constituinte do óleo bruto e de combustíveis refinados. Na indústria local este HC é um dos petroquímicos básicos produzidos em uma das unidades produtivas que estão inseridas no Polo Petroquímico de Capuava (Portal ABC do ABC, 2017).

Figura 26 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC com destaque para o cis-2-hexeno (linha horizontal) no Ponto 1, das 8:00 às 18:30h (19/08/2016).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 27 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC com destaque para o cis-2-hexeno (linha horizontal) no Ponto 2, das 8:40 às 18:30h (19/08/2016).

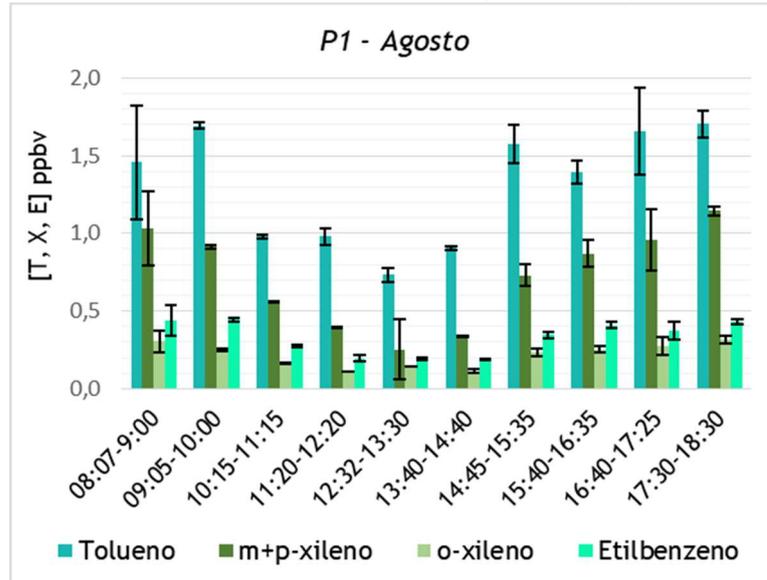


Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

As concentrações médias para os BTEX em P1 e P2 são mostradas nas Figuras 28 e 29, respectivamente. Dos BTEX o tolueno apresentou maiores concentrações, em P1 ($1,3 \pm 0,1$ ppbv) e em P2 ($3,6 \pm 0,2$ ppbv). Nesta campanha não foram apresentadas as concentrações de benzeno pois durante a análise deste composto

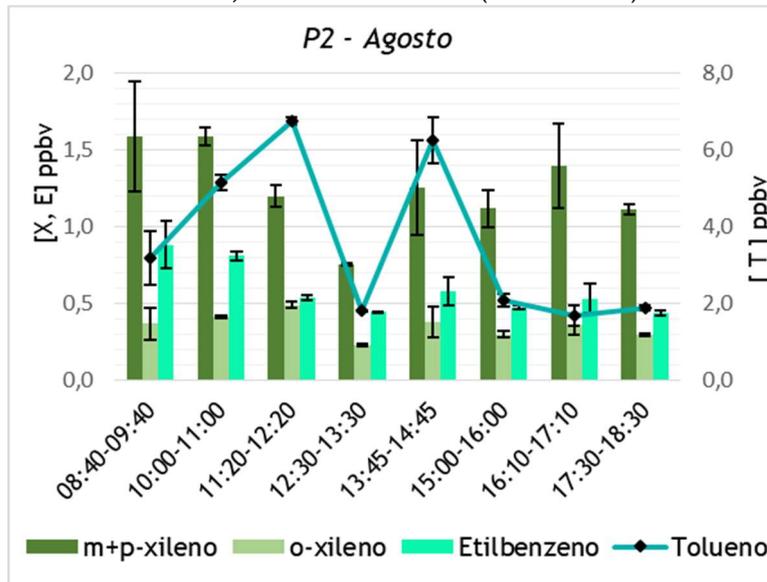
verificou-se que houve a degradação do TENAX e, portanto, os resultados não foram precisos.

Figura 28 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 1, das 8:00 às 18:30h (19/08/2016).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 29 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 2, das 8:40 às 18:30h (19/08/2016).



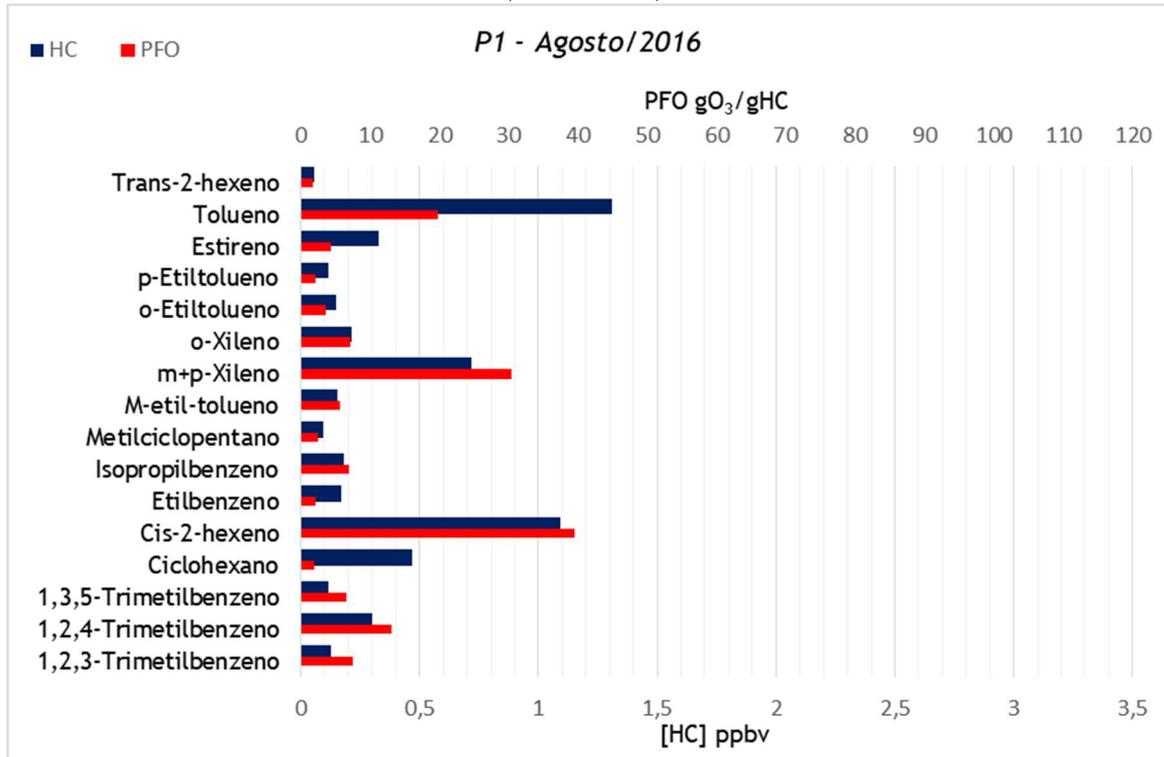
Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

As razões (X/E), com valores de 2,8 e 2,7, para P1 e P2, indicaram que, em ambos os locais, as plumas eram jovens.

As Figuras 30 e 31 mostram o PFO dos HC medidos em P1 e P2, respectivamente. O cis-2-hexeno (P1 = 39,5; P2 = 114,3), m+p-xileno (P1 = 30,4; P2

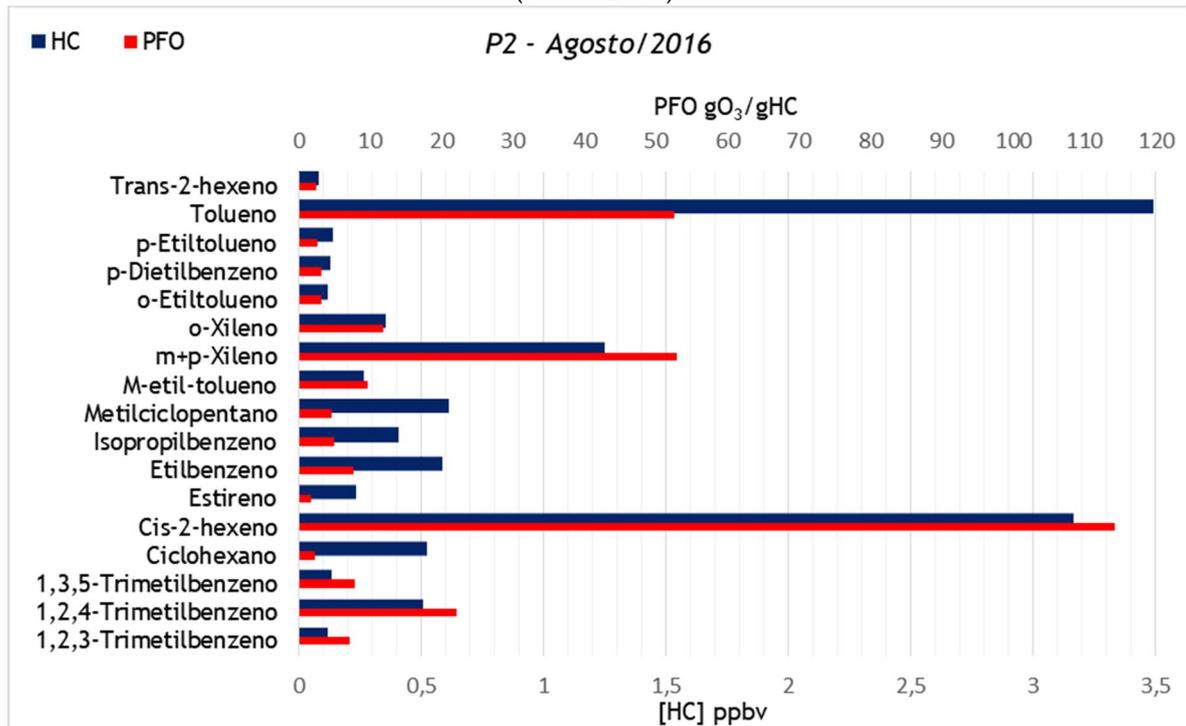
= 52,9) e o tolueno (P1 = 19,7; P2 = 52,7) foram os compostos mais representativos na formação do O₃.

Figura 30 - Potencial de Formação do Ozônio (PFO) dos HC no Ponto 1, das 8:00 às 18:30h, (19/08/2016).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 31 - Potencial de Formação do Ozônio (PFO) dos HC no Ponto 2, das 8:00 às 18:30h, (19/08/2016).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

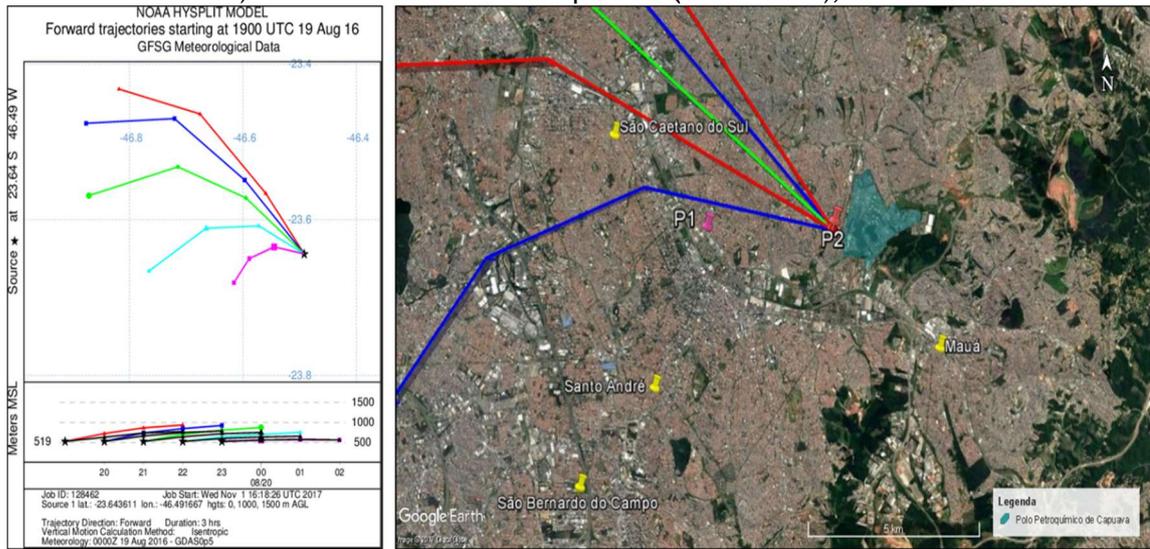
De 8:00 até às 15:00 h, a direção preferencial dos ventos foi nordeste (NE), de forma que P1 não estava sendo influenciado pelo transporte de poluentes do Polo Petroquímico e, portanto, as concentrações medidas neste local são principalmente decorrentes da contribuição das fontes móveis. Sendo possível considerar que ao mesmo tempo em P2 as maiores contribuições foram da fonte industrial local. A partir das 16:00 h a direção dos ventos se torna preferencialmente de sul-sudeste (SSE), com velocidade de 2,7 m/s (brisa leve, de acordo com Escala Beaufort), a temperatura diminuiu e a umidade aumentou, caracterizando a entrada da brisa marítima padrão. Oliveira e Dias (1982), definiram padrões de entrada da brisa marítima, sendo:

- Brisa marítima padrão, quando a direção do vento muda de NE para SE à tarde;
- Brisa marítima com fluxo noroeste, o vento muda de NO para SE à tarde ou no começo da noite;
- Brisa marítima com intensificação do vento sudeste, em geral, após a passagem de frente fria ocorre a intensificação do vento sudeste no período diurno.

Segundo Oliveira e Dias (1982), a entrada da brisa marítima em São Paulo é marcada pela variação brusca nos parâmetros meteorológicos, tais como, mudança na direção do vento, queda na temperatura e ligeiro aumento na umidade, além da influência da situação sinótica.

Neste período após a entrada da brisa marítima, foi possível considerar que P1 começou a receber influência das emissões do Polo Petroquímico, as concentrações em P2 diminuíram e em P1 aumentaram. Este efeito de transporte entre os pontos de amostragem pode ser observado na Figura 32, as massas de ar de P2 tem como destino a área próxima a P1.

Figura 32 (a, b) - Trajetórias *forward* com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo; 1000 e 1500 m). Destino das massas de ar para P2 (19/08/2016), das 16:00 às 19:00h.



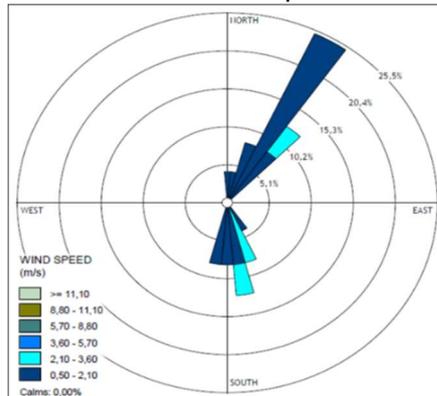
Fonte: (a) Hysplit, (b) Elaborada pela autora em Google Earth, 2017.

5.2.2. Campanha 2.b

Condições Meteorológicas

A campanha foi realizada no outono com temperatura e umidade variando, respectivamente: (16,0 a 17,4 °C) e (92 a 93%); ausência de precipitação e as velocidades dos ventos variaram de 1,6 a 1,8 m/s (Tabela 19 e Figura 33).

Figura 33 -Rosa dos ventos para 03/05/2017.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Tabela 19 -Dados Meteorológicos para 03/05/2017, das 8:00 às 21:00h.

Hora	¹ Direção	¹ Velocidade (m/s)	² Temperatura (° C)	² Umidade
08:00	NE	1,8	16,0	93
09:00	NE	1,6	16,7	90
10:00	NE	1,8	18,0	84
11:00	NE	1,6	20,7	72
12:00	NE	1,2	22,7	64
13:00	NE	1,2	24,0	56
14:00	SSE	1,4	25,4	50
15:00	SSE	2,5	22,5	71
16:00	SSE	2,7	19,9	82
17:00	SSE	2,5	19,0	86
18:00	S	1,7	18,6	87
19:00	S	1,4	17,8	90
20:00	SSO	1,4	17,5	92
21:00	SSO	1,6	17,4	92

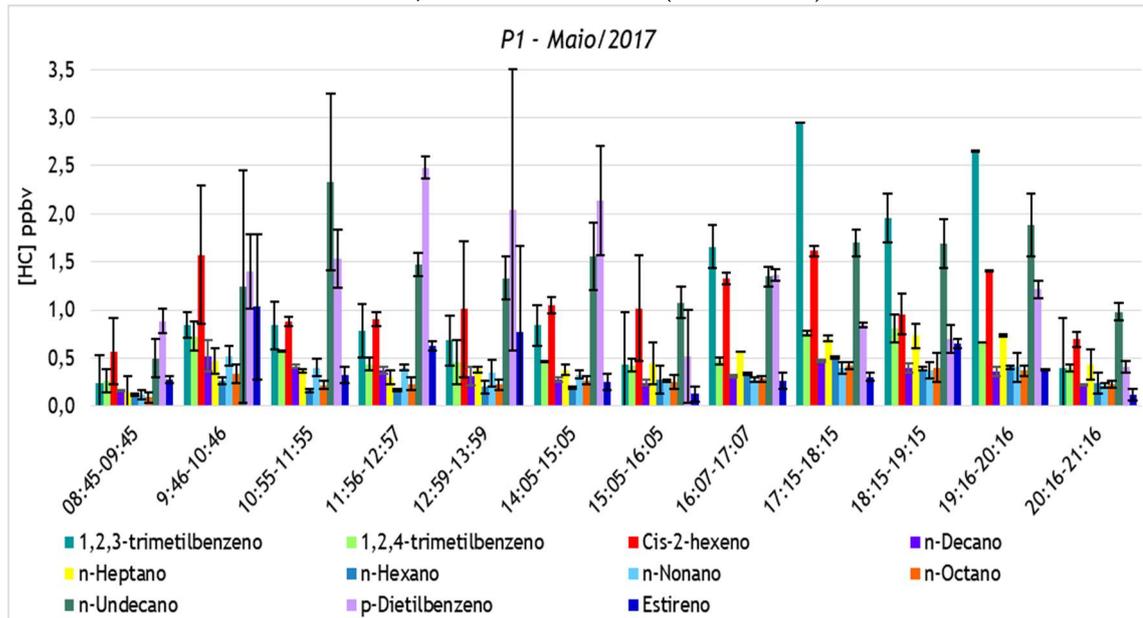
¹Estação Meteorológica da CETESB, Santo André - Capuava, SP.

²Estação Meteorológica da CETESB, São Bernardo do Campo, SP.

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

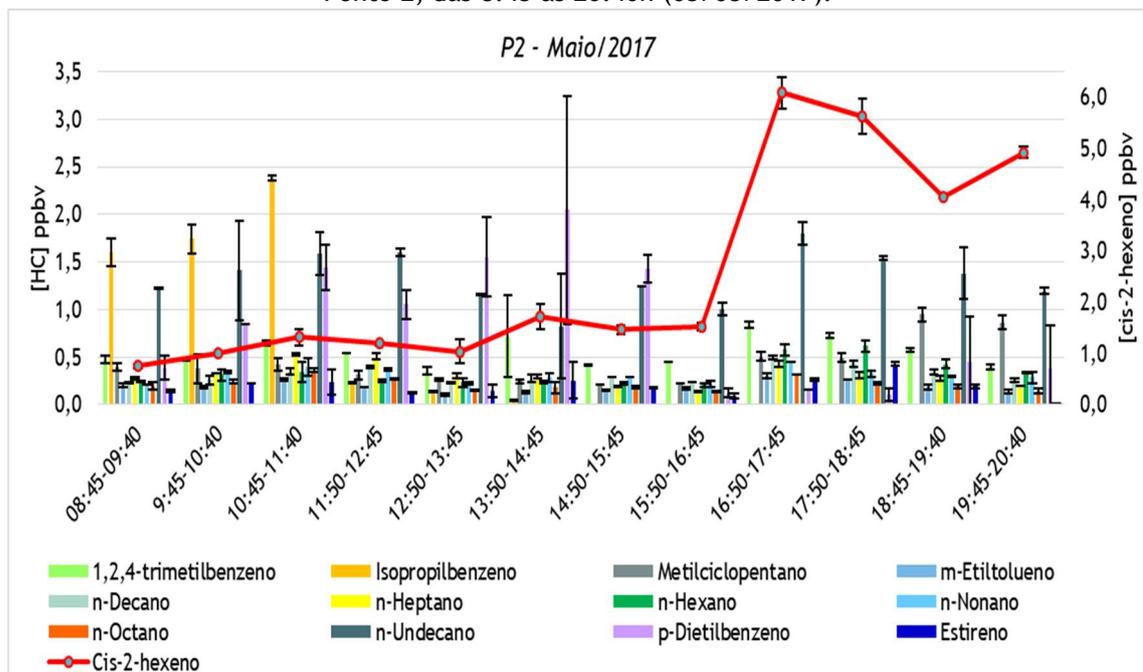
As Figuras 34 e 35 mostram as concentrações médias horárias em P1 e P2, respectivamente. Os HC com maiores concentrações estão na Tabela 20.

Figura 34 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 1, das 8:45 às 21:15h (03/05/2017).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 35 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 2, das 8:45 às 20:40h (03/05/2017).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Tabela 20 - Maiores concentrações médias na campanha 2.b, das 8:45 às 21:15h (03/05/2017).

P1	[HC] ppbv	P2	[HC] ppbv
n-Undecano	1,42 ± 0,34	cis-2-Hexeno	2,56 ± 0,15
p-Dietilbenzeno	1,29 ± 0,32	n-Undecano	1,33 ± 0,12
1,2,3-Trimetilbenzeno	1,19 ± 0,25	Isopropilbenzeno	1,02 ± 0,04
cis-2-Hexeno	1,08 ± 0,24	p-Dietilbenzeno	0,83 ± 0,32
1,2,4-Trimetilbenzeno	0,54 ± 0,07	1,2,4-Trimetilbenzeno	0,55 ± 0,06

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

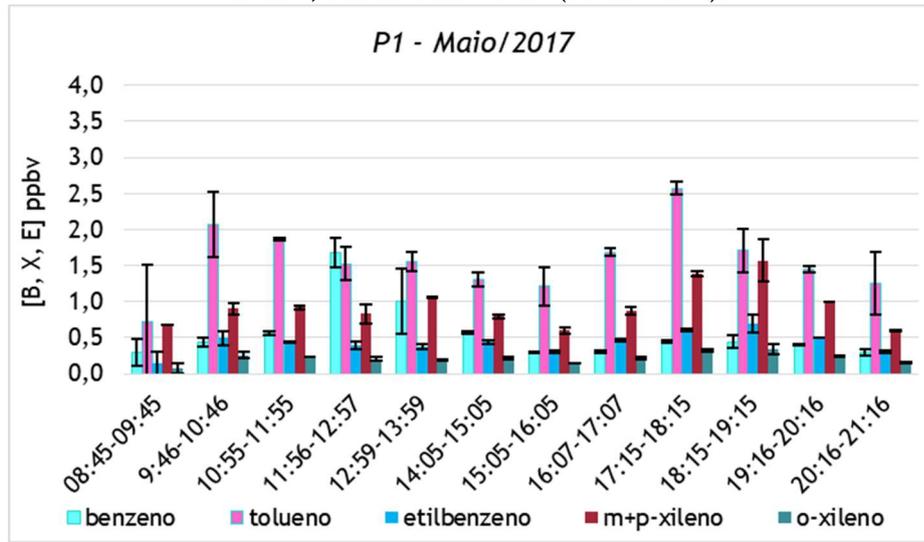
O isopropilbenzeno apresentou picos de concentração somente em P2, nas 3 primeiras horas da campanha ($2,0 \pm 0,4$ ppbv). Sousa (2002) realizou um estudo sobre as concentrações de COV no município de Paulínia, na área sob a influência de emissões industriais, com amostragem passiva (exposição dos tubos) e ativa (utilizando bomba à vácuo) em tubos Tenax TA. No período das 4:30h às 7:30h, o isopropilbenzeno (2,8 ppb) foi um dos compostos mais abundantes. Desta forma é possível considerar que a ocorrência deste composto esteja associada às fontes industriais.

As concentrações médias dos BTEX para P1 e P2 são mostradas nas Figuras 36 e 37, respectivamente, o tolueno (P1 = $1,6 \pm 0,5$ ppbv); (P2 = $1,5 \pm 0,5$ ppbv) seguido do m+p-xileno (P1 = $0,9 \pm 0,3$ ppbv); (P2 = $1,0 \pm 0,4$ ppbv) tiveram concentrações maiores em comparação aos demais deste grupo. Em P2 o benzeno apresentou concentração elevadas no período da manhã (08:45-11:40 h), com médias maiores neste período ($3,6 \pm 0,3$ ppbv), no entanto, em P1 o benzeno teve médias menores ($0,4 \pm 0,1$ ppbv) neste mesmo período.

As razões (X/E), com valores de 2,7 e 2,1, para P1 e P2, respectivamente, indicando que, em ambos os locais, as plumas eram jovens. As razões (X/B) para P1=2,0 e P2=0,9, indicando que em P2 há um envelhecimento das massas de ar, uma vez que em comparação a P1, está razão estava mais baixa.

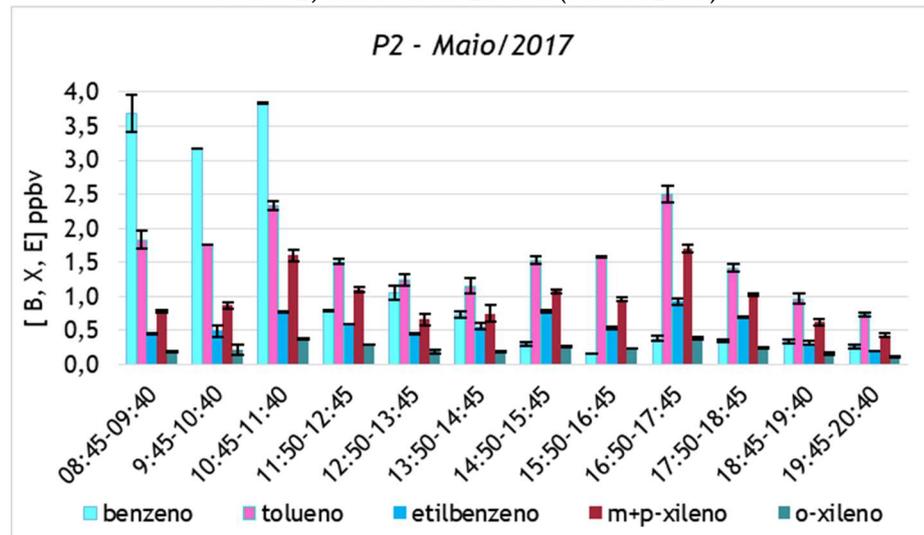
O valor das razões (B/T) em P1 foi de 0,4, desta forma, as emissões podem ser consideradas predominantemente veiculares, condição que não foi observada em P2, onde o valor desta razão foi de 0,8, possivelmente, em decorrência da influência das emissões do Polo Petroquímico.

Figura 36 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 1, das 8:45 às 21:15h (03/05/2017).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

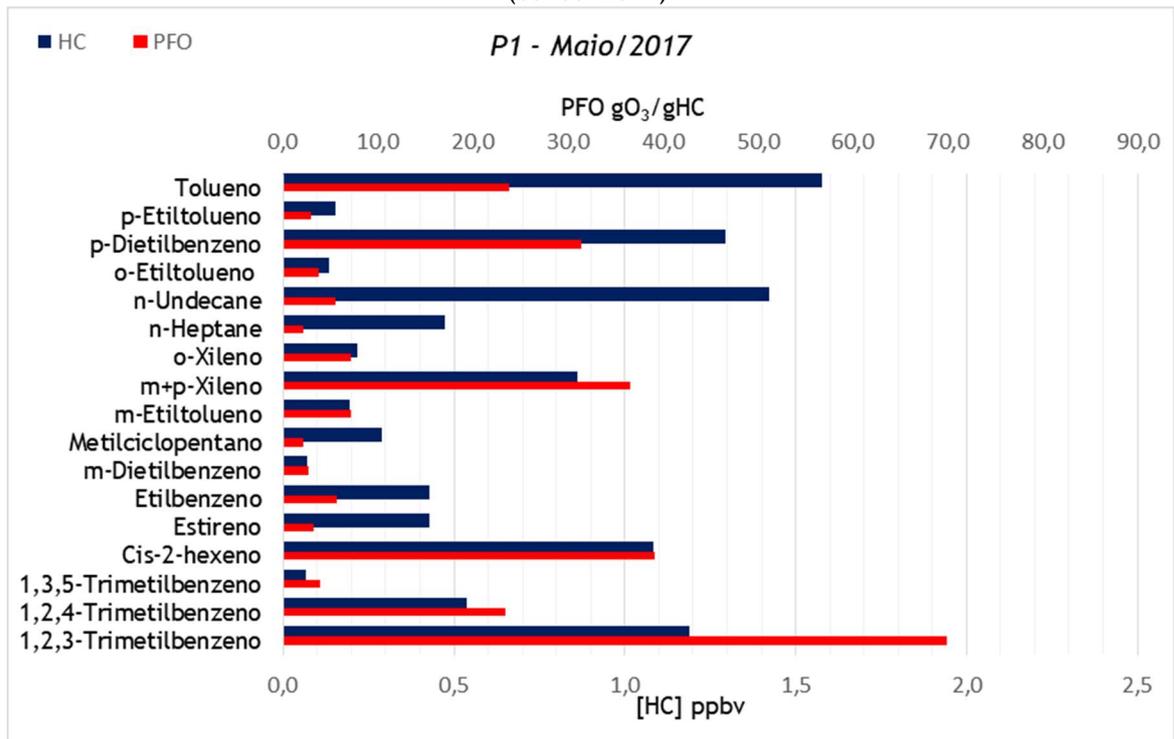
Figura 37 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 2, das 8:45 às 20:40h (03/05/2017).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

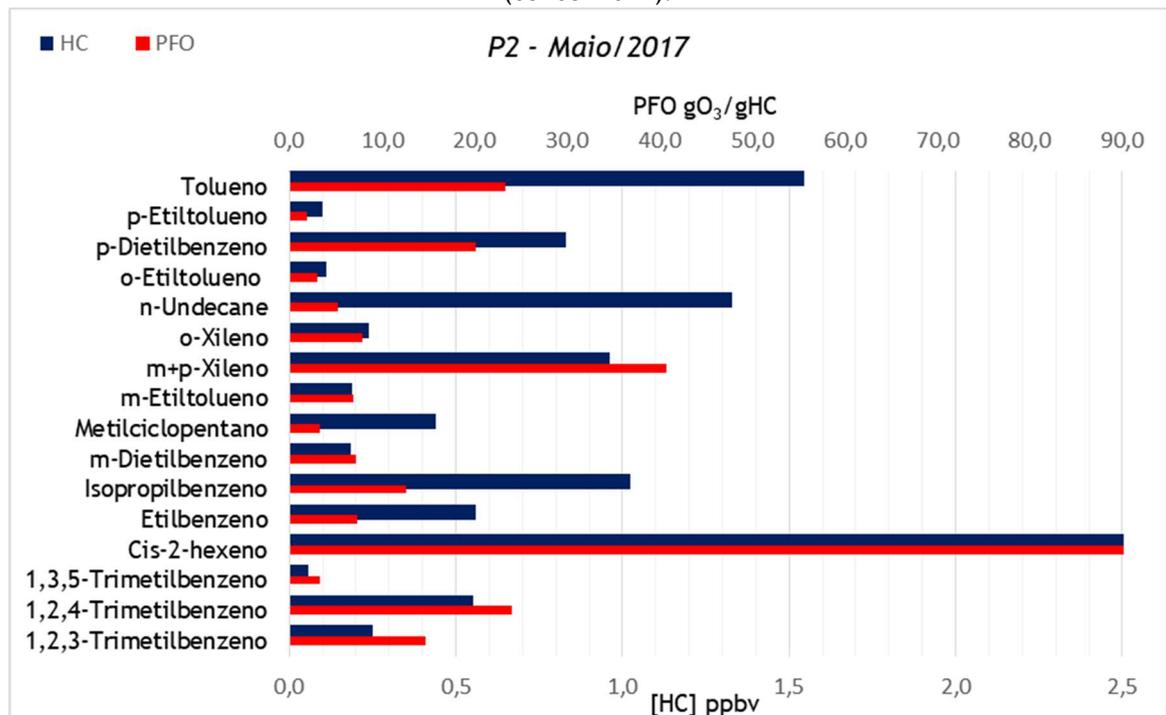
As Figuras 38 e 39 mostram o PFO em P1 e P2, respectivamente. Para P1 e P2 foram o 1,2,3-trimetilbenzeno (P1 = 70,0; P2 = 14,7), cis-2-hexeno (P1 = 39,1; P2 = 92,6), m+p-xileno (P1 = 36,5; P2 = 40,8), p-dietilbenzeno (P1 = 31,5; P2 = 20,2) e tolueno (P1 = 23,8; P2 = 23,3) os HC de maior PFO.

Figura 38 - Potencial de Formação de Ozônio (PFO) dos HC dos HC no Ponto 1, das 8:45 às 21:16h, (03/05/2017).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 39 - Potencial de Formação de Ozônio (PFO) dos HC no Ponto 2, das 8:45 às 20:40h, (03/05/2017).



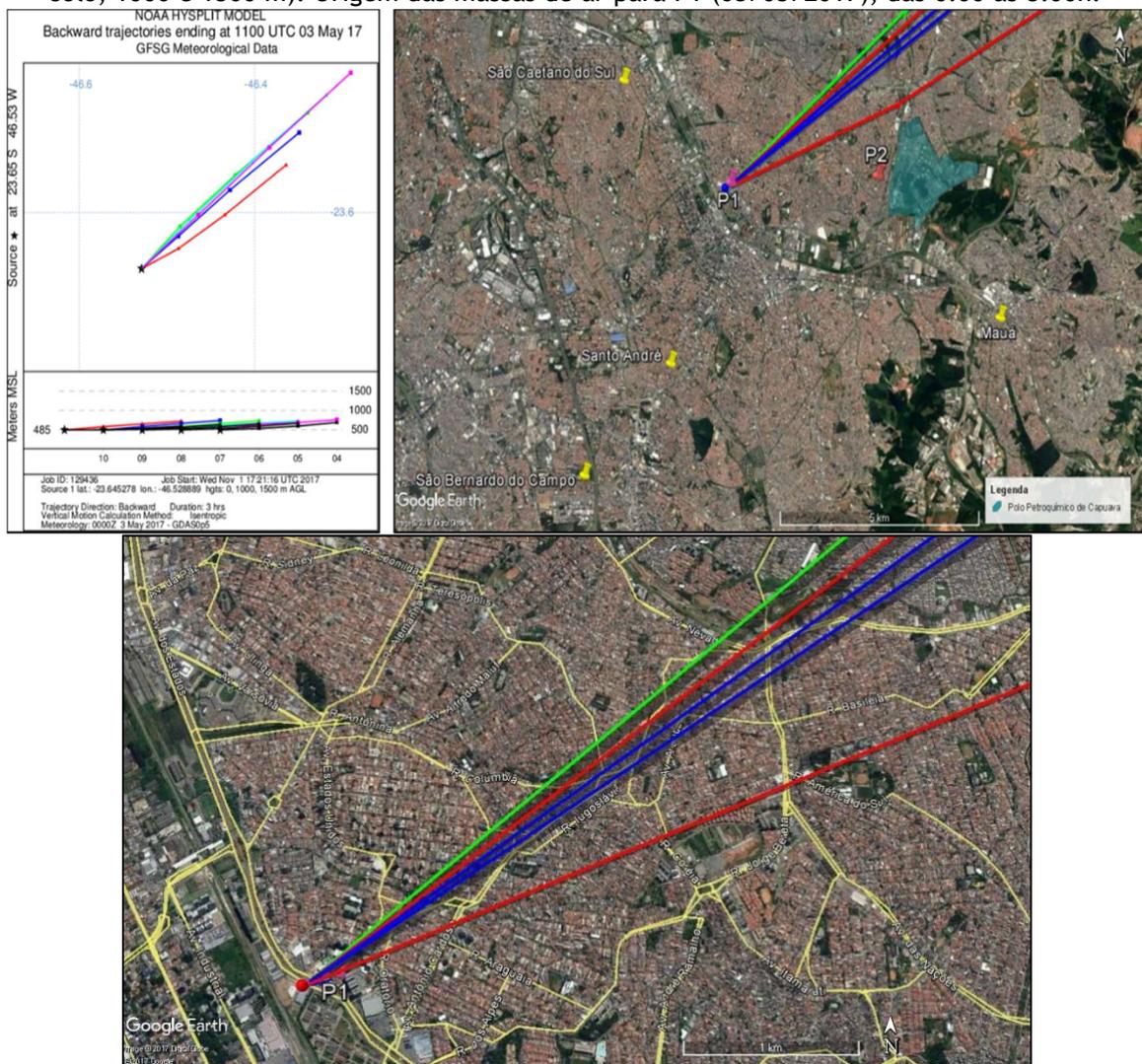
Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Às 8:00h, a direção preferencial dos ventos foi nordeste (NE), de forma que P1 não estava sendo influenciado pelo transporte de poluentes do Polo Petroquímico,

como pode ser observado na Figura 40. P2 estava sob a influência das emissões do Polo, como pode ser visto na Figura 41. A partir das 14:00h, a direção dos ventos se tornou preferencialmente de sul-sudeste (SSE), a temperatura diminuiu e a umidade aumentou, novamente, caracterizando a entrada da brisa marítima padrão, porém P1 não estava influenciado pelo transporte das massas de ar vindas de P2 (Figura 42).

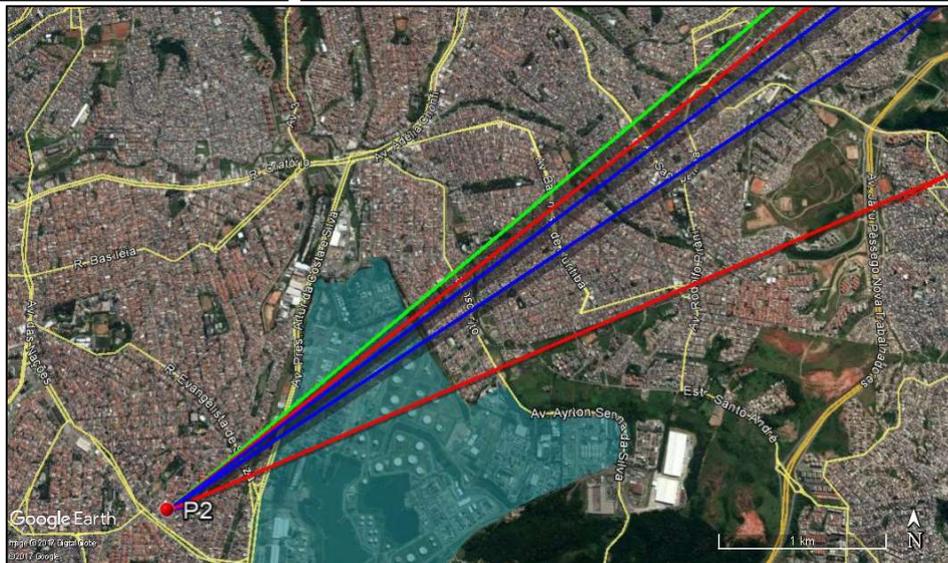
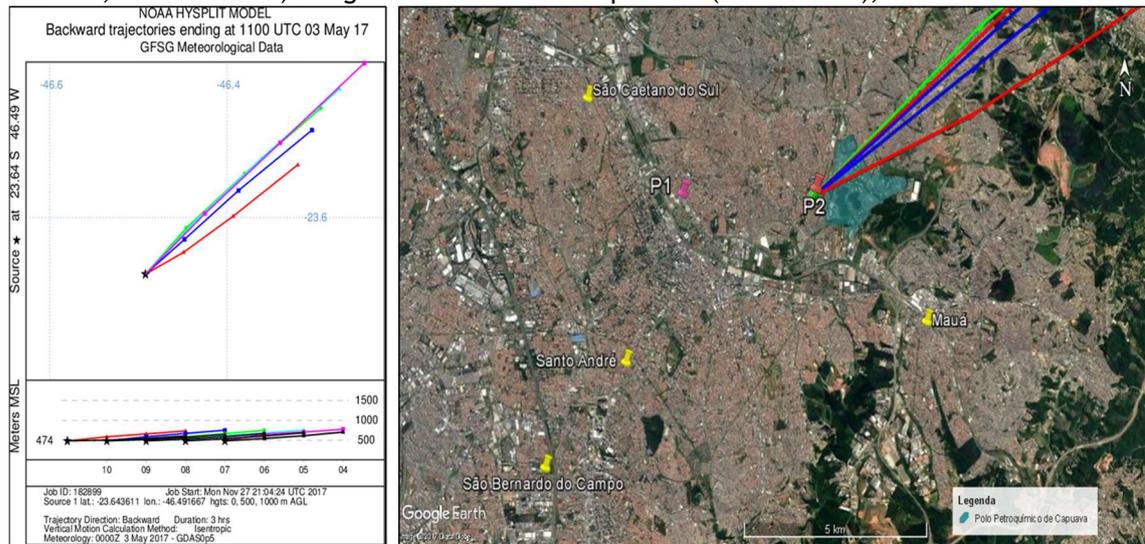
Desta forma é possível considerar que durante o período analisado as concentrações de HC foram preferencialmente de fontes locais, tanto em P1 quanto para P2.

Figura 40 (a, b) - Trajetórias *backward* com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo, 1000 e 1500 m). Origem das massas de ar para P1 (03/05/2017), das 6:00 às 8:00h.



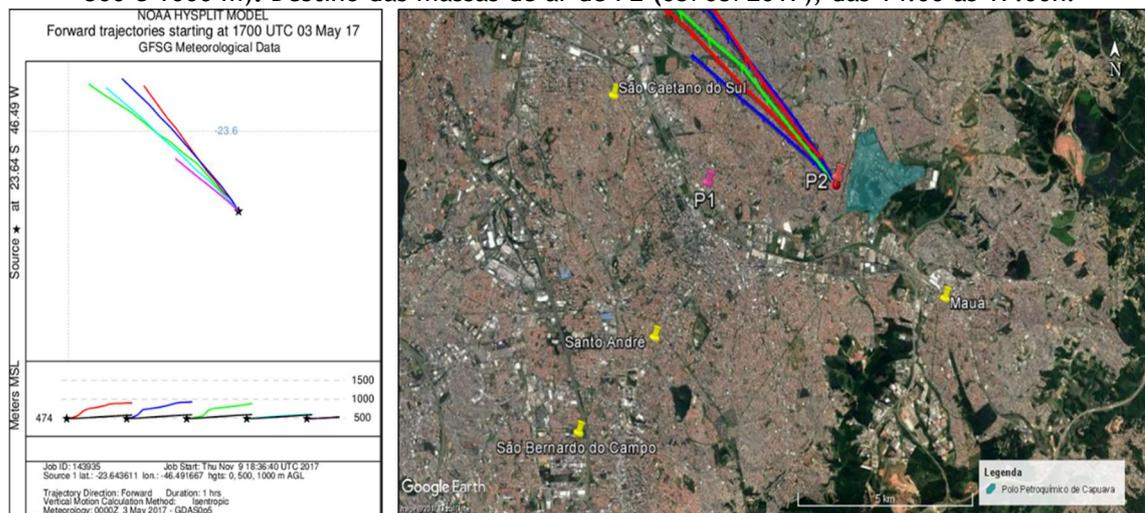
Fonte: (a) Hysplit, (b) Elaborada pela autora em Google Earth, 2017.

Figura 41 (a, b) - Trajetórias *backward* com duração de 3h ($\Delta t = 1$ h) para três altitudes (nível do solo, 500 e 1000 m). Origem das massas de ar para P2 (03/05/2017), das 6:00 às 8:00h.



Fonte: (a) Hysplit, (b) Elaborada pela autora em Google Earth, 2017.

Figura 42 (a, b) - Trajetórias *forward* com duração de 3h ($\Delta t = 1$ h) para três altitudes (nível do solo; 500 e 1000 m). Destino das massas de ar de P2 (03/05/2017), das 14:00 às 17:00h.



Fonte: (a) Hysplit, (b) Elaborada pela autora em Google Earth, 2017.

5.3. Campanha 3

- Data: Campanha 28 de março de 2017;
- Estação do ano: Outono
- Período: 13:00 às 22:00h;
- Local: Ponto 1 (UFABC);
- Objetivo: Avaliar a fotoquímica dos HC no período da tarde até o início da noite.

Condições Meteorológicas

A campanha foi realizada com temperatura e umidade variando, respectivamente: (19,0 a 23,0 °C) e (64 a 84%); ausência de precipitação e as velocidades variaram de 2,5 a 3,3 m/s, ou seja, brisa leve de acordo com a Escala Beaufort (Tabela 21 e Figura 43). A Figura 44 mostra que a área sob a influência de intensa radiação solar durante o período da amostragem.

Tabela 21 - Dados Meteorológicos para 28/03/2017, das 13:00 às 22:00h.

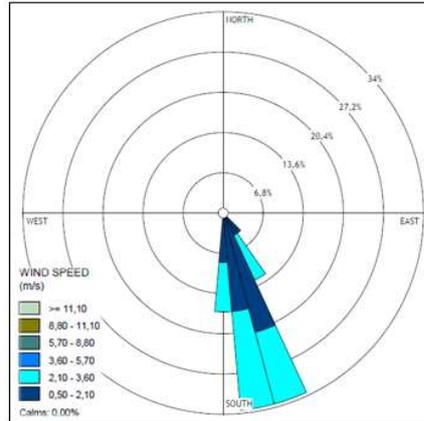
Hora	¹ Direção	¹ Velocidade (m/s)	² Temperatura (° C)	² Umidade (%)
13:00	SSE	2,5	23,9	64,0
14:00	S	2,5	23,8	65,0
15:00	SSE	3,0	23,2	69,0
16:00	SSE	3,3	22,4	72,0
17:00	SSE	3,1	20,9	78,0
18:00	SSE	2,7	20,0	83,0
19:00	SSE	2,6	19,4	86,0
20:00	SSE	2,8	19,1	86,0
21:00	SSE	2,6	19,0	85,0
22:00	SSE	2,2	18,8	84,0

¹Estação Meteorológica da CETESB, Santo André - Capuava, SP.

²Estação Meteorológica da CETESB, São Bernardo do Campo, SP.

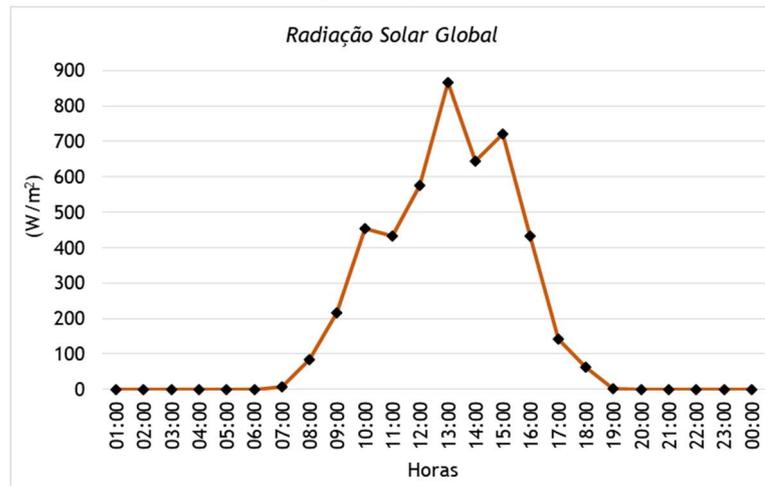
Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 43 -Rosa dos ventos para 28/03/2017.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 44 -Radiação Solar Global da estação meteorológica da CETESB, São Bernardo do Campo, para 28/03/2017.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

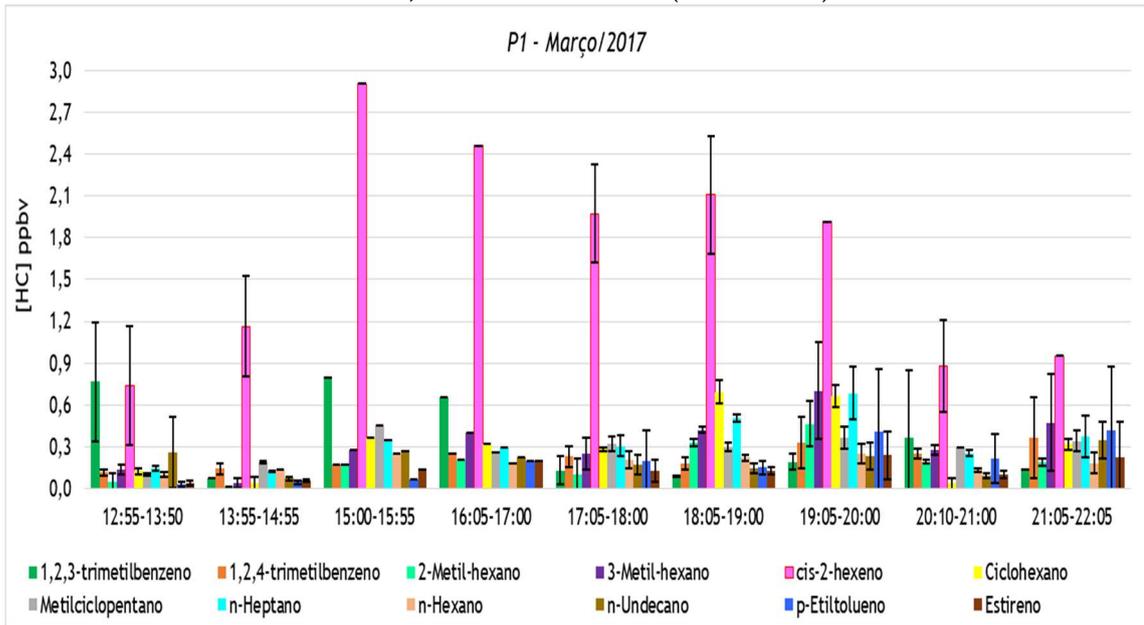
A Figura 45 mostra as concentrações médias. Os HC com maiores concentrações estão na Tabela 22.

Tabela 22 - Maiores concentrações médias na campanha 3, das 12:55 às 22:00h (28/03/2017).

	[HC] ppbv
cis-2-Hexeno	1,68 ± 0,27
1,2,3-Trimetilbenzeno	0,36 ± 0,15
n-Heptano	0,34 ± 0,05
Ciclohexano	0,32 ± 0,07
1,2,4-Trimetilbenzeno	0,23 ± 0,10

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

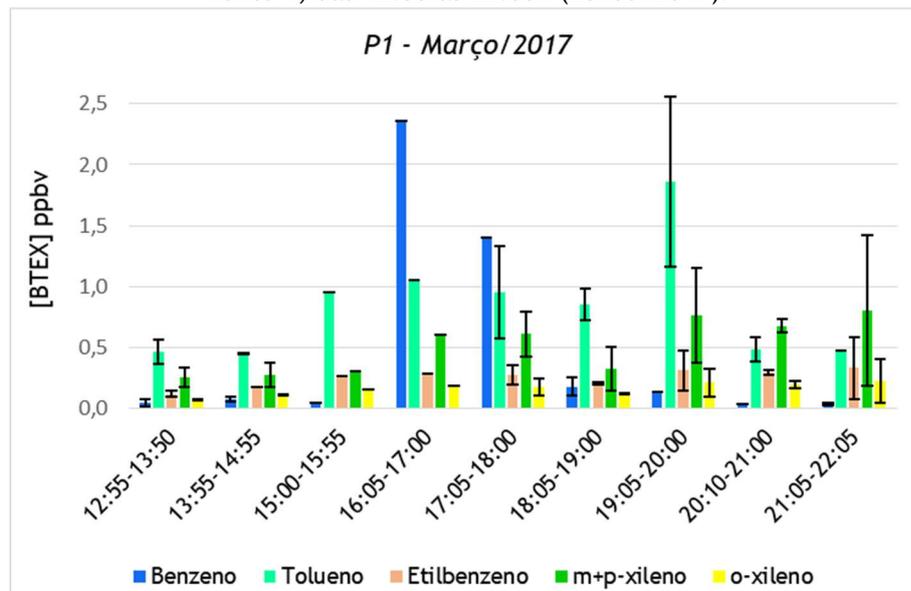
Figura 45 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 1, das 12:55 às 22:00h (28/03/2017).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

As concentrações médias dos BTEX são mostradas na Figura 46, onde o tolueno ($0,8 \pm 0,5$ ppbv) seguido do m+p-xileno ($0,5 \pm 0,2$ ppbv) tiveram concentrações maiores em comparação aos demais compostos. O benzeno apresentou concentração mais elevada do que as do tolueno das 16:05 às 18:00 h, com médias neste período de $1,6 \pm 1,0$ ppbv.

Figura 46 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 1, das 12:55 às 22:00h (28/03/2017).



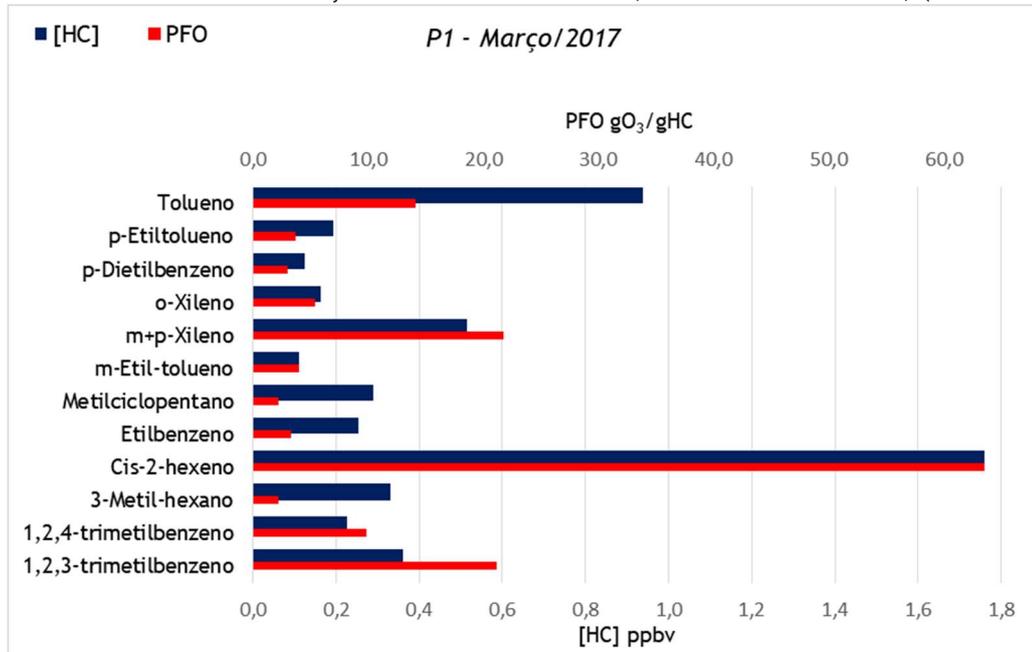
Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

A razão (X/E) foi de 4,0, indicando que as plumas eram jovens. A razão (X/B) foi de 2,14, indicando que as massas de ar também eram jovens.

O valor da razão (B/T) foi de 0,5, desta forma, as emissões podem ser consideradas predominantemente veiculares.

A Figura 47 mostra o PFO, neste dia, os maiores valores foram de: 21,1, 63,5, 21,8 e 14,1 para o 1,2,3-trimetilbenzeno, cis-2-hexeno, m+p-xileno e tolueno, respectivamente.

Figura 47 - Potencial de Formação de Ozônio no Ponto 1, das 12:55h às 22:05h, (28/03/2017).

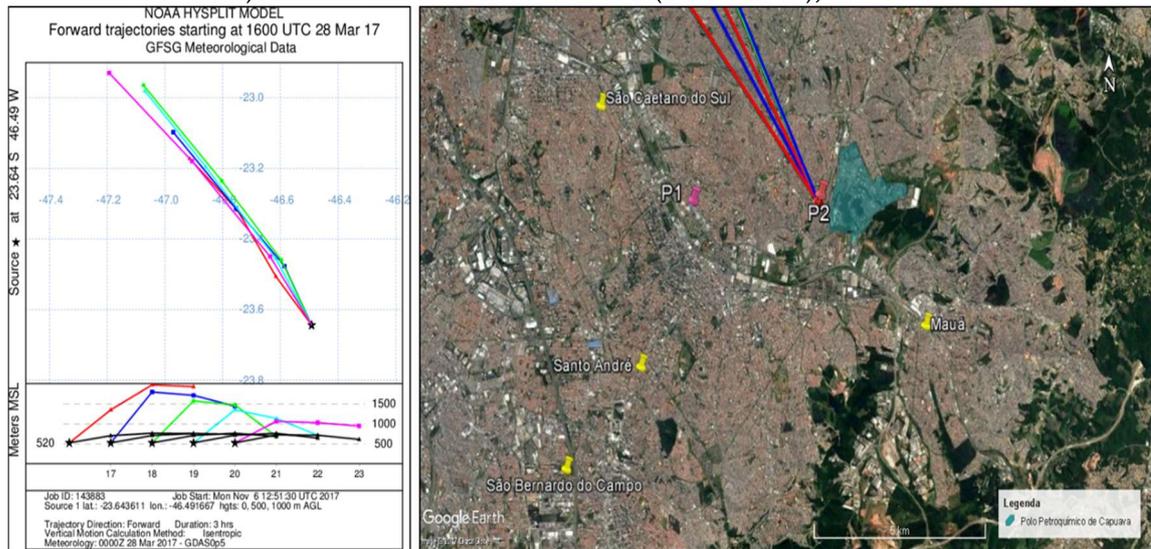


Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Às 15:00h ocorreu a intensificação da componente sudeste, a temperatura diminuiu e a umidade aumentou, caracterizando a entrada da brisa marítima (OLIVEIRA; DIAS, 1982).

Apesar da direção dos ventos ter sido preferencialmente SSE, o que anteriormente mostrou ser um indicativo de transporte entre estes pontos, P1 não estava sendo influenciado pelo transporte de poluentes de P2, como pode ser observado na Figura 48, as trajetórias indicam que o destino das massas de ar de P2, no período da amostragem, foi para a direção da cidade de São Caetano do Sul.

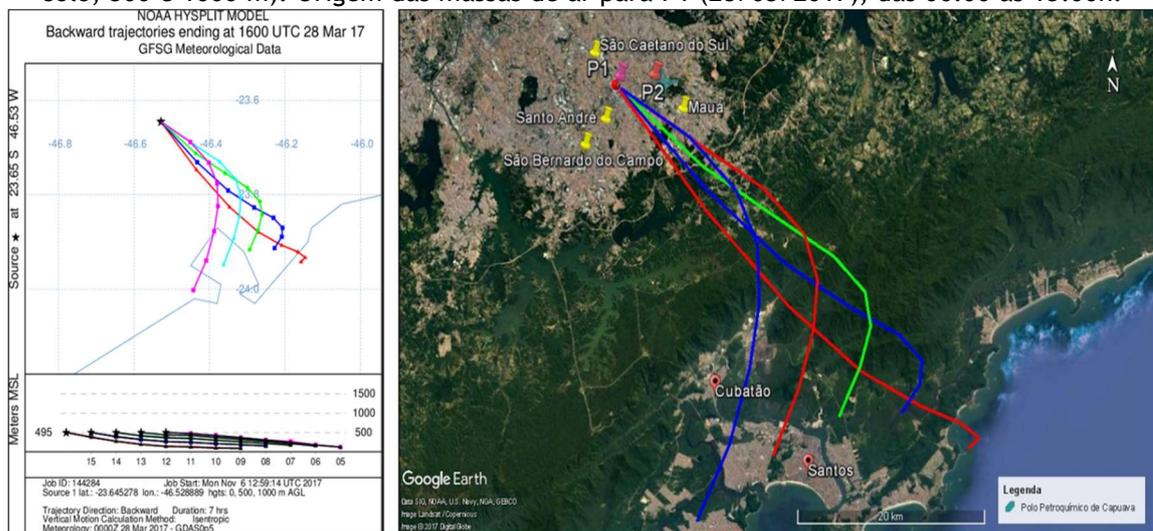
Figura 48 (a, b) - Trajetórias *forward* com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo; 500 e 1000 m). Destino das massas de ar de P2 (28/03/2017), das 13:00 às 16:00h.



Fonte: (a) Hysplit, (b) Elaborada pela autora em Google Earth, 2017.

A partir da observação da origem das trajetórias de massas de ar, foi possível considerar que ao longo do período da amostragem, P1 estava sob influência da circulação da brisa marítima (Figura 49).

Figura 49 (a, b) - Trajetórias *backward* com duração de 7h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo; 500 e 1000 m). Origem das massas de ar para P1 (28/03/2017), das 06:00 às 13:00h.



Fonte: (a) Hysplit, (b) Elaborada pela autora em Google Earth, 2017.

Esta área estava sob a influência de uma radiação solar alta durante o período da amostragem, o que faz com que as reações fotoquímicas sejam mais rápidas e, portanto, os poluentes sejam rapidamente consumidos e/ou deem origem a poluentes secundários (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000). Este efeito associado à circulação de brisa marítima foi favorável para a dispersão dos HC neste dia.

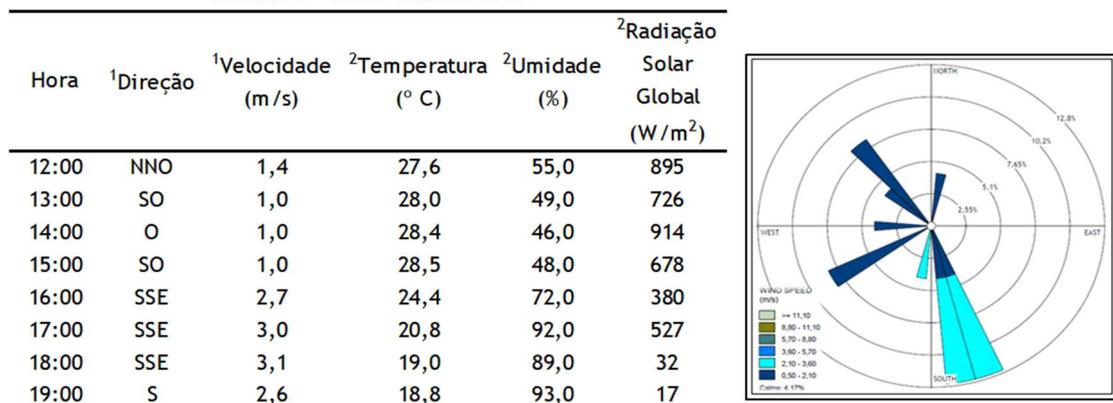
5.4. Campanha 4

- Datas: Semana 1: 16 de novembro de 2016; Semana 2: 23 de novembro de 2016; Semana 3: 28 de novembro de 2016 e Semana 4: 09 de dezembro de 2016;
- Estação do ano: Primavera
- Período: 13:00h às 18:00h;
- Local: Ponto 1 (UFABC);
- Objetivo: Nestes quatro dias de campanha o objetivo foi observar o efeito da entrada da brisa marítima e sua influência na dispersão dos HC.

Condições Meteorológicas

As campanhas foram realizadas com temperatura e umidade variando, respectivamente: (18,0 a 29,8 °C) e (46 a 94%); ausência de precipitação durante as amostragens, velocidades dos ventos variando de 1,0 a 3,5 m/s (brisa leve, de acordo com a Escala Beaufort). As Figuras 50, 51, 52 e 53 resumem as condições meteorológicas para os dias em que as campanhas foram realizadas.

Figura 50- Dados Meteorológicos das 12:00 às 19:00h e rosa dos ventos para 16/11/2016.
Semana 1 - 16/Novembro/2016

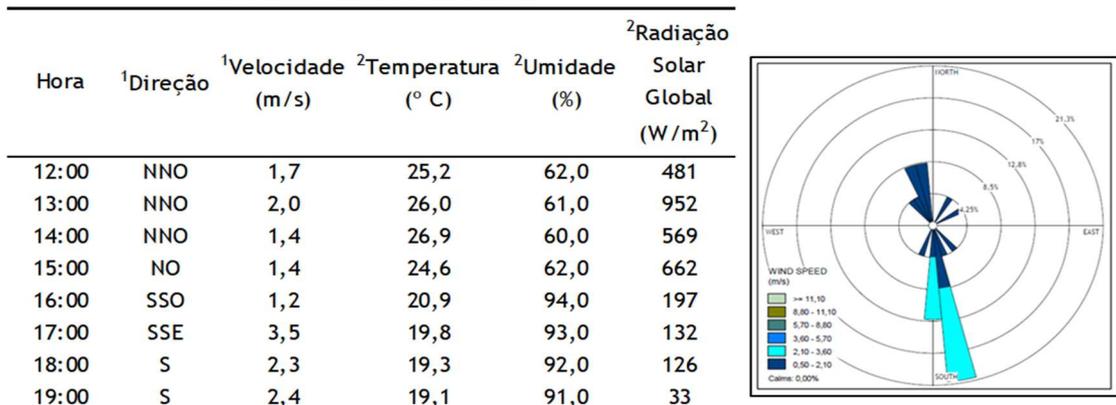


¹Estação Meteorológica da CETESB, Santo André - Capuava, SP.

²Estação Meteorológica da CETESB, São Bernardo do Campo, SP.

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 51 - Dados Meteorológicos das 12:00 às 19:00h e rosa dos ventos para 23/11/2016.
Semana 2 - 23/Novembro/2016

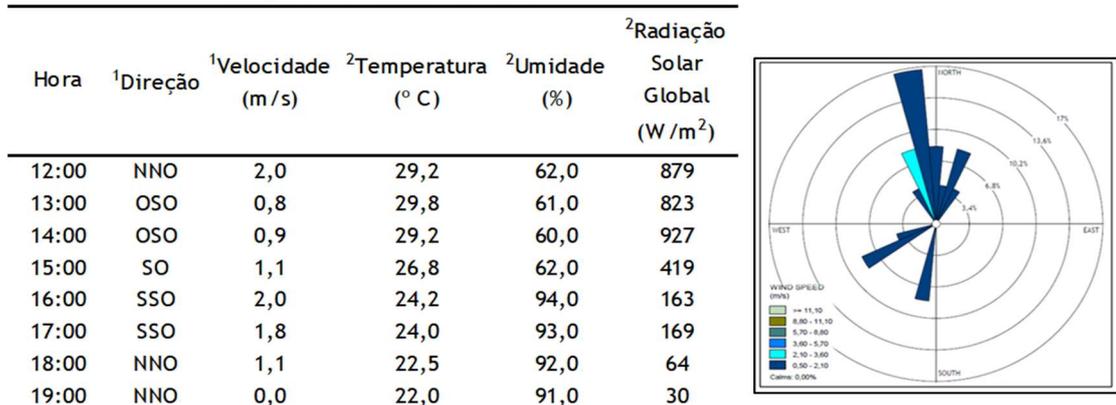


¹Estação Meteorológica da CETESB, Santo André - Capuava, SP.

²Estação Meteorológica da CETESB, São Bernardo do Campo, SP.

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 52 - Dados Meteorológicos das 12:00 às 19:00h e rosa dos ventos para 28/11/2016.
Semana 3 - 28/Novembro/2016

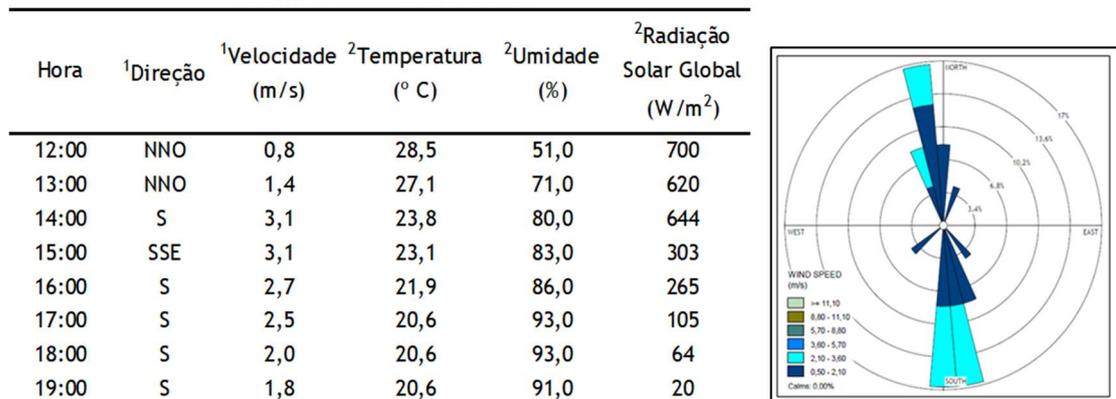


¹Estação Meteorológica da CETESB, Santo André - Capuava, SP.

²Estação Meteorológica da CETESB, São Bernardo do Campo, SP.

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 53 - Dados Meteorológicos das 12:00 às 19:00h e rosa dos ventos para 09/12/2016.
Semana 4 - 09/Dezembro/2016



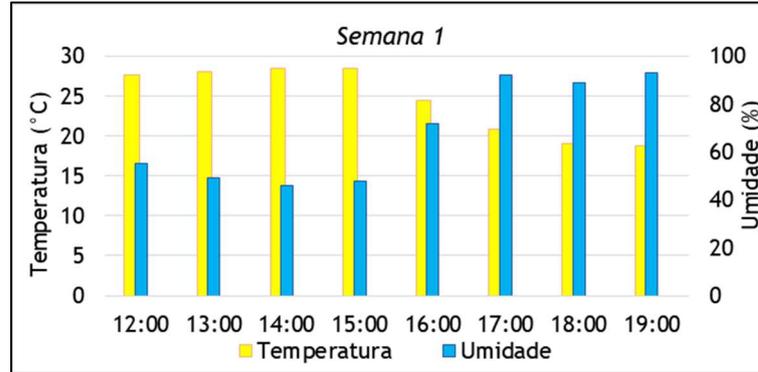
¹Estação Meteorológica da CETESB, Santo André - Capuava, SP.

²Estação Meteorológica da CETESB, São Bernardo do Campo, SP.

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

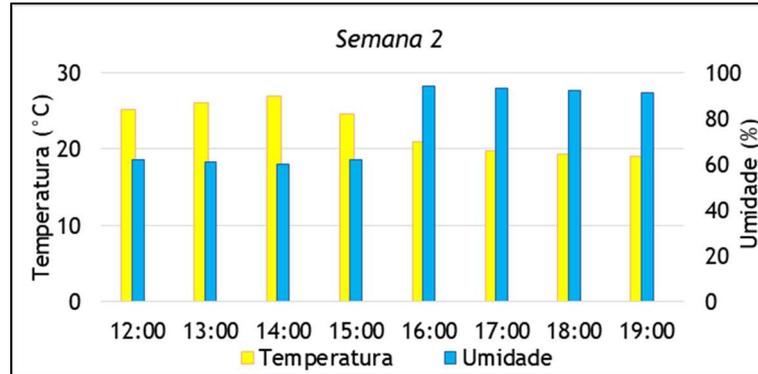
Nestes três dias em que houve a entrada da brisa, nos mesmos horários correspondentes à mudança do vento para SSE, a temperatura diminuiu e a umidade aumentou como pode ser observado nas Figuras 54, 55 e 56.

Figura 54 - Dados de Temperatura e umidade para 16/11/2016 (Semana 1).



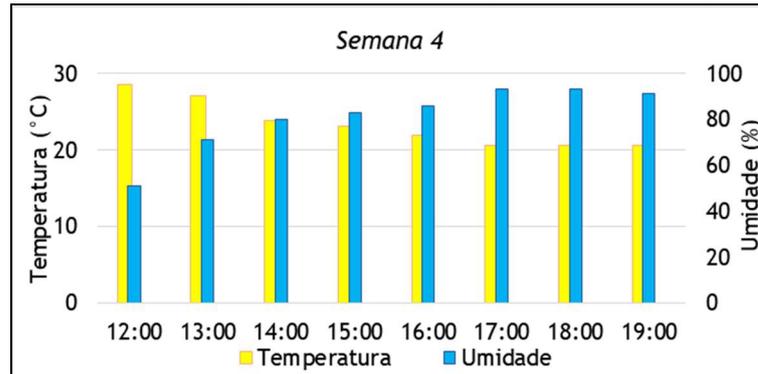
Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 55 - Dados de Temperatura e umidade para 23/11/2016 (Semana 2).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 56 - Dados de Temperatura e umidade para 09/12/2016 (Semana 4).

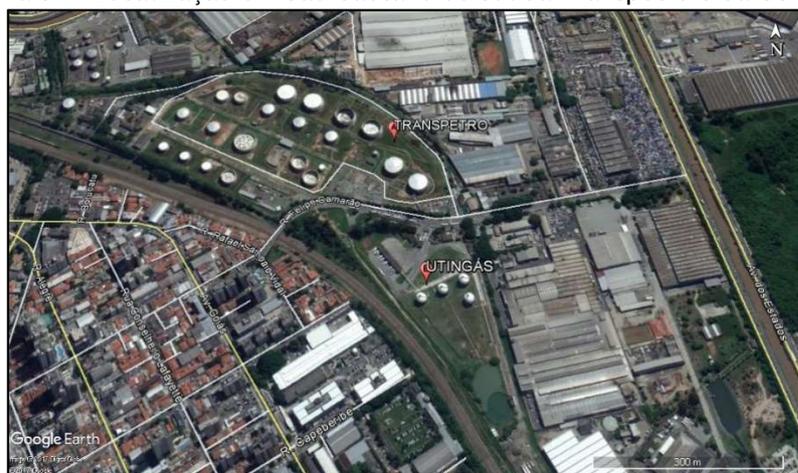


Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

- Semana 1, às 17:00h a direção do vento foi de SSE, brisa marítima com fluxo noroeste;
- Semana 2, às 17:00h a direção do vento foi de SSE, brisa marítima com fluxo noroeste;
- Semana 3 não houve a entrada da brisa marítima, uma vez que, durante a tarde os ventos foram variados, mas não mudaram sua direção para SE (componente para entrada da brisa).
- Semana 4, às 15:00h a direção do vento foi de SSE, brisa marítima com fluxo noroeste.

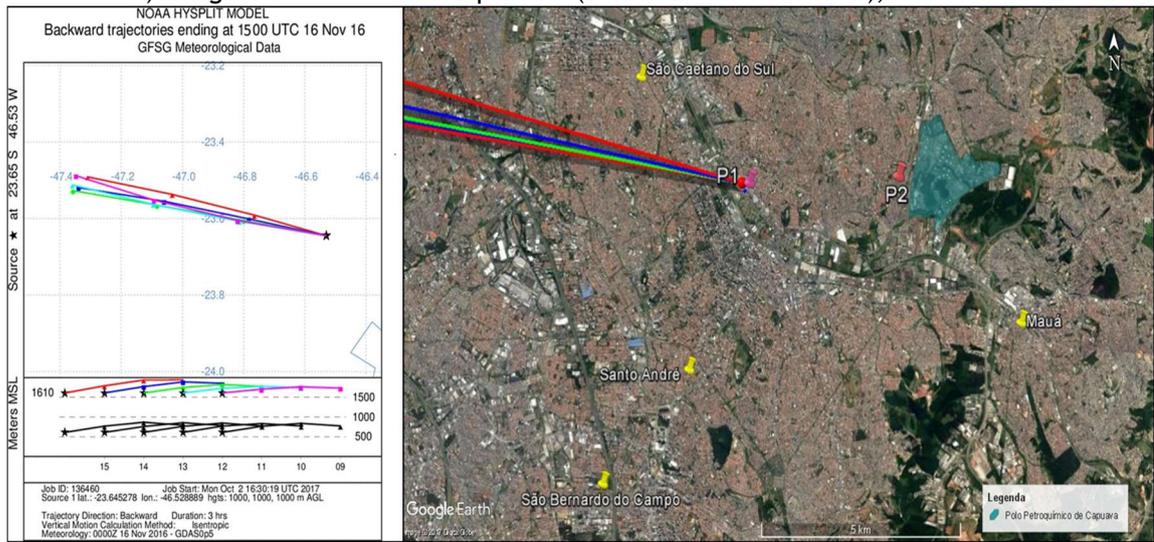
As Figuras 58, 59, 60 e 61 mostram a origem das trajetórias de massas de ar para P1. Nos quatro dias analisados, foi possível considerar que durante o período das amostragens, em P1 as concentrações de HC foram preferencialmente de fontes locais. Em São Caetano do Sul (local de origem das trajetórias calculadas para estes dias), existe um terminal terrestre da Transpetro, que recebe, armazena e transfere derivados de petróleo, álcool e biodiesel. Este terminal possui 21 tanques de armazenamento com uma capacidade de 222 mil m³/ano (TRANSPETRO, 2017). Além desta, há outra instalação que é de armazenamento e distribuição de gás (GLP - Gás Liquefeito de Petróleo), a Utingás. A Figura 57 mostra a localização destas instalações.

Figura 57 - Localização em São Caetano do Sul da Transpetro e da Utingás.



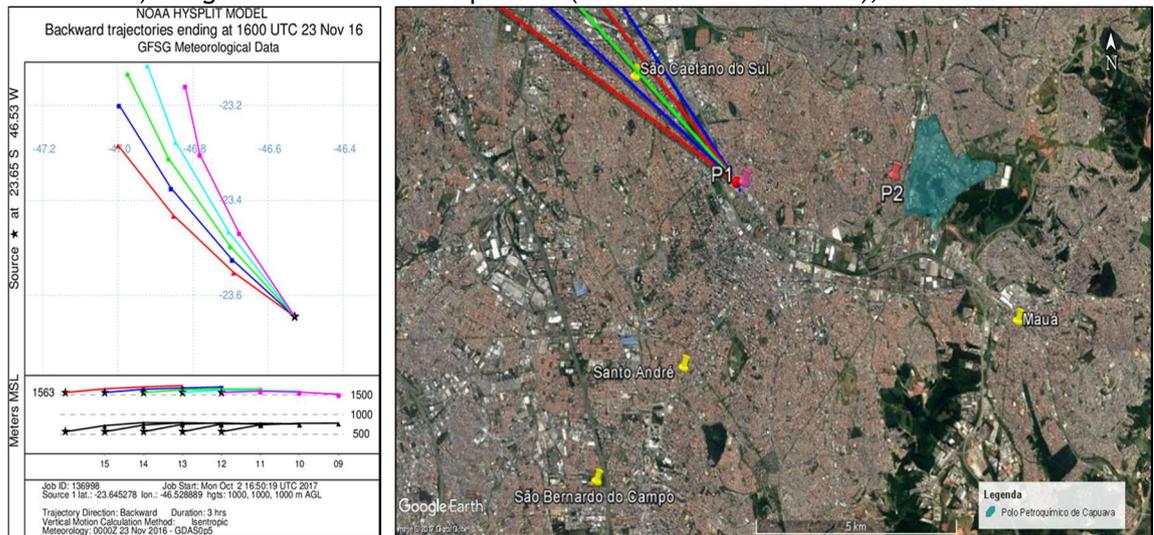
Fonte: Elaborada pela Autora em Google Earth, 2017.

Figura 58 (a, b) - Trajetórias *backward* com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (1000, 1000 e 1000 m). Origem das massas de ar para P1 (16/11/2016 - Semana 1), das 9:00 às 12:00h.



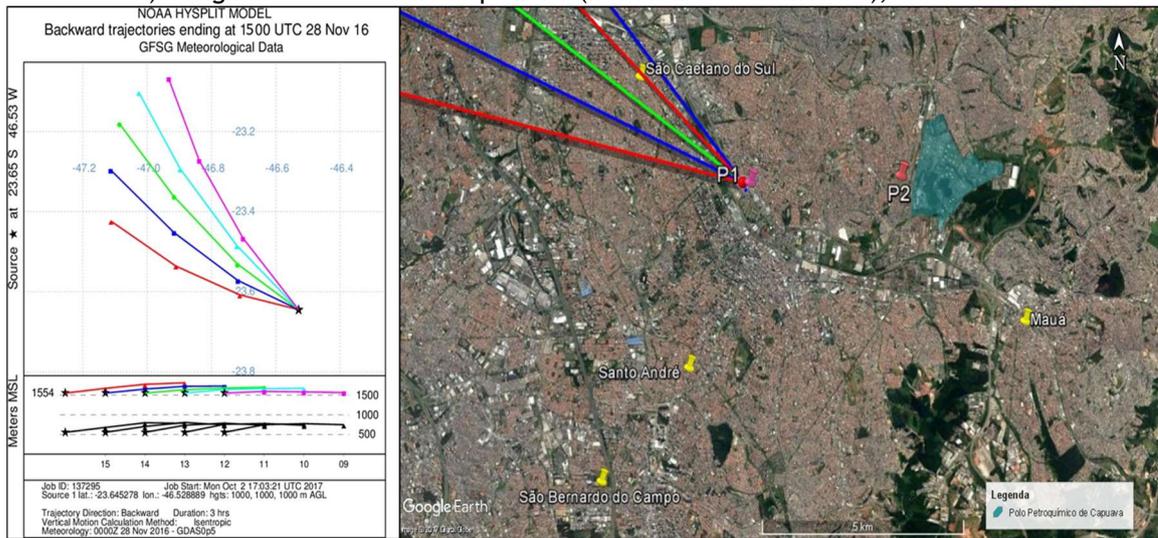
Fonte: (a) Hysplit, (b) Elaborada pela autora em Google Earth, 2017.

Figura 59 (a, b) - Trajetórias *backward* com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (1000, 1000 e 1000 m). Origem das massas de ar para P1 (23/11/2016 - Semana 2), das 10:00 às 13:00h.



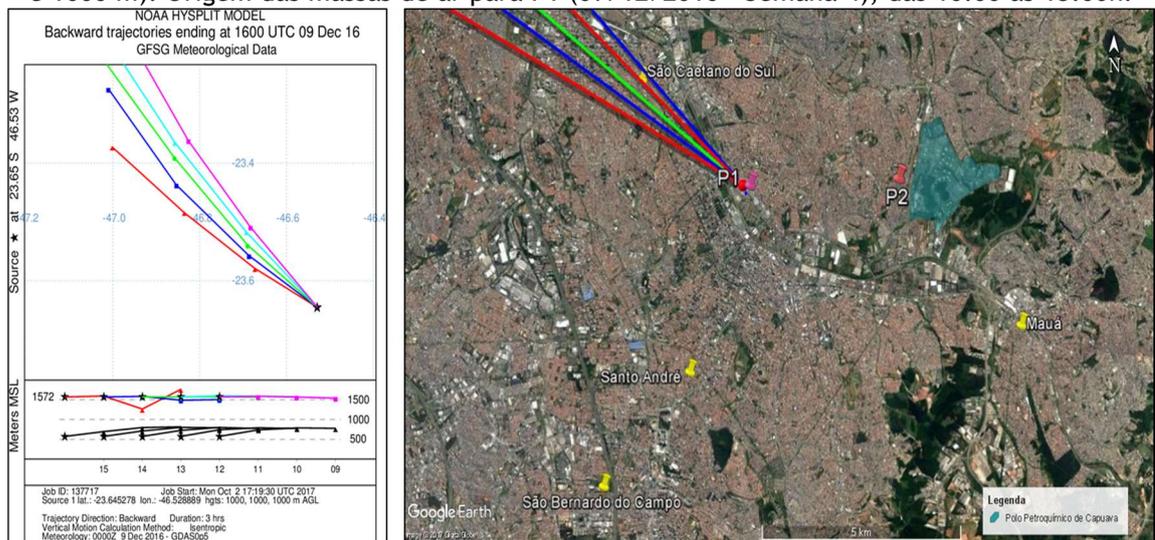
Fonte: (a) Hysplit, (b) Elaborada pela autora em Google Earth, 2017.

Figura 60 (a, b) - Trajetórias *backward* com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (1000, 1000 e 1000 m). Origem das massas de ar para P1 (28/11/2016 - Semana 3), das 9:00 às 12:00h.



Fonte: (a) Hysplit, (b) Elaborada pela autora em Google Earth, 2017.

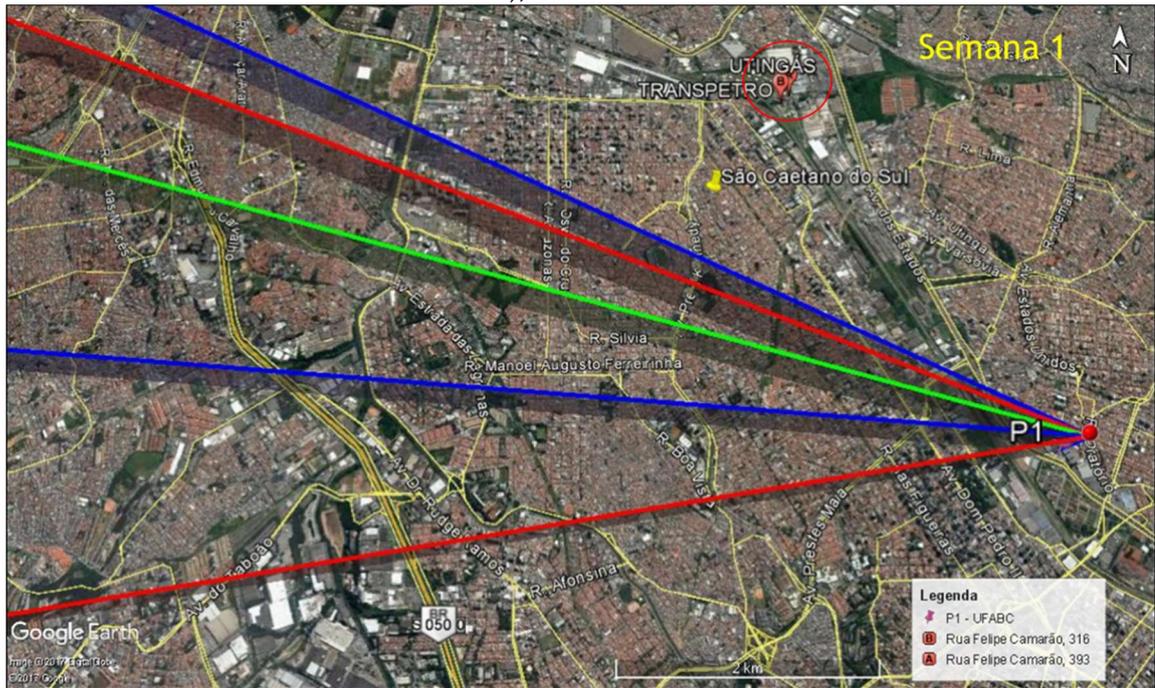
Figura 61 (a, b) - Trajetórias *backward* com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (1000, 1000 e 1000 m). Origem das massas de ar para P1 (09/12/2016 - Semana 4), das 10:00 às 13:00h.



Fonte: (a) Hysplit, (b) Elaborada pela autora em Google Earth, 2017.

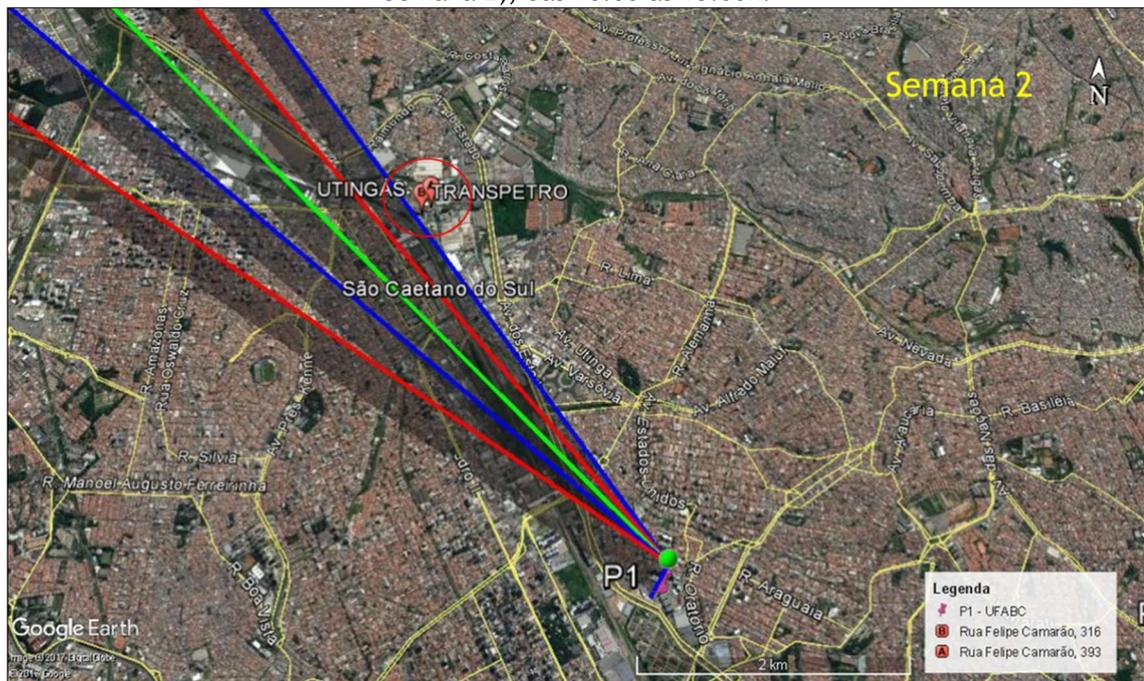
As Figuras 62, 63, 64 e 65 mostram a ampliação das trajetórias calculadas; É possível observar que além das emissões veiculares locais, P1 estava recebendo as massas de ar que passaram sobre esta área, e conseqüentemente, estavam sob a influência das emissões das instalações da Transpetro e Utingás. Esta condição só não foi observada na semana 1.

Figura 62 - Ampliação das trajetórias *backward*. Origem das massas de ar para P1 (16/11/2016 - Semana 1), das 9:00 às 12:00h.



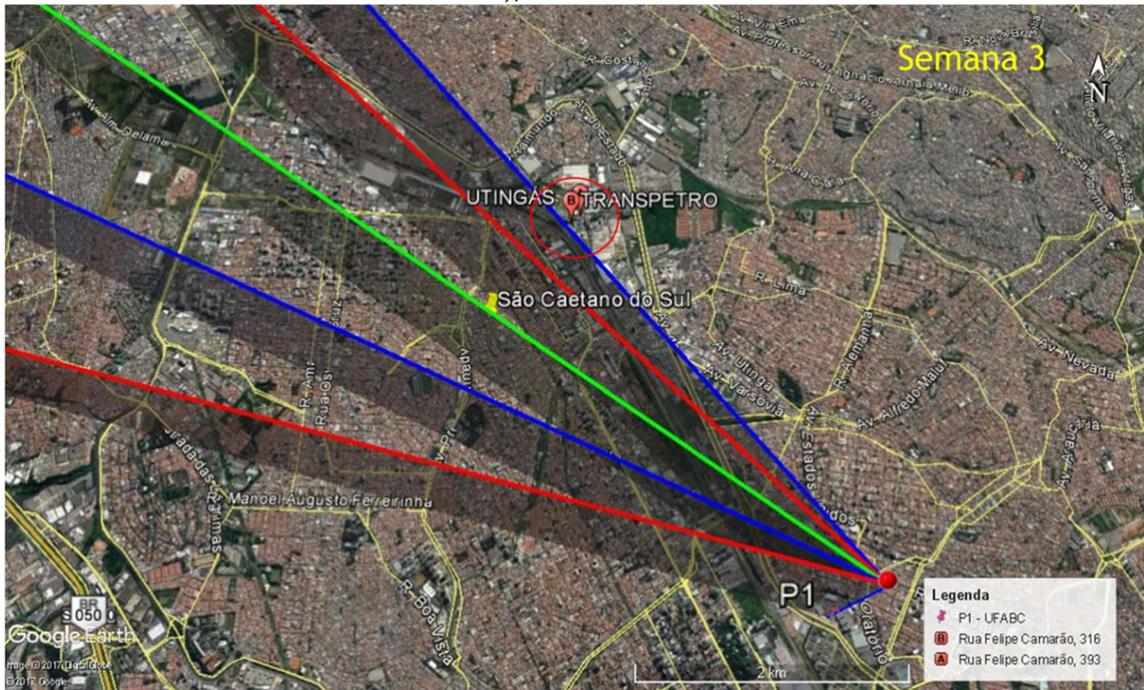
Fonte: Elaborada pela Autora em Google Earth, 2017.

Figura 63 - Ampliação das trajetórias *backward*. Origem das massas de ar para P1 (23/11/2016 - Semana 2), das 10:00 às 13:00h.



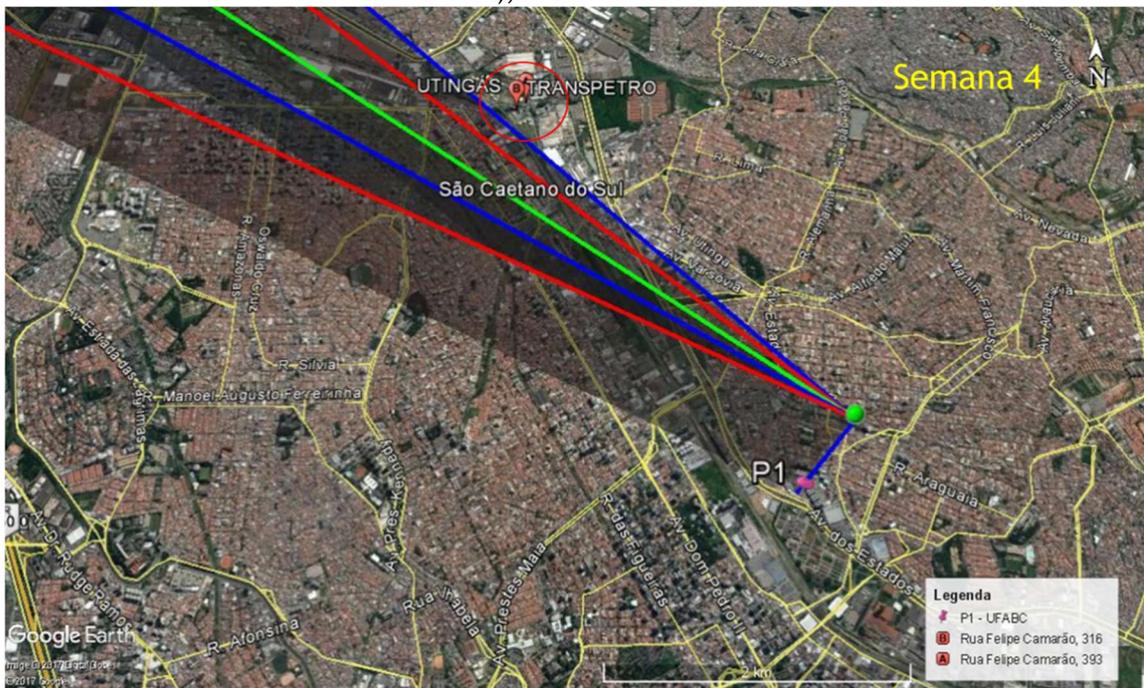
Fonte: Elaborada pela Autora em Google Earth, 2017.

Figura 64 - Ampliação das trajetórias *backward*. Origem das massas de ar para P1 (28/11/2016 - Semana 3), das 9:00 às 12:00h.



Fonte: Elaborada pela Autora em Google Earth, 2017.

Figura 65 - Ampliação das trajetórias *backward*. Origem das massas de ar para P1 (09/12/2016 - Semana 4), das 10:00 às 13:00h.



Fonte: Elaborada pela Autora em Google Earth, 2017.

A Figura 66 mostra as concentrações médias dos HC nesta campanha. Os HC com as maiores concentrações, em comum nas semanas analisadas, foram o cis-2-hexeno e o 1,2,4-trimetilbenzeno (Tabela 23):

Tabela 23 - Concentrações do cis-2-hexeno e do 1,2,4-trimetilbenzeno para 16/11/2016, 23/11/2016, 28/11/2016 e 09/12/2016.

	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
	[HC] ppbv	[HC] ppbv	[HC] ppbv	[HC] ppbv
cis-2-Hexeno	0,76 ± 0,14	0,90 ± 0,14	0,85 ± 0,22	1,70 ± 0,30
1,2,4-Trimetilbenzeno	0,23 ± 0,04	0,25 ± 0,03	0,27 ± 0,03	0,30 ± 0,09

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

As concentrações médias dos BTEX são mostradas na Figura 67, o tolueno seguido do m+p-xileno tiveram concentrações maiores em comparação aos demais compostos (Tabela 24).

Tabela 24 - Concentrações do tolueno e do m+p-xileno para 16/11/2016, 23/11/2016, 28/11/2016 e 09/12/2016.

	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
	[HC] ppbv	[HC] ppbv	[HC] ppbv	[HC] ppbv
Tolueno	0,9 ± 0,19	1,42 ± 0,16	1,19 ± 0,04	0,76 ± 0,07
m+p-xileno	0,55 ± 0,14	0,58 ± 0,07	0,45 ± 0,03	0,55 ± 0,11

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Os valores das razões entre os BTEX estão descritos na Tabela 25. As razões (B/T) indicam que as emissões podem ser consideradas predominantemente veiculares. As razões (X/E) indicando que as plumas eram jovens. As razões (X/B) foram altas devido a maior presença de xilenos, indicando que as massas de ar também eram jovens, especialmente na semana 4.

Tabela 25 - Razões entre os BTEX para a campanha 4.

B/T	X/E	X/B
Semana 1		
0,4	2,5	5,6
Semana 2		
0,2	2,5	4,4
Semana 3		
0,2	2,8	5,0
Semana 4		
0,1	5,4	8,2

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 66 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 1, das 12:45 às 19:00h.

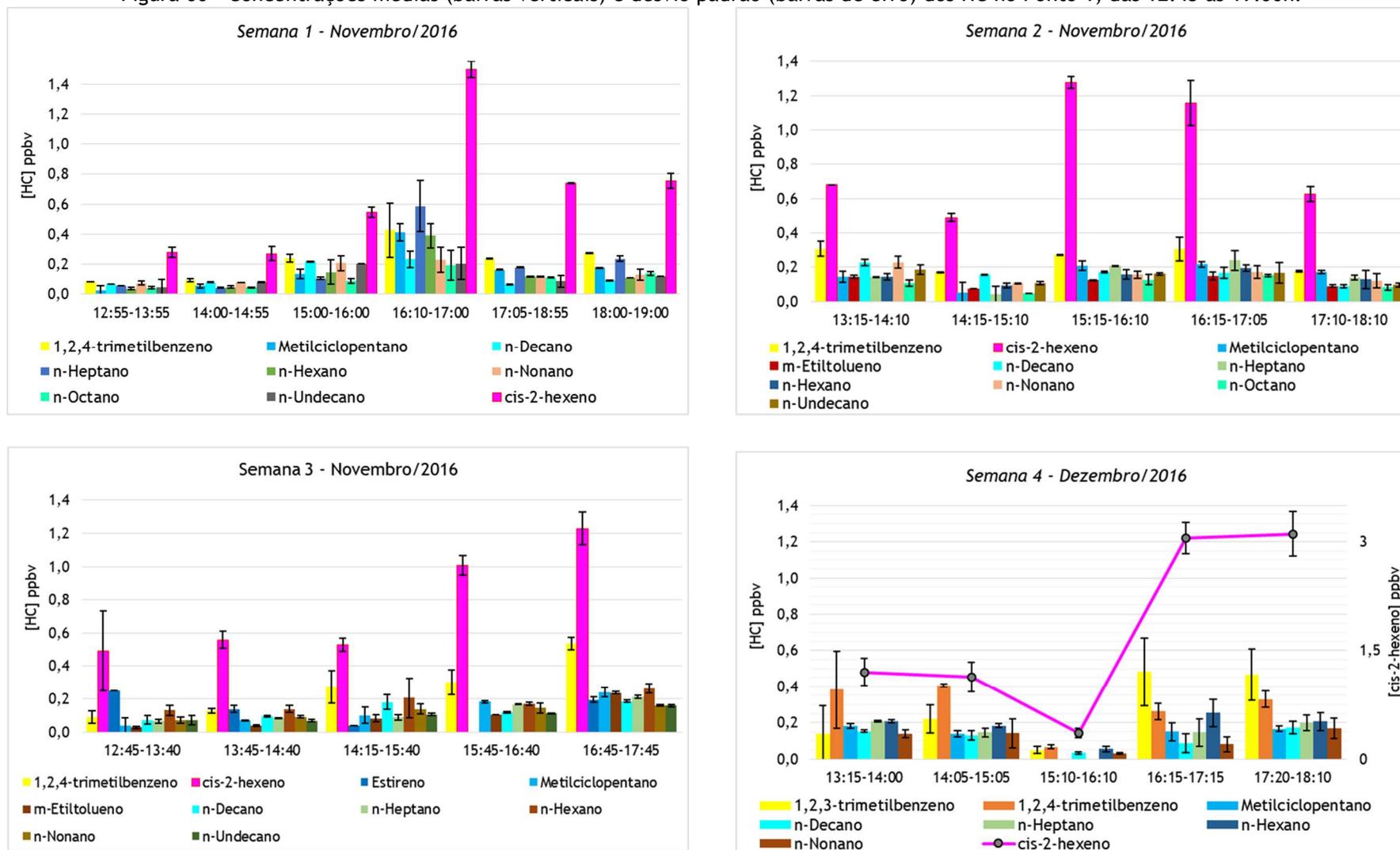
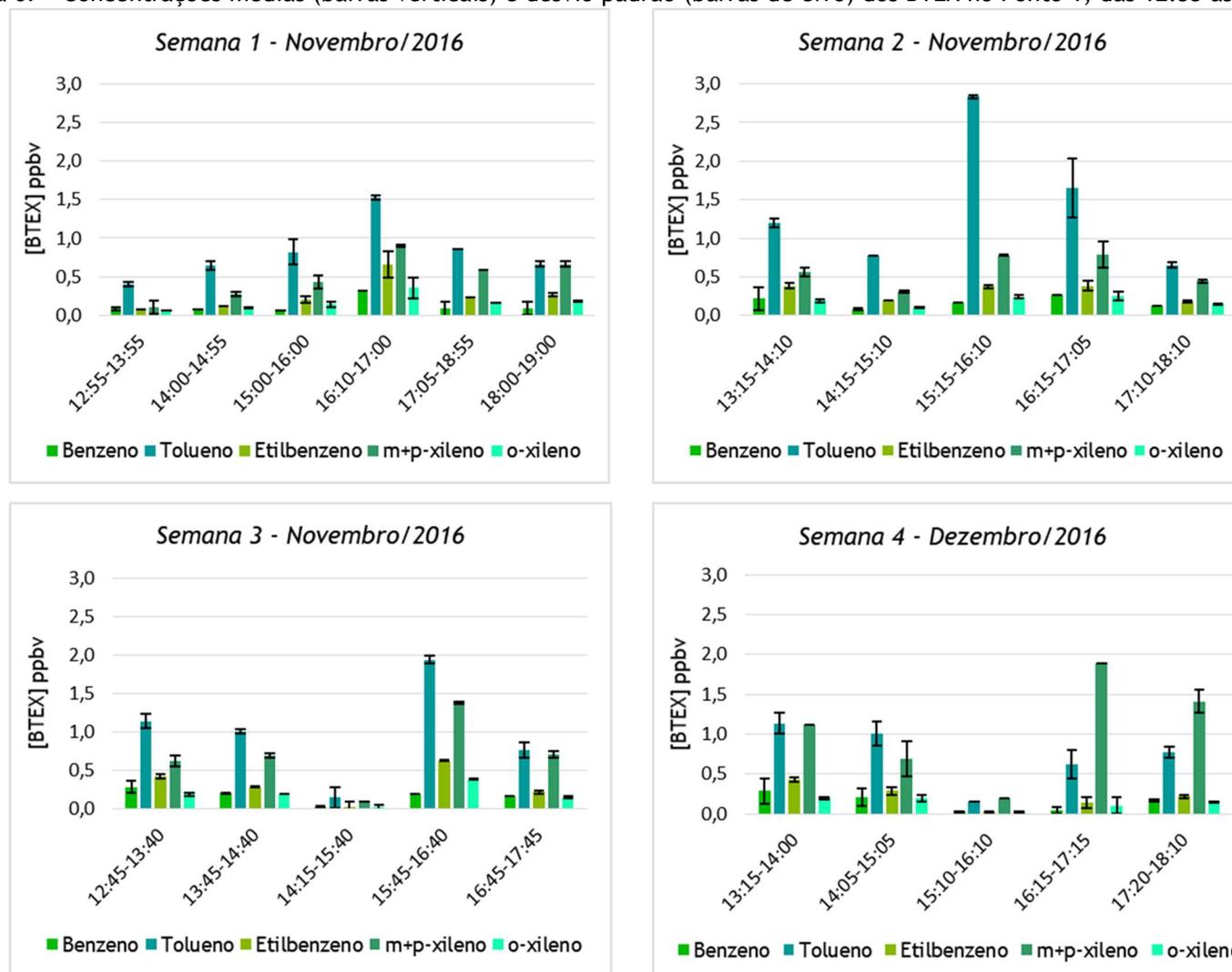


Figura 67 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 1, das 12:55 às 19:00h.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Foi possível considerar que a brisa marítima teve um papel importante na dispersão dos HC, as Figuras (66 e 67) mostraram que as médias horárias foram menores nos horários que correspondem ao da entrada da brisa. Na semana 4, por exemplo, este efeito de diminuição das concentrações é bastante visível. O cis-2-hexeno, apesar de ser o HC com as maiores médias horárias, neste dia teve a menor média observada às 15:00h (entrada da brisa marítima).

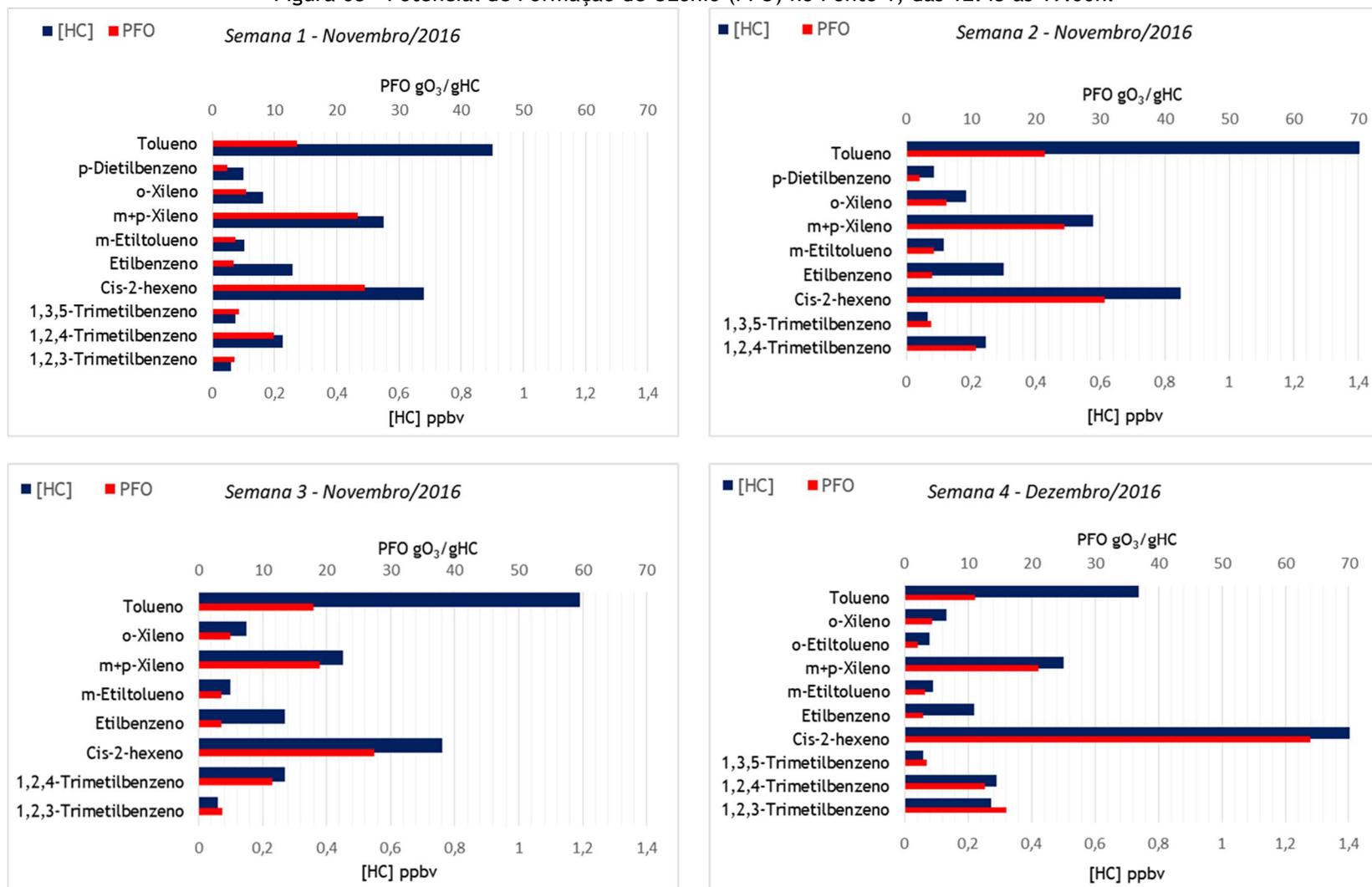
A Figura 68 mostra o PFO, os HC mais representativos na formação de O₃ nos dias analisados foram expostos na Tabela 26.

Tabela 26 - Potencial de Formação de Ozônio (PFO) para a Campanha 4.

	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
1,2,4 - Trimetilbenzeno	9,8	10,8	11,5	12,6
cis-2-Hexeno	27,5	32,4	27,5	63,9
m+p-Xileno	23,4	22,5	18,9	21,2
Tolueno	13,6	21,5	17,9	11,1

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 68 - Potencial de Formação de Ozônio (PFO) no Ponto 1, das 12:45 às 19:00h.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

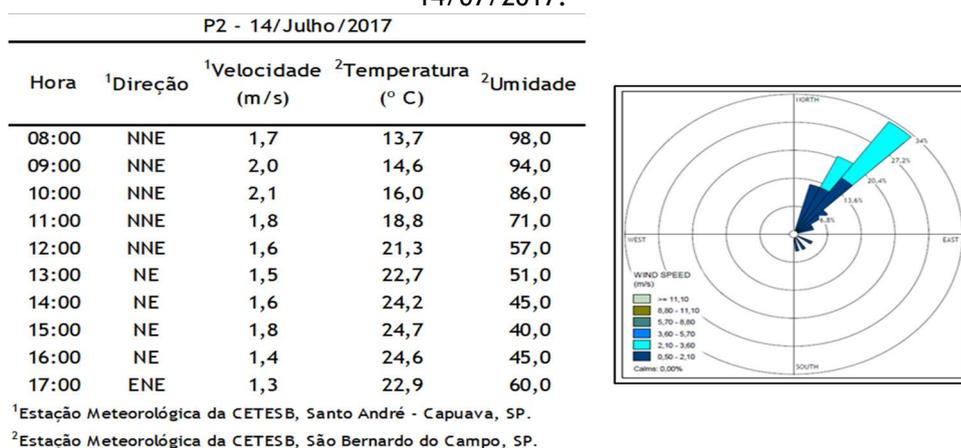
5.5. Campanha 5

- Datas: 14 de julho de 2017 e 17 de julho de 2017;
- Período: 08:30 às 17:30h;
- Local: Ponto 2 (E.E. Beneraldo de Toledo);
- Objetivo: Avaliar as concentrações atmosféricas de HC provenientes, principalmente, das fontes industriais.

Condições Meteorológicas

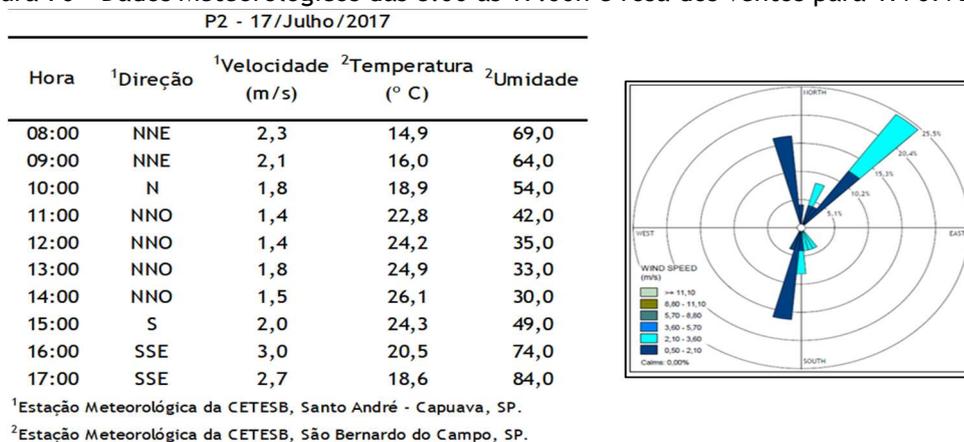
A campanha foi realizada no inverno com temperatura e umidade variando, respectivamente: (13,7 a 26,1 °C) e (30 a 98%); ausência de precipitação e as velocidades variaram de 1,3 a 3,0 m/s (Figuras 69 e 70).

Figura 69 - Campanha 5. Dados Meteorológicos das 8:00 às 17:00h e rosa dos ventos para 14/07/2017.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 70 - Dados Meteorológicos das 8:00 às 17:00h e rosa dos ventos para 17/07/2017.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

As Figuras 71 e 72 mostram as concentrações médias. Os HC com as maiores concentrações estão na Tabela 27.

Tabela 27 - Maiores concentrações médias na campanha 5, das 8:30 às 17:30h (14/07/2017; 17/07/2017).

14/07/2017	[HC] ppbv	17/07/2017	[HC] ppbv
cis-2-Hexeno	1,99 ± 0,31	cis-2-Hexeno	3,01 ± 0,28
Ciclohexano	0,35 ± 0,05	1,2,4-Trimetilbenzeno	0,33 ± 0,05
Isopropilbenzeno	0,30 ± 0,03	n-Undecano	0,28 ± 0,03
Metilciclopentano	0,27 ± 0,02	n-Decano	0,26 ± 0,04
1,2,4-Trimetilbenzeno	0,25 ± 0,04	n-Heptano	0,24 ± 0,05

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

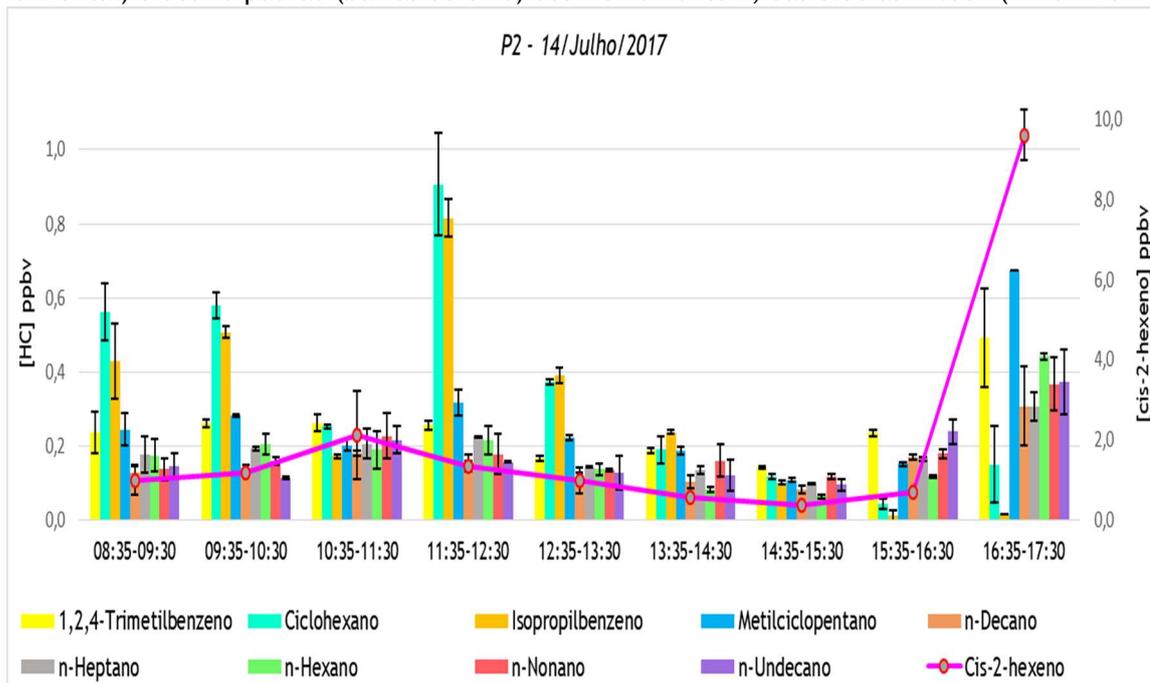
As concentrações médias dos BTEX são mostradas nas Figuras 73 e 74, para 14/07/2017 o tolueno ($1,5 \pm 0,5$ ppbv) seguido do benzeno ($1,0 \pm 0,5$ ppbv) tiveram concentrações maiores em comparação aos demais; para 17/07/2017 foi o tolueno ($2,0 \pm 0,7$ ppbv) seguido do m+p-xileno ($0,9 \pm 0,5$ ppbv).

As razões (X/E), foram de 2,8 para os dois dias, indicando que as plumas eram jovens.

As razões (X/B) para 14/07/2017 foi de 1,0 e para 17/07/2017 foi 5,0, o que demonstrou um envelhecimento das massas de ar no primeiro dia, uma vez que em comparação ao segundo, está razão estava mais baixa.

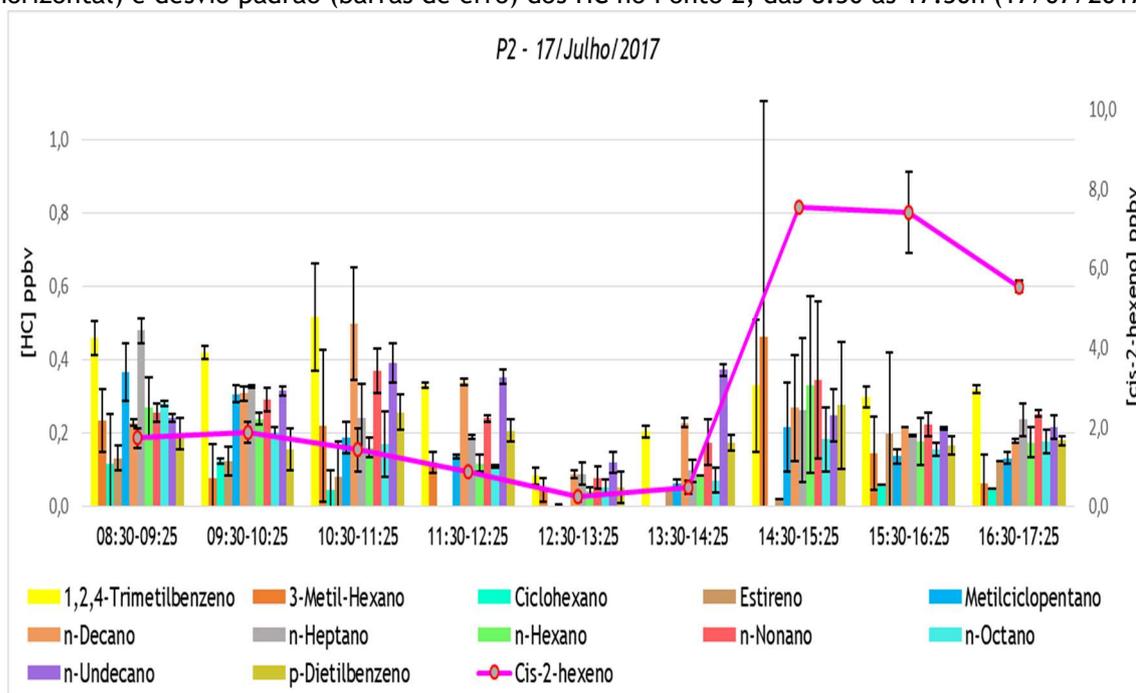
O valor das razões (B/T) em 14/07/2017 e 17/07/2017 foram de 0,7 e 0,1, respectivamente. As emissões podem ser consideradas predominantemente industriais no primeiro dia.

Figura 71 - Concentrações médias (barras verticais) com destaque para o cis-2-hexeno (linha horizontal) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 2, das 8:30 às 17:30h (14/07/2017).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 72 - Concentrações médias (barras verticais) com destaque para o cis-2-hexeno (linha horizontal) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 2, das 8:30 às 17:30h (17/07/2017).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Figura 73 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos BTEX no Ponto 2, das 8:30 às 17:30h (14/07/2017).

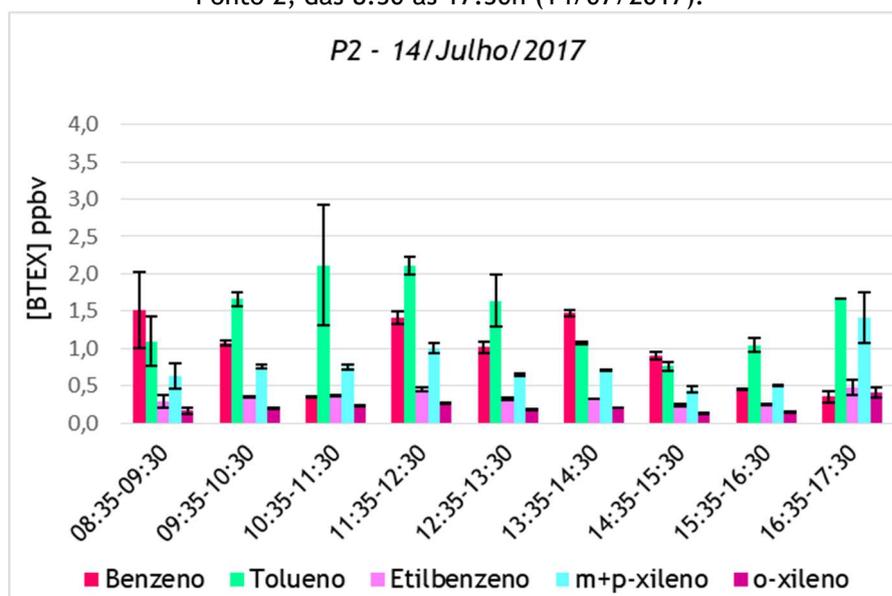
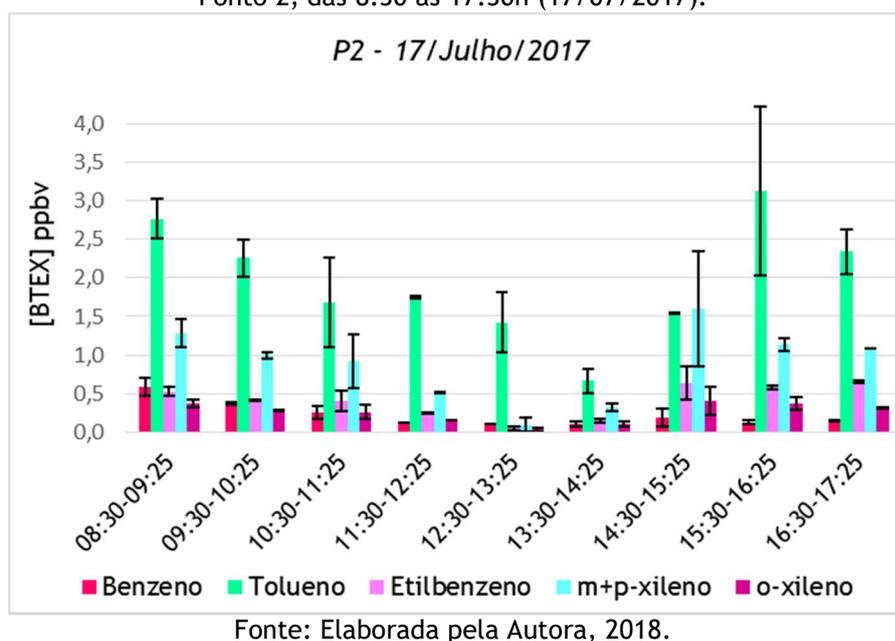
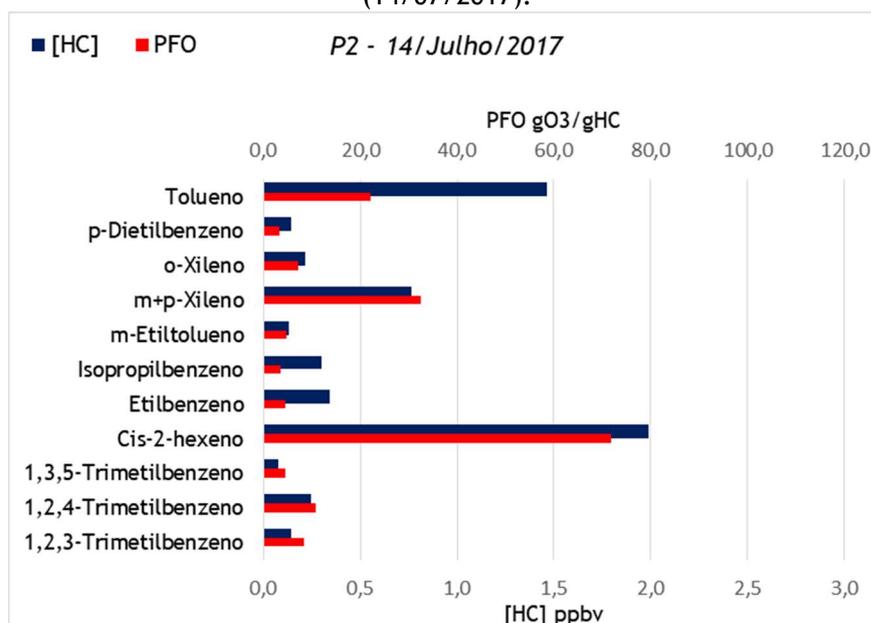


Figura 74 - Concentrações médias (barras verticais) e desvio padrão (barras de erro) dos HC no Ponto 2, das 8:30 às 17:30h (17/07/2017).



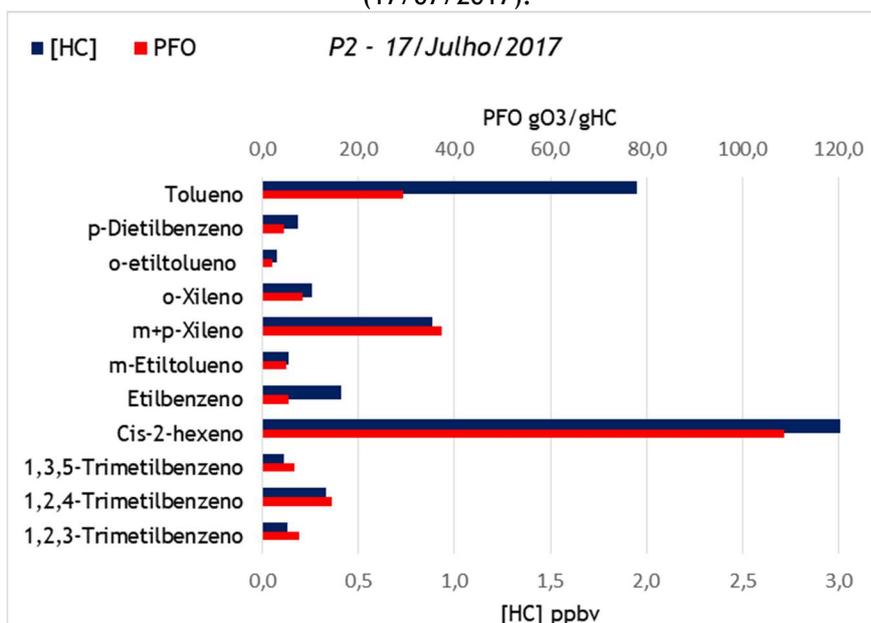
As Figuras 75 e 76 mostram o PFO. Nos dois dias de campanha, os HC que foram mais representativos na formação do O_3 foram os mesmos, sendo: o cis-2-hexeno (14/07/2017 = 71,8; 17/07/2017 = 108,7), m+p-xileno (14/07/2017 = 32,4; 17/07/2017 = 37,4) e tolueno (14/07/2017 = 22,1; 17/07/2017 = 29,4).

Figura 75 - Potencial de Formação de Ozônio (PFO) dos HC no Ponto 2, das 8:30 às 17:30 (14/07/2017).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

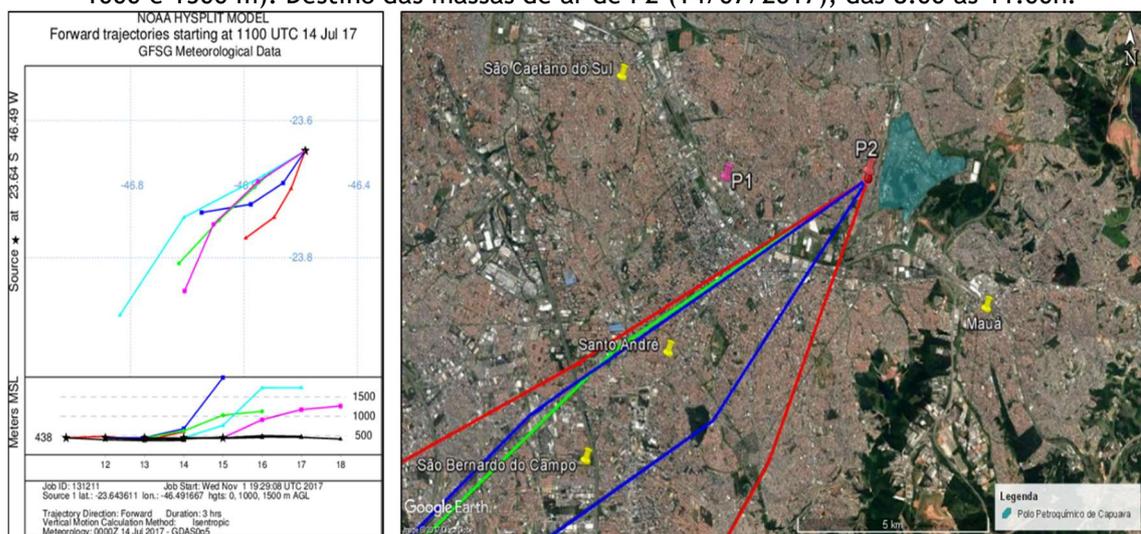
Figura 76 - Potencial de Formação de Ozônio (PFO) dos HC no Ponto 2, das 8:30 às 17:30 (17/07/2017).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

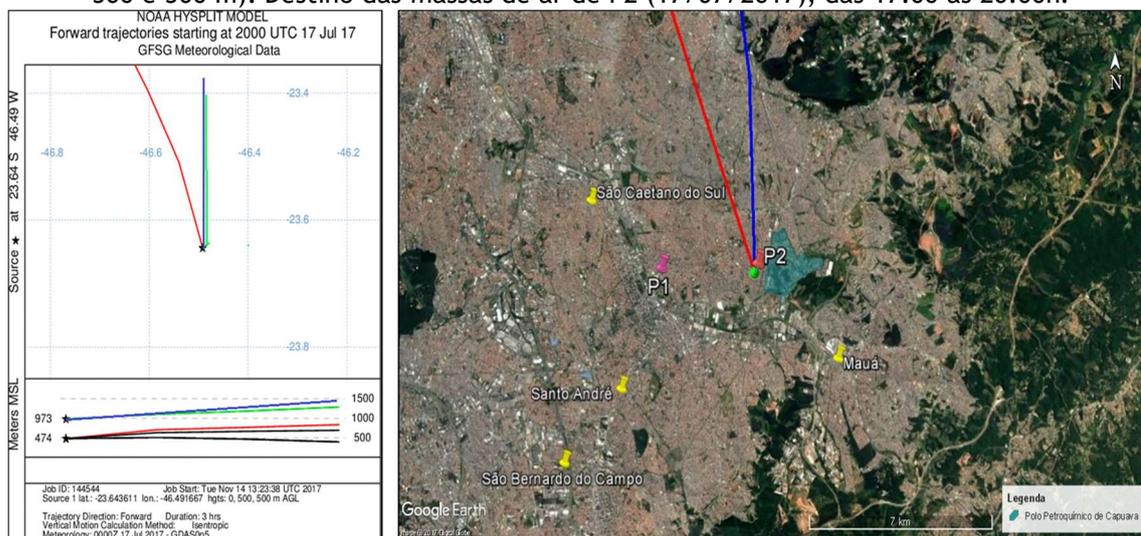
No dia 14/07/2017, a direção preferencial dos ventos foi de NE durante o período da amostragem, não houve a mudança da direção para SE, e desta maneira, não houve a entrada da brisa marítima. Com a análise das trajetórias foi possível considerar que o destino das massas de ar estava no sentido das cidades de Santo André e São Bernardo do Campo, como demonstra a Figura 77.

Figura 77 (a, b) - Trajetórias forward com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo, 1000 e 1500 m). Destino das massas de ar de P2 (14/07/2017), das 8:00 às 11:00h.



No dia 17/07/2017, a direção dos ventos pela manhã até o início da tarde foi de NE, NO; às 16:00h a direção mudou para SSE, com velocidade de 3,0 m/s (brisa leve), a temperatura diminuiu e a umidade aumentou, o que caracterizou a entrada da brisa marítima e à partir disto, o destino das massas de ar estava no sentido de São Caetano do Sul (Figura 78).

Figura 78 (a, b) - Trajetórias forward com duração de 3h ($\Delta t = 1h$) para três altitudes (nível do solo, 500 e 1000 m). Destino das massas de ar de P2 (17/07/2017), das 17:00 às 20:00h.



As razões HC/NO_x foram realizadas para todos os dias em que as campanhas foram realizadas em P1 e/ou P2 (Tabela 28). Segundo a classificação da EPA (2005), os valores destas razões indicaram que o local é um sistema HC-limitante, ou seja, para a diminuição do O₃ troposférico é mais efetivo o controle das emissões de HC.

Estudos anteriores como os de MARTINS, 2006; ORLANDO, 2008; e ALVIM et al., 2017, a RMSP foi identificada como uma área em que o controle das emissões de COV é bastante eficiente na redução do O₃.

Outros estudos que foram realizados em áreas onde as emissões de COV eram tanto por fontes veiculares quanto por fontes industriais, reportam as mesmas condições, de forma que a diminuição das emissões de O₃ está associada ao controle das emissões de COV. Galvão et al. (2016) realizaram um estudo em estações de monitoramento distribuídas em Vitória (ES), onde estão inseridas 88 indústrias, além de ser uma área urbana. A razão COV/NO_x foi de 1,7 (COV-limitante). Siciliano; Silva; Corrêa (2016), realizaram um estudo no Rio de Janeiro em uma área próxima ao Completo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ), os autores apontam que o controle das emissões de COV minimizaria os níveis de O₃ na região.

Tabela 28 - Razões HC/NO_x para as campanhas realizadas.

	HC/*NO _x	P1	P2
	Média [HC] ppmC/ Média [NO _x] ppm		
Campanha 1	05/07/2016	0,1	-
Campanha 2	19/08/2016	0,5	0,8
	03/05/2017	0,4	0,4
Campanha 3	28/03/2017	0,6	-
	16/11/2016	0,3	-
Campanha 4	23/11/2016	0,3	-
	28/11/2016	0,4	-
	09/12/2016	0,5	-
Campanha 5	14/07/2017	-	0,2
	17/07/2017	-	0,3

*Dados da Estação Meteorológica da CETESB, São Bernardo do Campo, SP.

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Galvão et al. (2016), utilizaram a abundância relativa para inferir qual a porcentagem de O₃ que foi produzido a partir de seus precursores, neste caso, os COV. Este estudo concluiu que em Vitória (Espírito Santo), 13 tipos COV, foram responsáveis por formar 35,6% de O₃ na época chuvosa e de 63,2% na mais seca. No Estado de São Paulo, as maiores concentrações de O₃ são observadas no período da primavera e verão, já que nestes meses os dias são mais quentes e há maior

incidência da radiação solar (CETESB, 2016). Neste contexto, a única campanha realizada neste período, no presente estudo, foi a Campanha 4 (primavera). A abundância relativa calculada para os três compostos com maior PFO, nos dias observados, sugere que estes HC foram responsáveis por 79% (Semana 1); 94% (Semana 2); 49% (Semana 3) e 98% (Semana 4), do O₃ medido na estação da CETESB (Santo André - Capuava) no mesmo período das amostragens (Tabela 29).

Tabela 29 - Abundância relativa (PFO/O₃) para a Campanha 4 (Primavera).

		PFO ¹	CETESB
Semana 1	Cis-2-hexeno	27,5	-
	m+p-Xileno	23,4	-
	Tolueno	13,6	-
	Ozônio*	-	81,3
	Total	64,5	81,3
Abundância Relativa % (PFO/O ₃)			79%
Semana 2	Cis-2-hexeno	32,4	-
	m+p-Xileno	22,5	-
	Tolueno	21,5	-
	Ozônio*	-	81,3
	Total	76,4	81,3
Abundância Relativa % (PFO/O ₃)			94%
Semana 3	Cis-2-hexeno	27,5	-
	m+p-Xileno	18,9	-
	Tolueno	17,9	-
	Ozônio*	-	130,5
	Total	64,3	130,5
Abundância Relativa % (PFO/O ₃)			49%
Semana 4	Cis-2-hexeno	63,9	-
	m+p-Xileno	21,2	-
	Tolueno	11,1	-
	Ozônio*	-	98,3
	Total	96,2	98,3
Abundância Relativa % (PFO/O ₃)			98%

¹PFO (gO₃/gHC)

*Ozônio (µg/m³)

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Neste estudo em nenhuma das campanhas foram encontradas concentrações superiores ao o que se estabelece no padrão de qualidade do ar da União Europeia para benzeno e tolueno (WHO, 2000; IEMA, 2012). A Tabela 30 mostra as concentrações dos BTEX em comparação com outros estudos realizados em regiões urbanas e/ou industriais.

Este comparativo assim como os demais feitos neste estudo foi utilizado como um indicativo da composição da atmosfera em diferentes lugares, uma vez que, os estudos foram feitos em épocas diferentes e com metodologias diversificadas.

Tabela 30 - Quadro comparativo das concentrações médias para os BTEX (ppbv) em áreas urbanas (urb.) e/ou industriais (ind.).

		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m+p-Xileno	o-Xileno
¹ Porto Alegre	Urb.	7,8	11,4	3,1	6,4	2,5
² Rio de Janeiro	Urb.	2,9	4,5	2,9	6,3	0,1
³ Dallas	Urb.	1,4	6,0	-	2,8	-
⁴ Yokohama	Ind.	2,1	5,2	2,9	2,1	0,7
⁵ Campinas	Ind.	0,7	2,6	0,3	1,1	-
⁶ Houston	Ind.	-	0,6	-	-	-
⁷ Espírito Santo	Urb./Ind.	-	0,3	-	0,1	0,1
⁸ China	Ind.	1,1	0,9	0,5	0,7	0,3
	Urb.	5,4	11,1	4,0	8,5	3,9
⁹ Rio de Janeiro	Aterro	-	0,6	0,1	0,2	0,3
¹⁰ São Paulo	Urb. (2006)	1,1	3,4	1,2	2,3	0,8
(RMSP)	Urb. (2008)	0,8	4,4	1,1	2,0	0,6
	Urb. (2011/2012)	0,5	2,0	1,4	3,1	1,5
¹¹ Santo André	Urb./Ind. (2016)	-	4,8	0,9	1,9	0,6
(RGABC)	Urb./Ind. (2017)	1,8	3,1	1,0	1,8	0,5

¹Grosjean et al. (1998)

²Corrêa (2003)

³Qin et al. (2007)

⁴Tiwari; Hanai; Masunaga (2010)

⁵Ueda; Tomaz (2011)

⁶Johansson et al. (2014)

⁷Galvão et al. (2016)

⁸Jia et al. (2016)

⁹Sá Borba et al. (2017)

¹⁰Alvim et al. (2017)

¹¹Este estudo (Campanhas 2.a e 2.b)

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

A Tabela 31 mostra os principais HC que foram quantificados durante as cinco campanhas e o PFO calculado para cada um destes. Os valores representam as concentrações médias para cada dia da respectiva campanha.

Tabela 31 - HC com as maiores concentrações nas campanhas, em ordem decrescente das concentrações em ppbv e a quantidade de O₃ formado a partir de cada composto.

		P1		P2	
Campanha 1		¹ [HC]	² PFO	¹ [HC]	² PFO
	Cis-2-hexeno	2,84 ± 0,11	102,4	-	-
	n-Undecano	2,86 ± 0,19	11,2	-	-
	Tolueno	2,39 ± 0,15	36,0	-	-
	p-Dietilbenzeno	1,19 ± 0,30	29,1	-	-
	m+p-Xileno	1,28 ± 0,05	54,4	-	-
	1,2,4-TMB*	1,10 ± 0,10	48,0	-	-
	Benzeno	0,88 ± 0,48	2,0	-	-
	Etilbenzeno	0,62 ± 0,05	8,2	-	-
	o-Xileno	0,32 ± 0,01	10,7	-	-
Campanha 2		¹ [HC]	² PFO	¹ [HC]	² PFO
2.a	Cis-2-hexeno	1,09 ± 0,10	39,5	2,85 ± 0,32	114,3
	Tolueno	1,30 ± 0,12	19,7	3,46 ± 0,25	52,7
	m+p-Xileno	0,71 ± 0,09	30,4	1,22 ± 0,14	52,9
	1,2,4-TMB*	0,30 ± 0,02	13,0	0,49 ± 0,06	22,1
	Ciclohexano	0,47 ± 0,07	2,0	0,52 ± 0,08	2,2
	n-Heptano	0,31 ± 0,03	1,4	0,27 ± 0,06	1,2
	Isopropilbenzeno	0,17 ± 0,019	2,1	0,40 ± 0,006	5,0
	Benzeno	-	-	-	-
	Etilbenzeno	0,32 ± 0,03	4,4	0,57 ± 0,05	7,7
	o-Xileno	0,21 ± 0,02	7,2	0,34 ± 0,04	11,8
2.b	Cis-2-hexeno	1,08 ± 0,24	39,1	2,56 ± 0,15	92,6
	Tolueno	1,58 ± 0,24	23,8	1,55 ± 0,07	23,3
	n-Undecano	1,42 ± 0,34	5,6	1,33 ± 0,12	5,2
	p-Dietilbenzeno	1,29 ± 0,32	31,5	0,83 ± 0,32	20,2
	1,2,3-TMB*	1,19 ± 0,25	70,0	0,25 ± 0,10	14,7
	Isopropilbenzeno	0,09 ± 0,06	1,1	1,02 ± 0,04	12,6
	m+p-Xileno	0,86 ± 0,06	36,5	0,96 ± 0,05	40,8
	Benzeno	0,52 ± 0,10	1,2	1,25 ± 0,05	2,9
	Etilbenzeno	0,43 ± 0,05	5,7	0,56 ± 0,02	7,4
	o-Xileno	0,22 ± 0,02	7,2	0,24 ± 0,02	7,9
Campanha 3		¹ [HC]	² PFO	¹ [HC]	² PFO
	Cis-2-hexeno	1,68 ± 0,27	63,5	-	-
	Tolueno	0,84 ± 0,20	14,1	-	-
	m+p-Xileno	0,51 ± 0,23	21,8	-	-
	Benzeno	0,41 ± 0,16	1,1	-	-
	1,2,3-TMB*	0,36 ± 0,15	21,1	-	-
	Ciclohexano	0,32 ± 0,05	1,4	-	-

	n-Heptano	0,34 ± 0,07	1,5	-	-
	Etilbenzeno	0,25 ± 0,08	3,3	-	-
	o-Xileno	0,16 ± 0,06	5,4	-	-
Campanha 4		¹ [HC]	² PFO	¹ [HC]	² PFO
Semana 1	Cis-2-hexeno	0,76 ± 0,14	27,5	-	-
	Tolueno	0,9 ± 0,19	13,6	-	-
	m+p-Xileno	0,55 ± 0,14	23,4	-	-
	Benzeno	0,04 ± 0,11	1,1	-	-
	Etilbenzeno	0,26 ± 0,05	3,4	-	-
	1,2,4-TMB*	0,23 ± 0,04	9,8	-	-
	o-Xileno	0,16 ± 0,04	5,4	-	-
Semana 2	Tolueno	1,42 ± 0,16	21,5	-	-
	Cis-2-hexeno	0,90 ± 0,14	32,4	-	-
	m+p-Xileno	0,58 ± 0,07	22,5	-	-
	Benzeno	0,28 ± 0,32	0,7	-	-
	Etilbenzeno	0,30 ± 0,03	4,0	-	-
	1,2,4-TMB*	0,25 ± 0,03	10,8	-	-
	o-Xileno	0,19 ± 0,02	6,2	-	-
Semana 3	Tolueno	1,19 ± 0,04	17,9	-	-
	Cis-2-hexeno	0,85 ± 0,22	27,5	-	-
	m+p-Xileno	0,45 ± 0,03	18,9	-	-
	1,2,4-TMB*	0,27 ± 0,03	11,5	-	-
	Etilbenzeno	0,27 ± 0,02	3,5	-	-
	Benzeno	0,16 ± 0,03	0,5	-	-
	o-Xileno	0,15 ± 0,01	5,0	-	-
Semana 4	Cis-2-hexeno	1,70 ± 0,30	63,9	-	-
	m+p-Xileno	0,55 ± 0,11	21,2	-	-
	Tolueno	0,76 ± 0,07	11,1	-	-
	1,2,4-TMB*	0,30 ± 0,09	12,6	-	-
	Etilbenzeno	0,23 ± 0,02	2,9	-	-
	Benzeno	0,15 ± 0,06	0,3	-	-
	o-Xileno	0,15 ± 0,04	4,4	-	-
Campanha 5		¹ [HC]	² PFO	¹ [HC]	² PFO
14/07/2017	Cis-2-hexeno	-	-	1,99 ± 0,31	71,8
	Tolueno	-	-	1,46 ± 0,21	22,1
	Benzeno	-	-	0,95 ± 0,10	2,2
	m+p-Xileno	-	-	0,77 ± 0,08	32,4
	Ciclohexano	-	-	0,35 ± 0,05	1,5
	Isopropilbenzeno	-	-	0,30 ± 0,03	3,7

	Metilciclopentano	-	-	0,27 ± 0,02	2,0
	Etilbenzeno	-	-	0,34 ± 0,03	4,5
	1,2,4-TMB*	-	-	0,25 ± 0,04	10,9
	o-Xileno	-	-	0,21 ± 0,02	7,1
17/07/2017	Cis-2-hexeno	-	-	3,01 ± 0,32	108,7
	Tolueno	-	-	1,95 ± 0,33	29,4
	m+p-Xileno	-	-	0,88 ± 0,17	37,4
	Etilbenzeno	-	-	0,41 ± 0,06	5,4
	1,2,4-TMB*	-	-	0,33 ± 0,05	14,4
	n-Undecano	-	-	0,28 ± 0,03	1,0
	n-Decano	-	-	0,26 ± 0,04	1,0
	o-Xileno	-	-	0,26 ± 0,05	8,5
	n-Heptano	-	-	0,24 ± 0,05	1,0
	Benzeno	-	-	0,24 ± 0,05	0,5

¹[HC] ppbv

²PFO (gO₃/gHC)

*1,2,3-Trimetilbenzeno/ 1,2,4-Trimetilbenzeno

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

Como demonstrado na tabela acima, o cis-2-hexeno foi o HC que apresentou maior concentração durante as campanhas realizadas. Segundo a ATSDR (2011), este composto afeta o sistema nervoso e o reprodutivo. No estudo realizado por Gariazzo et al. (2005), em uma área industrializada em Roma também identificou e quantificou este composto durante o dia e à noite. A Tabela 32 apresenta a comparação entre as concentrações médias encontradas:

Tabela 32 - Quadro comparativo para o cis-2-hexeno (ppbv).

Dados	Local	Dia	Noite
Campanha 1	Urbana	2,8	-
	Urbana	1,0	-
Campanha 2	Industrial	2,8	-
	Urbana	1	-
	Industrial	2,6	-
Campanha 3	Urbana	1,7	-
	Urbana	0,8	-
Campanha 4	Urbana	0,9	-
	Urbana	0,8	-
	Urbana	1,7	-
Campanha 5	Industrial	1,9	-
	Industrial	3,0	-
Gariazzo et al. (2005)	Industrial	0,4	2,2

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

A Tabela 33 mostra a comparação dos valores do PFO deste estudo com o que foi calculado por Alvim et al. (2011). É possível verificar que o m+p-xileno e o tolueno tanto na atmosfera da RMSP quanto na da RGABC, são significativos na formação de O₃.

Tabela 33 - Comparativo do Potencial de Formação de Ozônio (PFO) dos HC, nas atmosferas da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e da Região do Grande ABC (RGABC).

	¹ [HC] ppbv	¹ PFO (gO ₃ /gHC)	² [HC] ppbv	² PFO (gO ₃ /gHC)
1,2,3-trimetilbenzeno	0,3 ± 0,02	17,2	0,3 ± 0,3	17,7
Benzeno	0,96 ± 0,03	2,5	0,5 ± 0,4	1,2
Etilbenzeno	0,9 ± 0,03	11,5	0,4 ± 0,1	5,3
m-xileno	0,5 ± 0,02	24,9	0,8 ± 0,3	33,9
p-xileno	1,4 ± 0,1	25,7	-	-
Tolueno	2,8 ± 0,12	42,8	1,6 ± 0,8	24,2

¹Alvim et al. (2011) - valores referentes às médias das 36 amostras

²Este estudo - valores referentes às médias das 91 amostras

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

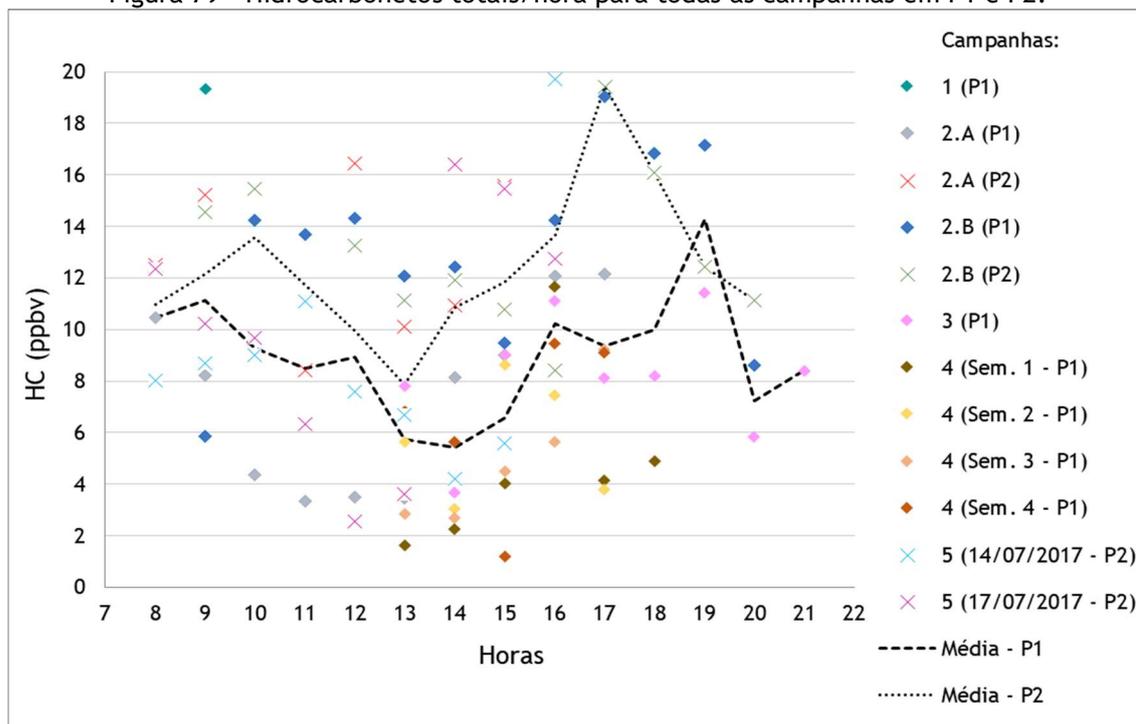
Com relação aos HC quantificados e os HC totais (soma das concentrações por período de amostragem), os valores variaram entre 24,85 e 165,62 ppbv (Tabela 34). A Figura 79 mostra os HC totais/hora, é possível verificar que os valores variaram entre 1,2 e 19,7 ppbv. Além disto, observou-se que, em geral, P2 apresentou concentrações maiores do que P1, isso pode ser explicado pelo fato de que em P1 o número de veículos circulando diminui em determinados horários, já em P2 isto não ocorre, uma vez que as emissões industriais são contínuas.

Tabela 34 - Hidrocarbonetos totais para todas as campanhas.

Campanha/ Local	HC Quantificados	HC Totais (ppbv)
Campanha 1		
P1 - 05/07/2016	32	19,35
Campanha 2.A		
P1 - 19/08/2016	35	74,7
P2	33	109,36
Campanha 2.B		
P1 - 03/05/2017	33	157,97
P2	35	165,62
Campanha 3		
P1 - 28/03/2017	32	73,59
Campanha 4		
P1 - Semana 1	32	28,56
P1 - Semana 2	31	28,55
P1 - Semana 3	31	24,85
P1 - Semana 4	31	32,23
Campanha 5		
P2 - 14/07/2017	32	80,56
P2 - 17/07/2017	34	89,38

Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

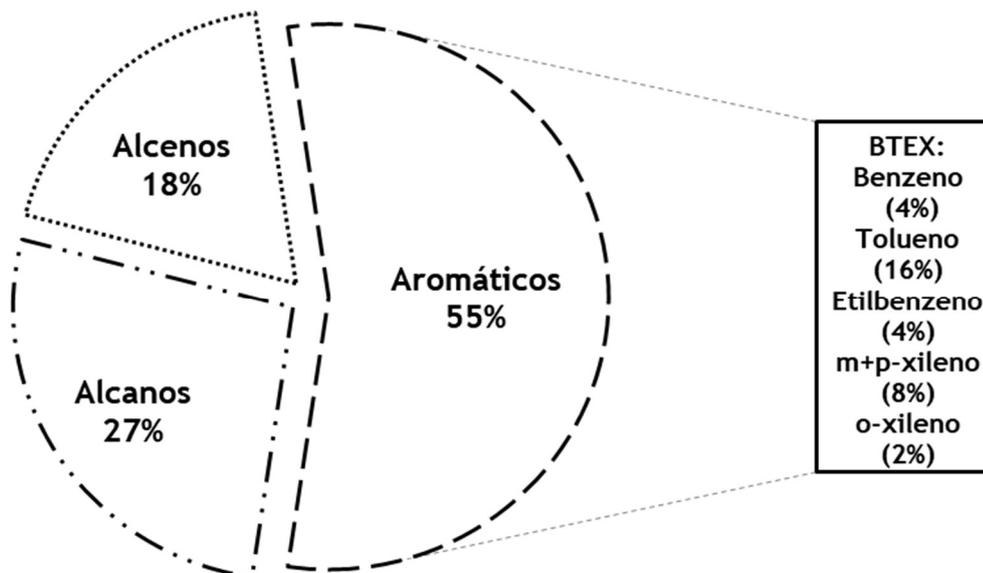
Figura 79 - Hidrocarbonetos totais/hora para todas as campanhas em P1 e P2.



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

A Figura 80 mostra a porcentagem de HC por cada classe, foi possível verificar que os aromáticos representaram 54,7%. Dos aromáticos, 35,1% corresponderam às concentrações do grupo dos BTEX, sendo o benzeno (4,5%), tolueno (16,0%), etilbenzeno (4,0%), m+p-xileno (8,4%) e o-xileno (2,2%).

Figura 80 - Porcentagem de HC por classes (alcanos, alcenos e aromáticos).



Fonte: Elaborada pela Autora, 2018.

6. CONCLUSÕES

Neste estudo foram avaliadas as concentrações atmosféricas de HC pesados (C_6 - C_{11}) na área de influência do Polo Petroquímico de Capuava, RGABC. A partir da identificação e quantificação destes compostos, foi possível determinar a contribuição de cada HC na formação de O_3 e assim quantificar estes impactos através do PFO. Além disto, foram determinadas as razões HC/ NO_x para a região, assim como, as razões entre os BTEX.

Na avaliação quantitativa e considerando somente os HC pesados, os aromáticos foram o grupo de HC predominantes representando 54,7% dos HC medidos no presente estudo, seguidos dos alcanos (26,7%) e alcenos (18,6%).

Com relação ao total de HC medidos, as maiores concentrações foram para o cis-2-hexeno, que variou entre (0,2 - 9,7 ppbv), o tolueno (0,1 - 6,7 ppbv), m+p-xileno (0,2 - 1,7 ppbv) e o n-undecano (0,03 - 2,3 ppbv). A análise destes compostos revelou que os mesmos representavam 48,3% dos HC totais deste estudo.

As razões HC/ NO_x mostram que está área de estudo apresenta uma condição HC-limitante, ou seja, a diminuição nas emissões destes compostos pode influenciar positivamente a diminuição das concentrações de O_3 .

As razões B/T indicam que as fontes de emissões foram predominantemente veiculares em P1 porém em P2 foi possível verificar a contribuição da fonte industrial.

As razões X/E em todas as campanhas indicaram plumas jovens, isto indica que além da proximidade com as fontes de emissão, a área é diretamente influenciada pela ação da fotoquímica. As razões X/B mostram que em P2, em geral, as massas de ar são envelhecidas, indicando maior acúmulo de benzeno na atmosfera local, que pode ser pela maior emissão da fonte industrial e/ou por condições desfavoráveis à dispersão.

Este estudo identificou dois compostos que podem ser considerados típicos das emissões industriais, sendo eles, o cis-2-hexeno e o isopropilbenzeno (cumeno). Além disto, o cis-2-hexeno apresentou-se como um importante precursor de O_3 nesta área. O PFO deste composto, ao longo das campanhas, variou de 27,5 a 114,3.

Foi possível verificar a diferença de comportamento das duas fontes (veiculares e industriais), analisando a variação horária dos HC totais nos dois pontos de amostragem.

A abundância relativa calculada para os três compostos com maior PFO (cis-2-hexeno, m+p-xileno e tolueno), mostrou que estes HC podem ter sido responsáveis por formar de 49% a 98% do O₃ medido na estação da CETESB.

A análise combinada das concentrações medidas e dos parâmetros meteorológicos mostrou que a circulação da brisa marítima desempenha um papel fundamental no transporte destes poluentes na região. Entretanto, justamente pelo fato de a área apresentar condições favoráveis à dispersão de poluentes, é difícil separar as contribuições das fontes móveis e fixas. As trajetórias das massas de ar demonstraram que com a circulação de brisa, em escala local, a cidade da RGABC mais afetada pelo transporte de poluentes foi São Caetano do Sul, pois nestas condições as massas de ar tendem a se deslocar para a direção noroeste.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando que este foi o primeiro estudo realizado com um número maior de amostras de ar coletadas na RGABC e os resultados aqui obtidos, a seguir serão apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros que podem complementar as conclusões deste estudo e contribuir para o entendimento da poluição por COV na atmosfera da região.

- Usar o modelo OZIPR para calcular as isopletas para a área;
- Utilizar um modelo gaussiano, como o *American Meteorology Society-Environmental Protection Agency Regulatory* (AERMOD) para analisar a dispersão de poluentes do Polo Petroquímico de Capuava a nível local e além disto, comportamento sazonal desta pluma;
 - Inventário de emissões das fontes locais de COV e NO_x;
 - Monitoramento dos COV na região;
 - Verificar a influência da sazonalidade nas concentrações dos HC;
 - Já que recentemente a CETESB iniciou o monitoramento de benzeno e tolueno em Cubatão (área industrial), São José dos Campos (urbana/ industrial), Paulínia (urbana/ industrial) e São Paulo (urbana), comparar estes dados com o que foi medido aqui na RGABC (urbana/ industrial) seria importante, pois se trata de dados recentes com diferentes tipos de fonte;
 - Ampliar os pontos de coleta de amostras de HC e/ou a gama de compostos analisados, por exemplo, os aldeídos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIRES, Cláudia Boian. **Avaliação de contaminantes produzidos em locais de queimadas e transportados para regiões onde não se queima**. 2001. Tese (Doutorado em Geofísica Espacial) - INPE, São José dos Campos, 2001.

AIRES, Cláudia Boian; KIRCHHOFF, Volker W. J. H. Transporte de Monóxido de Carbono Gerado em Queimadas para Regiões onde não se queima. **Revista Brasileira de Geofísica**, v.19, n.1, p. 61-74, 2001.

ALVES, Célia; PIO, Casimiro; GOMES, Paulo. Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera. **Química Nova**, v.29, n.3, p. 477-488, 2006.

ALVIM, Débora Souza; GATTI, Luciana Vanni; SANTOS, Maria Helena dos.; YAMAKASI, Amélia. Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.16, n.2, p. 189-196, 2011.

ALVIM, Débora Souza et al. Compostos orgânicos voláteis: principais precursores de ozônio na cidade de São Paulo. **Ciência e Natura, Santa Maria**, v.36, p. 434-444, 2014.

ALVIM, Débora Souza et al. Main Ozone-forming VOCs in the city of São Paulo: observations, modelling and impacts. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 10, p. 421- 435, 2017.

ANDRADE, Maria de Fátima et al. Ozone sounding in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil: Wet and dry season campaigns of 2006. **Atmospheric Environment**, v. 61, p. 627-640, 2012.

ANDRADE, Maria De Fátima et al. Air quality in the megacity of São Paulo: evolution over the last 30 years and future perspectives. **Atmospheric Environment**, v. 159, p. 66-82, 2017.

AQUINO, Carlos Augusto Bauer. **Identificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por florestas na região Amazônica**. 2006. 106 f. Dissertação (Mestrado em Física e Meio Ambiente) - Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2006.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2063-2101, 2000.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR. **Toxic Substances Portal**. <<https://www.atsdr.cdc.gov/substances/indexAZ.asp>>. Acesso em 16 jun. 2017.

BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química ambiental**. Tradução de Marco Tadeu Grassi et al. 4. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2011. XI, 844 p.

BOIAN, Cláudia; BRUMATTI, Mônica Maria; FORNARO, Adalgiza. Avaliação preliminar das concentrações de COV no entorno do Polo Petroquímico de Capuava, Mauá - SP. **Revista Hipótese**, v.1, n.2, p. 15-28, 2015.

SÁ BORBA, Priscilla Falcão De et al. BTEX emissions from the largest landfill in operation in Rio de Janeiro, Brazil. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 98, p. 624-631, 2017.

BLAIR, T. A.; FITE, R. C. **Meteorologia**. 1 ed. Rio de Janeiro: Ao livro técnico, 1964. 406 p.

BRUMATTI, Mônica Maria. **Caracterização dos Compostos Orgânicos Voláteis no Entorno do Polo Petroquímico de Capuava, Mauá - SP**. 2013. 42 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Ambiental e Urbana) - Universidade Federal do ABC, Santo André, 2013.

CARTER, Willian P. L. **SAPRC Atmospheric Chemical Mechanisms and VOC Reactivity Scales**. Mir Values (Arquivo Excel). Disponível em: <<http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/>>. Acesso em Jan. 2017.

Censo demográfico IBGE. Tabela 4.20.1.1 - **População residente, por situação do domicílio e sexo, segundo as mesorregiões, as microrregiões, os municípios, os distritos e os bairros - São Paulo - 2010**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/sociais/populacao/9662-censo-demografico-2010.html?edicao=10503&t=resultados>>. Acesso em Jul. 2017.

_____. Contas Nacionais (número 49) - **Produto Interno Bruto dos Municípios 2010-2013**. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv95014.pdf>>. Acesso em Dez. 2017.

CETIN, Eylem; ODABASI, Mustafa; SEYFIOGLU, Remzi. Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. **The Science of the Total Environment**, v. 312, p. 103-112, 2013.

CEPAGRI - Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura (UNICAMP). **Escala Beaufort**. Disponível em:

<<http://www.cepagri.unicamp.br/artigos-especiais/vendavais.html>>. Acesso em 12 jun. 2017.

CHANG, Chih-Chung et al. Source characterization of ozone precursors by complementary approaches of vehicular indicator and principal component analysis. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 10, p. 1771-1778, 2009.

CHAMEIDES, William L. et al. **Ozone-Forming potential of reformulated gasoline**. 1 ed. National Academy of Sciences. Washington, DC: National Academic Press, 1999. 212p.

CHIQUETTO, Júlio Barboza. **Padrões atmosféricos associados a concentrações de ozônio troposférico na Região Metropolitana de São Paulo**. 2008. 344 f. Dissertação (Mestrado em Geografia Física) - Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas - Departamento de Geografia, São Paulo, 2008.

CIVAN, M. Y. et al. Spatial and temporal variations in atmospheric COV, NO₂, SO₂, and O₃ concentrations at a heavily industrialized region in Western Turkey, and assessment of the carcinogenic risk levels of benzene. **Atmospheric Environment**, v. 103, p. 102-113, 2015.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. **Resolução n. 382**, de 26 de dezembro de 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res38206.pdf>>. Acesso em: 08 dez. 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo - 2010**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

_____. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo - 2014**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: 28 mar. 2017.

_____. **Metodologia de inventário de evaporação de combustível no abastecimento de veículos leves do ciclo Otto - 2015**. Disponível em: <<http://veicular.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/35/2013/12/Metodologia-de-inventario-de-evaporacao-de-combustivel-no-abastecimento-de-veiculos-leves-Otto.pdf>>. Acesso em: 28 jan. 2017.

_____. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo - 2016**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: 28 mar. 2017.

_____. **Qualidade do ar - QUALAR (2016;2017)**. Disponível em <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/qualar/>>. Acesso em: 04 mar. 2017.

CONSÓRCIO INTERMUNICIPAL GRANDE ABC - CIABC. **Plano de ação de enfrentamento às mudanças climáticas do Grande ABC**. Disponível em: <<http://consorcioabc.sp.gov.br/imagens/noticia/Plano%20de%20Acao%20de%20Enfrentamento%20as%20Mudancas%20Climaticas%20do%20Grande%20ABC.pdf>>. Acesso em: 13 fev. 2017.

CORRÊA, Sérgio Machado. **Qualidade do ar da Cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre Simulação e Monitoramento**. 2003. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

DALLAROSA, Juliana Braga. **Estudo da formação e dispersão de ozônio troposférico em áreas de atividade de processamento de carvão aplicando modelos numéricos**. 2005. 139 f. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia. Porto Alegre, 2005.

DOMINUTTI, Pamela Alejandra. **Elucidando a composição atmosférica e as fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis na megacidade de São Paulo**. 2016. 147 f. Tese (Doutorado em Meteorologia) - Universidade de São Paulo, Instituto de astronomia, geofísica e ciências atmosféricas, São Paulo, 2016.

DOMINUTTI, Pamela Alejandra et al. One-year of NMHCs hourly observations in São Paulo megacity: meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context. **Atmospheric Environment**, v.142, p. 371-382, 2016.

DUAN, Jingchun et al. Concentration, sources ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing. **Atmospheric Research**, v. 88, n. 1, p. 25-35, 2008.

EMPLASA. Empresa Paulista de Planejamento Metropolitano S/A. **Mapa da Região Metropolitana de São Paulo**. Disponível em: <<https://www.emplasa.sp.gov.br/RMSP>>. Acesso em jun. 2017.

EVO, Carolina Pinto Rodrigues et al. Poluição e internação por insuficiência cardíaca congestiva em idosos no município de Santo André. **Arquivos Brasileiros de Ciências da Saúde**, v.36, n.1, p. 6 - 9, 2011.

FINLAYSON-PITTS, Barbara J.; PITTS, James N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere - Theory, Experiments and Applications**. 1. ed. Academic Press, 2000. 969 p.

GABUSI, Veronica; VOLTA, Marialuisa. Seasonal modelling assessment of ozone sensitivity to precursors in northern Italy. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 15, p. 2795-2804, 2005.

GALVÃO, Elson Silva. **Influência dos compostos orgânicos voláteis no potencial de formação do ozônio troposférico na grande Vitória - ES**. 2014. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, Espirito Santo, 2014.

GALVÃO, Elson Silva et al. VOCs speciation and their influence on ozone formation potential in an industrialized urban area in Brazil. **Environmental technology**, 2016.

GARIAZZO, C. et al. Monitoring and analysis of volatile organic compounds around an oil refinery. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 167, p. 17-38, 2005.

GARZÓN, Jessica P. et al. Volatile organic compounds in the atmosphere of Mexico City. **Atmospheric Environment**. v. 119, p. 415-429, 2015.

GELENCSEÉR, András; SISZLER, Kristina; HLAVAY, József. Toluene-benzene concentration ratio as a tool for characterizing the distance from vehicular emission sources. **Environmental Science & Technology**, v. 31, p. 2869 - 2872, 1997.

GEE, Ivan L.; SOLLARS, Christopher J. Ambient air levels of volatile organic compounds in latin american and asian cities. **Chemosphere**, v. 36, p. 2497-2506, 1998.

GUO, Hai et al. C1-C8 Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of Hong Kong: Overview of Atmospheric Processing and Source Apportionment. **Atmospheric Environment**, v.41, n. 7, p.1456-1472, 2007.

GROSJEAN, Eric; RASMUSSEN, Reinhold, A.; GROSJEAN, Daniel. Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 20, p. 3371 - 3379, 1998.

HARRISON, R.M. In **Air Pollution and Health, Issues in Environmental Science and Technology**. The Royal Society of Chemistry, p. 57-73, 1998.

HEWITT, C. Nick; JACKSON, Andrea V. **Handbook of Atmospheric Science - Principles and Applications**. 1. ed. Oxford, UK: Blackwell Publishing Company, 2003. 626 p.

HOLGATE, S.T. et al. **Air Pollution and Health**. 1. ed. California, USA: Academic Press, 1999. 1067 p.

HAN, M. et al. Characterization and source apportionment of volatile organic compounds in urban and suburban Tianjin, China. **Advances in Atmospheric Sciences**, v. 32, n. 3, p. 439-444, 2015.

HSIEH, Ling-Ling et al. Determination of volatile organic compounds in indoor air of buildings in nuclear power plants, Taiwan. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.170, n.1, p. 107-121, 2006.

HYSPLIT. **Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model**. Disponível em <http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT_info.php>. Acesso em: 01 abr. 2017.

Instituto de Energia e Meio Ambiente. **Padrões de qualidade do ar: experiência comparada Brasil, EUA e União Europeia**. ISBN 978-85-63187-08-6, 2012.

JIA, Chenhui et al. Non-methane hydrocarbons (NMHCs) and their contribution to ozone formation potential in a petrochemical industrialized city, Northwest China. **Atmospheric Research**, v. 169, p. 225-236, 2016.

JOHANSSON, Jhon K. E. et al. Emission measurements of alkenes, alkanes, SO₂, and NO₂ from stationary sources in Southeast Texas over a 5-year period using SOF and mobile DOAS. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**. V.119, p.1973-1991, 2014.

JUNQUEIRA, Tassia Lopes; ALBUQUERQUE, Edlér Lins de; TOMAZ, Edson. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, VI, 2005, Campinas. **Estudo sobre os compostos orgânicos voláteis em Campinas - SP**.

LEE, Shun-Cheng et al. Volatile Organic Compounds (VOC) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, v.48, p.375-382, 2002.

LIU, Ying et al. Source profiles of volatile organic compounds in an industrial city of southern Taiwan. *Science of the total environment*, v.398, p.154-163, 2008.

MARTINS, Leila Droprinchinski. **Sensibilidade da formação do ozônio troposférico às emissões veiculares na Região Metropolitana de São Paulo**. 2006. 219 f. Tese (Doutorado em Ciências Atmosféricas) - Universidade de São Paulo, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, São Paulo, 2006.

MARTINS, Leila Droprinchinski et al. Ambient volatile organic compounds in the megacity of São Paulo. *Química Nova*, v. 31, n. 8, p. 2009-2013, 2008.

MARTINS, Leila Droprinchinski; ANDRADE, Maria de Fátima. Ozone Formation Potentials of Volatile Organic Compounds and Ozone Sensitivity to Their Emission in the Megacity of São Paulo, Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 195, v.1, p.201-213, 2008.

MARTINS, Eduardo Monteiro; ARBILLA, Graciela; GATTI, Luciana Vanni. Volatile organic compounds in a residential and commercial urban area with a diesel, compressed natural gas and oxygenated gasoline vehicular fleet. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, v. 84, p. 175-179, 2010.

MARIANO, Jaqueline Barboza. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. 1. ed. Rio de Janeiro, BRA: Interciência, 2005.

MONOD, Anne et al. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 135 -149, 2001.

Nelson PF, Quigley SM. The m, p-xylenes: ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres. *Atmospheric Environment*, v.17, p. 659-662, 1983.

NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 3. ed. Campinas, BRA: Editora UNICAMP, 2009.

NETO, Wilson Scapin; BOIAN Cláudia. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, III, 2013, Universidade Federal do ABC (UFABC), Santo André. **Avaliação da influência da meteorologia na qualidade do ar para ozônio na Região do Grande ABC.**

NOGUEIRA, Thiago et al. On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the metropolitan area of São Paulo, Brazil. **Atmospheric environment**, v. 108, p. 88-97, 2015.

OLIVEIRA, Amauri Pereira de; DIAS, Pedro Leite da Silva. Aspectos Observacionais da Brisa Marítima em São Paulo. 1982. **Anais CBMET**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Meteorologia, 1982.

ORLANDO, João Paulo. **Estudo dos Precursores de Ozônio na Cidade de São Paulo Através da Simulação Computacional**. 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

ORLANDO, João Paulo et al. Ozone precursors for the São Paulo Metropolitan Area. **Science of the total environment**. v. 408, p. 1612-1620, 2010.

PETROBRAS. **Informações gerais RECAP**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-capuava-recap.htm>>. Acesso em 28 abr. 2016.

PORTAL ABC DO ABC. **Vista aérea da Região do Polo Petroquímico de Capuava/ Atuação da Brasken no Polo Petroquímico do Grande ABC**. Disponível em: <<http://www.abcdoabc.com.br/santo-andre/noticia/santo-andre-completa-464-anos-polo-petroquimico-faz-parte-historia-47457>>. Acesso em: 25 out. 2017.

PRETTO, Angelica. **O estudo do comportamento dos gases-traço O₃, NO_x, CO, SO₂ e de COV na atmosfera da cidade de São Paulo**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo. 2004.

QIN Y. et al. C₂-C₁₀ non-methane hydrocarbons measured in Dallas, USA—seasonal trends and diurnal characteristics. **Atmospheric Environment**, v.41, p. 6018-6032, 2007.

RAD, Hassan Dehdari et al. Levels and sourcer of BTEX in ambiente air of Ahvaz metropolitan city. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 7, p. 515-524, 2014.

SAIKI, Mitiko; ALVES, Edson Rodrigues; MARCELLI, Marcelo Pinto. Analysis of lichen species for atmospheric pollution biomonitoring in the Santo André municipality, São Paulo, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 273, n. 3, p. 543-547, 2007.

SALVO, Alberto; GEIGER, Franz M. Reduction in local ozone levels in urban São Paulo due to a shift from ethanol to gasoline use, **Nature Geoscience**, v. 7, p. 450 - 458, 2014.

SANTOS, Paula Sbaite Duarte dos. **Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processo de destilação molecular**. 2005. 216 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2005.

SANTOS, Daniela França dos. **Estudo dos compostos BTEX na atmosfera da cidade de Salvador utilizando amostragem passiva**. 2015. 155 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2015.

SAVÓIA, Eriane Justo Luiz et al. Biomonitoring genotoxic risks under the urban weather conditions and polluted atmosphere in Santo André, SP, Brazil, through Trad-MCN bioassay. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n.1, p. 255-260, 2009.

SICILIANO, A. M.; SILVA, C. E. F. C.; CORRÊA, S. M. Ozone forming potential at Rio de Janeiro Petrochemical Complex, Brazil. **Revista Virtual de Química, Cidade**, v. 8, n. 3, p. 1004-1019, 2016.

Sigma Aldrich. **Propriedades material TENAX TA**. Disponível em: <<http://www.sigmaldrich.com/catalog/product/supelco/11982?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em 16 out. 2017.

SILVA, Débora Bonfim Neves Da; MARTINS, Eduardo Monteiro; CORRÊA, Sergio Machado. Role of carbonyls and aromatics in the formation of tropospheric ozone in Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental monitoring and assessment**, v. 188, n. 298, p. 288-289, 2016.

SCIENTIFIC INSTRUMENT SERVICES. **Condicionamento dos tubos TENAX - Recomendações do fabricante**. Disponível em: <<http://www.sisweb.com/index/referenc/resin6.htm>>. Acesso em 25 out. 2017.

_____. **Propriedades dos tubos TENAX** - Recomendações de uso. Disponível em: <<http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxtam.htm#1>>. Acesso em 25 out. 2017.

SCHEFF, Peter A.; WADDEN, Richard A. Receptor modelling of volatile organic compounds. 1. Emission inventory and validation. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 4, p. 617 - 625, 1993.

SEINFELD, John H.; PANDIS, Spyros N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. 2. ed. Hoboken, USA: Wiley-Interscience, 2006. 1203 p.

SOUSA, Kelly Roberta de Palma. **Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia**. 2002. 193 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2002.

SU, Yuan-Chang et al. Assessment of regional influence from a petrochemical complex by modeling and fingerprint analysis of volatile organic compounds (VOCs). **Atmospheric Environment**, v. 141, p. 394-407, 2016.

SWEET, Clyde W.; VERMETTE, Stephen J. Toxic volatile organic compounds in Urban air in Illinois. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 1, p. 165 - 173, 1992.

TIWARI, Vasu; HANAI, Yoshimichi; MASUNAGA, Shigeki. Ambient levels of volatile organic compounds in the vicinity of petrochemical industrial area of Yokohama, Japan. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v.3, n.2, p. 65-75, 2010.

TOFANELLO, Laura. **Avaliação da circulação atmosférica na região do Polo Petroquímico de Capuava nos dias com ultrapassagens de ozônio, utilizando cálculo de trajetórias de massas de ar**. 2015. 82 f. Trabalho de graduação (Graduação em Engenharia Ambiental e Urbana) - Universidade Federal do ABC.

TORO, R. et al. Ozone, nitrogen oxides, and volatile organic compounds in a central zone of Chile. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 8, n. 6, p. 545-557, 2015.

TRANSPETRO. **Informações terminal São Caetano do Sul**, 2017. Disponível em: <http://www.transpetro.com.br/pt_br/areas-de-negocios/terminais-e-oleodutos/terminais-terrestres.html>. Acesso em 20 nov. 2017.

TSAI, Dai-Hua et al. A study of ground-level ozone pollution, ozone precursors and subtropical meteorological conditions in central Taiwan. **Journal of Environment Monitoring**, v. 10, n. 1, p. 109-118, 2007.

UEDA, Ana Cláudia; TOMAZ, Edson. Inventário de emissão de fontes veiculares da região metropolitana de Campinas, São Paulo. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1496 - 1500, 2011.

_____. BTEX concentrations in the atmosphere of the metropolitan area of Campinas (São Paulo, Brazil). **Transactions on Ecology and the Environment - Air Pollution**, v. 147, p. 211-217, 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - US EPA. **Photochemical Assessment Monitoring Stations (PAMS) Performance Evaluation Program**. Final report, 1997. Disponível em: <cah\G:\USER\SHARE\PAMS\REPORT\ONEBOOK.WPD>. Acesso em: 20 jun. 2017.

_____. **Classifications of VOCs**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>>. Acesso em: 25 mai. 2017.

_____. **Evaluating Ozone Control Programs in the Eastern United States: Focus on the NOx Budget Trading Program** - 2004. Disponível em: <www.epa.gov/airtrends>. Acesso em: 20 mai. 2017.

_____. **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air (Method TO-17)** - 1999. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>>. Acesso em 30 nov. 2017.

United States National Toxicology Program - **1º Relatório anual sobre carcinógenos** - 1980. Disponível em: <<https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/content/profiles/benzene.pdf>>. Acesso em 25 jun. 2017.

VALDAMBRINI, Natasha Murgu. **Simulação da qualidade do ar para ozônio na região da grande ABC considerando as fontes móveis e fixas**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do ABC. 2017.

VIANELLO, Rubens Leite; ALVES, Adil Rainier. **Meteorologia básica e aplicações**. 2 ed. Viçosa: Editora UFV, 1991, 291 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Indoor air quality: organic pollutants.** Report on a WHO Meeting, Berlin, 23-27 August 1987. EURO Reports and Studies 111. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe.

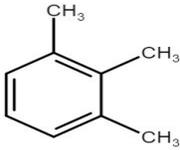
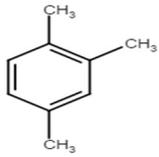
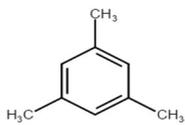
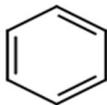
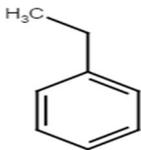
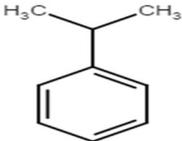
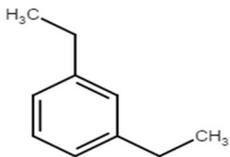
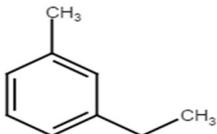
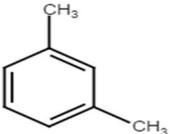
_____. **Air Quality Guidelines for Europe.** In: European Series. 2. ed, v. 91, p. 252, 2000.

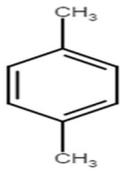
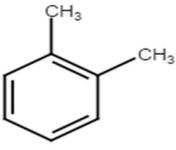
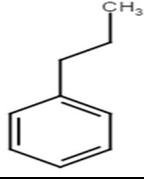
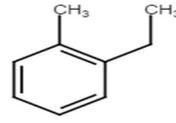
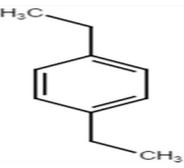
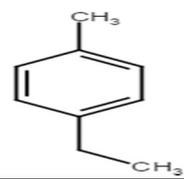
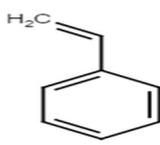
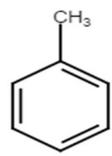
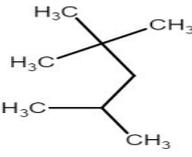
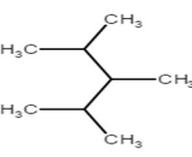
YUE, Tingting et al. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from the evaporative emissions of modern passenger cars. **Atmospheric Environment**, v. 151, p. 62-69, 2017.

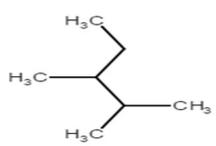
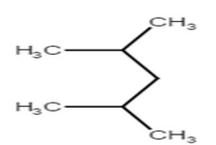
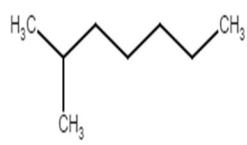
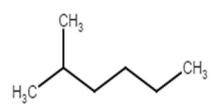
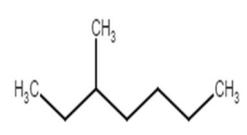
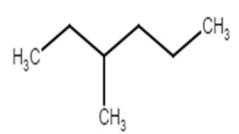
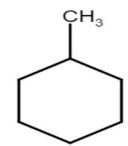
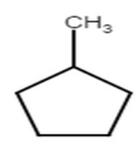
ZACCARELLI-MARINO, Maria Angela. Chronic Autoimmune Thyroiditis in Industrial Areas in Brazil: A 15-Year Survey. **Journal of Clinical Immunology**, v. 32, n.5, p.1012-1018, 2012.

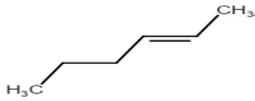
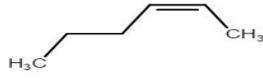
ANEXO

Tabela 35 - Características dos HC pesados analisados neste estudo (C₆- C₁₁).

	Composto	Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
Aromáticos	1,2,3-trimetilbenzeno	120,19	0,89	C ₉ H ₁₂	
	1,2,4-trimetilbenzeno	120,19	0,87	C ₉ H ₁₂	
	1,3,5-trimetilbenzeno	120,19	0,87	C ₉ H ₁₂	
	Benzeno	78,11	0,88	C ₆ H ₆	
	Etilbenzeno	106,17	0,87	C ₈ H ₁₀	
	isopropilbenzeno	120,19	0,86	C ₉ H ₁₂	
	m-dietilbenzeno	134,22	0,86	C ₁₀ H ₁₄	
	m-etiltolueno	120,19	0,86	C ₉ H ₁₂	
	m-xileno	106,17	0,87	C ₈ H ₁₀	

	p-xileno	106,17	0,87	C ₈ H ₁₀	
	o-xileno	106,17	0,88	C ₈ H ₁₀	
	n-propilbenzeno	120,19	0,86	C ₉ H ₁₂	
	o-etiltolueno	120,19	0,89	C ₉ H ₁₂	
	p-dietilbenzeno	134,22	0,86	C ₁₀ H ₁₄	
	p-etiltolueno	120,19	0,86	C ₉ H ₁₂	
	Estireno	104,15	0,9	C ₈ H ₈	
	Tolueno	92,14	0,87	C ₇ H ₈	
Alcanos	2,2,4-trimetilpentano	114,23	0,69	C ₈ H ₁₈	
	2,3,4-trimetilpentano	114,23	0,72	C ₈ H ₁₈	

2,3-dimetilpentano	100,2	0,7	C_7H_{16}	
2,4-dimetilpentano	100,2	0,67	C_7H_{16}	
2-metil-heptano	114,23	0,7	C_8H_{18}	
2-metil-hexano	100,2	0,68	C_7H_{16}	
3-metil-heptano	114,23	0,71	C_8H_{18}	
3-metil-hexano	100,2	0,69	C_7H_{16}	
Ciclohexano	84,16	0,78	C_6H_{12}	
metilciclohexano	98,19	0,77	C_7H_{14}	
metilciclopentano	84,16	0,75	C_6H_{12}	
n-decano	142,28	0,74	$C_{10}H_{22}$	

	n-heptano	100,2	0,71	C ₇ H ₁₆	
	n-hexano	86,16	0,69	C ₆ H ₁₄	
	n-nonano	128,26	0,72	C ₉ H ₂₀	
	n-octano	114,23	0,7	C ₈ H ₁₈	
	n-undecano	156,31	0,74	C ₁₁ H ₂₄	
Alcenos	trans-2-hexeno	84,16	0,68	C ₆ H ₁₂	
	cis-2-hexeno	84,16	0,68	C ₆ H ₁₂	

Fonte: Elaborada pela Autora.