

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

**Estudo de Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera da Região
Metropolitana de Campinas**

Ana Cláudia Ueda
Autora

Prof. Dr. Edson Tomaz
Orientador

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

Campinas - São Paulo
Dezembro de 2010

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

Ueda, Ana Cláudia
Ue2e Estudo de compostos orgânicos voláteis na atmosfera
da região metropolitana de Campinas / Ana Cláudia
Ueda. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Edson Tomaz.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Compostos orgânicos voláteis. 2. Ar - Poluição. 3.
Poluentes - Dispersão. 4. Emissão atmosférica. 5.
Monitoramento. I. Tomaz, Edson. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. III. Título.

Título em Inglês: Study of volatile organic compounds in the atmosphere of
metropolitan area of Campinas

Palavras-chave em Inglês: Volatile organic compounds, Air - Pollution,
Pollutants - Dispersion, Air emission, Monitoring

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

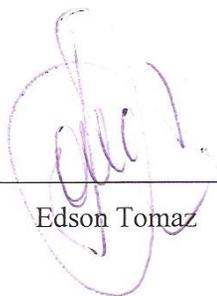
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Waldir Nagel Schirmer, Édler Lins de Albuquerque,
Melissa Gurgel Adeodato Vieira, Ana Cláudia Camargo de
Lima Tresmondi

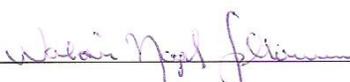
Data da defesa: 17/12/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Ana Cláudia Ueda e aprovada em 17 de dezembro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos Professores Doutores:



Edson Tomaz



Waldir Nagel Schirmer



Édler Lins de Albuquerque

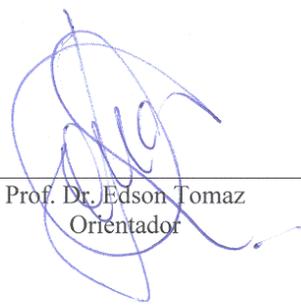


Melissa Gurgel Adeodato Vieira



Ana Cláudia Camargo de Lima Tresmondi

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Ana Cláudia Ueda e aprovada pela banca examinadora em 17 de dezembro de 2010.



Prof. Dr. Edson Tomaz
Orientador

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, à minha família. Aos meus pais, Clara e Mauro, meus irmãos Simone e Marcelo, e meus cunhados, Adriano e Ellen, que, mesmo com a distância, sempre me apoiaram e incentivaram.

Ao prof. Edson Tomaz, pela amizade, pela oportunidade e confiança na realização deste trabalho.

Ao Leonardo, pelo companheirismo e otimismo, pela alegria nos momentos de comemoração e incentivo nos momentos de dúvida.

À Ingrid, por sua amizade tão dedicada, tantas risadas e puxões de orelha.

À Eliana, Carlos, Paula e Eliza, pela amizade criada no laboratório e fora dele, e pelo auxílio na realização das campanhas de monitoramento.

Ao Édler, pelos primeiros encaminhamentos no desenvolvimento do trabalho, pelas ideias, sugestões e contribuições sempre pertinentes.

À Ana, pela sua amizade e sua curiosidade, que nos leva sempre um passo além.

À prof^a Terezinha Guedes, do Departamento de Estatística da Universidade Estadual de Maringá, pela importante ajudar na realização e nas discussões das análises estatísticas.

Ao prof. Gustavo Paim Valença e à Rose Gondin, pelo auxílio na realização das campanhas de monitoramento de COV.

À Refinaria de Paulínia – PETROBRAS (Replan), em especial a: Mauro José Lauro, Plínio Martins de Godoy Júnior, Kelerson Modenesi e Wai Nam Chan, pelo apoio no desenvolvimento das campanhas realizadas na refinaria.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de doutorado.

*“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa,
nunca tem medo e nunca se arrepende.”*

Leonardo da Vinci

RESUMO

UEDA, A.C. Estudo de Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera da Região Metropolitana de Campinas. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 268 p. Tese (Doutorado).

Foi realizado neste trabalho um estudo sobre compostos orgânicos voláteis (COV) encontrados na atmosfera da Região Metropolitana de Campinas. Inicialmente foi realizado um inventário de emissões da área de estudo. Para estimativa das emissões veiculares foi utilizada a metodologia de fatores de emissão e a abordagem *bottom-up*, levando em consideração diferentes categorias de veículos e tipos de combustíveis. Os resultados do inventário mostraram que mais de 80% dos poluentes são provenientes de emissões veiculares. Estas estimativas de emissões foram utilizadas para o estudo de dispersão dos poluentes na atmosfera, bem como as emissões de fontes fixas industriais. As simulações foram realizadas utilizando o *software* ISC-Aermod View (Lakes Environmental). Os resultados do estudo de dispersão indicaram que existe uma pluma de poluentes concentrada sobre a região urbana de Campinas e também sobre a região industrial de Paulínia. As curvas de isoconcentração de hidrocarbonetos foram utilizadas para a escolha dos locais de realização do monitoramento de COV. Foi utilizada a técnica de monitoramento passivo com tubos adsorventes preenchidos com Tenax TA e a análise das amostras foi realizada por dessorção térmica acoplada a cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama. As concentrações de COV encontradas na região indicaram que os locais que possuem as maiores concentrações são refinaria e centro de Campinas (47,6 e 21,2 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente). Os compostos encontrados em maior abundância em todos os locais foram benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), principalmente tolueno e xilenos. Para a análise destes resultados foram aplicadas a análise de componentes principais e a análise de agrupamento aglomerativo, que mostraram que os COV são provenientes das mesmas fontes de emissão, que são predominantemente veiculares na região.

Palavras-chave: compostos orgânicos voláteis (COV), poluição atmosférica, inventário de emissões, estudo de dispersão, monitoramento passivo.

ABSTRACT

This work presents a study of volatile organic compounds (VOC) found in the atmosphere of Metropolitan Area of Campinas (Campinas, SP). The first step was to perform a vehicular emissions inventory of the study area. Vehicular emissions were estimated using emission factors from new vehicles and bottom-up approach, considering different categories of vehicles and kinds of fuel used. The inventory results showed that over 80 % of the total pollutants are emitted by vehicles. These estimatives were used in the dispersion study of the pollutants, as well as industrial source emissions. The simulations were performed with ISC-Aermod View software (Lakes Environmental). The results of the dispersion model indicated that the plume of pollutants is concentrated over the urban region of Campinas and also over the industrial region of Paulínia. Isoconcentration curves of hydrocarbon dispersion were used to select the sites for monitoring VOC. Passive sampling with adsorbent tubes with Tenax TA were used and collected samples were analyzed by thermal desorption coupled with GC-FID. Higher VOC concentrations, 47.60 and 21.19 $\mu\text{g m}^{-3}$, were found in the site of the oil refinery and Campinas ceter region , respectively. The most abundant compounds found in all sites were BTEX, mainly toluene and xylenes. The monitoring results were evaluated with principal component and cluster analysis, which showed that VOC come from the same emission sources, which are mainly vehicular in the area.

Key-words: volatile organic compounds (VOC), atmospheric pollution, emissions inventory, dispersion model, passive monitoring.

SUMÁRIO

Folha de aprovação	iii
Folha de versão final	iv
Agradecimentos	v
Epígrafe	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
SUMÁRIO.....	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE FIGURAS	xvii
NOMENCLATURA.....	xx
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV).....	5
2.1 DEFINIÇÃO.....	5
2.2 PRINCIPAIS FONTES DE EMISSÃO DE COV	5
2.3 REAÇÕES DE COV NA ATMOSFERA – FORMAÇÃO DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO.....	8
2.4 EFEITOS ADVERSOS DE COV SOBRE A SAÚDE	12
2.5 MONITORAMENTO E CONTROLE DE EMISSÕES DE COV	13
2.6 CONCENTRAÇÕES DE COV EM ATMOSFERAS URBANAS E INDUSTRIAIS.....	14
3. INVENTÁRIO DE EMISSÕES	19
3.1 REVISÃO DE LITERATURA	19
3.2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVO DO INVENTÁRIO DE EMISSÕES	24
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE ESTUDO.....	24
3.4 METODOLOGIA UTILIZADA	25
3.4.1 Emissões Veiculares.....	26
3.4.1.1 Distribuição da Idade da Frota de Campinas	26
3.4.1.2 Perfil da Frota	27
3.4.1.3 Cálculo das Estimativas de Emissões	28
Automóveis.....	30

Comerciais Leves.....	30
Veículos Pesados	31
Motocicletas.....	32
3.4.2 Emissões Industriais	32
3.5 RESULTADOS	35
3.5.1 Resultados para Automóveis	35
3.5.2 Resultados para Comerciais Leves.....	36
3.5.3 Resultados para Veículos Pesados.....	37
3.5.4 Resultados para Motocicletas	37
3.5.5 Resultados Gerais	38
3.6 CONCLUSÕES DO INVENTÁRIO DE EMISSÕES E UTILIZAÇÃO DESTE RESULTADO.....	43
4. ESTUDO DE DISPERSÃO	45
4.1 REVISÃO DE LITERATURA	45
4.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MODELOS DE DISPERSÃO	46
4.2.1 Modelos Analíticos.....	46
4.2.2 Modelos Numéricos.....	49
4.2.3 Outras Classificações.....	49
4.3 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	51
4.4 METODOLOGIA.....	52
4.4.1 Receptores	52
4.4.2 Fontes	55
4.4.2.1 Levantamento das Principais Vias do Município de Campinas.....	55
4.4.3 Dados Meteorológicos	59
4.4.3.1 Dados Meteorológicos Locais.....	59
4.4.3.2 Estabilidade Atmosférica.....	59
4.4.3.3 Altura de Mistura	61
4.4.4 Relevo.....	64
4.4.5 Coeficiente de Dispersão	64
4.5 RESULTADOS DO ESTUDO DE DISPERSÃO	65
4.5.1 Dispersão de CO.....	65

4.5.2	Dispersão de NO _x	69
4.5.3	Dispersão de MP.....	74
4.5.4	Dispersão de HC.....	78
4.5.5	Seleção dos Locais de Amostragem de COV.....	81
4.6	CONCLUSÕES DO ESTUDO DE DISPERSÃO E APLICAÇÃO DESTE RESULTADO	
	84	
5.	MONITORAMENTO DE COV.....	87
5.1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	87
5.2	REVISÃO DE LITERATURA.....	87
5.2.1	Métodos Experimentais.....	87
5.2.1.1	Métodos de Amostragem de Poluentes Atmosféricos.....	87
	Técnicas tipo “whole-air”.....	88
	Técnica de concentração em sólidos adsorventes.....	89
	Amostragem on-line.....	94
5.2.1.2	Método de Análise.....	94
	Técnicas de Dessorção.....	94
	Cromatografia Gasosa (CG).....	95
5.2.2	Métodos Estatísticos.....	97
5.2.2.1	Matriz de Correlação.....	97
5.2.2.2	Métodos Quimiométricos.....	99
	Análise de Agrupamentos (Cluster Analysis).....	101
	Análise de Componentes Principais (ACP).....	108
5.3	MATERIAL E METODOLOGIA.....	112
5.3.1	Material utilizado.....	112
5.3.2	Identificação dos compostos e curvas analíticas.....	116
5.3.3	Monitoramento passivo – Exposição dos tubos.....	117
5.3.4	Condicionamento e Análise dos Tubos de Amostragem.....	120
5.3.5	Cálculo das Concentrações de COV e Métodos Estatísticos.....	121
5.4	RESULTADOS.....	124
5.4.1	Tempos de retenção e curvas analíticas.....	124
5.4.2	Monitoramento passivo de COV.....	126

5.4.2.1	Monitoramento passivo de COV – 1ª Fase	128
5.4.2.2	Monitoramento passivo de COV – 2ª Fase	164
5.5	CONCLUSÕES	207
6.	ANÁLISE GERAL DOS RESULTADOS	209
7.	CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	219
	PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO	223
	REFERÊNCIAS	225
	ANEXO A	233
	ANEXO B	247
	ANEXO C	253

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Concentrações de COV medidas entre setembro de 2002 a agosto de 2003 em quatro locais de Hong Kong (pptv, quando não especificado).....	17
Tabela 2.2 – Concentrações médias de COV, em ppb, medidas em Dunkerque, França no período de setembro de 2002 a agosto de 2003.	18
Tabela 3.1 – Distribuição segundo tipo de veículo para o município de Campinas.....	27
Tabela 3.2 – Fatores de Emissão utilizados para Veículos Pesados.....	31
Tabela 3.3 – Estimativas das principais fontes industriais da RMC (CETESB, 2009).....	33
Tabela 3.4 – Resultados das estimativas das taxas de emissão para automóveis por tipo de combustível para 2008.....	36
Tabela 3.5 – Resultados das estimativas das taxas de emissão para comerciais leves para 2008.	37
Tabela 3.6 – Resultados das estimativas das taxas de emissão para veículos pesados para 2008.	37
Tabela 3.7 – Resultados das estimativas das taxas de emissão para motocicletas para 2008.	38
Tabela 3.8 – Composição da frota da RMC por tipo de veículo.	38
Tabela 3.9 – Composição da frota da RMC por tipo de combustível.	39
Tabela 3.10 – Participação percentual das estimativas de emissão dos poluentes por tipo de veículo da frota da RMC.	39
Tabela 3.11 – Comparação entre as emissões veiculares e industriais da RMC.....	43
Tabela 3.12 – Participação percentual das emissões veiculares e industriais da RMC.....	43
Tabela 4.1 – Características das grades receptoras.....	52
Tabela 4.2 – Características das Estações de Monitoramento da Qualidade do Ar utilizadas como receptores discretos.....	54
Tabela 4.3 – Fatores multiplicadores das emissões veiculares de acordo com a intensidade de tráfego.....	59
Tabela 4.4 – Critério de turbulência lateral para estimativas de classes de estabilidade de Pasquill-Gifford.	60
Tabela 4.5 – Ajuste da classe de estabilidade de Pasquill-Gifford com a velocidade do vento....	61
Tabela 4.6 – Comparação das concentrações previstas para CO com o Padrão Nacional de Qualidade do Ar.	65

Tabela 4.7 – Comparação das concentrações previstas e medidas para CO para as estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.....	66
Tabela 4.8 – Comparação das concentrações de NO _x expresso como NO ₂ previstas pelo modelo com o Padrão Nacional de Qualidade do Ar.	69
Tabela 4.9 – Concentrações medidas para NO e NO ₂ para as estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.....	70
Tabela 4.10 – Comparação das concentrações previstas e medidas para NO _x para as estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.....	70
Tabela 4.11 – Comparação das concentrações de Partículas Totais em Suspensão previstas pelo modelo com o Padrão Nacional de Qualidade do Ar.	74
Tabela 4.12 – Comparação das concentrações previstas (PTS) e medidas (MP ₁₀) para as estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.....	74
Tabela 4.13 – Concentrações máximas e médias do período previstas pelo modelo de dispersão para HC.....	78
Tabela 4.14 – Descrição dos Locais de Monitoramento de COV.	83
Tabela 5.1 – Principais estratégias de ligação utilizadas em métodos de agrupamento hierárquico.	107
Tabela 5.2 – Padrões líquidos de COV utilizados.....	114
Tabela 5.3 – Condições de condicionamento utilizadas do Dessorvedor Térmico.....	120
Tabela 5.4 – Condições de dessorção térmica para análise.....	121
Tabela 5.5 – Método de análise por cromatografia gasosa.....	121
Tabela 5.6 – <i>Uptake Rate</i> para os poluentes monitorados.....	122
Tabela 5.7 – Valores i e j e variáveis correspondentes da Matriz de Correlação.....	123
Tabela 5.8 – Tempos de retenção e limites de detecção e de quantificação do método para os COV monitorados neste trabalho.	125
Tabela 5.9 – Valores das massas, em ng, dos COV em brancos de campo utilizados na 1ª fase do monitoramento.....	128
Tabela 5.10 – Resultados de concentração de COV, em µg m ⁻³ , utilizando monitoramento passivo da 1ª fase para os locais JE, AB, VU, CT e SQ.....	129
Tabela 5.11 – Resultados de concentração de COV, em µg m ⁻³ , utilizando monitoramento passivo da 1ª fase para os locais IAC, BR, LM, RF e BL.	130

Tabela 5.12 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local JE.	135
Tabela 5.13 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local AB.....	137
Tabela 5.14 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local VU.	140
Tabela 5.15 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local CT.	142
Tabela 5.16 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local SQ.	145
Tabela 5.17 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local IAC. ...	147
Tabela 5.18 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local BR.....	150
Tabela 5.19 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local LM.	153
Tabela 5.20 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local RF.	155
Tabela 5.21 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local BL.	158
Tabela 5.22 – Resultados de massa de COV, em ng, dos brancos de campo para meses quentes.	164
Tabela 5.23 – Resultados de massas de COV, em ng, dos brancos de campo para meses frios.	165
Tabela 5.24 – Temperaturas dos locais de monitoramento de COV – 2ª Fase.....	166
Tabela 5.25 – Resultados de concentração de COV, em $\mu\text{g m}^{-3}$, utilizando monitoramento passivo – 2ª Fase.....	167
Tabela 5.26 – Autovalores e variância das componentes principais – todos os locais.....	171
Tabela 5.27 – Autovalores e variância das componentes principais – Locais: JE, CT, SQ e BR.	175
Tabela 5.28 – <i>Loadings</i> das variáveis para cinco componentes principais (rotação <i>varimax</i> normalizada) – Locais: JE, CT, SQ e BR.	177
Tabela 5.29 – Autovalores e variância explicada das componentes principais – Local JE.....	182
Tabela 5.30 – <i>Loadings</i> das variáveis para cinco componentes principais (rotação <i>varimax</i> normalizada) – Local JE.	184
Tabela 5.31 – Autovalores e variância explicada das componentes principais – Local CT.....	188
Tabela 5.32 – <i>Loadings</i> das variáveis para cinco componentes principais (rotação <i>varimax</i> normalizada) – Local CT.....	190
Tabela 5.33 – Autovalores e variância explicada das componentes principais – Local SQ.....	194
Tabela 5.34 – <i>Loadings</i> das variáveis para cinco componentes principais (rotação <i>varimax</i> normalizada) – Local SQ.....	196
Tabela 5.35 – Autovalores e variância explicada das componentes principais – Local BR.	200

Tabela 5.36 – <i>Loadings</i> das variáveis para cinco primeiras componentes principais (rotação <i>varimax</i> normalizada) – Local BR.....	202
Tabela 6.1 – Razões entre benzeno e tolueno (B:T) e entre xilenos e etilbenzeno (X:E) para os locais monitorados na 1ª fase.....	211
Tabela 6.2 – Correlações entre BTEX para os locais monitorados na 1ª fase.....	212
Tabela 6.3 – Concentrações médias dos COV estudados, em $\mu\text{g m}^{-3}$, dos locais monitorados na segunda fase.....	213
Tabela 6.4 – Razões entre benzeno e tolueno (B:T) e entre xilenos e etilbenzeno (X:E) para os locais monitorados na segunda fase.....	214
Tabela 6.5 – Comparação das concentrações de COV, em $\mu\text{g m}^{-3}$, deste trabalho com referências da literatura.	216
Tabela 6.6 – Comparação das concentrações de COV, em ppbv, deste trabalho com referências da literatura.....	217

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Isopletas da taxa líquida de formação de ozônio (ppb h^{-1} , linha contínua) como função de COV (ppbC) e NO_x (ppb) para dados meteorológicos médios de verão e céu sem nuvens.....	10
Figura 3.1 – Hierarquia das metodologias empregadas para estimativa de emissões (U.S. EPA, 2001).....	21
Figura 3.2 – Esquema da metodologia de cálculo utilizada para estimativa das emissões.....	28
Figura 3.3 – Comparação entre as emissões de CO deste trabalho e dados da CETESB.....	40
Figura 3.4 – Comparação entre as emissões de HC deste trabalho e dados da CETESB.....	41
Figura 3.5 – Comparação entre as emissões de NO_x deste trabalho e dados da CETESB.....	41
Figura 4.1 – Sistemas de coordenadas mostrando as distribuições gaussianas na direções horizontal e vertical.....	47
Figura 4.2 – Localização das grades receptoras.....	53
Figura 4.3 – Mapa da RMC com vias principais em destaque.....	56
Figura 4.4 – Localização das fontes linha e fontes pontuais.....	57
Figura 4.5 – Detalhamento da localização das fontes linha consideradas.....	58
Figura 4.6 – Rosa dos ventos para dados meteorológicos do ano de 2009 da Estação Meteorológica da REPLAN (10 m).....	63
Figura 4.7 – Representação do relevo da região de estudo.....	64
Figura 4.8 – Concentrações máximas médias horárias de CO, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para dados meteorológicos de julho de 2009.....	67
Figura 4.9 – Concentrações médias de 8 horas de CO, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para dados meteorológicos de julho de 2009.....	68
Figura 4.10 – Concentrações máximas médias horárias de NO_x expresso como NO_2 , em $\mu\text{g m}^{-3}$, para dados meteorológicos de julho de 2009.....	72
Figura 4.11 – Concentrações médias do períodos de NO_x expresso como NO_2 , em $\mu\text{g m}^{-3}$, para dados meteorológicos de julho de 2009.....	73
Figura 4.12 – Concentrações médias diárias de Partículas Totais em Suspensão, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para dados meteorológicos de julho de 2009.....	76
Figura 4.13 – Concentrações médias do período de Partículas Totais em Suspensão, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para dados meteorológicos de julho de 2009.....	77

Figura 4.14 – Concentrações médias de 3 horas de HC, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para dados meteorológicos de julho de 2009.	79
Figura 4.15 – Concentrações médias do período de HC, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para dados meteorológicos de julho de 2009.	80
Figura 4.16 – Deslocamento da pluma de HC para concentrações médias do período para dados meteorológicos de julho de 2009.	81
Figura 4.17 – Critérios adotados para a seleção dos locais de amostragem de COV na RMC.	82
Figura 4.18 – Locais selecionados para a amostragem de COV na RMC.	83
Figura 5.1 – Esquema da difusão de um analito (A) no ar (B).	90
Figura 5.2 – Esquema da dessorção térmica em duas etapas seguida de análise em CG.	97
Figura 5.3 – Distância euclidiana entre dois objetos O_1 e O_2	102
Figura 5.4 – Distância tipo <i>City-block</i> para dois objetos O_1 e O_2	103
Figura 5.5 – Exemplo de teste <i>scree</i>	111
Figura 5.6 – Esquema de um tubo adsorvente padrão (U.S. EPA, 1999b).	113
Figura 5.7 – Tubos de amostragem e acessórios utilizados no monitoramento passivo.	113
Figura 5.8 – (a) Aparato utilizado na injeção de solução de calibração em tubos de amostragem; (b) detalhe da cabeça de injeção.	115
Figura 5.9 – Tubos de amostragem passiva em duplicata.	117
Figura 5.10 – Localização das estações de monitoramento da CETESB.	120
Figura 5.11 – Concentrações médias de COV para os locais de monitoramento – 1ª Fase.	131
Figura 5.12 – Concentrações médias de BTEX para os locais de monitoramento – 1ª Fase.	132
Figura 5.13 – Dendrograma dos objetos (campanhas) da primeira fase de monitoramento passivo de COV.	162
Figura 5.14 – Concentrações médias de COV para os locais de monitoramento – 2ª Fase.	168
Figura 5.15 – Concentrações médias de BTEX para os locais de monitoramento – 2ª Fase.	169
Figura 5.16 – Gráficos dos <i>loadings</i> das componentes principais 1 e 2.	172
Figura 5.17 – Dendrograma do agrupamento das variáveis para todos os locais de monitoramento.	174
Figura 5.18 – Teste <i>Scree</i> para análise de componentes principais dos locais JE, CT, SQ e BR.	176

Figura 5.19 – Gráficos dos <i>loadings</i> das componentes principais: (a) 1 x 2 e (b) 1 x 3 – Locais: JE, CT, SQ e BR.....	178
Figura 5.20 – Gráficos dos <i>loadings</i> das componentes principais: (a) 1 x 4 e (b) 1 x 5 – Locais: JE, CT, SQ e BR.....	179
Figura 5.21 – Gráficos dos <i>scores</i> das duas primeiras componentes principais – Locais: JE, CT, SQ e BR.....	181
Figura 5.22 – Teste Scree para análise de componentes principais do local JE.....	183
Figura 5.23 – Gráficos dos <i>loadings</i> das componentes principais: (a) 1x 2 e (b) 1 x 3 – Local JE.	185
Figura 5.24 – Gráficos dos <i>loadings</i> das componentes principais: (a) 1 x 4 e (b) 1 x 5 – Local JE.	186
Figura 5.25 – Dendrograma das variáveis para o local JE.	187
Figura 5.26 – Teste <i>Scree</i> para análise de componentes principais do local CT.....	189
Figura 5.27 – Gráfico dos <i>loadings</i> para as componentes principais (a) 1 x 2 e (b) 1 x 3 – Local CT.....	191
Figura 5.28 – Gráfico dos <i>loadings</i> para as componentes principais: (a) 1x 4 e (b) 1 x 5 – Local CT.....	192
Figura 5.29 – Dendrograma das variáveis para o local CT.....	193
Figura 5.30 – Teste scree para análise de componentes principais do local SQ.	195
Figura 5.31 – Gráficos dos <i>loadings</i> para as componentes principais: (a) 1 x 2 e (b) 1 x 3 – Local SQ.....	197
Figura 5.32 – Gráficos dos <i>loadings</i> para as componentes principais: (a) 1 x 4 e (b) 1 x 5 – Local SQ.....	198
Figura 5.33 – Dendrograma das variáveis para o local SQ.....	199
Figura 5.34 – Teste scree para análise de componentes principais do local BR.....	201
Figura 5.35 – Gráficos dos <i>loadings</i> para as componentes principais: (a) 1 x 2 e (b) 1 x 3 – Local BR.....	203
Figura 5.36 – Gráficos dos <i>loadings</i> para as componentes principais: (a) 1 x 4 e (b) 1 x 5 – Local BR.....	204
Figura 5.37 – Dendrograma das variáveis para o local BR.....	205

NOMENCLATURA

Símbolos latinos

\dot{S}_{pol} : termo de reação (consumo ou geração) do poluente

\bar{u} : velocidade média do vento

\bar{x} : x médio

\bar{y} : y médio

A: área do pico do cromatograma

a: coeficiente angular

b: coeficiente linear

c: concentração molar total de uma mistura de A e B, $c_A + c_B$ (mol m^{-3})

C: controle de processo

c_A : concentração de um poluente A

c_{COV} : concentração do COV

c_{ppm} : concentração do COV em ppm

$d(g, h)$: distância entre dois objetos, g e h

D_{AB} : coeficiente de difusão de A em B, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

D_x : coeficiente de difusão efetiva na direção x

D_y : coeficiente de difusão efetiva na direção y

D_z : coeficiente de difusão efetiva na direção z

E: matriz dos resíduos

e_n : autovetores

E_A : emissões totais de um poluente A

ER: estimativa da taxa de emissões

f : força de Coriolis

g_n : objeto g na n -ésima observação

h_n : objeto h na n -ésima observação

i, j : número da observação (1, ..., n)

I: matriz identidade

\vec{J}_A : fluxo molar de A, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

l: objeto ou agrupamento
 L: distância, m
 L: matriz dos *loadings*
 LD: limite de detecção
 LQ: limite de quantificação
 m_A : massa do poluente A, kg
 m: número de variáveis
 $m_{COV\ inj}$: massa de COV injetada
 m_{COV} : massa do COV detectada
 MM: massa molar
 N: nível de atividade do processo
 \vec{N}_A : fluxo absoluto do poluente A, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
 n_A : número de mols do poluente A, mol
 n: número de objetos ou de observações
 n_a : número de determinações da amostra
 n_b : número de brancos
 O_i, O_k : objetos ($i, k = 1, \dots, n$)
 p: parâmetro que controla o peso progressivo alocado em diferenças nas dimensões individuais
 P: pressão atmosférica
 P_x : número de pontos na direção x
 P_y : número de pontos na direção y
 q: parâmetro que controla o peso progressivo alocado nas maiores diferenças entre objetos.
 q_{entra} : quantidade de material que entra
 q_{sai} : quantidade de material que sai
 r: coeficiente de correlação de Pearson
 R: constante dos gases ideais
 R: matriz de correlação
 S: matriz dos *scores*
 s_b : desvio padrão dos brancos
 s_k^2 : variância das observações do objeto O_k

s_x : desvio padrão da variável x
 S_{xy} : covariância (x, y)
 s_y : desvio padrão da variável y
t: tempo, s
T: matriz transposta
T: temperatura
 u^* : velocidade de fricção
 u_{10} : velocidade do vento a 10 m de altura
v: idade do veículo
 V_{COV} : volume do COV
 $V_{SOL\ inj}$: volume de solução de calibração injetada
 V_{SOL} : volume da solução de calibração
 w_A : fração molar de A, $w_A = C_A/C$

x, y: variáveis
X: matriz original dos dados
z: quilometragem acumulada
 z_m : altura da camada de mistura

Símbolos gregos

α : nível de confiança = 5%
 α_1 : peso da distância entre g e k
 α_2 : peso da distância entre h e k
 β : peso da distância entre g e h
 γ : peso da distância entre g-h e k
 Δx : espaçamento na direção x
 Δy : espaçamento na direção y
 θ : incremento radial
 λ_n : autovalores
v: graus de liberdade = n – 1
 ρ_{COV} : massa específica do COV

σ_A : desvio padrão da direção do vento (ângulo azimutal)

σ_x : parâmetro de dispersão na direção x

σ_y : parâmetro de dispersão na direção y

σ_z : parâmetro de dispersão na direção z

ϕ : latitude

Ω : velocidade de rotação da Terra

∇ : gradiente

Siglas e Abreviaturas

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

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

2mHex: 2-metilhexano

3mHex: 3-metilhexano

3mPent: 3-metilpentano

AB: local Abolição (Campinas – SP)

ACP: Análise de Componentes Principais

AUTO: automóveis

B:T : razão benzeno/tolueno

BL: local Betel (Paulínia – SP)

BR: local Parque Brasil 500 (Paulínia – SP)

BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

Bz: benzeno

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CG: cromatografia gasosa

CHex: ciclohexano

CL: veículos comerciais leves

CO: monóxido de carbono

CO₂: dióxido de carbono

COT: carbono orgânico total

COV: compostos orgânicos voláteis

CT: local Centro (Campinas – SP)

DCE: detector de captura de elétrons
Detran – SP: Departamento de Trânsito do Estado de São Paulo
DFI: detector de fotoionização
DIC: detector de ionização de chama
DV: direção do vento
EM: espectrômetro de massas
Estir: estireno (etenilbenzeno)
ETBE: etil-terc-butil éter
EtilBz: etilbenzeno
FD: fator de deterioração
FE*: fator de emissão corrigido
FE: fator de emissão
HC: hidrocarbonetos
HPA: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IAC: local Instituto Agrônômico de Campinas – Fazenda Santa Eliza (Campinas – SP)
JE: local Joaquim Egídio (Campinas – SP)
LM: local Bairro do Tatu (Limeira – SP)
m,p-Xil: m-Xileno + p-Xileno (1,3-dimetilbenzeno + 1,4-dimetilbenzeno)
mCHex: metilcicloexano
mCPent: metilciclopentano
MOTO: motocicletas
MP: material particulado
MP₁₀: partículas inaláveis (material particulado com diâmetro menos que 10 µm)
MTBE: metil-terc-butil éter
nDec: n-decano
nHep: n-heptano
nHex: n-hexano
NO: monóxido de nitrogênio; óxido nítrico
NO₂: dióxido de nitrogênio
nOct: n-octano
NO_x: óxidos de nitrogênio

O₃: ozônio
o-Xil: o-xileno (1,2-dimetilbenzeno)
PAN: peróxiacetilnitratos
PBN: peróxibenzolnitratos
ppb: partes por bilhão
ppbv: partes por bilhão em volume
ppm: partes por milhão
ppmv: partes por milhão em volume
pptv: partes por trilhão em volume
PROMOT: Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares
Rad Glob: radiação solar global
Rad UV: radiação solar ultravioleta
RCHO: aldeídos
RF: local Refinaria de Paulínia – PETROBRAS (Paulínia – SP)
RMC: Região Metropolitana de Campinas
RMSP: Região Metropolitana de São Paulo
SO₂: dióxido de enxofre
SQ: local Parque São Quirino (Campinas – SP)
T: temperatura
Tol: tolueno
UR: umidade relativa do ar
UV: ultravioleta
VP: veículos pesados
VU: local Vila União (Campinas – SP)
VV: velocidade do vento
X:E : razão xilenos/etilbenzeno
ppbC: partes por bilhão em termos de carbono
FD_{CO}: fator de deterioração para emissões de CO
FD_{HC}: fator de deterioração para emissões de HC

Termos em Inglês

Eigenvalue: autovalor

GPS: *Global Positioning System*

ISSRC: *International Sustainable Systems Research Center*

Loadings: pesos das variáveis originais na formação no novo sistema de coordenadas na ACP.

NIOSH: *National Institute of Occupational Safety and Health*

Outliers: observações atípicas.

Scores: indica as coordenadas das amostras no novo sistema de coordenadas na ACP.

Trap ou *cold trap*: tubo contendo a mesma resina da amostragem, localizado no interior do dessorvedor térmico e utilizado quando se realiza dessorção da amostra em duas etapas.

Uptake Rate: taxa de amostragem

UTM: *Universal Transverse Mercator* (sistema de coordenadas geográficas)

VOC: *volatile organic compounds*

1. INTRODUÇÃO

O estudo da poluição atmosférica em grandes centros urbanos tem recebido crescente importância devido à intensa deterioração da qualidade do ar. O crescimento desenfreado das cidades, o aumento contínuo da população e a intensa industrialização são fatores que impulsionaram o cenário que temos hoje em dia. Além disso, os setores de transportes e de geração de energia são os principais responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos em regiões urbanizadas.

A Região Metropolitana de Campinas (RMC) representa uma das maiores e mais importantes regiões metropolitanas do Brasil e abrange 19 municípios. Existem na região importantes universidades, institutos de pesquisa e indústrias de grande porte e de diversos setores. Outros fatores que amplificam a sua importância no cenário nacional são sua privilegiada localização, pela proximidade da maior região metropolitana do país (São Paulo), do litoral e fácil acesso às principais rodovias da região, além de possuir o maior aeroporto de cargas do país.

Com relação à poluição atmosférica, os principais poluentes encontrados em locais urbanizados estão relacionados principalmente a processos de combustão e compreendem grandes concentrações de monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂, respectivamente), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), compostos orgânicos voláteis (COV), material particulado (MP) e ozônio (O₃). Destaca-se desta lista o ozônio, que constitui um poluente secundário, formado a partir da emissão de outros poluentes, neste caso, COV e NO_x, que reagem na presença de raios ultravioleta (UV). Atualmente, os poluentes: CO, SO₂, NO_x, MP e O₃ são monitorados regularmente em áreas urbanas, pois seus níveis de concentração são controlados por legislação. Isto ainda não ocorre para os COV, mas este fato deve mudar em breve devido à sua grande importância na ocorrência da poluição fotoquímica (SEINFELD e PANDIS, 1997).

Todas as atividades humanas são fontes de poluição e dado o cenário mundial atual com relação à poluição atmosférica, é cada vez mais importante o conhecimento da qualidade do ar. Para isto, faz-se inicialmente um levantamento de dados de emissões de poluentes da região de interesse. Em seguida, estes dados podem ser utilizados como base para o estudo de dispersão, que confirmará as tendências reveladas pelo inventário de emissões e, por fim, o monitoramento

dos poluentes, que auxiliará como ferramenta para tomada de decisões e para reforçar medidas de mitigação da poluição, como manutenção e inspeção veicular obrigatórias, regulamentação dos níveis de emissão de compostos orgânicos voláteis, identificação de regiões com maior impacto da poluição atmosférica, entre outras.

O principal objetivo deste trabalho é conhecer a qualidade do ar da Região Metropolitana de Campinas no que se refere às concentrações de compostos orgânicos voláteis em locais representativos da área de estudo.

Como tarefas específicas para se atingir os objetivos destacam-se a compreensão e utilização:

- De um método experimental para realização de um inventário de emissões;
- Do *software ISC-Aermod View* (Lakes Environmental), baseado no modelo ISCST3 do U.S. EPA, que fornece dados de dispersão a partir de estimativas de emissões;
- Do método de monitoramento passivo de COV.

Assim, o trabalho foi dividido nestas três principais etapas, de forma a construir a sequência do estudo. Como os três assuntos abordados podem ser tratados separadamente, optou-se por organizar o trabalho da seguinte forma:

- Capítulo 1 – Introdução: apresenta a introdução a este trabalho, colocando um contexto geral e amplo, bem como apresenta as motivações e os principais objetivos deste trabalho, e a organização do mesmo;
- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: consta da revisão de literatura sobre compostos orgânicos voláteis, no contexto geral deste trabalho.
- Capítulo 3 – Inventário de Emissões: este capítulo mostra todo o desenvolvimento do inventário de emissões, apresentando desde a revisão de literatura deste tema até as conclusões fornecidas por esta etapa do trabalho;
- Capítulo 4 – Estudo de Dispersão: apresenta o desenvolvimento do estudo de dispersão, mostrando a revisão de literatura, a metodologia utilizada e os resultados e as conclusões desta etapa;
- Capítulo 5 – Monitoramento de COV: neste capítulo é apresentada uma revisão de literatura sobre os métodos de monitoramento, análise de compostos orgânicos voláteis e

metodologia estatística utilizada, bem como os principais resultados do monitoramento passivo de compostos orgânicos voláteis e as conclusões desta etapa;

- Capítulo 6 – Análise geral dos resultados: nesta seção são apresentadas as análises agrupadas de todas as seções anteriores do trabalho.
- Capítulo 7 – Conclusões e sugestões para trabalhos futuros: apresenta as principais conclusões deste trabalho baseado no capítulo anterior, bem como algumas sugestões para trabalhos futuros.
- Referências bibliográficas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV)

2.1 DEFINIÇÃO

Na literatura, algumas definições de compostos orgânicos voláteis (COV) são baseadas principalmente no ponto de ebulição dos compostos e sua composição química. Outras definições também consideram suas propriedades de reatividade fotoquímica.

Segundo a Agência Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA, 2010b), podem ser definidos como COV: “quaisquer compostos de carbono, excluindo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbetos ou carbonatos metálicos, e carbonato de amônio, que participam de reações fotoquímicas na atmosfera”.

De acordo com a Diretiva 1999/13/EC (Official Journal of European Communities, 1999), “compostos orgânicos voláteis são funcionalmente definidos como compostos orgânicos que possuem pressão de vapor maior ou igual a 0,01 kPa a 293,15 K”.

Desta forma, para fins deste estudo serão considerados como COV os compostos orgânicos que são encontrados no estado gasoso à pressão e temperatura ambientes e participam de reações fotoquímicas na atmosfera, isto inclui hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas, principalmente.

2.2 PRINCIPAIS FONTES DE EMISSÃO DE COV

As fontes de emissão de COV para a atmosfera podem ser biogênicas (também consideradas de origem natural) ou antropogênicas, aquelas que são emitidas a partir de atividades humanas. As principais fontes antropogênicas de COV são os processos de combustão e evaporação de combustíveis, uso de solventes, emissões fugitivas, armazenagem e distribuição de matérias-primas e produtos de processos de refino de petróleo, aterros, etc. Dentre as fontes biogênicas podem-se destacar as emissões de plantas, árvores e animais selvagens, incêndios naturais e processos anaeróbios em mangues (TOMAZ, 2008).

Em áreas urbanas podem ser identificados diversos tipos de fontes, sendo os principais: a combustão interna de veículos e a evaporação de combustíveis. Ré-Poppi *et al.* (2009)

identificaram 225 componentes da gasolina tipo C (gasolina tipo A + 25% de etanol anidro), dos quais os 15 mais abundantes são: isopentano (6,44%), 2-metil-2-buteno (3,85%), n-pentano (3,15%), 2-metilpentano (3,08%), tolueno (2,95%), m-xileno (2,43%), trans-2-penteno (2,25%), n-hexano (2,13%), 2-metil-1-buteno (2,06%), metilciclopentano (1,98%), n-heptano (1,97%), 1,2,4-trimetilbenzeno (1,93%), 1,1,2-trimetilcicloexano (1,77%), metilcicloexano (1,71%) e 3-metilpentano (1,57%). Lee *et al.* (2002) estudaram concentrações de COV na atmosfera de Hong Kong e relataram que os BTEX, grupo formado pelos compostos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, constituem cerca de 60% dos COV não-metano mais encontrados e podem ser considerados indicadores de emissões advindas do intenso tráfego de veículos.

Áreas industriais, em particular refinarias de petróleo e indústrias químicas, também são importantes fontes de emissão de COV, que são produzidos no processo, em tanques de estocagem de produtos e matérias-primas, no transporte e em áreas de tratamento de resíduos (MALLORQUÍ *et al.*, 2007). O petróleo é uma mistura complexa de milhares de compostos, sendo a maioria deles hidrocarbonetos e o tipo mais abundante é a série de alcanos. Os alcanos variam grandemente, desde o metano até moléculas contendo quase uma centena de carbonos. Dentre estas moléculas também podem ser distintos dois tipos estruturais: os de cadeia carbônica longa e contínua; e os de cadeia principal e ramificações curtas, como 3-metilexano. O petróleo também contém quantidades substanciais de cicloalcanos, principalmente aqueles de cinco e seis carbonos por anel, como o metilciclopentano e o ciclohexano. O benzeno e seus derivados simples, como tolueno, etilbenzeno e xilenos, fazem parte dos hidrocarbonetos aromáticos presentes na composição do petróleo. Outros compostos aromáticos também encontrados são os benzeno trimetilados, como 1,3,5-trimetilbenzeno (1,3,5-TMB) e 1,2,4-trimetilbenzeno (1,2,4-TMB) (BAIRD, 2002).

Outra característica do combustível brasileiro é a forte presença do etanol produzido a partir da cana-de-açúcar. Muitos veículos utilizam apenas o etanol hidratado ou uma mistura de 78% de gasolina e 22% de etanol anidro, sendo sua utilização muito atrativa, pois possuem menores emissões de muitos poluentes, como monóxido de carbono, alquenos, aromáticos e particulados, quando comparados a combustão de gasolina pura, especialmente em veículos antigos que não têm conversores catalíticos. No entanto, o etanol também contribui para a formação do ozônio troposférico devido a grandes quantidades de aldeídos e alcoóis que são emitidos para a atmosfera. A evaporação de COV da gasolina contribui significativamente para o

problema da formação do ozônio troposférico em atmosferas urbanas. Nos Estados Unidos, até 2004 foi adotada uma regulamentação especial nos meses de verão para reduzir a evaporação da gasolina. Para obter menor volatilidade, a quantidade de butano (altamente volátil) na gasolina era substituída por metil-terc-butil éter (MTBE) ou etil-terc-butil éter (ETBE), que apresentam baixa volatilidade. Por outro lado, a adição de metanol e etanol, que são altamente voláteis, reduz a pressão de vapor das soluções de gasolina (BAIRD, 2002).

Outros compostos também considerados COV por sua reatividade fotoquímica são os compostos carbonílicos, basicamente aldeídos e cetonas, que são emitidos para a atmosfera por diversos tipos de fontes, incluindo combustão do etanol combustível, como comentado anteriormente. Dentre os compostos carbonílicos mais abundantes estão o formaldeído e o acetaldeído, que correspondem a cerca de 90% da fração destes compostos na atmosfera, e os outros 10% são representados por propionaldeído, propanona, acroleína e benzaldeído. Além de serem precursores de oxidantes fotoquímicos, como o ozônio, peroxiacetilnitratos (PAN) e peroxibenzolnitratos (PBN), os quais são altamente irritantes para os olhos e são fitotóxicos, as carbonilas também originam ácidos orgânicos atmosféricos, que provocam a chuva ácida e acidificação de lagos (ANDRADE *et al.*, 2002).

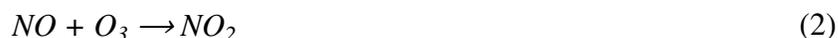
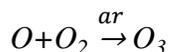
Existem também os COV típicos de emissões biogênicas, em particular importância encontra-se o isopreno e vários monoterpenos, que possuem alta reatividade fotoquímica e são emitidos em quantidades consideráveis por espécies florestais. Assim, estes COV biogênicos podem desempenhar um papel fundamental no controle da poluição fotoquímica em nível regional (ALVES *et al.*, 2006).

As concentrações de COV em ar ambiente são bastante afetadas pelas condições meteorológicas (temperatura, estação do ano, altura de mistura, velocidade do vento e precipitação) e também por proximidade de fontes de emissão, como: indústrias, vias de tráfego e postos de abastecimento de veículos (JIA *et al.*, 2008).

2.3 REAÇÕES DE COV NA ATMOSFERA – FORMAÇÃO DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO

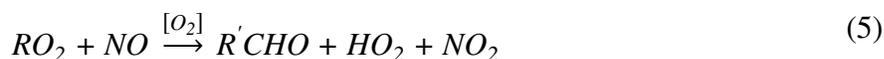
Nas duas últimas décadas houve um grande aumento no interesse do estudo de compostos orgânicos voláteis como poluentes atmosféricos devido à sua contribuição na formação de oxidantes fotoquímicos, como ozônio e PAN na troposfera. Tanto os COV quanto os oxidantes formados são reconhecidamente prejudiciais à saúde. O benzeno e o tolueno são importantes representantes de COV encontrados em atmosferas urbanas e são considerados perigosos, inclusive apresentando carcinogenicidade e mutagenicidade, respectivamente (PARRA *et al.*, 2009).

As principais reações envolvendo a formação e a destruição do ozônio são apresentadas a seguir (SILLMAN, 1999).



A reação (1) mostra a formação do ozônio a partir do radical O, que rapidamente reage com O₂. Normalmente, esta reação é contrabalançada pela reação (2), de forma que não há produção líquida de ozônio.

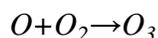
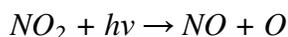
O processo químico de formação do ozônio ocorre por meio de sequências de reações envolvendo COV, CO e NO_x, que resulta na conversão de NO a NO₂ por reações diferentes da reação (2). A sequência de reações é quase sempre iniciada pelas reações de hidrocarbonetos (RH) ou CO com radicais hidroxila (OH), como mostrado a seguir.



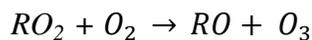
R'CHO representa espécies orgânicas intermediárias, incluindo aldeídos e cetonas.

As reações (3) e (4) formam os radicais RO₂ e HO₂ que reagem com NO, como mostrado nas reações (5) e (6) e convertem NO a NO₂. Quando segue-se a reação (1) ocorre a formação do ozônio.

Na baixa troposfera, as reações químicas entre as emissões de COV e NO_x são muito importantes e muito complexas, devido às diversas classes de COV presentes (alcanos, alcenos e aromáticos) (SEINFELD e PANDIS, 1997). Estas reações podem ser resumidas no seguinte esquema que mostra a formação do ozônio troposférico.



Esta sequência de reações fornece a equação global da reação igual a:



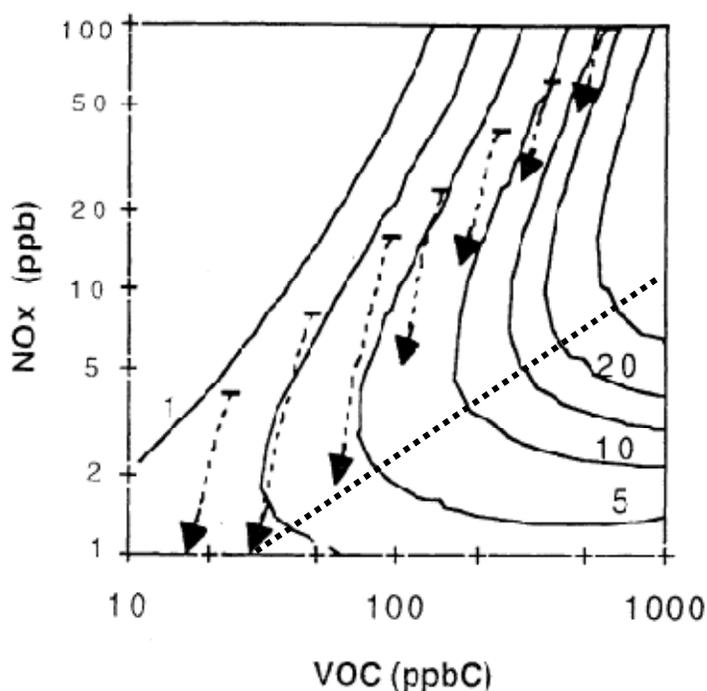
Alguns hidrocarbonetos são de especial interesse na química de atmosferas urbanas devido à sua abundância em emissões veiculares e devido à sua reatividade com relação à formação de ozônio e de aerossóis orgânicos.

O principal sumidouro de compostos aromáticos na atmosfera é a reação com radicais hidroxila. Os principais compostos aromáticos de interesse em atmosferas urbanas são: benzeno, tolueno, xilenos, etilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno, etiltoluenos (SEINFELD e PANDIS, 1997).

Além da presença dos precursores, COV e NO_x, a formação do ozônio também está diretamente relacionada a condições meteorológicas favoráveis. Normalmente concentrações elevadas de ozônio estão diretamente associadas a temperaturas elevadas e à radiação solar. Tanto as emissões de hidrocarbonetos biogênicos quanto as emissões evaporativas antropogênicas aumentam com a temperatura, e este aumento nas emissões pode ser associado ao

aumento nas concentrações de ozônio. Meteorologicamente, temperaturas mais elevadas são frequentemente associadas a altas pressões, condições de atmosfera estagnada que podem levar à redução da altura de mistura e aumentam a concentração de ozônio (SEINFELD e PANDIS, 1997).

As principais características da relação entre ozônio e seus precursores, NO_x e COV, pode ser demonstrada no gráfico das isopletas de ozônio, mostrada na Figura 2.1.



Adaptado de: SILLMAN, 1999.

As linhas contínuas representam taxas de produção do ozônio de 1; 2,5; 5; 10; 15; 20 e 30 ppb.h^{-1} . As linhas tracejadas com setas indicam a evolução calculada das concentrações de NO_x e COV em uma série de parcelas de ar no período de 8 horas (9h00 – 15h00), com razão COV/ NO_x inicial igual a 6 e especiação típica de centros urbanos dos Estados Unidos, baseada em cálculos mostrados em Milford et al. (1994).

Figura 2.1 - Isopletas da taxa líquida de formação de ozônio (ppb h^{-1} , linha contínua) como função de COV (ppbC) e NO_x (ppb) para dados meteorológicos médios de verão e céu sem nuvens.

As isopletas apresentadas na Figura 2.1 mostram que o processo de formação de ozônio é altamente não-linear com relação às concentrações de NO_x e COV. A linha que passa pelos pontos de máxima local de cada curva de taxa de formação de ozônio (linha pontilhada) pode ser

entendida como a divisão entre dois diferentes regimes fotoquímicos. Na região abaixo da linha tem-se o regime sensível a NO_x , no qual o ozônio aumenta com o aumento de NO_x e apresenta pouca alteração com a variação de COV. Na região de regime sensível a COV (ou saturado de NO_x), o ozônio aumenta com o aumento de COV e diminui com o aumento de NO_x (SILLMAN, 1999). Assim, para melhorar a qualidade do ar com relação às concentrações de ozônio devem ser contidas as concentrações de NO_x e COV, sendo que deve ser observada a relação entre as concentrações de NO_x e COV para avaliar qual dos poluentes deve ser submetido à maior redução (BAIRD, 2002). A redução de COV será efetiva na redução de ozônio somente se a sensibilidade a COV for predominante. Analogamente, a redução de NO_x será efetiva somente na região sensível a NO_x e poderá até aumentar a concentração de ozônio em regiões sensíveis a COV. No entanto, esta situação de diferenciação dos regimes não é estática, já que as concentrações dos poluentes vão mudando a todo instante na atmosfera. Assim, uma pluma de poluição possui característica de sensibilidade a COV quanto mais próxima das fontes de emissão, onde as concentrações de COV são mais elevadas. De acordo com o processamento das reações, as concentrações de COV vão diminuindo, a pluma torna-se envelhecida e a tendência é tornar-se sensível a NO_x (SILLMAN, 1999).

Em muitas áreas urbanas foram observadas características de regime sensível a COV, principalmente em regiões centrais de grandes cidades, como Los Angeles, Nova Iorque, Chicago e Milão. Além disso, em cada um destes locais foi possível identificar regime sensível a NO_x em locais à jusante com relação à direção predominante do vento (SILLMAN, 1999). Em outras áreas, as emissões biogênicas também podem ser significativas para a formação do ozônio troposférico (BORBON *et al.*, 2003).

Os altos níveis de ozônio troposférico têm atingido muitas áreas urbanas no mundo, originando episódios de poluição do ar decorrente das reações entre os poluentes induzidas pela luz. Este fenômeno é conhecido como *smog* fotoquímico. O processo de formação do *smog* envolve centenas de reações diferentes, sendo os principais reagentes o óxido nítrico (NO) e os compostos orgânicos voláteis (COV), ambos poluentes emitidos para a atmosfera a partir de processos de combustão e da queima incompleta de motores a combustão interna. A formação do *smog* fotoquímico também conta com uma parcela importante de radiação solar, que aumenta as concentrações de radicais livres que participam das reações. Como produtos finais são gerados ozônio, ácido nítrico e compostos orgânicos parcialmente oxidados e às vezes nitrados. Algumas

idades em que frequentemente são observados episódios de *smog* fotoquímico, como Los Angeles, Denver, Cidade do México, Tóquio, Atenas, São Paulo e Roma, possuem condições meteorológicas, geográficas (como a presença de montanhas) e de densidade da frota veicular que favorecem a ocorrência deste fenômeno (BAIRD, 2002).

2.4 EFEITOS ADVERSOS DE COV SOBRE A SAÚDE

Além dos efeitos prejudiciais dos COV sobre o meio ambiente e sua participação na formação do ozônio troposférico, outro fator que deve ser levado em consideração com relação às suas emissões é o efeito adverso sobre a saúde humana. Alguns tipos de COV podem provocar dores de garganta, mal-estar e tonturas, aumentam o risco de asma, e podem afetar os sistemas nervoso, imunológico e reprodutor. Alguns COV podem estar presentes em níveis considerados não perigosos em curto prazo, mas podem provocar efeitos mutagênicos ou carcinogênicos em exposições de longo prazo, como o benzeno e o tetracloroetano (MALLORQUÍ *et al.*, 2007).

Os produtos das reações de oxidação dos alquilbenzenos, como xilenos e trimetilbenzenos, na atmosfera incluem compostos potencialmente tóxicos e mutagênicos como aldeídos aromáticos, quinonas, dicarbonilas, epóxidos, além de aerossóis orgânicos secundários (MONOD *et al.*, 2001).

Gonçalves *et al.* (2005) estudaram a relação entre mortalidade infantil, variáveis meteorológicas e poluentes atmosféricos utilizando análise de componentes principais. As correlações sugerem que a relação entre os parâmetros é complexa e não-linear, mas identificaram uma associação positiva entre a mortalidade infantil e a concentração de ozônio no verão de 1992-1993, como obtido em trabalhos anteriores.

A relação entre poluição do ar e câncer tem sido constantemente demonstrada por estudos epidemiológicos. O ar ambiente, principalmente em ambientes urbanos densamente povoados, contém uma grande variedade de conhecidos compostos carcinogênicos, incluindo compostos orgânicos, como benzo[*a*]pireno e benzeno, e compostos inorgânicos, como arsênio e cromo. Muitas vezes estes compostos estão associados a material particulado. Experimentos *in situ* com ratos demonstraram o efeito da poluição do ar no favorecimento de aparecimento de câncer e outros trabalhos mostraram um aumento na freqüência de mutações em plantas e em ratos. Estes

trabalhos reforçam o conceito de que mesmo baixos níveis de poluição do ar podem favorecer o desenvolvimento de tumores, sendo que as emissões de diesel são uma das principais fontes associadas a este tipo de doença (CARVALHO-OLIVEIRA *et al.*, 2005). Carvalho-Oliveira *et al.* (2005) estudaram a emissão de material particulado de veículos movidos a diesel em São Paulo. Durante uma greve dos ônibus ocorrida em 2003, os pesquisadores coletaram amostras e demonstraram que os veículos a diesel contribuem para o aumento do potencial mutagênico das partículas. Além disso, nos dias de greve, as concentrações de material particulado na atmosfera foram drasticamente reduzidas, mostrando que estas fontes de emissão devem ser melhor monitoradas e controladas.

Também foi demonstrado com ensaios realizados em ratos que a exposição a áreas poluídas no estado de São Paulo provocam alterações inflamatórias no trato respiratório e tecido pulmonar, hipertrofia do epitélio secretor de mucosa, danos aos cílios nasais e um decréscimo no transporte mucociliar (PIRES-NETO *et al.*, 2006). Como o nariz é o primeiro contato do trato respiratório com a poluição do ar, se o epitélio nasal é danificado, o organismo torna-se mais vulnerável a gases reativos, que podem atingir até os pulmões.

Novaes *et al.* (2010) estudaram a influência da exposição crônica a altos níveis de poluição do ar derivado de emissões veiculares, principalmente NO₂ e MP, na superfície ocular e verificaram que as pessoas expostas relataram sintomas de desconforto ocular, como olhos secos, irritação e coceira.

Adami *et al.* (2006) estudaram a permeação de benzeno, tolueno e xilenos em tecido epitelial humano *in vitro* e sugerem que equipamentos de proteção individual adequados, como luvas, devem ser utilizados por trabalhadores em locais de contato direto com gasolina a fim de evitar problemas de saúde.

2.5 MONITORAMENTO E CONTROLE DE EMISSÕES DE COV

A obtenção exhaustiva e relevante de informações nas emissões de poluentes atmosféricos, em particular de COV, se faz necessária por dois principais motivos: 1) científico, para maior conhecimento das concentrações dos mesmos na atmosfera e para melhor compreensão dos

mecanismos fotoquímicos; e 2) político, para o desenvolvimento de estratégias de controle de emissões e seu impacto (BORBON *et al.*, 2003).

Além disso, o monitoramento traz compreensão a respeito das variações espaciais da poluição urbana, que são necessárias como forma de avaliação da exposição aos poluentes, mas também para identificar pontos críticos de poluição e outras áreas que necessitam de intervenção específica, bem como o auxílio no gerenciamento de tráfego e outras políticas de desenvolvimento (PARRA *et al.*, 2009).

As concentrações de COV na atmosfera podem ser monitoradas utilizando monitores passivos, que é uma técnica de alto custo-benefício. Na Suécia, monitores tipo tubo preenchidos com resina Tenax TA são utilizados há muitos anos pela Rede de Qualidade Urbana do Ar. Além disso, esta técnica apresenta ótimas correlações com medições realizadas em analisador automático de BTX para benzeno e tolueno (WIDEQVIST *et al.*, 2003).

A realização do monitoramento também se faz necessária para o conhecimento do impacto de atividades industriais, que são reconhecidamente grandes fontes de emissão de COV, principalmente as indústrias químicas e petroquímicas. Segundo Cetin *et al.* (2003), que realizaram amostragem de COV em torno de um complexo petroquímico, foram encontradas concentrações de COV de 4 a 20 vezes maior que em regiões urbanas. As concentrações de COV também são influenciadas pelas estações do ano, sendo que são maiores no verão, provavelmente devido a maior evaporação de fontes fugitivas.

As emissões de COV podem ser controladas por diversos fatores técnicos, como composição de combustíveis e dispositivos de controle de emissões, e por fatores ambientais, como temperatura ambiente (BORBON *et al.*, 2003).

As principais técnicas utilizadas para identificar fontes de emissão são análise de fatores e análise de componentes principais (JIA *et al.*, 2008).

2.6 CONCENTRAÇÕES DE COV EM ATMOSFERAS URBANAS E INDUSTRIAIS

Muitos estudos por todo o mundo vêm sendo realizados no intuito de conhecer melhor as atmosferas urbanas no que diz respeito às concentrações de COV e suas principais fontes de

emissão, e também sua participação na formação do ozônio troposférico. A seguir são relacionados alguns trabalhos de monitoramento de COV no Brasil e no mundo.

Monod *et al.* (2001) estudaram concentrações ambientes de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em 19 cidades da Europa, Ásia e América do Sul, e observaram razões constantes entre os xilenos e etilbenzeno em todos os locais amostrados, indicando que estes compostos são provenientes da mesma fonte de emissão em qualquer lugar do mundo. As concentrações de etilbenzeno também foram comparadas com eteno, que é um marcador de combustão, e com n-pentano, um marcador de evaporação, e mostraram que para todas as cidades, exceto Santiago e Praga, os alquilbenzenos estudados são emitidos exclusivamente por fontes veiculares. Comparando as concentrações dos alquilbenzenos com benzeno e tolueno foi observado que a principal fonte de emissões destes compostos em áreas dominadas por tráfego é a combustão. Além disso, as razões entre os três xilenos permanecem similares em diferentes tipos de ambiente, tanto urbano quanto próximo a combustão de biomassa.

Segundo Ho *et al.* (2004), que estudaram a variação das concentrações de COV durante o dia e de acordo com a estação do ano na atmosfera de Hong Kong, as maiores concentrações encontradas foram de tolueno ($54,3 \mu\text{g m}^{-3}$ no inverno e $39,2 \mu\text{g m}^{-3}$ no verão). Além disso, a maioria dos COV monitorados apresentou concentrações mais elevadas no inverno, sendo as emissões de exaustão veicular dominantes, devido à menor evaporação a baixas temperaturas.

Sodré *et al.* (2008) estudaram as concentrações das principais carbonilas (formaldeído, acetaldeído e acetona) em ambientes públicos do Rio de Janeiro, como salas de cinema, ônibus climatizados, salas de aula, bibliotecas e hospitais públicos, entre outros, e encontraram concentrações de formaldeído acima do valor de exposição recomendado pela NIOSH (*National Institute of Occupational Safety and Health*). Montero *et al.* (2001) também estudaram compostos carbonílicos na atmosfera de São Paulo e verificaram que os compostos mais abundantes eram ácido fórmico e acético, entre os ácidos carboxílicos, e formaldeído e acetaldeído, entre os aldeídos. Também observaram que as concentrações destes compostos estão relacionadas à emissão direta pelos veículos, mas principalmente pela atividade fotoquímica que ocorre no período da tarde, particularmente em dias de intensa radiação solar.

Concentrações dos principais COV emitidos por fontes veiculares, como BTEX, foram monitorados por Parra *et al.* (2009) em Pamplona, no norte da Espanha, utilizando tubos de aço inox preenchidos com resina Tenax TA. As concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-

xileno e o-xileno encontradas foram: $2,84 \pm 0,87$; $13,26 \pm 3,64$; $2,15 \pm 0,55$; $3,38 \pm 0,89$; e $2,63 \pm 0,75 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente.

Hidrocarbonetos e carbonilas foram estudados na cidade de São Paulo na busca de obter mais informações sobre a influência das emissões desta metrópole na química atmosférica regional-global (MARTINS *et al.*, 2008). Os principais compostos carbonílicos encontrados foram acetaldeído e formaldeído, que são geralmente emitidos por evaporação de etanol e gasolina, respectivamente. Entre os hidrocarbonetos foram analisados compostos como: benzeno, n-heptano, tolueno, clorobenzeno, etilbenzeno, i-propilbenzeno (cumeno), o-xileno, m+p-xileno, 1,3,5-trimetilbenzeno e n-decano. Os compostos encontrados em maior abundância foram: tolueno ($7,5 \pm 3,4$ ppbv), n-decano ($3,2 \pm 2,0$ ppbv), benzeno ($2,7 \pm 1,4$ ppbv) e 1,3,5-TMB ($2,2 \pm 1,5$ ppbv). Neste trabalho também foram estudadas as razões entre os BTEX, que fornecem indicações a respeito da origem das emissões bem como da idade da pluma analisada. Razões entre benzeno e tolueno (B:T) entre 0,2 e 0,5 têm sido consideradas indicativas de emissões predominantemente veiculares, sendo encontrada em São Paulo uma razão B:T igual a $3,2 \pm 0,10$. A razão xilenos/etilbenzeno (X:E) encontrada em São Paulo foi de $2,0 \pm 0,7$, e indica a proximidade entre o local de amostragem e a(s) fonte(s) de emissão, pois os xilenos são altamente reativos, de forma que quanto maior a influência das concentrações de xilenos, menos envelhecida é a pluma.

Albuquerque (2007) também estudou COV para a atmosfera de São Paulo e identificou que, dentre os compostos estudados, o poluente mais abundante foi o tolueno, encontrado na faixa de 7,8 a 28,2 $\mu\text{g m}^{-3}$. Além disso, os BTEX encontrados representaram aproximadamente 53% do total de COV estudados.

Guo *et al.* (2007) estudaram COV contendo de 1 a 8 carbonos na atmosfera de Hong Kong em três locais com características diferentes (urbano, suburbano e rural). A amostragem foi realizada com *canisters* de aço inoxidável e as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama e espectrometria de massas. Os resultados obtidos neste trabalho são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Concentrações de COV medidas entre setembro de 2002 a agosto de 2003 em quatro locais de Hong Kong (pptv, quando não especificado).

Composto	Característica do Local			
	Rural	Urbano	Suburbano 1	Suburbano 2
CO (ppbv)	310	376	351	511
CH ₄ (ppmv)	1.888	1.925	1.901	2.024
Etano	1.787	1.829	1.724	2.116
Propano	861	1.595	1.196	2.545
i-Butano	341	899	502	1.461
n-Butano	592	1.464	951	2.625
i-Pentano	369	519	450	1.143
n-Pentano	172	250	230	541
Eteno	859	1.465	1.297	2.674
Propeno	141	315	246	606
i-Buteno	114	173	140	344
1-Buteno	52	92	75	193
Isopreno	334	178	148	192
1,3-Butadieno	19	48	38	106
Etino	1365	1.950	1.768	2.872
Benzeno	402	417	464	731
Tolueno	1033	2.765	2.265	4.340
o-Xileno	57	222	163	306
m-Xileno	95	445	311	590
p-Xileno	62	258	178	340
Etilbenzeno	123	395	346	545

Como pode ser observado pelos resultados da Tabela 2.1, o local com característica rural apresenta as menores concentrações de COV, principalmente de xilenos, que são compostos com elevada reatividade fotoquímica, indicando que a pluma deste local é envelhecida. Ou seja, a maioria dos COV encontrados nesta região é resultado de transporte de outras localidades, exceto o isopreno, que é característico de emissões biogênicas, e é característico deste local. O local com característica suburbana (Suburbano 2) apresentou as maiores concentrações médias de COV, atribuídas a fontes diretas de emissões veiculares e industriais (GUO *et al.*, 2007).

A Tabela 2.2 apresenta dados do monitoramento de COV realizado na região urbana de Dunkerque, cidade do norte da França, com uma população de 200.000 habitantes e intensa atividade industrial (BADOL *et al.*, 2008). As concentrações médias encontradas em Dunkerque são coerentes com concentrações de outros locais urbanos e suburbanos da França e de cidades de outros países, embora exista uma forte influência industrial nesta cidade.

Tabela 2.2 – Concentrações médias de COV, em ppb, medidas em Dunkerque, França no período de setembro de 2002 a agosto de 2003.

Composto	Concentração média (ppb)	Composto	Concentração média (ppb)
Etano	4,40	1,4-etiltolueno	0,06
Propano	2,28	1,2,3-trimetilbenzeno	0,07
Etileno	3,06	Ciclohexano	0,10
Tolueno	1,06	Metilciclohexano	0,7
Butano	1,03	Decano	0,06
Acetileno	0,87	2-metil-1-buteno	0,07
Isopentano	0,94	metilciclopenteno	0,04
Isobutano	0,68	<i>Trans</i> -2-buteno	0,08
Benzeno	0,53	Nonano	0,05
m+p-xileno	0,53	1,3,5-trimetilbenzeno	0,05
Propeno	1,07	<i>Iso</i> -octano	0,05
Pentano	0,53	Octano	0,05
o-Xileno	0,20	<i>Cis</i> -2-buteno	0,07
2-metilpentano	0,23	1,3-butadieno	0,06
Etilbenzeno	0,17	Ciclopenteno	0,03
Isobuteno	0,16	<i>Trans</i> -2-penteno	0,04
Hexano	0,22	Tetracloroetileno	0,04
2-metilhexano	0,13	1-penteno	0,03
1,2,4-trimetilbenzeno	0,14	Estireno	0,04
2,3-dimetilbutano	0,14	2-metilheptano	0,03
3-metilpentano	0,13	Isopreno	0,04
1,3-etiltolueno	0,09	1-hexeno	0,03
Heptano	0,11	2,3,4-trimetilpentano	0,02
1-buteno	0,20	3-metil-1-buteno	0,01
2,2-dimetilbutano	0,14	<i>Cis</i> -2-penteno	0,02
3-metilhexano	0,08		

Nos capítulos a seguir são mostradas as etapas de desenvolvimento deste trabalho.

3. INVENTÁRIO DE EMISSÕES

3.1 REVISÃO DE LITERATURA

Um inventário de emissões é uma ferramenta que torna possível a identificação de emissões de poluentes, sua proveniência, quantidade e localização; pode ser produzido a partir da compilação de dados de concentrações de fontes de poluentes atmosféricos. Estas informações quantitativas sobre as emissões e suas fontes auxiliam diversos tipos de medidas (EMEP, 2007; U.S. EPA, 1999; EEA, 2003), como:

- Informar os responsáveis pelas emissões bem como a população;
- Definir as prioridades ambientais e identificar as atividades responsáveis pelos problemas;
- Estabelecer uma linha de base para medidas de planejamento e controle;
- Avaliar o potencial de impacto ambiental e as implicações de diferentes estratégias de mitigação das emissões;
- Avaliar os custos e benefícios ambientais de diferentes políticas de redução das emissões;
- Monitorar as concentrações ambientais dos poluentes para determinar conformidades ou não conformidades com os padrões estabelecidos;
- Monitorar ações de políticas de redução;
- Servir como dados de entrada para a utilização de modelos preditivos da concentração de poluentes;
- Servir como dados para estudos de avaliação de riscos à saúde humana;
- Estabelecer locais adequados para a implantação de monitores da qualidade do ar.

Segundo Lucon (2003), a classificação de um inventário é feita de acordo com sua abrangência, havendo inventário de escala global, inventário de escala regional fronteira ou inventário de escala regional. Um inventário de escala global considera poluentes atmosféricos de efeito global, como é o caso dos gases de efeito estufa; o inventário de escala regional fronteira é mais utilizado na Europa, sendo uma exigência de diversos acordos internacionais, nos quais os

estados-membros informam suas emissões de forma a atender suas obrigações e para avaliar se são necessárias medidas mais restritivas no controle das emissões; o inventário de escala regional é utilizado com a finalidade de monitorar a qualidade ambiental de uma região mais restrita, como por exemplo, uma região metropolitana.

Além disso, o inventário pode conter dados de três tipos de fontes: pontuais, área e linha. Nas fontes pontuais as estimativas de emissões são fornecidas para fontes individuais, estacionárias e normalmente de altas magnitudes. As fontes áreas possuem emissões menores e mais difusas. As emissões veiculares de transporte rodoviário, ferrovias, navegação e aviação podem ser distribuídas como fontes linha (EMEP, 2007).

Existem dois tipos de abordagem que podem ser utilizados no desenvolvimento de um inventário de emissões (U.S. EPA, 2001):

- Abordagem *top-down*. Representa estimativas de emissões baseadas em dados mais abrangentes, como dados nacionais, que são escalonados para a área de estudo de inventário.
- Abordagem *bottom-up*. Estima emissões de fontes individuais e soma todas as fontes para obter estimativas em nível regional ou nacional.

No caso de um inventário de emissões veiculares, a abordagem *top-down* parte de dados de consumo nacional de combustíveis para chegar à estimativa de emissões de uma determinada região, enquanto a abordagem *bottom-up* considera as emissões de um veículo e soma todas as emissões para o número total de veículos da região de estudo.

Fatores importantes que devem ser levados em consideração na preparação de um inventário são: os tipos de emissões a serem considerados (por exemplo: reais, potenciais ou permitidas), a disponibilidade de dados e o custo, o qual depende do método apropriado selecionado para a estimativa das emissões. Com relação ao método empregado para a obtenção das estimativas de emissões, este deve ser analisado caso a caso de acordo com alguns itens que sugerem a relação entre o custo e a precisão das estimativas, como:

- disponibilidade de dados de qualidade necessários para desenvolver as estimativas de emissões;

- praticidade do método para a categoria específica das fontes consideradas;
- intenção de uso do inventário;
- prioridade das categorias das fontes;
- tempo disponível para o preparo do inventário;
- recursos disponíveis (humanos e financeiros).

A Figura 3.1 mostra a relação entre o custo e a qualidade das estimativas de acordo com a metodologia empregada.

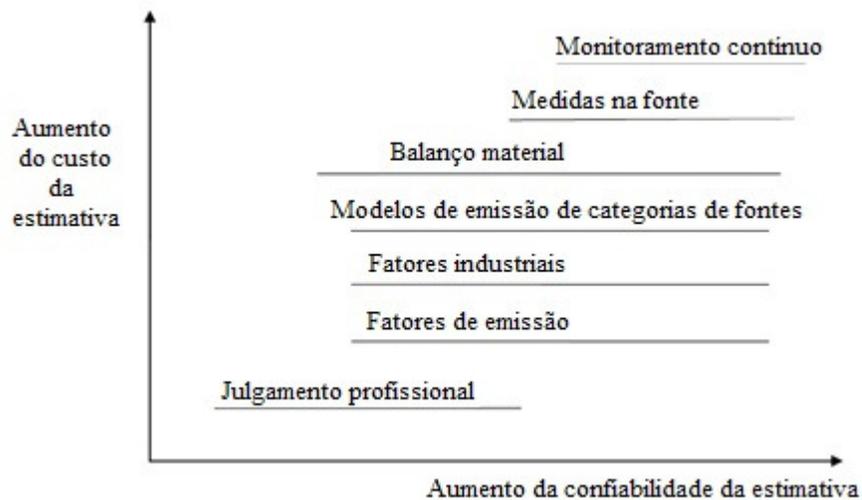


Figura 3.1 – Hierarquia das metodologias empregadas para estimativa de emissões (U.S. EPA, 2001).

O monitoramento contínuo fornece medidas reais das emissões em curtos intervalos de tempo. No entanto, normalmente não é possível sua aplicação devido ao seu elevado custo de aquisição e manutenção, de forma que outros métodos devem ser considerados. Assim, segundo U.S. EPA (2001), os três principais métodos de estimativas de emissões que podem ser empregados são: medidas em fontes, balanços materiais e fatores de emissões. Se nenhum destes métodos puder ser utilizado então é considerada uma aproximação ou estimativa baseada na opinião de um especialista no processo. Quanto maior o risco de investimento envolvido, como no caso de efeitos de regulamentação, a utilização de métodos mais sofisticados e mais caros pode-se fazer necessária. Para riscos menores o uso de fatores de emissões e modelos de emissão são perfeitamente aceitáveis.

As medidas em fontes constituem um procedimento experimental no qual as emissões são diretamente medidas em sua fonte de emissão por um curto período de tempo, que depende do poluente monitorado. Normalmente este procedimento é realizado em chaminés ou respiros de processo. Este tipo de medida também fornece dados reais, assim como os monitores contínuos. A principal diferença está no tempo de realização da medida. Porém, este tipo de estimativa apresenta uma importante desvantagem com relação ao elevado tempo de preparo para a amostragem e equipamentos envolvidos, tornando-a muito cara. Além disso, nem sempre é possível realizar a medida experimental por falta de estrutura no processo (U.S. EPA, 2001).

O balanço material é uma técnica que determina estimativas de emissões a partir de cálculos de balanço relacionando a quantidade do material que entra no processo, a quantidade que sai do processo por todas as rotas e a quantidade que compõe o produto.

A equação de balanço material que representa a estimativa básica de emissões é dada pela Equação (3.1):

$$E_A = (q_{entra} - q_{sai}) \times c_A \quad (3.1)$$

na qual: E_A indica as emissões totais para um poluente A; q_{entra} é a quantidade de material que entra no processo; q_{sai} é a quantidade de material que sai do processo como resíduo, como matéria recuperada (ou reciclada) ou no produto; c_A é a concentração do poluente A no material.

Os fatores de emissão fornecem estimativas generalizadas de emissões típicas de categorias de fontes ou de fontes individuais dentro de uma categoria. Este método é muito empregado em inventários de fontes pontuais e estima as emissões a partir da taxa na qual o poluente é emitido para a atmosfera, como resultado da atividade de processo. Os fatores de emissão são calculados a partir de dados medidos ou de outras estimativas e, apesar de não fornecer dados de emissões reais, as estimativas obtidas são muito razoáveis (U.S. EPA, 2001).

A estimativa de emissões utilizando os fatores de emissão emprega alguns dados de entrada, como: informação da atividade do processo, por exemplo, vazão de entrada; fator de emissão disponível para aquela atividade; informações do equipamento e dispositivos de controle, quando existente. Estes dados são representados pela Equação (3.2):

$$ER = N \times FE \times \left(1 - \frac{C}{100}\right) \quad (3.2)$$

na qual ER é a estimativa da taxa de emissões, N é o nível de atividade do processo, FE é o fator de emissão, C é o controle de processo, expresso em porcentagem; $C = 0$ se as emissões são não controladas.

Os modelos de emissão são utilizados principalmente quando a estimativa de emissões através de cálculos manuais é muito trabalhosa. São baseados em valores de medidas, sendo que o modelo computacional pode ser teórico ou empírico. O modelo teórico é baseado em equações que representam os fenômenos que ocorrem no processo e é validado com os dados reais. Os modelos empíricos são baseados em equações que representam as correlações estatísticas das variáveis independentes (U.S. EPA, 2001).

Alguns tipos de modelos de emissão desenvolvidos pela U.S. EPA (U.S. EPA, 2010a) e utilizados também no Brasil para diversos tipos de estudos são:

- TANKS: utilizado para estimar emissões de COV e poluentes atmosféricos perigosos em tanques de estocagem de teto fixo e teto flutuante.
- SPECIATE: é um repositório de perfis de especiação de compostos orgânicos totais (COT) e material particulado (MP) para uma variedade de fontes para uso em estudos de contribuição de fontes.
- LandGEM (*Landfill Gas Emissions Model*): é um modelo de emissões de gases em aterros utilizado na estimativa de taxas de emissões para gases totais de aterro, metano, dióxido de carbono, compostos orgânicos não metano e alguns poluentes individuais de aterros de resíduos sólidos.
- WATER9: é um modelo de tratamento de efluentes, que consiste em equações analíticas para a estimativa de emissões atmosféricas de poluentes individuais em correntes de efluentes e em locais de armazenamento, tratamento e disposição de resíduos. Possui um banco de dados com diversos compostos orgânicos.

3.2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVO DO INVENTÁRIO DE EMISSÕES

O desenvolvimento de um inventário de emissões em âmbito regional constitui uma importante ferramenta para planejamento, manutenção e controle da qualidade do ar. O inventário pode ser utilizado na análise e modelagem de dispersão, no desenvolvimento de estratégias de controle da poluição do ar, no planejamento e/ou adequação de redes de monitoramento da qualidade do ar, no uso e ocupação do solo, na identificação de responsabilidade sobre as emissões, entre outros. Além disso, quando associado aos dados de monitoramento ambiental, fornecem uma indicação direta de tendências anuais na qualidade do ar (PIRES, 2005).

Para fins de conhecimento da qualidade do ar devem ser levadas em consideração tantas fontes quanto for possível detalhar no inventário. Em uma região urbana devem ser consideradas tanto fontes industriais (pontuais), quanto veiculares (móveis, traduzidas como fontes linha em função dos traçados rodoviários) e também fontes áreas, como no caso de queimadas ou lagoas de tratamento e parques de tancagem.

Neste trabalho foi realizado um inventário de emissões da Região Metropolitana de Campinas (RMC) utilizando a abordagem *bottom-up* e a metodologia de fatores de emissão para as fontes móveis (veiculares) e também foram incluídas as fontes industriais obtidas do Relatório de Qualidade do Ar da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (CETESB, 2009). O principal objetivo da realização deste inventário foi utilizar as estimativas de emissão como dados de entrada no estudo de dispersão de poluentes atmosférico da RMC, que está detalhado no Capítulo 4. Os resultados obtidos foram comparados com o inventário de emissões da CETESB. Também foram comparadas as emissões veiculares e industriais da RMC.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE ESTUDO

A Região Metropolitana de Campinas (RMC) está localizada na região oeste do estado de São Paulo e é composta por 19 municípios (Americana, Artur Nogueira, Campinas, Cosmópolis, Engenheiro Coelho, Holambra, Hortolândia, Indaiatuba, Itatiba, Jaguariúna, Monte Mor, Nova Odessa, Paulínia, Pedreira, Santa Bárbara d'Oeste, Santo Antonio de Posse, Sumaré, Valinhos e

Vinhedo). São mais de 2,6 milhões de habitantes, sendo que Campinas, que é a cidade sede da região, possui quase 40% desta população (IBGE, 2009).

A região é servida de uma ótima malha rodoviária, com destaque para as Rodovias Anhanguera e Bandeirantes que ligam a capital ao interior do estado e ao sul do estado de Minas Gerais; a Rodovia D. Pedro I (SP-065) que liga a região à Dutra (BR-116) e à Fernão Dias (BR-381); e a Rodovia Santos Dumont (SP-75) que dá acesso à Castello Branco (BR-374) e à região de Sorocaba.

Outro fator importante é a presença do Aeroporto Internacional de Viracopos, segundo maior em movimento de carga aérea e primeiro em volume e valor de importação do Brasil, além dos Aeroportos Campo dos Amarais e de Bragança Paulista (São Paulo, 2007).

Dada sua localização e infra-estrutura privilegiada, esta região possui uma economia diversificada e complexa. O Produto Interno Bruto (PIB) da região é composto da seguinte forma: agropecuária, 2,5%; indústria, 37,6%; e serviços, 59,9%. A agroindústria apresenta uma sólida sinergia entre a agropecuária e as indústrias locais, sendo que a facilidade de acesso dos centros agrícolas ao grande mercado consumidor da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e aos terminais de exportação do litoral favoreceram o crescimento do setor. O setor industrial da RMC é um dos mais expressivos do país, representando seu terceiro maior parque industrial, sendo também muito diversificado, contando com indústrias dos ramos automotivo, têxtil, metalúrgico, alimentício, petroquímico, farmacêutico, além de contar com centros de tecnologia da informação e comunicação, eletrônica e química fina. O setor de serviços é o grande destaque da região, constituindo um pólo regional de grande atrativo para todo o interior paulista. Podem-se destacar os complexos universitários, redes educacionais, serviços bancários, imobiliários, logística, comércio, turismo, alimentação, entre outros (São Paulo, 2007).

3.4 METODOLOGIA UTILIZADA

Na estimativa de emissões da Região Metropolitana de Campinas foram consideradas emissões veiculares e industriais. O inventário de emissões veiculares, bem como as emissões industriais, foi realizado considerando-se todos os municípios da RMC. O ano base considerado foi 2008.

As estimativas das emissões veiculares foram determinadas pela metodologia de fatores de emissão. Os fatores de emissão considerados são médias ponderadas para cada ano-modelo pelo seu volume de produção e são valores utilizados pela CETESB em seus inventários, reportados nos relatórios anuais de qualidade do ar (CETESB, 2009).

Neste trabalho, as variáveis levadas em consideração foram: o perfil da frota (distribuição por tipo de veículo); a distribuição da idade da frota; o fator de deterioração (aumento das emissões) em função da idade do veículo; as distâncias médias percorridas em função da idade do veículo; e o tipo de combustível utilizado (gasolina, etanol, diesel e bicombustíveis). A abordagem utilizada para os cálculos das emissões foi do tipo *bottom-up*, ou seja, as emissões por veículo são somadas para se obter as emissões totais da RMC. Os poluentes estudados foram: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado (MP) e aldeídos (RCHO). Emissões de material particulado foram consideradas apenas para veículos movidos a óleo diesel e as emissões de aldeídos apenas para automóveis e comerciais leves movidos a etanol.

3.4.1 Emissões Veiculares

3.4.1.1 Distribuição da Idade da Frota de Campinas

A distribuição da idade da frota é um conjunto de informações de extrema importância uma vez que os veículos mais novos apresentam quilometragem média anual maior do que os carros mais velhos. Por outro lado, os veículos mais velhos têm emissões maiores de poluentes para a atmosfera em função da deterioração dos sistemas de controle de emissões, da falta de manutenção e da perda de eficiência devido ao desgaste.

Até o momento não existem informações estatísticas disponíveis sobre o perfil da frota da Região Metropolitana de Campinas, como a distribuição de idade e a quilometragem média percorrida, entre outras informações. Desta forma, neste trabalho foram utilizados dados de um estudo realizado em 2004 na Região Metropolitana de São Paulo pelo *International Sustainable Systems Research Center* (ISSRC) empregando o software IVE – *International Vehicle Emissions* (ISSRC, 2008). O estudo do ISSRC fez levantamentos estatísticos sobre a frota veicular da RMSP, tais como: distribuição dos veículos em termos de tipo (carros de passeio, caminhões, ônibus, motocicletas e táxis) através de análise de imagens; distância média percorrida, através de

levantamento em estacionamentos de carros; velocidade média percorrida, determinada em campo através do uso de sistema de posicionamento global (*global positioning system* – GPS) em rotas previamente selecionadas; potência média de cada tipo de veículo; e ciclo de parada e arranque. Como não há ainda estudo similar para RMC e, tendo em vista a similaridade do perfil sócio-econômico das regiões metropolitanas de São Paulo e Campinas, consideraram-se, para efeito da elaboração deste inventário, as seguintes hipóteses:

- a distribuição da idade da frota de Campinas é similar à da RMSP; e
- a quilometragem média percorrida é a mesma nas duas regiões.

Para a RMSP foram utilizados dados do Departamento de Trânsito do Estado de São Paulo de distribuição da idade da frota para a capital (DETRAN – SP, 2008). Com estes dados foi possível calcular a distribuição da idade da frota da RMSP, em porcentagem (%). A distribuição percentual da idade da frota para a RMSP foi aplicada para a frota total da RMC e assim foi estimado o número de veículos de cada idade. Estes dados são mostrados no Anexo A, Tabelas A.1 e A.2.

3.4.1.2 Perfil da Frota

Os veículos de Campinas foram divididos em quatro categorias: automóveis, comerciais leves (microônibus e camionetas), veículos pesados (caminhões, reboques, ônibus e outros) e motocicletas, de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Distribuição segundo tipo de veículo para o município de Campinas.

Tipo de veículo	%
Automóveis	69,61
Comerciais Leves	6,76
Veículos Pesados	3,99
Motocicletas	19,64
TOTAL	100,00

Fonte: DETRAN-SP, 2008.

Esta distribuição foi usada neste trabalho para toda a RMC. Aplicando os dados da Tabela 3.1 aos dados totais da frota da RMC (Anexo A, Tabela A.2) foram obtidos os números de veículos de cada idade para as categorias selecionadas, mostradas no Anexo A, Tabela A.3.

3.4.1.3 Cálculo das Estimativas de Emissões

A partir da obtenção do número de veículos de cada categoria, foram calculadas as emissões separadamente para cada tipo de poluente. A mesma metodologia foi aplicada para todas as categorias de veículos, de acordo com o esquema mostrado na Figura 3.2.

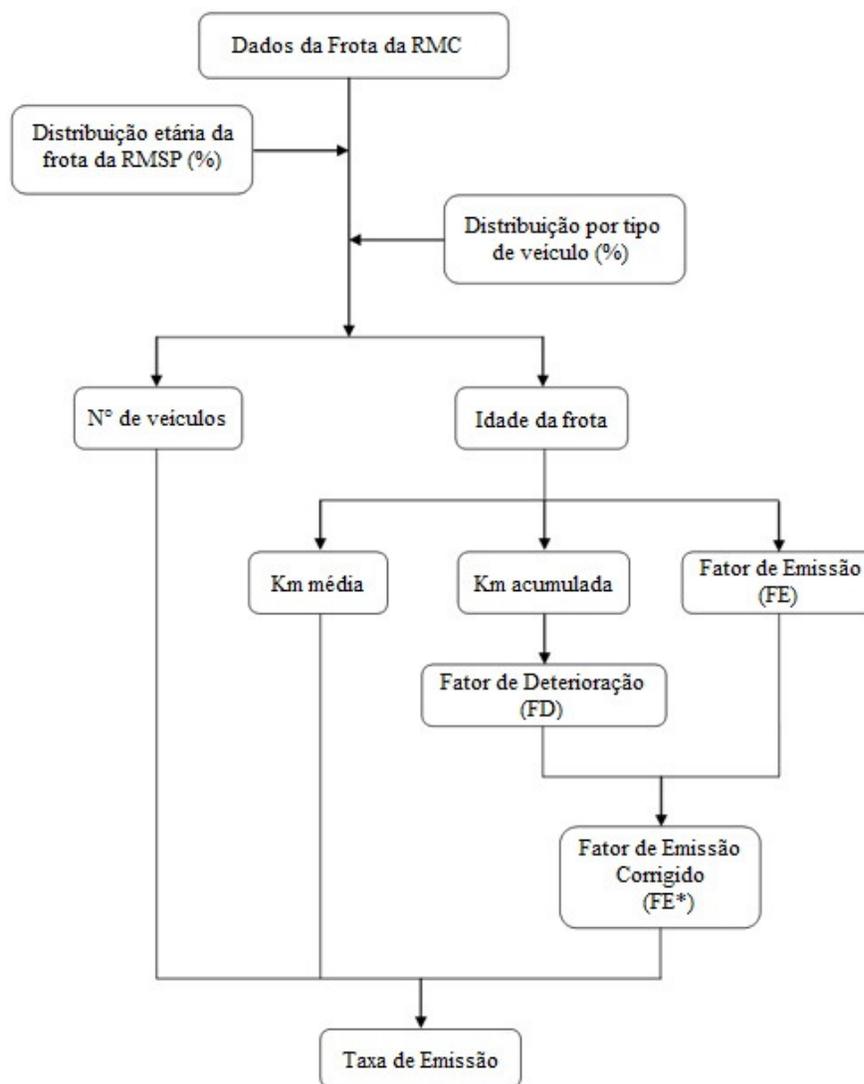


Figura 3.2 – Esquema da metodologia de cálculo utilizada para estimativa das emissões.

A partir da frota total da RMC foram obtidas as distribuições, em porcentagem, de acordo com a idade dos veículos e com as categorias selecionadas. Desta forma, foram calculadas as estimativas de emissões para cada categoria e cada poluente.

A partir da idade da frota foram utilizados: o fator de emissão para veículos novos da CETESB (*FE*), a quilometragem média anual percorrida e a quilometragem acumulada do

veículo durante sua vida útil até o ano base (2008). Juntamente com o fator de emissão, um fator de deterioração (FD), que depende da idade do veículo e que está diretamente relacionado com a sua quilometragem acumulada, foi calculado. Para determinar a quilometragem acumulada de acordo com a idade do veículo foi utilizada a Equação (3.3) (ISSRC, 2008):

$$z = -367,87v^2 + 13.644v \quad (3.3)$$

na qual, z é a quilometragem acumulada (km), e v é a idade do veículo (ano).

Os fatores de deterioração para os poluentes monóxido de carbono e hidrocarbonetos foram calculados pelas Equações (3.4) e (3.5) (MURGEL *et al.*, 1987):

$$FD_{CO} = \frac{56,34 + 2,55Y}{56,34} \quad (3.4)$$

$$FD_{HC} = \frac{4,43 + 0,25Y}{4,43} \quad (3.5)$$

nas quais:

$$Y = \frac{z}{1,61 \times 10^4} \quad (3.6)$$

e z é a quilometragem acumulada calculada na Equação (3.3). O valor de Y é constante e igual a 6,27 para veículos com mais de 100.000 km percorridos. Além disso, os fatores de deterioração para outros poluentes, como NO_x , MP e RCHO foram considerados iguais a 1,0 (MURGEL *et al.*, 1987).

Assim, multiplicando-se o fator de emissão pelo fator de deterioração obteve-se um fator de emissão corrigido ($FE^* = FE \times FD$): Então, para cada idade da frota, calculou-se a taxa de emissão anual/idade da frota pela Equação (3.7):

$$\text{Taxa de emissão anual/idade} = n^\circ \text{ de veículos} \times \text{km média anual} \times FE^* \quad (3.7)$$

Somando todos os resultados calculou-se-se a taxa de emissão anual total da frota usando a Equação (3.8).

$$\text{Taxa de emissão total} = \sum_{idade} (n^{\circ} \text{ de veículos} \times \text{km média anual} \times FE^*) \quad (3.8)$$

Um exemplo da metodologia de cálculo é apresentado no Anexo A.

Automóveis

Para os automóveis foi obtida a distribuição percentual por tipo de combustível baseada na distribuição percentual do licenciamento de veículos novos (BRASIL, 2009), que fornece para cada ano, a porcentagem de veículos leves de cada tipo de combustível, sendo considerados os automóveis movidos a gasolina, a etanol e bicombustíveis (gasolina e/ou etanol).

Para automóveis a gasolina e a etanol foram utilizados os fatores de emissão corrigidos. Para os automóveis bicombustíveis foram utilizados os fatores de emissão de veículos leves novos do tipo *flex*-álcool, por considerar que este seja o tipo de combustível mais utilizado neste tipo de veículo atualmente.

A quilometragem média anual percorrida de automóveis foi considerada igual a 20.000 km no primeiro ano de uso do veículo e uma taxa de redução anual de 2% com o aumento da idade (ISSRC, 2008). Assim, usando as equações (3.7) e (3.8) foram determinadas as taxas de emissão por idade e total para esta categoria de veículos.

Comerciais Leves

Neste trabalho foram considerados veículos comerciais leves as caminhonetes e os micro-ônibus. A distribuição etária por tipo de combustível para esta categoria também foi realizada a partir de dados de licenciamento de veículos novos (BRASIL, 2009) e foram considerados veículos movidos a gasolina, a etanol, bicombustíveis e a diesel. Os fatores de emissão foram considerados iguais aos de automóveis para os comerciais leves a gasolina, a etanol e bicombustíveis. Para os comerciais leves movidos a diesel os fatores de emissão utilizados foram iguais aos de veículos pesados.

A quilometragem média anual percorrida por este tipo de veículo também foi considerada como uma média da quilometragem de automóveis e de veículos pesados. A quilometragem

média percorrida por caminhonetes foi considerada intermediária entre automóveis e caminhões, e de microônibus, entre automóveis e ônibus. A participação de cada tipo de veículo compõe uma média ponderada. A quilometragem média calculada para caminhonetes foi igual a 35.750 km/ano (média entre 20.000 e 51.500) e para microônibus, 46.750 km/ano (média entre 20.000 e 73.500). As caminhonetes representam 93,45% dos veículos comerciais leves e os microônibus, 6,55%, de forma que a média ponderada para o cálculo da quilometragem média anual percorrida é dada por:

$$\text{km média anual percorrida} = (0,9345 \times 35.750) + (0,0655 \times 46.750) = 36.470 \sim 36.500 \text{ km/ano}$$

Assim, a quilometragem média anual percorrida para o primeiro ano de uso de veículos comerciais leves foi igual a 36.500 km/ano. Usa-se uma redução de 2% para cada ano de uso do veículo (ISSCR, 2004). A quilometragem acumulada de acordo com a idade dos veículos foi calculada pela Equação (3.3) e os fatores de deterioração pelas Equações (3.4), (3.5) e (3.6). A taxa de emissão total por poluente foi calculada de acordo com a Equação (3.8).

Veículos Pesados

Os veículos pesados foram considerados todos movidos a diesel nesta pesquisa. Os fatores de emissão para esta categoria foram obtidos dos Relatórios de Qualidade do Ar da CETESB para o período de 2001 a 2005 (CETESB, 2002-2006). Para os veículos anteriores a 2001 foram considerados fatores de emissão iguais a 2001, e para veículos posteriores a 2005 foram considerados valores do fator de emissão igual a 2005. Os fatores de emissão utilizados são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Fatores de Emissão utilizados para Veículos Pesados.

Ano	Fatores de Emissão (g/km)			
	CO	HC	NO _x	MP
2001	17,8	2,9	13,0	0,81
2002	17,8	2,9	13,0	0,81
2003	17,8	2,9	13,0	0,81
2004	15,60	2,48	11,17	0,62
2005	15,00	2,36	10,74	0,57

Fonte: CETESB, 2002-2006.

A quilometragem acumulada para veículos pesados também foi calculada utilizando-se a Equação (3.3). A quilometragem média anual percorrida para o primeiro ano de uso foi considerada igual à média ponderada das quilometragens médias de caminhões e de ônibus de acordo com a sua participação nesta categoria, de acordo com:

$$\text{km média anual percorrida} = (0,8346 \times 51.500) + (0,1654 \times 73.500) = 55.139 \sim 55.150 \text{ km/ano}$$

A taxa de redução anual da quilometragem média percorrida é de 2% (ISSRC, 2008). Os fatores de deterioração para CO, HC e a quilometragem acumulada utilizados para veículos pesados foram os mesmos que os utilizados para automóveis, e calculados pelas Equações (3.4),(3.5) e (3.6).

Motocicletas

Para motocicletas foram utilizados fatores de emissão de motocicletas novas e similares (CETESB, 2009), considerando que todas são movidas a gasolina, são nacionais e possuem motor igual ou menor a 150 cilindradas. A quilometragem média anual percorrida para o primeiro ano de uso é igual a 12.000 km (MURGEL *et al.*, 1987) e a taxa de redução anual é de 2% (ISSRC, 2008). A quilometragem acumulada também foi calculada pela Equação (3.3), bem como os fatores de deterioração (Equações (3.4) e (3.5)) e a quilometragem acumulada (Equação (3.6)).

3.4.2 Emissões Industriais

As principais emissões industriais da RMC, consideradas como fontes estacionárias, foram obtidas do Relatório de Qualidade do Ar de 2008 (CETESB, 2009) e são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Estimativas das principais fontes industriais da RMC (CETESB, 2009).

Empresa	Município	Setor	Emissões (t/ano)			
			CO	HC	NO _x	MP
Ajinomoto	Limeira	Alimentício	27,48	4,57	114,16	10,89
Antibióticos do Brasil	Cosmópolis	Farmacêutico	ND	0,40	25,60	4,60
Ashland	Campinas	Resinas e fundição	0,30	0,08	3,27	0,70
Bann Química Ltda.	Paulínia	Química	4,55	0,75	18,20	1,78
BSH	Hortolândia	Automotivo	40,60	9,40	16,86	1,78
Cargill Nutrição Animal Ltda	Paulínia	Alimentício	0,79	0,19	8,54	1,93
Companhia Brasileira de Bebidas	Jaguariúna	Alimentício	8,73	1,44	34,94	3,42
Cooperativa Pecuária Holambra	Holambra	Agroindústria	ND	0,68	6,62	25,47
Covolán Beneficiamentos Têxteis Ltda.	Itatiba	Têxtil	0,83	0,12	2,91	0,28
Ester	Cosmópolis	Açúcar e Álcool	ND	ND	ND	423,98
Evonik Degussa Ltda	Paulínia	Química	30,84	ND	101,56	28,13
Galvani Ind. Com e Serviços Ltda	Paulínia	Construção civil	ND	ND	27,05	46,43
Goodyear do Brasil	Americana	Automotivo	10,45	1,72	41,79	4,09
Hércules do Brasil Produtos Químicos Ltda	Paulínia	Química	0,44	0,11	4,80	1,08
Honda Automóveis do Brasil Ltda.	Sumaré	Automotivo	44,14	81,89	37,81	59,80
Invista Brasil Ind. e Com. de Fibras Ltda	Paulínia	Química	1,63	0,28	6,65	0,68
Kraft Foods Brasil S/A	Pedreira	Alimentício	1,20	0,20	4,78	0,47
Kraton Polymers do Brasil S/A	Paulínia	Química	4,71	0,76	6,76	1,65
Miracema	Campinas	Química	0,35	1,03	10,14	38,85
Nutriara Alimentos Ltda	Paulínia	Alimentício	1,94	0,32	7,74	0,76
Orsa Celulose, Papel e Embalagens S/A	Paulínia	Papel e Celulose	10,93	1,80	43,96	4,35
Papirus	Limeira	Papel e Celulose	6,72	1,10	26,88	2,63
Petróleo Brasileiro S/A - Replan	Paulínia	Química	2445,62	7103,17	7551,61	1385,38
Pirelli	Campinas	Automotivo	0,64	ND	2,65	0,24
Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda	Paulínia	Química	95,44	4,66	1292,28	13,68
Ripasa	Limeira	Papel e Celulose	ND	5,61	368,71	1786,78
Syngenta Proteção de Cultivos Ltda	Paulínia	Química	0,21	0,05	2,31	0,55
Teka	Artur Nogueira	Têxtil	ND	0,61	30,70	9,55
Têxtil Duomo S/A	Itatiba	Têxtil	0,351 ¹	0,091 ¹	3,961 ¹	0,871 ¹
			ND	0,922 ²	6,32 ²	37,632 ²

Empresa	Município	Setor	Emissões (t/ano)			
			CO	HC	NO _x	MP
Textil Tabacow	Americana	Têxtil	0,291 ¹	0,021 ¹	3,911 ¹	1,551 ¹
			0,982 ²	0,982 ²	7,482 ²	31,832 ²
Timavo do Brasil S/A Ind. Têxtil	Itatiba	Têxtil	3,07	0,44	10,75	1,05
Vicunha Têxtil S/A	Americana	Têxtil	27,78	2,18	308,12	5,12
Villares Metals S/A	Sumaré	Metalúrgico	45,50	3,00	151,60	4,10
TOTAL (10 ³ t/ano)			2,82	7,23	10,29	3,94

ND = não disponível; ¹Tipo de combustível: óleo; ²Tipo de combustível: lenha.

O levantamento que consta no Relatório de Qualidade do Ar da CETESB mostra que a maior parte das fontes estacionárias está localizada no município de Paulínia, próximo a Campinas. Destaca-se também neste município a presença da Replan, refinaria da Petrobrás, que apresentou as maiores emissões industriais de CO, HC, NO_x e MP da RMC, conforme mostra a Tabela 3.3.

3.5 RESULTADOS

A seguir são apresentados os resultados do inventário de emissões para cada categoria de veículos utilizada.

3.5.1 Resultados para Automóveis

Para a categoria de automóveis foi aplicada a distribuição etária por tipo de combustível baseada no licenciamento de veículos novos (BRASIL, 2009), que forneceu os resultados apresentados no Anexo A, Tabela A.4.

A distribuição dos automóveis por tipo de combustível mostrou que a maior parte dos veículos licenciados é movida a gasolina. Destacam-se também nos resultados a participação cada vez maior dos veículos bicomcombustíveis. Mesmo sendo uma tecnologia recente (teve sua entrada no mercado nacional somente a partir de 2003), apresentou participação maior que dos veículos movidos a etanol.

Observa-se pelos dados de licenciamento de automóveis que nos últimos cinco anos tem havido uma queda acentuada no número de veículos movidos a gasolina. Isto ocorreu devido ao retorno dos veículos movidos a etanol no mercado nacional devido à grande oferta deste combustível, conseqüentemente reduzindo o preço do produto e favorecendo o seu consumo, e também à introdução da tecnologia bicomcombustível, que permite a utilização tanto de gasolina quanto de etanol.

Com os resultados apresentados na Tabela A.4 foram calculados os fatores de emissão corrigidos (*FE**) de acordo com o tipo de combustível. Os fatores de emissão corrigidos e as taxas de emissão para CO são mostrados como exemplo nas Tabelas A.6 e A.7 do Anexo A.

Na Tabela 3.4 são apresentadas as emissões anuais para automóveis obtidas neste trabalho.

Tabela 3.4 – Resultados das estimativas das taxas de emissão para automóveis por tipo de combustível para 2008.

Tipo de combustível	Taxas de Emissão (10 ³ t/ano)			
	CO	HC	NO _x	RCHO
Gasolina	109,85	11,16	4,78	0,17
Etanol	32,22	3,56	2,20	0,22
Bicombustível	1,53	0,35	0,23	0,04
TOTAL	143,60	15,07	7,21	0,43

Os resultados obtidos para automóveis mostram que para os poluentes: CO, HC e NO_x, os veículos movidos a gasolina apresentaram as maiores emissões: 76,5, 74 e 66,3%, respectivamente. Isto é devido principalmente ao maior número de veículos que utilizam este combustível, que correspondem a mais de 68% da frota de automóveis. Somente as emissões de aldeídos foram maiores para os veículos a etanol (cerca de 52%), e em segundo lugar ficaram os veículos movidos a gasolina com 38%, sendo que esta diferença é devida à própria composição dos combustíveis.

3.5.2 Resultados para Comerciais Leves

A distribuição etária por tipo de combustível aplicada para a categoria de veículos comerciais leves também foi baseada no licenciamento de veículos novos (BRASIL, 2009), que forneceu os resultados apresentados na Tabela A.5, do Anexo A.

Na Tabela A.5 é mostrado que a maior parte dos veículos licenciados é movida a gasolina, seguida por veículos a diesel. O número de veículos do tipo bicombustível é aproximadamente igual ao de veículos a etanol, sendo que os dois juntos representam 21,6% do total de comerciais leves.

Os dados de licenciamento de novos veículos desta categoria também mostram que, nos últimos 15 anos, tem havido uma queda na preferência por veículos a gasolina e etanol. Por outro lado, os veículos bicombustíveis e a diesel tem tido seu número aumentado na frota brasileira.

Os fatores de emissão corrigidos para veículos comerciais leves foram calculados a partir dos resultados apresentados na Tabela A.5.

As emissões anuais para veículos comerciais leves obtidas neste trabalho são apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Resultados das estimativas das taxas de emissão para comerciais leves para 2008.

Tipo de combustível	Taxas de Emissão (10 ³ t/ano)				
	CO	HC	NO _x	RCHO	MP
Gasolina	17,6	1,8	0,69	12,7	-
Etanol	4,1	0,5	0,29	14,8	-
Bicombustível	0,18	0,04	0,03	2,7	-
Diesel	15,3	2,6	9,2	-	0,55
TOTAL	37,2	4,9	10,2	30,2	0,55

Para veículos comerciais leves os resultados mostram que para os poluentes CO e HC as maiores contribuições de emissões são de veículos movidos a gasolina, que correspondem a mais de 50% dos veículos desta categoria. Para as emissões de NO_x os veículos a diesel possuem a maior participação, devido ao tipo de combustível utilizado, que favorece a formação destes compostos. Os veículos movidos a etanol apresentam as maiores emissões de aldeídos devido à composição do combustível utilizado.

3.5.3 Resultados para Veículos Pesados

Os veículos pesados foram considerados como sendo todos movidos a diesel e os fatores de emissão médios utilizados foram apresentados na Tabela 3.2.

Na Tabela 3.6 são mostrados os resultados para as emissões anuais calculadas para os poluentes CO, HC, NO_x e MP para veículos pesados.

Tabela 3.6 – Resultados das estimativas das taxas de emissão para veículos pesados para 2008.

Taxas de Emissão (10 ³ t/ano)			
CO	HC	NO _x	MP
47,57	8,03	28,47	1,71

As emissões mais significativas para veículos pesados são de NO_x, principalmente devido à matriz energética utilizada que é o diesel.

3.5.4 Resultados para Motocicletas

As motocicletas foram consideradas como sendo todas de fabricação nacional e motorização de 150 cilindradas ou menos. Os fatores de emissão utilizados foram obtidos do Relatório de Qualidade do Ar (CETESB, 2009). Estes fatores de emissão referem-se a datas

posteriores à implantação do Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (PROMOT), não havendo dados para datas anteriores a 2003.

Na Tabela 3.7 são mostrados os resultados obtidos para taxas de emissão de CO, HC e NO_x para motocicletas.

Tabela 3.7 – Resultados das estimativas das taxas de emissão para motocicletas para 2008.

<u>Taxas de Emissão (10³ t/ano)</u>		
<u>CO</u>	<u>HC</u>	<u>NO_x</u>
16,03	2,26	0,43

As motocicletas apresentam emissões expressivas de CO e HC quando comparadas a outros tipos de veículos. Isto é devido à sua representatividade na frota brasileira, correspondendo a quase 20% do número de veículos da RMC. As estimativas de emissões de NO_x apresentam-se bem baixas, o que indica que o processo de combustão das motocicletas não favorece a formação de NO_x quanto nos outros tipos de veículos.

3.5.5 Resultados Gerais

Os cálculos das estimativas de emissões forneceram resultados que trouxeram maior conhecimento sobre a frota da RMC com relação à sua distribuição etária e à sua composição por tipo de veículo e por tipo de combustível utilizado.

A distribuição etária da frota da RMC mostrou que existe uma predominância de veículos fabricados a partir de 2000, correspondendo a 39,7% da frota de 2008. A composição da frota por tipo de veículo considerado neste trabalho está apresentada na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Composição da frota da RMC por tipo de veículo.

<u>Tipo de Veículo</u>	<u>Nº de veículos</u>	<u>%</u>
Automóveis	930.364	69,6
Comerciais Leves	90.373	6,8
Veículos Pesados	53.339	4,0
Motocicletas	262.527	19,6
<u>TOTAL</u>	<u>1.336.603</u>	<u>100,0</u>

O tipo de veículo predominante na frota da RMC é de automóveis, correspondendo a aproximadamente 70% da frota. Além da composição por tipo de combustível, também foram

considerados quatro principais tipos de combustíveis utilizados pela frota da RMC: gasolina, etanol, bicombustível e diesel. Os resultados estão apresentados na Tabela abaixo.

Tabela 3.9 – Composição da frota da RMC por tipo de combustível.

Tipo de Veículo	Nº de veículos	%
Gasolina	942.263	70,5
Etanol	153.177	11,5
Bicombustível	163.657	12,2
Diesel	77.506	5,8
TOTAL	1.336.603	100,0

Com relação à composição da frota por tipo de combustível, a maior parte dos veículos é movida a gasolina (acima de 70%), seguida pela categoria de veículos bicombustíveis, com aproximadamente 12% dos veículos. Esta categoria merece destaque, pois está no mercado há menos de dez anos e já representa um número significativo de veículos em circulação. Em terceiro lugar estão os veículos a etanol e, por último, os veículos a diesel.

Na Tabela 3.11 são apresentados também os resultados obtidos para as estimativas de emissões de CO, HC, NO_x, RCHO e MP considerando a distribuição por tipo de veículo e por tipo de combustível. A representatividade das emissões, expressa em porcentagem, por poluente considerando as quatro categorias de veículo está apresentada na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Participação percentual das estimativas de emissão dos poluentes por tipo de veículo da frota da RMC.

Tipo de veículo	% Emissões				
	CO	HC	NO _x	RCHO	MP
Automóveis	58,77	49,92	15,57	93,46	-
Comerciais Leves	15,21	16,03	22,07	6,54	24,44
Veículos Pesados	19,47	26,58	61,43	-	75,56
Motocicletas	6,56	7,47	0,93	-	-

Os resultados mostram que, para as emissões de CO, os automóveis são os maiores responsáveis, principalmente devido ao seu maior número na frota circulante; os veículos comerciais leves mostram emissões significativas, mesmo tendo um número de veículos menor que das motocicletas.

Nas emissões de HC predominam os automóveis, que são em maior número e devido aos combustíveis utilizados por esta categoria, que são o etanol e a gasolina. Os veículos pesados são

os maiores responsáveis pelas emissões de NO_x e de MP, devido ao processo de combustão realizado nestes veículos e às características do combustível utilizado.

Os resultados obtidos foram comparados com os dados publicados pela CETESB anualmente e estão representados pelas figuras a seguir (Figura 3.3 a Figura 3.5).

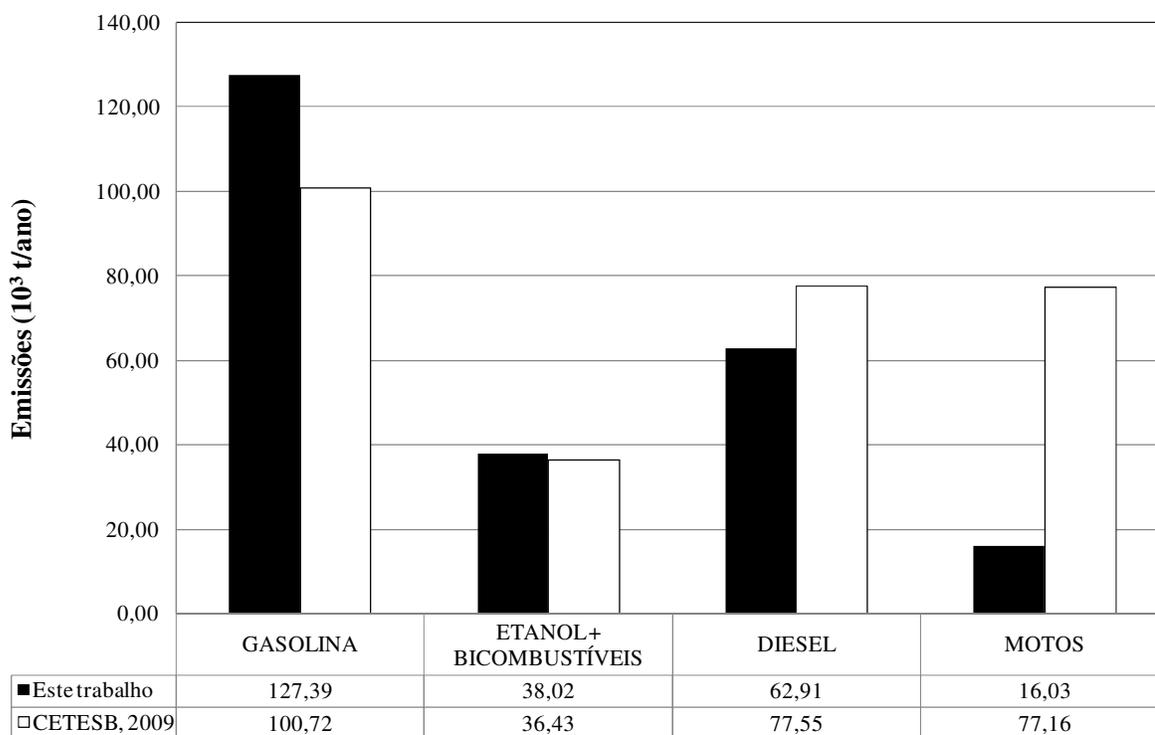


Figura 3.3 – Comparação entre as emissões de CO deste trabalho e dados da CETESB.

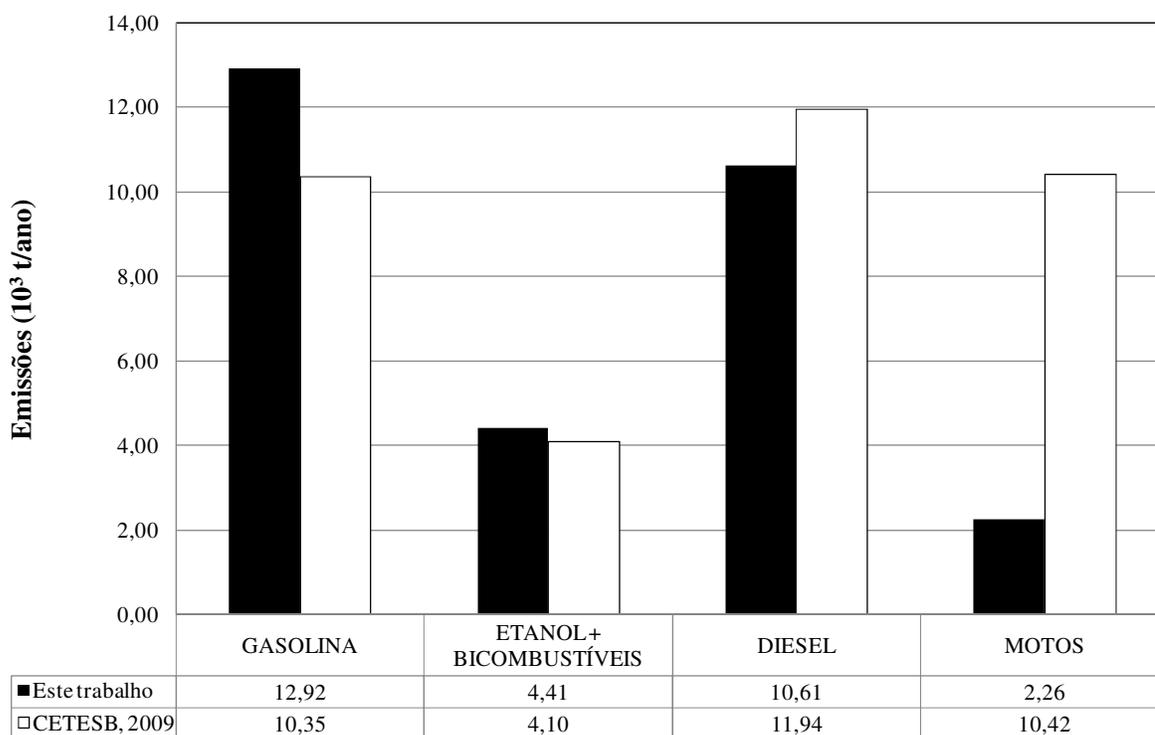


Figura 3.4 – Comparação entre as emissões de HC deste trabalho e dados da CETESB.

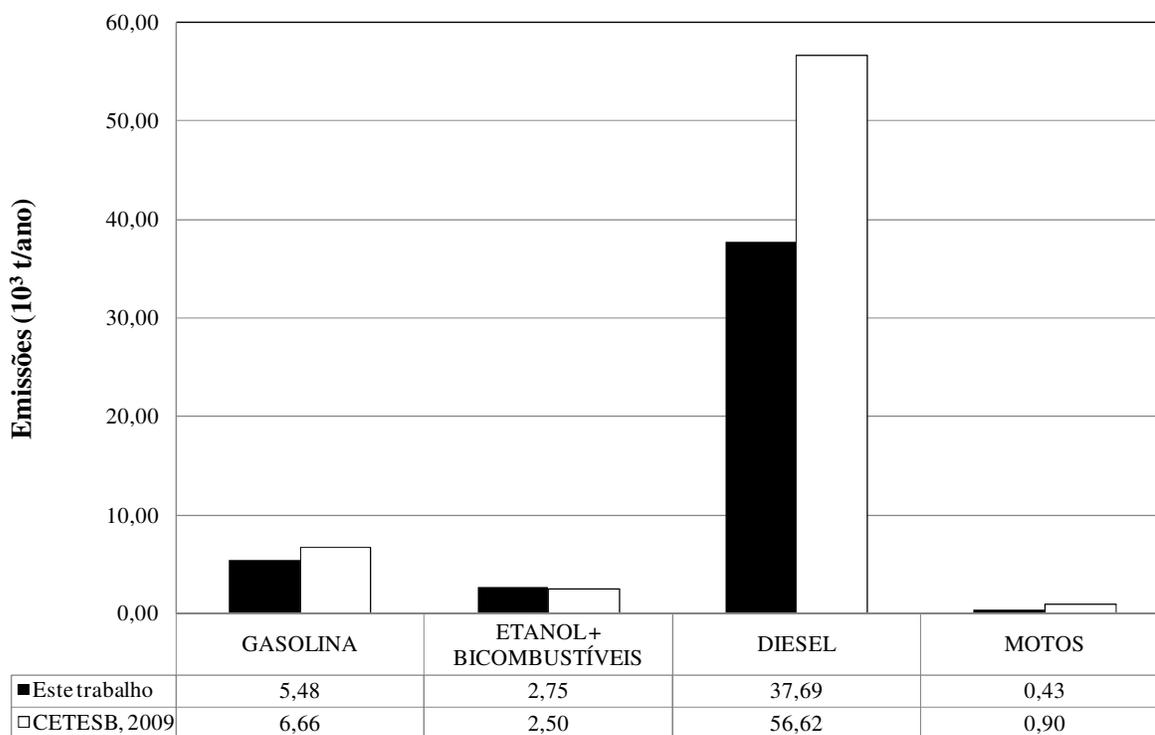


Figura 3.5 – Comparação entre as emissões de NO_x deste trabalho e dados da CETESB.

De forma geral, verifica-se que a comparação evidencia os diferentes métodos empregados em ambos os inventários. Para veículos a gasolina ocorreu uma diferença de cerca de 20% entre os valores de emissões de CO e HC; para veículos a etanol e bicombustíveis os resultados apresentaram diferenças inferiores a 10%.

Pode-se observar na Figura 3.5 que os resultados deste trabalho e da CETESB são muito próximos, principalmente para as emissões de veículos a gasolina e veículos a etanol e bicombustíveis (diferenças de 17 e 9%, respectivamente). Isto se deve principalmente ao fato de que o fator de deterioração considerado para este poluente ser igual a 1,0 neste trabalho. O inventário da CETESB não considera este fator, de forma que os resultados obtidos foram similares. As principais diferenças nas emissões de NO_x ocorreram para veículos a diesel e motocicletas, pois para estas categorias de veículos a CETESB não considera reduções na quilometragem média anual percorrida como realizado neste trabalho.

Para veículos movidos a gasolina foram observadas emissões de CO e HC superiores aos valores da CETESB, indicando a dependência das emissões com o fator de deterioração e também com a redução da quilometragem média anual percorrida. O fator de deterioração aumenta as emissões e a variação da quilometragem média anual percorrida reduz as emissões. No compito geral as emissões apresentam-se com diferença de 20% das emissões da CETESB, mostrando que a metodologia da agência, além de apresentar metodologia menos detalhada, apresenta resultados mais conservadores.

Com relação aos veículos a etanol e bicombustíveis foram encontrados resultados de emissões de CO e HC muito próximos aos da CETESB, mostrando que, para estes tipos de veículos, as diferenças devidas ao fator de deterioração e à variação da quilometragem média anual percorrida, são aproximadamente iguais. Isto é devido à menor idade da maior parte dos veículos movidos a etanol e dos veículos bicombustíveis.

Para veículos movidos a diesel as emissões de CO e HC também se mostraram menores que as da CETESB devido à diferença na quilometragem média anual percorrida, assim como nas emissões de NO_x.

Para motocicletas, ocorreu uma grande diferença entre as emissões de CO e HC calculadas por este trabalho com os resultados apresentados pela CETESB. Esta diferença é devida aos fatores de emissão utilizados, pois aqui foram consideradas somente motocicletas nacionais com 150 cilindradas ou menos, e também pela redução da quilometragem média anual percorrida.

As emissões veiculares calculadas também foram comparadas com as emissões industriais da RMC publicadas pela CETESB (2009) e estão apresentadas na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 – Comparação entre as emissões veiculares e industriais da RMC.

Tipo de emissões	Emissões (10 ³ t/ano)			
	CO	HC	NO _x	MP
Veiculares	244,35	30,21	46,35	2,26
Industriais	2,54	6,39	10,74	4,56
TOTAL	246,89	36,60	57,09	6,82

Tabela 3.12 – Participação percentual das emissões veiculares e industriais da RMC.

Tipo de emissões	% Emissões				
	CO	HC	NO _x	RCHO	MP
Veiculares	99,0	82,5	81,2	100	33,2
Industriais	1,0	17,5	18,8	-	66,8
TOTAL	100	100	100		100

Como se pode ver na Tabela 3.11 os veículos são responsáveis pela maior parte dos poluentes emitidos na RMC. Para os poluentes: CO, HC e NO_x as emissões veiculares correspondem a 99,0, 82,5 e 81,2% das emissões da RMC, respectivamente, como apresentado na Tabela 3.12. As emissões de aldeídos foram calculadas somente para as fontes veiculares. Somente as emissões de MP são predominantemente industriais nesta região, sendo que as emissões veiculares correspondem a 33,2% das emissões. Porém, este número pode ser realmente maior, pois neste trabalho não foram consideradas emissões de MP de veículos a gasolina, a etanol, bicomcombustível e motocicletas, pois não existem na literatura dados de fatores de emissão para estas categorias de veículos. Também existem emissões relativas a desgaste de pneus, lonas e discos de freio, que não foram contabilizadas.

3.6 CONCLUSÕES DO INVENTÁRIO DE EMISSÕES E UTILIZAÇÃO DESTE RESULTADO

Um inventário de emissões da RMC foi realizado a partir da coleta de informações de dados oficiais de órgãos governamentais. Os resultados obtidos mostraram coerência com os

inventários publicados pela CETESB, mostrando que a metodologia aplicada é satisfatória mesmo com a utilização de dados não específicos da região de estudo.

O inventário mostra que a principal fonte de emissões da região é veicular, representando mais de 80% das emissões, exceto para material particulado. Desta forma, este tipo de emissão merece maior atenção em políticas públicas de controle de emissões. Os resultados do inventário podem ser utilizados para instalação de programas de inspeção e manutenção periódica dos veículos, principalmente de veículos antigos, e outras medidas, como melhorar a tecnologia de veículos novos e de combustíveis e melhorar o transporte público.

As emissões veiculares obtidas neste inventário foram distribuídas pelas principais vias da cidade de Campinas, que foram transformadas em fontes linha e as emissões industriais consideradas como fontes pontuais na realização do estudo de dispersão da RMC (Capítulo 4).

4. ESTUDO DE DISPERSÃO

4.1 REVISÃO DE LITERATURA

O estudo da qualidade do ar se faz necessário tanto para fins de gestão quanto de proteção da mesma, envolvendo aspectos cognitivos e interpretativos. O inventário de emissões e a experiência de pesquisadores formam o conhecimento cognitivo. Para a construção do conhecimento interpretativo é necessária a utilização de outras ferramentas, como os modelos matemáticos. Os modelos de dispersão atmosférica fornecem resultados objetivos e podem estabelecer uma relação causal entre as fontes de emissão e as concentrações dos poluentes. Os fenômenos que governam o transporte e a difusão dos poluentes são diversos e muito complexos, de forma que é praticamente impossível estudá-los sem a ajuda de um modelo matemático. Por outro lado, também não existe um modelo capaz de descrever todos os fenômenos observados. Na literatura existem diversos tipos de modelos, com diferentes abordagens apropriadas para cada objetivo, para cada local a ser estudado (MOREIRA E TIRABASSI, 2004).

A seleção de um modelo de qualidade do ar depende, entre outros fatores, dos tipos de poluentes emitidos, da complexidade da fonte e do tipo de topografia que circunda o local de estudo (U.S. EPA, 2010a).

Existem duas formas de abordar o estudo de dispersão de poluentes: estudos teóricos, que utilizam modelos matemáticos, e estudos experimentais, que levam em consideração os modelos físicos ou estudos de campo. Os estudos experimentais são realizados em laboratório com um modelo físico da região de interesse construído em escala reduzida. O modelo é colocado em um túnel de vento ou em um canal hidráulico para simulação. A abordagem teórica utiliza modelos matemáticos para prever as concentrações dos poluentes a partir de dados das fontes de emissão e das condições meteorológicas. Muitos desses modelos baseiam-se em distribuições estatísticas e necessitam de dados experimentais para obter os dados de entrada (BOÇON, 1998).

4.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MODELOS DE DISPERSÃO

Os modelos matemáticos utilizados em estudos de dispersão utilizam o princípio da conservação de uma espécie química (no caso, o poluente) no sistema. Estes modelos podem ser analíticos (Gaussianos e não Gaussianos) ou numéricos (Eulerianos e Langrangeanos) (BOÇON, 1998). Normalmente os modelos analíticos necessitam de muitas hipóteses simplificadoras, que podem prejudicar a análise dos resultados. Por outro lado, os modelos numéricos tentam reduzir estas limitações impostas pelas hipóteses adotadas para a solução do problema matemático (CASTRO, 1993). As principais características e utilizações dos modelos matemáticos são apresentadas a seguir.

4.2.1 Modelos Analíticos

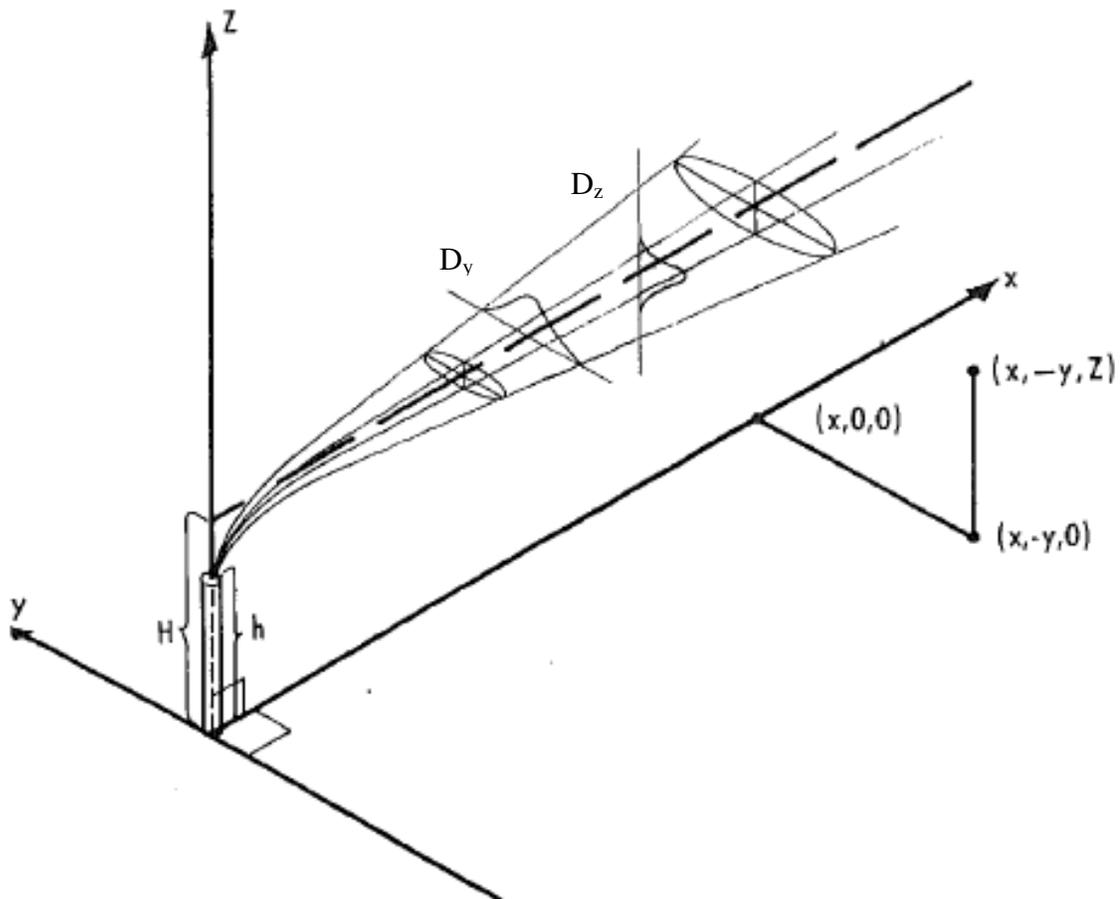
Os modelos analíticos são aqueles que fornecem as equações das concentrações dos poluentes a partir da solução analítica da equação da conservação da massa. Considerando um volume de controle diferencial na pluma e fazendo o balanço de massa, obtém-se a Equação (4.1):

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\frac{\partial(c_A \bar{u})}{\partial x} + \dot{S}_{pol} + \frac{\partial[\partial(c_A D_x)/\partial x]}{\partial x} + \frac{\partial[\partial(c_A D_y)/\partial y]}{\partial y} + \frac{\partial[\partial(c_A D_z)/\partial z]}{\partial z} \quad (4.1)$$

na qual: c_A é a concentração do poluente A; \bar{u} é a velocidade média do vento; \dot{S} é o termo de reação (geração ou consumo) do poluente na pluma; D_x , D_y e D_z são os coeficientes de difusão efetiva nas direções x , y e z , respectivamente.

Os modelos analíticos podem ser classificados como Gaussianos e não Gaussianos. Nos modelos Gaussianos a velocidade do vento e o coeficiente de difusão turbulenta são constantes com a altura. Nos modelos não Gaussianos, ao contrário, assume-se que a velocidade do vento varia com a altura e existe um coeficiente de difusão vertical. Ambos os modelos possuem limitações em suas aplicações, geradas a partir das hipóteses consideradas, como: consideração apenas para terrenos planos, estado estacionário, escoamento unidimensional, difusividade turbulenta lateral constante e não existência de mecanismos de remoção ou de reações químicas acoplados às equações de conservação da massa.

O modelo de dispersão Gaussiano considera que a concentração do poluente possui uma distribuição normal, com concentração máxima ao longo da linha do centro da pluma, uma componente de dispersão na direção horizontal, D_y , e outra na direção vertical, D_z , conforme é mostrado na Figura 4.1.



Fonte: TURNER, 1970.

Figura 4.1 – Sistemas de coordenadas mostrando as distribuições gaussianas na direções horizontal e vertical.

A aplicação das hipóteses (terreno plano, velocidade do vento unidirecional e constante, difusão turbulenta constante, não há reações químicas no processo) à equação geral da conservação fornece a equação da concentração de uma espécie química emitida a partir de uma fonte contínua pontual em regime permanente:

$$\bar{u} \frac{\partial c_A}{\partial x} = D_y \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \quad 4.2$$

na qual: c_A é a concentração do poluente A; \bar{u} é a velocidade média do vento; D_y e D_z são os coeficientes de difusão efetiva nas direções y e z , respectivamente.

Aplicando as condições de contorno:

$$\left. \frac{\partial c_A}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (\text{reflexão total do solo})$$

$$S = q_{sai} \delta(x) \delta(y) \delta(z-h) \quad (\text{fonte contínua pontual com vazão de saída do poluente, } q_{sai}, \text{ a uma altura } h)$$

$c_A \rightarrow 0$ quando x e $z \rightarrow \infty$ e $y \rightarrow \pm \infty$

obtem-se a solução:

$$c_A(x,y,z) = \frac{q}{2\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left[\exp\left(-\frac{(z-h)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+h)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right] \quad 4.3$$

na qual:

$$\sigma_y^2 = 2D_y t = 2D_y \frac{x}{\bar{u}}$$

e

$$\sigma_z^2 = 2D_z t = 2D_z \frac{x}{\bar{u}}$$

na qual: c_A é a concentração do poluente A; \bar{u} é a velocidade média do vento; x , y e z são as coordenadas do ponto receptor; σ_x , σ_y e σ_z são os parâmetros de dispersão nas direções x , y e z , respectivamente; h é a altura de lançamento das emissões; D_y e D_z são os coeficientes de difusão efetiva nas direções y e z , respectivamente; t é o tempo que leva para as emissões atingirem a distância x na velocidade \bar{u} .

Os parâmetros de dispersão, σ_x , σ_y e σ_z , dependem das condições de estabilidade atmosférica, da velocidade do vento e da turbulência.

4.2.2 Modelos Numéricos

O objetivo da utilização dos modelos numéricos é reduzir as limitações dos modelos analíticos devido às hipóteses. A utilização de outras abordagens conduzem a equações diferenciais parciais, que podem ser aproximadas numericamente. Assim, duas abordagens podem ser empregadas: a Euleriana e a Lagrangeana. O método Euleriano é baseado no balanço da conservação da massa sobre um volume infinitesimal fixo no espaço. O método Lagrangeano descreve o deslocamento de uma partícula de fluido e a variação em suas propriedades.

O modelo Euleriano fornece uma aproximação matemática mais simples, uma vez que ignora a estrutura espacial do fenômeno. Além disso, as propriedades Eulerianas (como velocidade, temperatura e concentração) são facilmente mensuráveis e as expressões matemáticas podem ser aplicadas em situações com reações químicas presentes.

A formulação Lagrangeana, por sua vez, utiliza propriedades estatísticas do deslocamento de grupos de partículas para descrever a concentração. O tratamento matemático é mais fácil, porém a aplicabilidade da equação resultante é limitada devido à dificuldade em se encontrar expressões precisas sobre as propriedades estatísticas das partículas. Outra desvantagem desta abordagem é a não aplicação a problemas com reações químicas.

É importante salientar que a obtenção das equações resultantes dos modelos de pluma gaussiana podem ser obtidos pela aplicação tanto da abordagem Euleriana quanto da Lagrangeana, fornecendo resultados idênticos.

4.2.3 Outras Classificações

A escolha do modelo está fortemente ligada ao problema a ser resolvido e as características meteorológicas e orográficas do local em análise. Os modelos podem ser subdivididos de acordo com as características da fonte:

- Fonte pontual, como chaminés;
- Fonte volume, área ou linha, como estações de tratamento de efluentes, estradas, ruas e avenidas entre outras.

E também considerando a orografia:

- Terreno plano
- Terreno complexo

Os modelos também podem ser descritos de acordo com a sua abrangência:

- Modelo em escala local (distância da fonte inferior a 50 km);
- Modelo em mesoescala (fornece campos de concentração da ordem de centenas de quilômetros);
- Modelo de circulação continental e planetária.

Uma classificação também utilizada é a que leva em consideração a resolução temporal da concentração produzida. Assim, os modelos podem ser:

- Episódicos (resolução temporal inferior a uma hora);
- Breve intervalo temporal (resolução temporal superior ou igual a uma hora e inferior ou igual a 24 horas);
- Climatológico (resolução temporal superior a 24 horas).

Alguns modelos recomendados pelo U.S. EPA são listados abaixo, bem como suas aplicações:

➤ AERMOD – consiste em um sistema de modelagem de pluma em estado estacionário baseado na estrutura e na dimensão da camada limite turbulenta planetária.

➤ CALPUFF – consiste num modelo de dispersão de multicamada, multi-espécie e estado não estacionário. Recomendado para transportes extensos (> 50 km); fontes pontuais, linha e área; e com dados meteorológicos completamente caracterizados (dados horários).

➤ ISCST3 (*Industrial Source Complex Short Term*) – utilizado na modelagem de fontes industriais complexas, terreno plano ou complexo, distâncias de transporte menores que 50 km, e emissões contínuas de poluentes tóxicos.

➤BLP (*Bouyant Line and Point Source*) – é um modelo de dispersão de pluma gaussiana projetado para resolver problemas envolvendo efeitos importantes de elevação de pluma e *downwash* de fontes linha estacionárias. É utilizado em plantas de redução de alumínio, áreas rurais, distâncias de transporte menores que 30 km, terreno plano, e médias temporais menores que um ano.

➤CALINE3 (*California Line Source*) – é um modelo elaborado para determinar as concentrações de poluição do ar em receptores à jusante de rodovias localizadas em terrenos simples. Aplicado a áreas rurais ou urbanas, terreno simples, distâncias de transporte menores que 50 km, e médias temporais menores que 24 horas.

➤CTDMPLUS (*Complex Terrain Dispersion Model Plus Algorithms for Unstable Situations*) – é um modelo gaussiano de qualidade do ar para fontes pontuais refinadas e para uso em todas as condições de estabilidade para terrenos complexos. Recomendado também para fontes pontuais elevadas, transporte menor que 50 km, áreas rurais ou urbanas, e médias temporais maiores que um ano.

➤OCD (*Offshore and Coastal Disperion Model Version 5*) – é um modelo gaussiano em linha reta desenvolvido para determinar o impacto de emissões *offshore* de fontes pontuais área ou linha na qualidade do ar de regiões costeiras.

4.3 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

A partir dos dados do inventário de emissões (Capítulo 3) foi possível o aprofundamento do estudo da qualidade do ar da RMC com a utilização do modelo de dispersão, possibilitando a predição das concentrações dos principais poluentes atmosféricos e o impacto destas na região de estudo.

O principal objetivo da realização do estudo de dispersão atmosférica deste trabalho foi avaliar a dispersão dos principais poluentes sobre a RMC a fim de escolher os locais para o monitoramento passivo de COV. A escolha dos locais levou em consideração sua localização com relação à direção predominante do vento, que indica a dispersão e o transporte dos poluentes na região. Além disso, foram estimadas as concentrações dos poluentes: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC) e material particulado (MP), permitindo

a avaliação da direção predominante da pluma e as regiões mais críticas em termos de poluição do ar.

4.4 METODOLOGIA

O modelo empregado na realização deste estudo de dispersão foi o ISCST3 do U.S. EPA, através de uma interface da *Lakes Environmental* denominada *ISC-AERMOD View*. Dados e parâmetros de entrada para o modelo matemático utilizado pelo modelo são apresentados nas próximas seções.

4.4.1 Receptores

Os receptores correspondem aos pontos onde as concentrações dos poluentes são calculadas pelo modelo. Neste estudo os receptores foram determinados por duas grades, uma cartesiana e outra polar, conforme apresentado na Tabela 4.1 e representado na Figura 4.2. A grade polar foi utilizada com o intuito de fornecer maior detalhamento sobre as vias de Campinas. A origem da grade cartesiana foi definida como apresentado para que a região urbana de Campinas ficasse centralizada. A origem da grade receptora polar coincide com o centro da região urbana de Campinas.

Tabela 4.1– Características das grades receptoras.

Grade Receptora Cartesiana		
Coordenadas da origem (vértice SW)	250.000	7.425.000
Número de pontos (P_x, P_y)	81	81
Espaçamento ($\Delta x, \Delta y$) (m)	1000	1000
Dimensão total (m)	80.000	80.000
Grade Receptora Polar		
Coordenadas da origem (centro)	288.000	7.465.680
Número de anéis		25
Distância (m)		250
Número de direções radiais		36
Direção radial inicial		0°
Incremento radial (θ)		10°

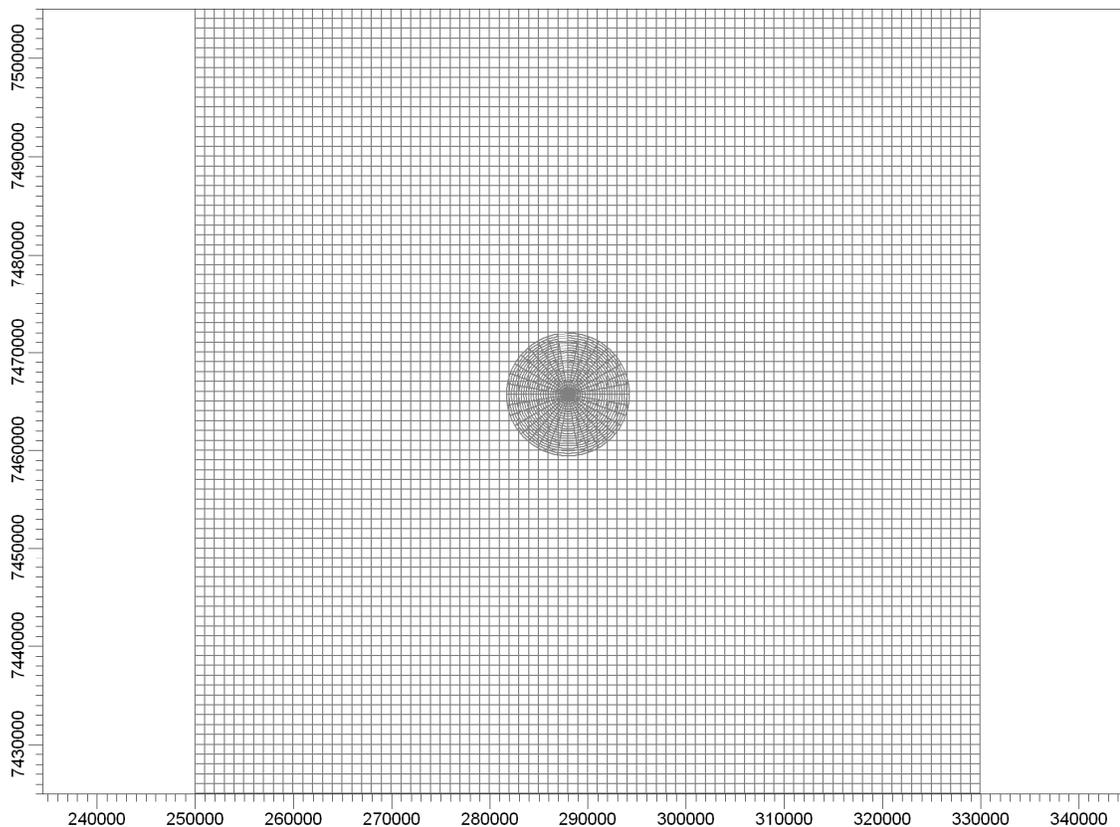


Figura 4.2 – Localização das grades receptoras.

Posteriormente as grades foram transformadas em receptores discretos. Este artifício foi utilizado para que os pontos localizados sobre as fontes de emissão (tanto fixas quanto linhas) não fossem considerados, pois representarão pontos de concentrações máximas e fornecerão valores superestimados das mesmas. Além desses pontos discretos também foram consideradas outras quatro localizações, referentes às estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB, totalizando 7.397 receptores. Na Tabela 4.2 são mostradas as principais características das estações.

Tabela 4.2 – Características das Estações de Monitoramento da Qualidade do Ar utilizadas como receptores discretos.

Nome	Tipo	Parâmetros Monitorados		Localização (UTM)	
		Qualidade do Ar	Meteorológico		
CETESB Campinas	Automática	CO MP ₁₀	Temperatura Umidade Relativa do ar	289.010,00	7.465.832,00
CETESB Paulínia	Automática	MP ₁₀ SO ₂ NO/NO ₂ /NO _x O ₃	Temperatura Umidade Relativa do ar Velocidade e direção do vento Radiação Global e UV	278.713,20	7.480.139,83
CETESB Paulínia-Sul	Automática	MP ₁₀ NO/NO ₂ /NO _x O ₃	Velocidade e direção do vento Radiação Global	280.436,45	7.478.675,99

CO: monóxido de carbono; MP₁₀: partículas inaláveis (material particulado com diâmetro menor que 10 µm); SO₂: dióxido de enxofre; NO: monóxido de nitrogênio; NO₂: dióxido de nitrogênio; NO_x: óxidos de nitrogênio; O₃: ozônio.

4.4.2 Fontes

As fontes consideradas no estudo de dispersão foram: fontes veiculares (transformadas em fontes linhas) e fontes fixas (industriais), de acordo com o inventário apresentado no Capítulo 3. As fontes fixas e as taxas de emissão utilizadas constam na Tabela 3.3. Os parâmetros utilizados para as emissões dos gases na chaminé foram: temperatura = 600 K, velocidade = 20 m/s, diâmetro interno da chaminé = 1 m e altura de chaminé = 20 m. Estes valores são hipotéticos e podem ser considerados como parâmetros gerais de emissões em chaminés.

As emissões veiculares consideradas no estudo foram do ano de 2008. Além disso, as emissões foram distribuídas nas principais vias do município de Campinas.

4.4.2.1 Levantamento das Principais Vias do Município de Campinas

A região de interesse foi delimitada em mapa obtido do *Google Earth*®, na qual foram selecionadas manualmente as principais vias, conforme mostrado na Figura 4.3, demonstradas pelas linhas em destaque, incluindo as rodovias da região. O mapa foi inserido no *software ISC-Aermod View* para delimitação das vias como fontes linha. Todos os trechos de vias considerados foram medidos pela ferramenta régua do *software*, que forneceu uma quilometragem total igual a 285,11 km.

Na Figura 4.4 são mostradas as fontes linha e pontuais na área de estudo e na Figura 4.5 é mostrado o detalhamento das fontes linhas sobrepondo as grades receptoras do modelo de dispersão.



Figura 4.3 – Mapa da RMC com vias principais em destaque.

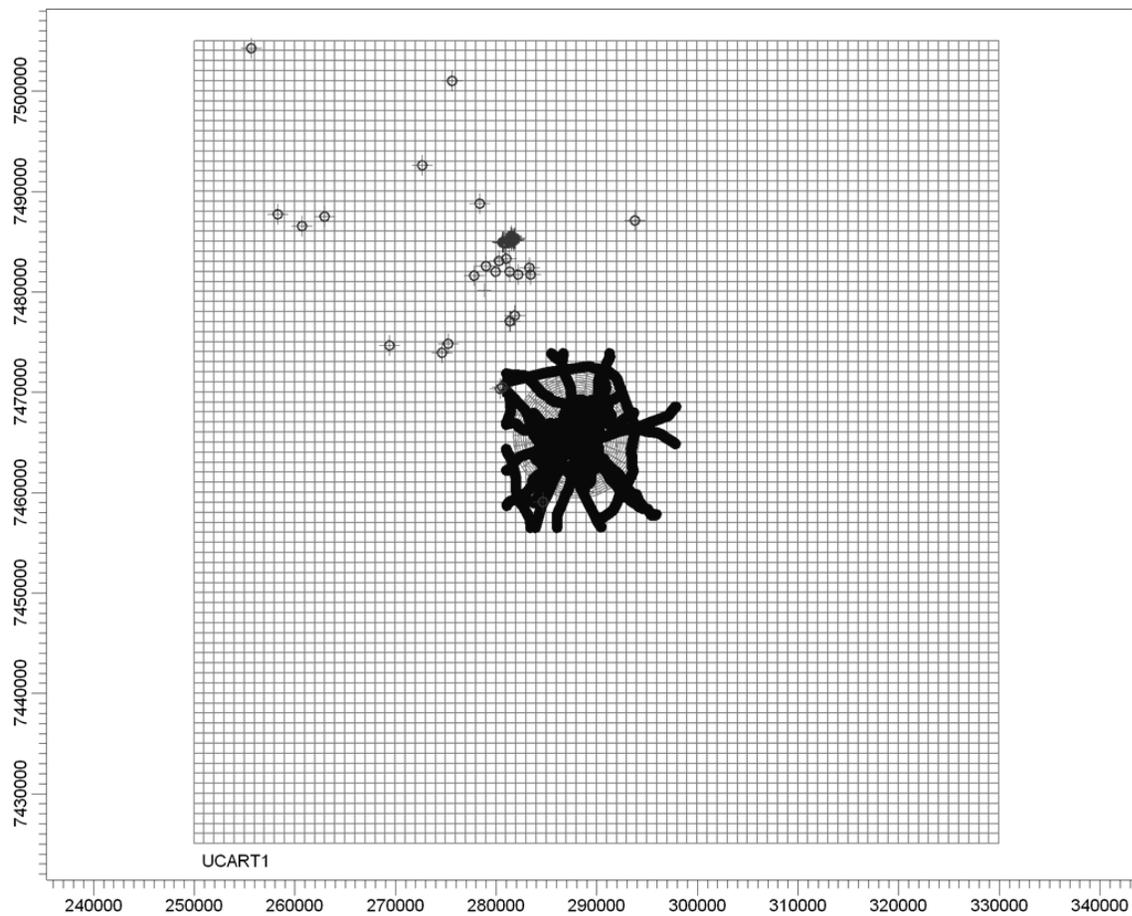


Figura 4.4 – Localização das fontes linha e fontes pontuais.

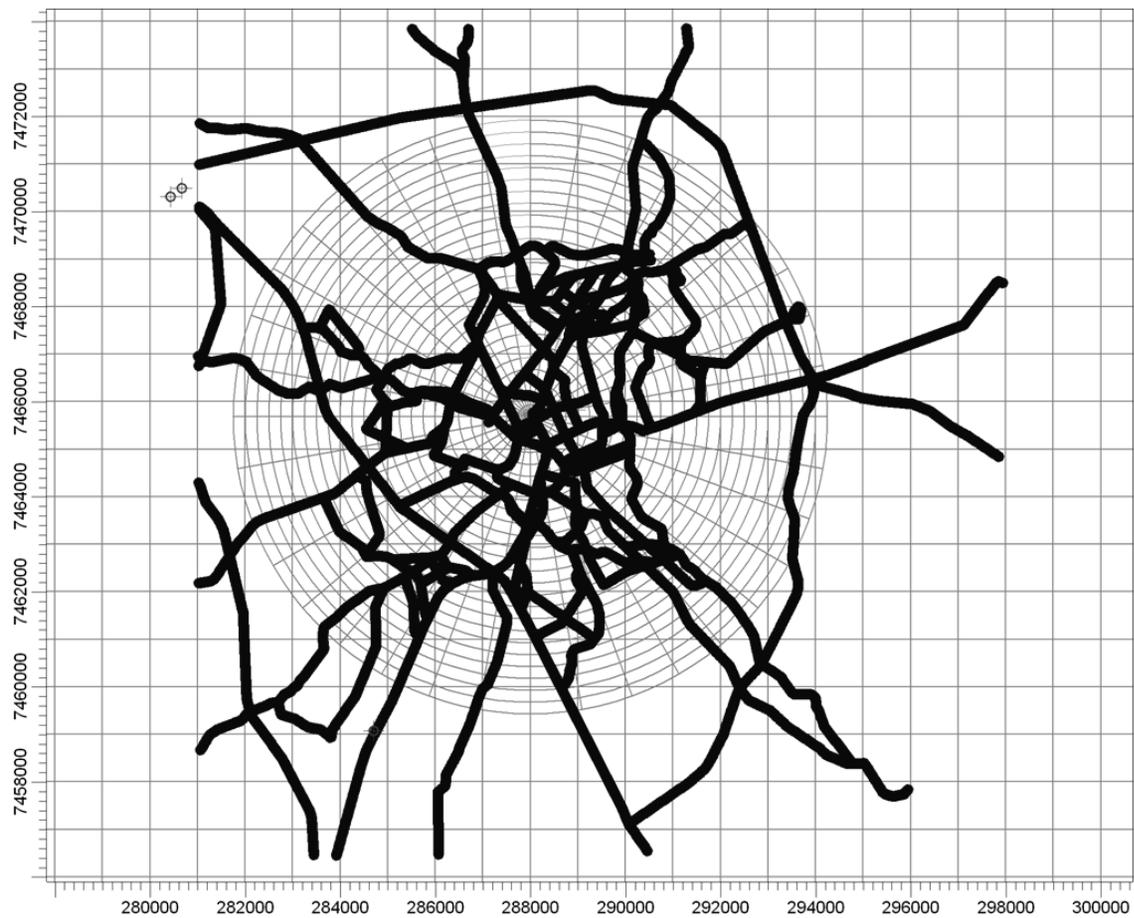


Figura 4.5 – Detalhamento da localização das fontes linha consideradas.

Também foram consideradas variações horárias das atividades veiculares similares à da RMSP (ISSRC, 2008). A taxa de emissões veiculares varia de acordo com a hora do dia, devido às mudanças de intensidade de tráfego. Esta variação foi estudada para o tráfego de São Paulo e os dados podem ser representados por fatores multiplicadores da emissão, como mostrado na Tabela 4.3 (ISSRC, 2008).

Tabela 4.3 – Fatores multiplicadores das emissões veiculares de acordo com a intensidade de tráfego.

Horas	1	2	3	4	5	6
1 a 6	0,12	0,12	0,06	0,06	0,12	0,24
7 a 12	1,20	1,68	1,68	1,44	1,68	1,68
13 a 18	1,44	1,44	1,44	1,68	1,68	1,68
19 a 24	1,20	1,20	0,96	0,72	0,24	0,24

Fonte: ISSRC, 2008.

4.4.3 Dados Meteorológicos

Em seguida são descritos os principais métodos e considerações utilizados para a obtenção do banco de dados meteorológicos necessário para a simulação da dispersão de poluentes.

4.4.3.1 Dados Meteorológicos Locais

Os dados meteorológicos utilizados neste estudo foram referentes ao mês de julho de 2009 provenientes da estação meteorológica da Refinaria de Paulínia (REPLAN), instalada a 10 m de altura. Foi escolhido apenas o mês de julho, que representa o período de condições mais críticas para dispersão dos poluentes atmosféricos, de forma a obter o “pior” cenário. Os dados coletados foram: médias horárias de velocidade e direção do vento, desvio padrão da direção do vento e temperatura.

4.4.3.2 Estabilidade Atmosférica

O grau de estabilidade da atmosfera é determinado pela diferença de temperatura entre a parcela de ar e o ar da vizinhança. Esta diferença pode causar movimentos verticais desta parcela (pode ascender ou descer). Embora esta discussão vertical não inclua a possibilidade do movimento horizontal do ar, ou o vento, poder-se-ia inferir que ele ocorre mesmo sob condições de inversão térmica. A combinação dos movimentos verticais e horizontais do fluxo de ar

influencia o comportamento da pluma a partir de fontes pontuais de poluição (chaminés) (TOMAZ, 2008).

Para a estimativa das classes de estabilidade foi utilizado o Método Sigma A (σ_A) de acordo com o *Meteorological Monitoring Guidance for Regulatory Modeling Applications* do U.S. EPA (2000).

O método σ_A é baseado na turbulência que usa o desvio padrão da direção do vento em combinação com a velocidade escalar média do vento, utilizados como critérios para a determinação da classe de estabilidade de Pasquill-Gifford (P-G). De acordo com U.S. EPA (2000), a área onde se encontra a estação meteorológica da refinaria está entre as classificadas com comprimento de rugosidade entre 10 e 25 cm, por conter alguns obstáculos e áreas de cobertura vegetal de pequeno porte. Portanto, assume-se que o comprimento padrão do Método σ_A de 15 cm representa satisfatoriamente a situação da região de estudo. Na Tabela 4.4 são mostrados os critérios estabelecidos para o método para dados coletados a 10m de altura e comprimento de rugosidade de 15 cm. Na Tabela 4.5 são mostrados os ajustes da classe de estabilidade de acordo com a velocidade do vento.

Tabela 4.4 – Critério de turbulência lateral para estimativas de classes de estabilidade de Pasquill-Gifford.

Classes estabilidade P-G estimada	Desvio padrão do vento ângulo azimutal (σ_A)
A	$22,5 \leq \sigma_A$
B	$17,5 \leq \sigma_A < 22,5$
C	$12,5 \leq \sigma_A < 17,5$
D	$7,5 \leq \sigma_A < 12,5$
E	$3,8 \leq \sigma_A < 7,5$
F	$\sigma_A \leq 3,8$

Fonte: U.S. EPA, 2000.

Tabela 4.5 – Ajuste da classe de estabilidade de Pasquill-Gifford com a velocidade do vento.

	Categoria P-G Estimativa Inicial	Velocidade do vento a 10m, u_{10} (m/s)	Categoria P-G Final
Diurno	A	$u_{10} < 3$	A
	A	$3 \leq u_{10} < 4$	B
	A	$4 \leq u_{10} < 6$	C
	A	$6 \leq u_{10}$	D
	B	$u_{10} < 4$	B
	B	$4 \leq u_{10} < 6$	C
	B	$6 \leq u_{10}$	D
	C	$u_{10} < 6$	D
	C	$6 \leq u_{10}$	D
	D,E ou F	Independente de u_{10}	D
Noturno	A	$u_{10} < 2,9$	F
	A	$2,9 \leq u_{10} < 3,6$	E
	A	$3,6 \leq u_{10}$	D
	B	$u_{10} < 2,4$	F
	B	$2,4 \leq u_{10} < 3,0$	E
	B	$3,0 \leq u_{10}$	D
	C	$u_{10} < 2,4$	D
	C	$2,4 \leq u_{10}$	E
	D	Independente de u_{10}	D
	E	$u_{10} < 5,0$	E
	E	$5 \leq u_{10}$	D
	F	$u_{10} < 3,0$	F
	F	$3 \leq u_{10} < 5$	E
F	$5,0 \leq u_{10}$	D	

Fonte: U.S. EPA, 2000.

4.4.3.3 Altura de Mistura

O grau de estabilidade da atmosfera e a altura de mistura resultante têm um grande efeito sobre as concentrações de poluentes na atmosfera. Grande parte dos fenômenos de poluição do ar ocorre na parte da atmosfera mais próxima à superfície da Terra, denominada camada limite planetária ou camada de mistura. Esta camada pode ser definida como “a região na qual a atmosfera sofre os efeitos oriundos da superfície através de trocas verticais de momento, calor e mistura de massas de ar” (ZANETTI, 1990). Segundo De Melo Lisboa (2007), a difusão e o transporte dos poluentes à escala micrometeorológica e mesmo em mesoescala são produzidos ao nível desta camada limite. Normalmente esta camada varia de zero até 20.000 m. Em condições especiais, como nas tempestades, pode chegar até a estratosfera. Dados de medida de perfil de

temperatura (sonda acústica) podem ser utilizados para determinação da altura da camada de mistura. Porém, quando não se dispõe destes dados, é possível utilizar correlações matemáticas, como a correlação de Randerson, apresentada na Equação (4.4), obtida do manual do SCREEN (U.S. EPA, 1995). Essa correlação estima a altura de camada de mistura, z_m (em metros), para as classes de estabilidade de A a D.

$$z_m = 0,3 \times \frac{u^*}{f} \quad (4.4)$$

Sendo, u^* a velocidade de fricção (m/s); f , o parâmetro de Coriolis (s^{-1}).

Utilizando-se um perfil log-linear da velocidade do vento e assumindo-se um comprimento de rugosidade superficial de aproximadamente 0,15 m, a velocidade u^* é estimada a 10 m, u_{10} , como (U.S. EPA, 1995):

$$u^* = 0,1 \times u_{10} \quad (4.5)$$

O parâmetro de Coriolis (f) varia em função da latitude, segundo a Equação (4.6) (HOLTON, 1992):

$$f = 2 \Omega \text{sen}\Phi \quad (4.6)$$

na qual, f é a força de Coriolis (s^{-1}), Ω é a velocidade de rotação da Terra (s^{-1}), Φ é a latitude ($^\circ$).

Logo, substituindo-se a Equação (4.5) em (4.4), tem-se:

$$z_m = 0,03 \times \frac{u_{10}}{f} \quad (4.7)$$

O valor de f deve ser calculado para cada região de estudo. Os valores da camada de mistura rural e urbana foram assumidos como iguais. Como a Replan está localizada na latitude $22,728^\circ$ e a velocidade de rotação da Terra é igual a $7,33 \times 10^{-5} s^{-1}$, da Equação (4.6) tem-se que:

$$f = 2\Omega \text{sen}\Phi = 2 \times 7,33 \times 10^{-5} \times \text{sen}(22,728^\circ) = 5,664 \times 10^{-5} s^{-1} \quad (4.8)$$

Portanto, para as classes de estabilidade A a D, $z_m = 529,66 \times u_{10}$. Para as classes de estabilidade E e F, z_m foi assumido como 10.000 m (U.S. EPA, 1995).

Na Figura 4.6 é apresentada a rosa dos ventos para o mês de julho dos dados meteorológicos da estação da Replan.

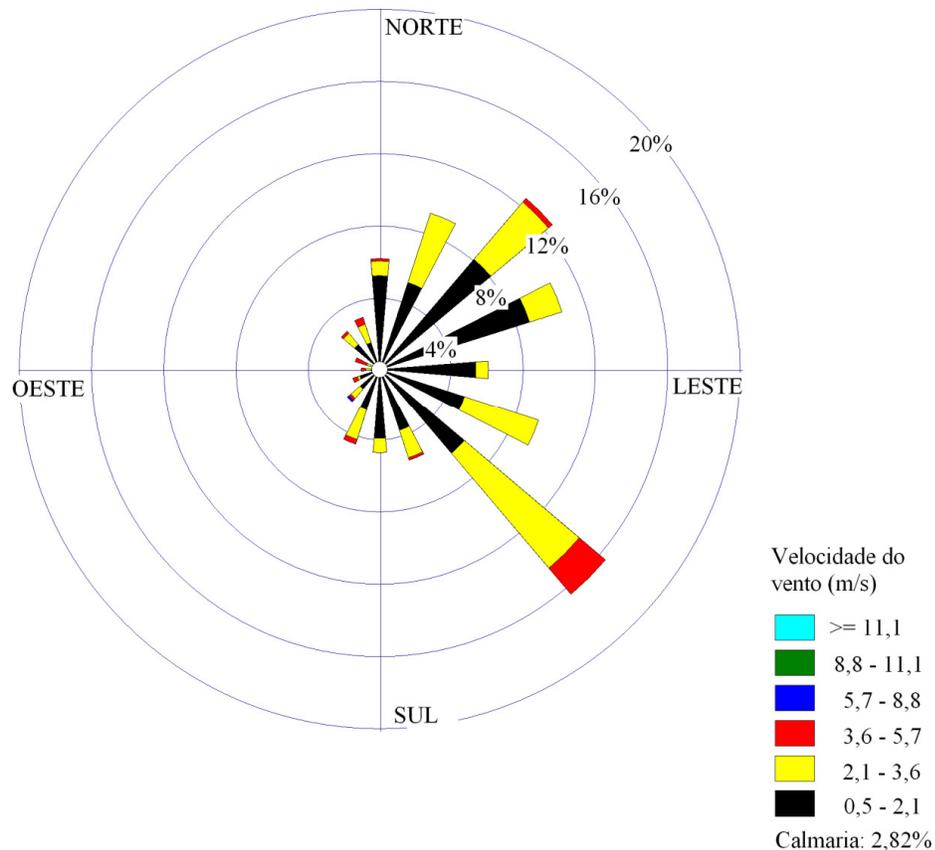


Figura 4.6 – Rosa dos ventos para dados meteorológicos do ano de 2009 da Estação Meteorológica da REPLAN (10 m).

Na Figura 4.6, a rosa dos ventos mostra que a direção predominante do vento é de sudeste (aproximadamente 16% do tempo). O vento de nordeste também se mostrou importante neste período, correspondendo a 12% do tempo. Na direção predominante a velocidade do vento se manteve na maior parte do tempo na faixa de 2,1 a 3,6 m/s.

4.4.4 Relevo

O relevo da área objeto de estudo está apresentado na Figura 4.7. Os dados foram obtidos a partir do *U.S. Geological Survey*, via rede mundial de computadores, disponível em <http://seamless.usgs.gov> (2009).

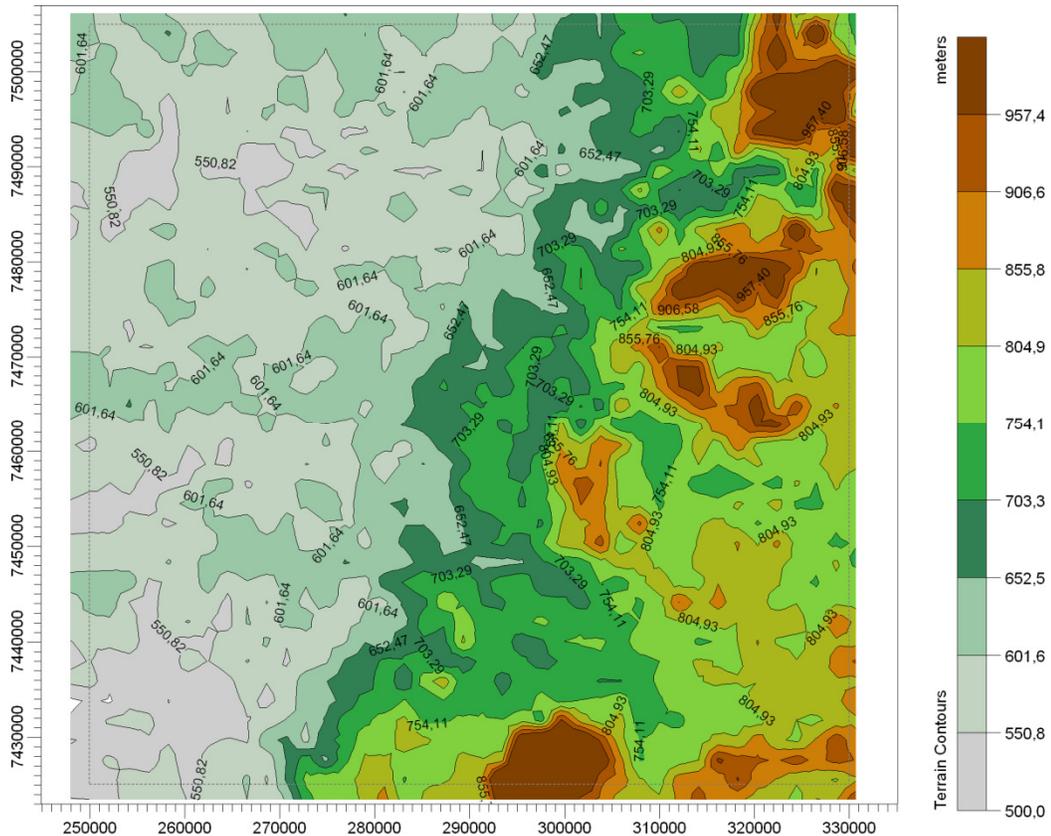


Figura 4.7 – Representação do relevo da região de estudo.

4.4.5 Coeficiente de Dispersão

O coeficiente de dispersão é um parâmetro do modelo que avalia o uso e ocupação do solo, que é um fator de influência na dispersão dos poluentes atmosféricos. O coeficiente de dispersão rural ou urbano foi selecionado com base no procedimento do CFR-40 (Apêndice W da Parte 51 – *Guideline on Air Quality Models - USA*). Este procedimento, originalmente sugerido por Irwin (1978), consiste basicamente na classificação do uso do solo num raio de 3 km em torno da fonte. A análise do uso do solo deve ser feita em subdivisões de 100 m × 100 m, baseando-se no critério de Auer (AUER, 1978), que classifica as áreas urbanas em cinco tipos: Industrial (I1, I2),

comercial (C1) e residencial (R2 e R3). Se mais do que 50% dos quadrados de 100 m × 100 m são classificados como rural, então deve ser utilizado o coeficiente de dispersão rural. Caso contrário, deve ser utilizado o coeficiente de dispersão urbano.

Tendo em vista a Região Metropolitana de Campinas, optou-se por utilizar o coeficiente de dispersão urbano devido à predominância deste tipo de ocupação na região. Não houve a necessidade de aplicação do método de Auer rigorosamente, pois é óbvia a predominância da ocupação urbana do domínio em estudo.

4.5 RESULTADOS DO ESTUDO DE DISPERSÃO

Os resultados obtidos pelo estudo de dispersão estão apresentados a seguir. As concentrações máximas e médias obtidas foram comparadas com os limites do Padrão Nacional de Qualidade do Ar (BRASIL, 1990). As concentrações previstas nos pontos discretos com as localizações das estações de monitoramento da CETESB também foram comparadas com os dados medidos. São apresentadas nas figuras as curvas de isoconcentração, que mostram as plumas de dispersão dos poluentes na região de estudo.

4.5.1 Dispersão de CO

Na Tabela 4.6 é mostrada a comparação entre as concentrações previstas pelo modelo de dispersão e os limites do Padrão Nacional de Qualidade do Ar (BRASIL, 1990). Também foram comparados os valores calculados com os valores medidos nas localizações das estações de monitoramento da qualidade do ar (mostrados na Tabela 4.7).

Tabela 4.6 – Comparação das concentrações previstas para CO com o Padrão Nacional de Qualidade do Ar.

	Concentração máxima média horária ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Concentração média de 8 horas ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Concentração Predita	1.535,65	571,24
Padrão Nacional de Qualidade do Ar	40.000,00 ¹	10.000,00 ¹
	40.000,00 ²	10.000,00 ²

¹Padrão Primário de Qualidade do Ar; ²Padrão Secundário de Qualidade do Ar.

Tabela 4.7 – Comparação das concentrações previstas e medidas para CO para as estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.

Receptor Discreto		Concentração máxima média horária ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Concentração média de 8 horas ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Estação Paulínia-Sul	Predita	197,68	35,22
	Medida	-	-
Estação Paulínia	Predita	192,55	32,28
	Medida	-	-
Estação Campinas	Predita	423,10	130,82
	Medida	6.900,20	3.648,40

Observa-se pelos dados da Tabela 4.6 que as concentrações de CO previstas pelo modelo estão abaixo do limite do Padrão Nacional de Qualidade do Ar, tanto para as concentrações máximas médias horárias quanto as médias de 8 horas.

Na Tabela 4.7 são mostradas as concentrações previstas e medidas nas estações de monitoramento da CETESB. As estações Paulínia e Paulínia-Sul não possuem monitor de CO. Para as concentrações de CO na Estação Campinas, as concentrações medidas mostraram-se muito superiores às concentrações previstas. No entanto, esta estação recebe influências diretas de fontes por estar localizada em uma avenida de grande intensidade de tráfego, tanto de automóveis quanto de ônibus, fazendo com que as concentrações sejam bastante elevadas. Além disso, as emissões do inventário podem estar subestimadas, principalmente para as emissões veiculares, já que estas emissões são muito dependentes do estado de conservação dos veículos, da qualidade do combustível utilizado, da forma de direção, entre outros fatores.

A Figura 4.8 mostra as curvas de isoconcentração das máximas horárias e a Figura 4.9, as médias de 8 horas para a dispersão de CO. As duas figuras mostram que as maiores concentrações de CO encontram-se na região urbana de Campinas, indicando que a principal fonte de emissão de CO são as fontes móveis (veiculares). Como foi obtida a dispersão para o mês de julho, que corresponde a um período de difícil dispersão, principalmente devido aos fenômenos de inversão térmica, a pluma fica mais concentrada sobre a região de maior emissão, mas se dispersa sobre a região de uma forma geral. A simulação também mostra que, para as médias de 1 hora, existe a predominância de concentrações máximas na região sudoeste, indicando a influência de uma condição específica na determinação destas concentrações. Este efeito é bem menos pronunciado para as curvas de concentração média de 8 horas, que tende a obedecer à direção predominante do vento, apesar de ainda ser média de curto período.

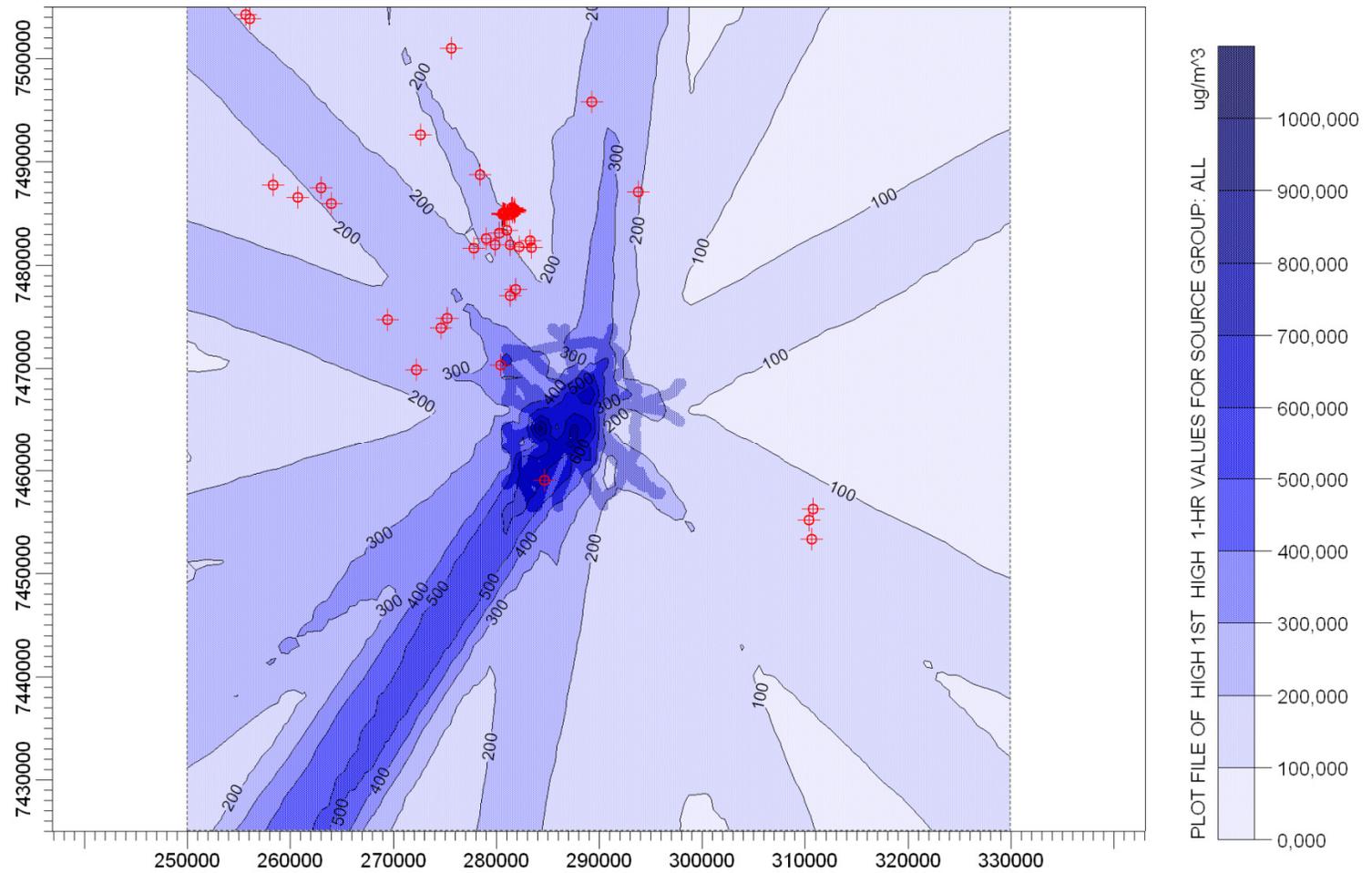


Figura 4.8 – Concentrações máximas médias horárias de CO, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para dados meteorológicos de julho de 2009.

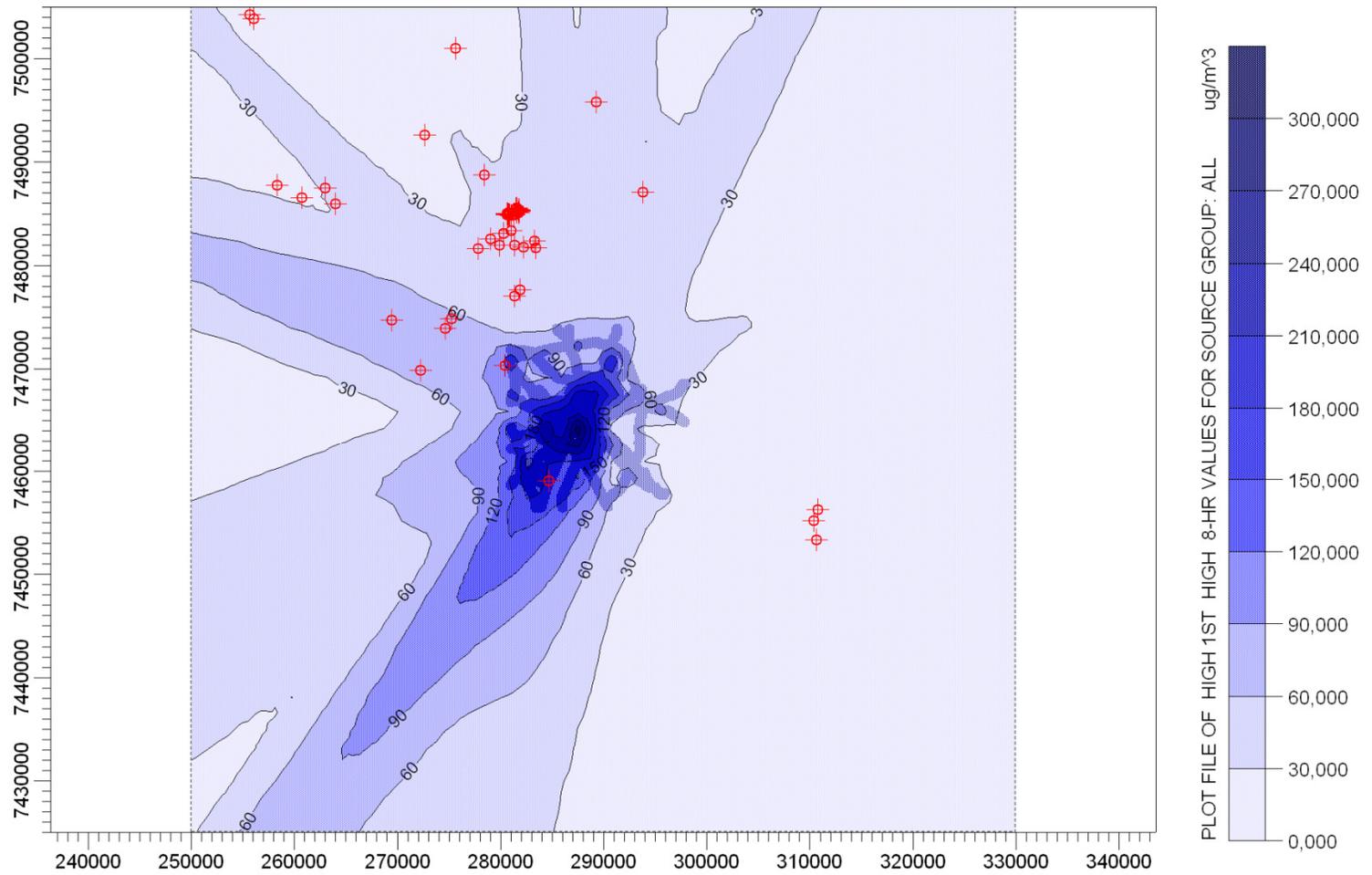


Figura 4.9 – Concentrações médias de 8 horas de CO, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para dados meteorológicos de julho de 2009.

4.5.2 Dispersão de NO_x

Os resultados para a dispersão de NO_x e a comparação com os Padrões Nacionais de Qualidade do Ar para NO₂ são mostrados na Tabela 4.8. Na Tabela 4.9 são apresentadas as concentrações preditas e medidas nos locais das estações de monitoramento da qualidade do ar.

Tabela 4.8 – Comparação das concentrações de NO_x expresso como NO₂ preditas pelo modelo com o Padrão Nacional de Qualidade do Ar.

	Concentração máxima média horária ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Concentração média do período ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Concentração Predita (NO _x)	809,27	50,68
Padrão Nacional de Qualidade do Ar (NO ₂)	320,00 ¹	100,00 ¹
	190,00 ²	100,00 ²

¹Padrão Primário de Qualidade do Ar; ²Padrão Secundário de Qualidade do Ar.

Como é possível observar na Tabela 4.8, as concentrações preditas pelo modelo de dispersão para as máximas horárias são mais elevadas que os limites do Padrão Nacional de Qualidade do Ar. No entanto, esta concentração predita abrange tanto o monóxido quanto o dióxido de nitrogênio, sendo que somente o NO₂ é considerado poluente e é regulado pela legislação. Além disso, o modelo de dispersão utilizado é conservador, pois não considera a oxidação fotoquímica do NO para NO₂.

A Tabela 4.9 mostra as concentrações de NO e NO₂ medidas em estações de monitoramento da CETESB. Observa-se que para as concentrações máximas horárias, a concentração de NO é superior à de NO₂, e o inverso ocorre para as concentrações médias do período. Isto é explicado pela conversão do NO em NO₂ na atmosfera. Esta conversão é parcial e depende da atividade fotoquímica (reação com o ozônio troposférico) do local de estudo. Também depende de outros fatores, como: intensidade de radiação UV, concentração de ozônio na troposfera e presença de outros oxidantes (hidroxilas, peroxilas e peroxialquilas).

Tabela 4.9 – Concentrações medidas para NO e NO₂ para as estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.

Medida – Estação	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Concentrações máximas médias horárias ($\mu\text{g m}^{-3}$)							
NO – Paulínia	587,00	220,00	-	-	-	-	-
NO ₂ – Paulínia	186,00	150,00	-	-	-	-	-
NO – Paulínia-Sul	-	-	-	-	-	-	270,00
NO ₂ – Paulínia-Sul	-	-	-	-	-	-	103,00
NO _x – Campinas	900,92	446,50	-	140,92	-	-	-
Concentrações médias do período ($\mu\text{g m}^{-3}$)							
NO – Paulínia	16,00	16,00	-	-	-	-	-
NO ₂ – Paulínia	29,00	27,00	-	-	-	-	-
NO – Paulínia-Sul	-	-	-	-	-	-	14,00
NO ₂ – Paulínia-Sul	-	-	-	-	-	-	20,00
NO _x – Campinas	44,33	45,92	-	47,50	-	-	-

Este comportamento também é observado para a comparação dos resultados preditos e medidos apresentados na Tabela 4.10. Principalmente para as concentrações máximas, este resultado é extremamente conservador, pois este tipo de episódio ocorre quando as condições de dispersão são menos favoráveis, com calmaria e baixa altura da camada de mistura. Outro fator que contribui para as maiores concentrações de NO para concentrações máximas é a ocorrência deste tipo de poluentes em determinados horários do dia, originando picos de concentração, que influenciam as medidas de curto período. Desta forma, existe uma predominância de NO com relação ao NO₂. Para as concentrações médias, o período de tempo é maior e observa-se a predominância do NO₂ pela conversão do NO, uma vez que este fenômeno ocorrerá em todo o período. Para a estação Campinas não existem dados medidos, pois ela não possui monitor de NO_x.

Tabela 4.10 – Comparação das concentrações preditas e medidas para NO_x para as estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.

Receptor Discreto		Concentração máxima média horária ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Concentração média do período ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Estação Paulínia-Sul	Predita	183,73	9,64
	Medida	88,00	27,85
Estação Paulínia	Predita	178,90	12,75
	Medida	97,00	28,34
Estação Campinas	Predita	88,34	10,37
	Medida	-	-

As curvas de isoconcentração para o NO_x , expresso como NO_2 , para concentrações máximas médias horárias e para concentrações médias do período obtidas pelo estudo de dispersão utilizando dados meteorológicos de julho de 2009 são apresentadas na Figura 4.10 e Figura 4.11, respectivamente. Nas duas figuras percebe-se que as máximas concentrações encontram-se sob a região noroeste de Campinas. Para as concentrações máximas médias horárias também pode-se observar um comportamento similar à dispersão de CO, mostrando a predominância de máximas na região sudoeste, indicando que para um curto período existe influência desta direção do vento na dispersão dos poluentes. Para as concentrações médias, como se tratam de médias de longo período, este efeito é anulado e observa-se a influência da direção predominante do vento.

O estudo de dispersão revela que as emissões de NO_x são oriundas tanto de fontes veiculares quanto industriais. Destaca-se uma pluma mais concentrada sobre a região urbana de Campinas, bem como sobre influência da região industrial localizada a noroeste de Campinas.

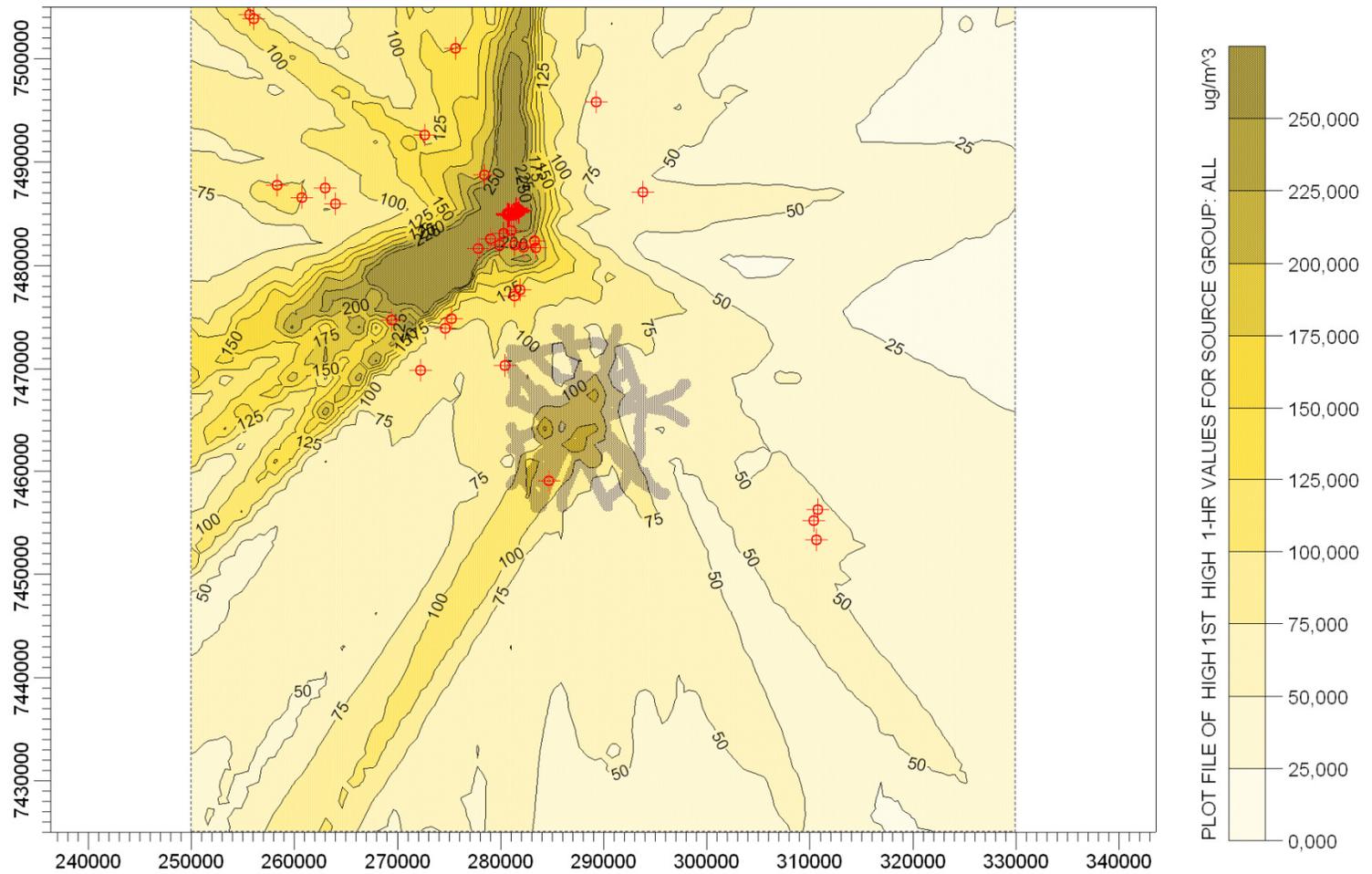


Figura 4.10 – Concentrações máximas médias horárias de NO_x expresso como NO₂, em µg m⁻³, para dados meteorológicos de julho de 2009.

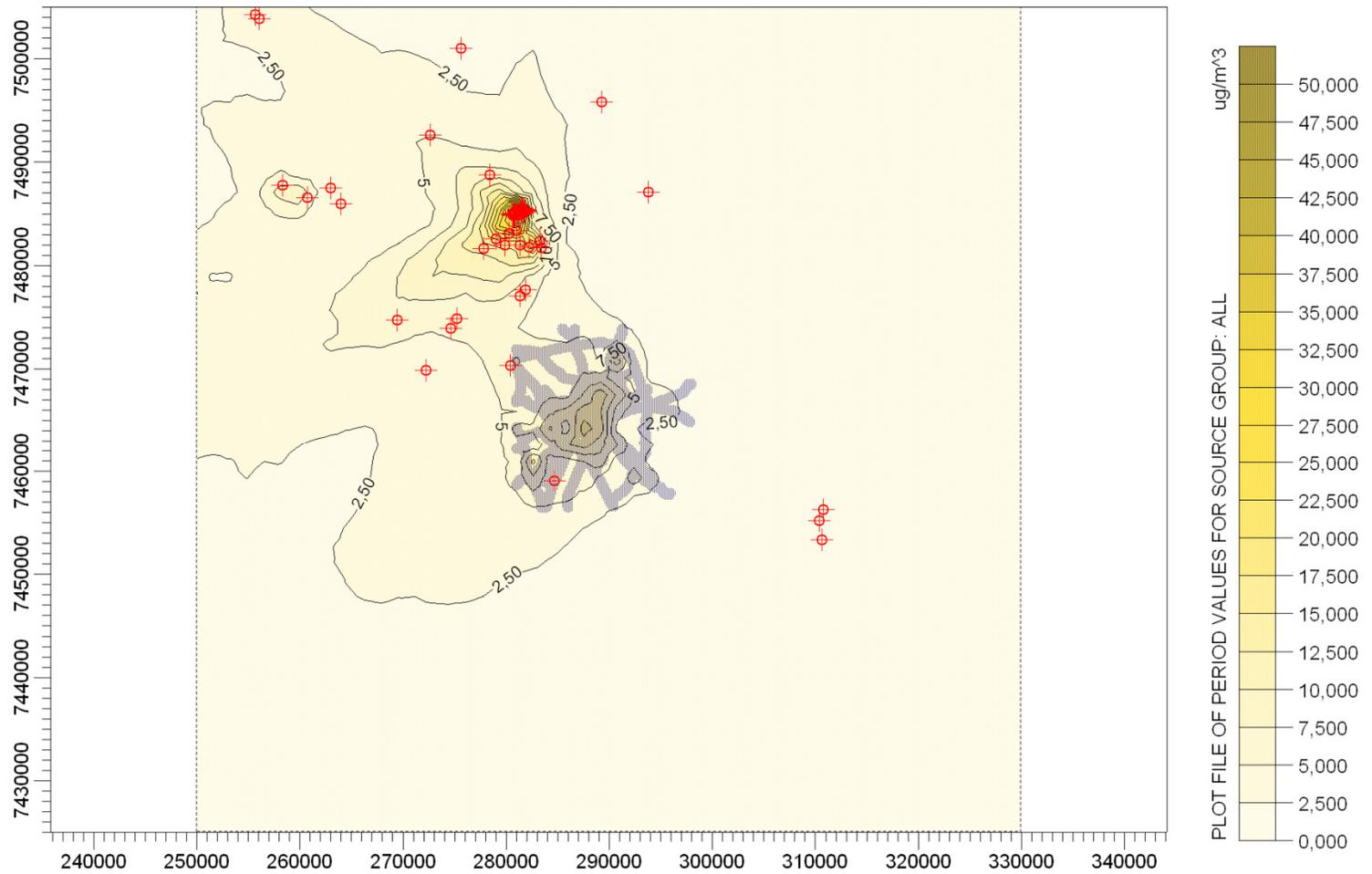


Figura 4.11 – Concentrações médias do períodos de NO_x expresso como NO₂, em µg m⁻³, para dados meteorológicos de julho de 2009.

4.5.3 Dispersão de MP

As concentrações previstas pelo modelo de dispersão do Material Particulado, expresso como Partículas Totais em Suspensão, foram comparadas aos Padrões de Qualidade do Ar para MP₁₀ (CONAMA, 1990), como mostrado na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Comparação das concentrações de Partículas Totais em Suspensão previstas pelo modelo com o Padrão Nacional de Qualidade do Ar.

	Concentração máxima média diária ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Concentração média do período ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Concentração Predita	469,24	264,69
Padrão Nacional de Qualidade do Ar	240,00 ¹	80,00 ¹
	150,00 ²	60,00 ²

¹Padrão Primário de Qualidade do Ar; ²Padrão Secundário de Qualidade do Ar.

Tabela 4.12 – Comparação das concentrações previstas (PTS) e medidas (MP₁₀) para as estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.

Receptor Discreto		Concentração máxima média diária ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Concentração média do período ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Estação Paulínia-Sul	Predita	12,71	4,89
	Medida	69,88	42,93
Estação Paulínia	Predita	12,80	4,78
	Medida	60,42	30,80
Estação Campinas	Predita	100,14	38,22
	Medida	44,08	30,05

PTS = partículas totais em suspensão; MP₁₀ = partículas inaláveis.

Na Tabela 4.11 é mostrado que as concentrações previstas ultrapassam os limites do Padrão Nacional de Qualidade do Ar na região urbana. As simulações de dispersão foram realizadas para o mês de julho, no qual a dispersão dos poluentes é prejudicada devido às condições climáticas não favoráveis.

Na Tabela 4.12 é mostrada a comparação dos dados medidos nas estações de monitoramento da qualidade do ar e dos resultados previstos pelo modelo de dispersão. Para a maioria dos casos, as concentrações previstas são bem inferiores às concentrações medidas. Isto é devido ao fato de que existem fontes de emissão não contempladas no inventário de emissões, como ressuspensão de partículas, desgaste de pneus, lonas de freio e da própria pavimentação das

vias de tráfego. Além disso, as emissões veiculares de Paulínia não foram distribuídas sobre vias deste município, sendo outra fonte não contabilizada pelo inventário para este local, que seria importante para as medições nas estações de monitoramento localizadas em Paulínia. Somente para a estação de Campinas os valores preditos foram superiores aos valores medidos, sendo que ficaram muito próximos os valores para a média do período. No entanto, estima-se que estes valores estejam na realidade mais próximos, pois os valores medidos são referentes apenas a MP_{10} e os valores preditos referem-se a partículas totais em suspensão.

A seguir são apresentadas as curvas de isoconcentração de Partículas Totais em Suspensão para máximas médias diárias e médias do mês de julho de 2009 (Figura 4.12 e Figura 4.13, respectivamente). As curvas de isoconcentração mostram que existe uma forte contribuição das emissões de material particulado de fontes industriais, apesar de também existir uma pluma mais concentrada na região urbana. Para as concentrações máximas médias diárias, também foi mostrada uma influência da direção do vento na região sudoeste, como ocorreu para dispersão de CO e NO_x .

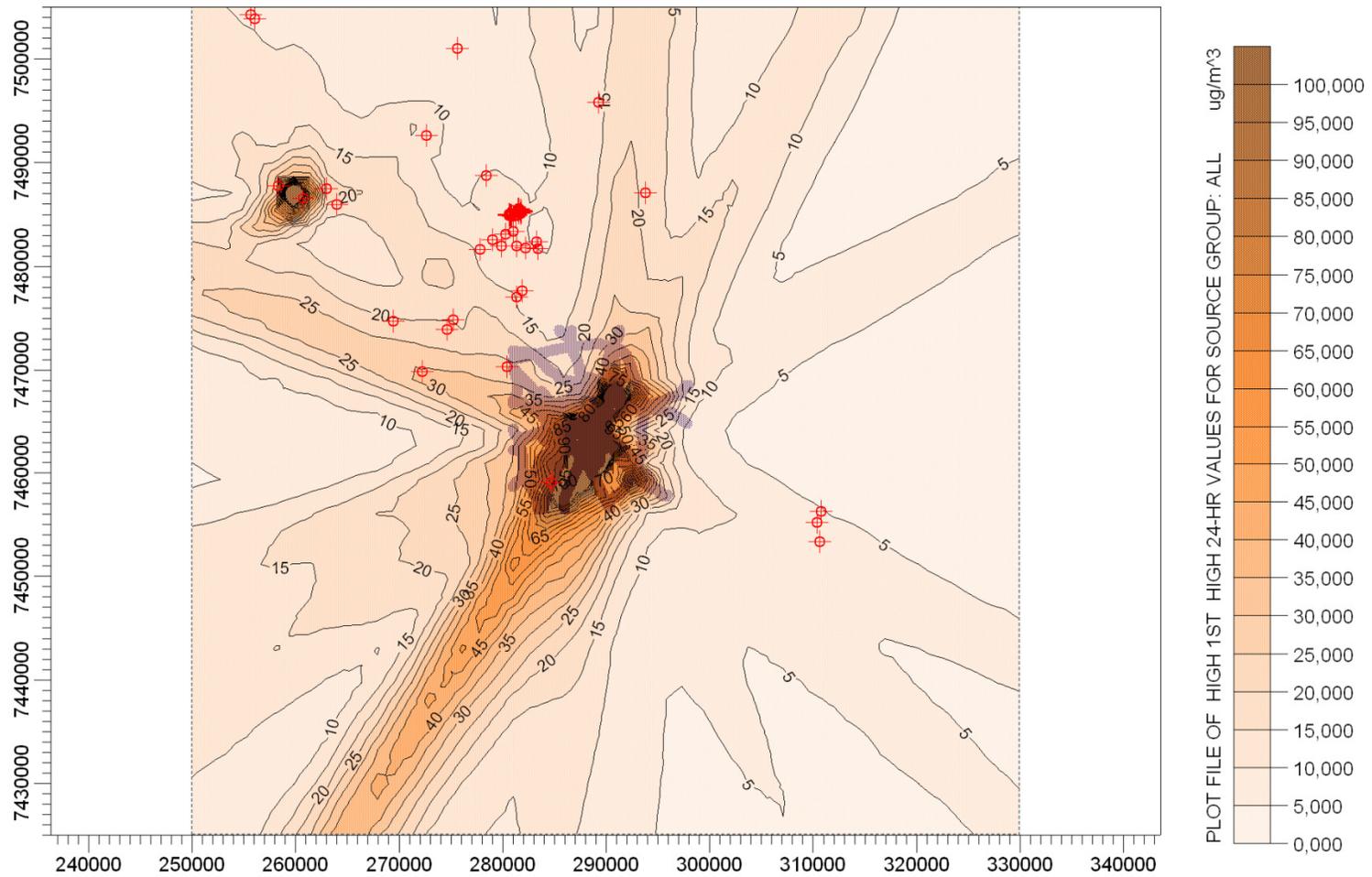


Figura 4.12 – Concentrações médias diárias de Partículas Totais em Suspensão, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para dados meteorológicos de julho de 2009.

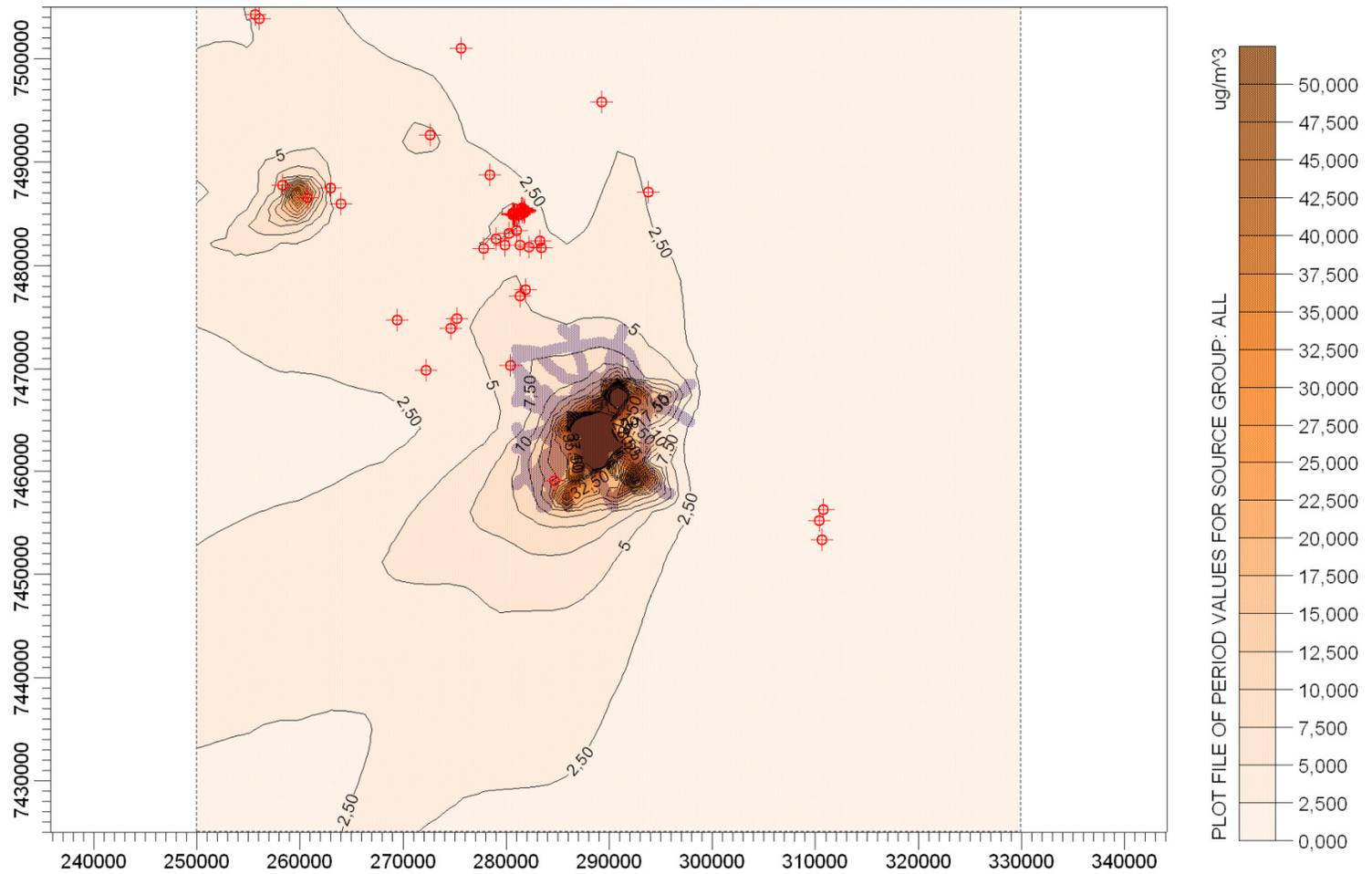


Figura 4.13 – Concentrações médias do período de Partículas Totais em Suspensão, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para dados meteorológicos de julho de 2009.

4.5.4 Dispersão de HC

Nesta seção é tratada a dispersão do hidrocarbonetos, que corresponde aos hidrocarbonetos não metano. Para estas emissões não existem Padrões de Qualidade do Ar, pois estes compostos atualmente não são regulados por legislação. No entanto, o conhecimento deste tipo de compostos na atmosfera é muito importante, pois ele é um dos precursores do ozônio troposférico, que é um grave problema na região estudada. Atualmente alguns parâmetros legais com relação aos compostos orgânicos voláteis vêm sendo desenvolvidos nos Estados Unidos e na Europa. No estado de Nova Iorque, a legislação para poluentes atmosféricos estipula que, no período entre 6h00 e 9h00, a concentração média de hidrocarbonetos não-metano não deve ultrapassar 0,24 ppm (correspondente ao padrão nacional de $160 \mu\text{g m}^{-3}$) (Estado de Nova Iorque, 2010). A Diretiva 2008/50 da Comunidade Europeia indica que a concentração média de benzeno no período de um ano não deve superar $5 \mu\text{g m}^{-3}$ (Official Journal of European Communities, 2008). Comparando com as concentrações obtidas nas simulações, mostradas na Tabela 4.13, observa-se que os valores de concentrações máximas médias de três horas são bem superiores ao nível regulamentado pela legislação norte-americana.

Tabela 4.13 – Concentrações máximas e médias do período previstas pelo modelo de dispersão para HC.

	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)
1ª máxima média de 3 horas	6.915,61
Média do período	2.309,46

Observa-se pela Tabela 4.13 que as concentrações de HC são elevadas. A Figura 4.14 e Figura 4.15, que apresentam a pluma de dispersão das concentrações máximas e médias de hidrocarbonetos na RMC, respectivamente, mostram que existe um foco importante de emissões de hidrocarbonetos numa região com maior concentração de indústrias (fontes fixas) localizado a noroeste de Campinas. Para este caso também foi observada a dispersão na direção nordeste-sudoeste para as concentrações máximas médias de 3 horas e um efeito menos pronunciado para as concentrações médias do período.

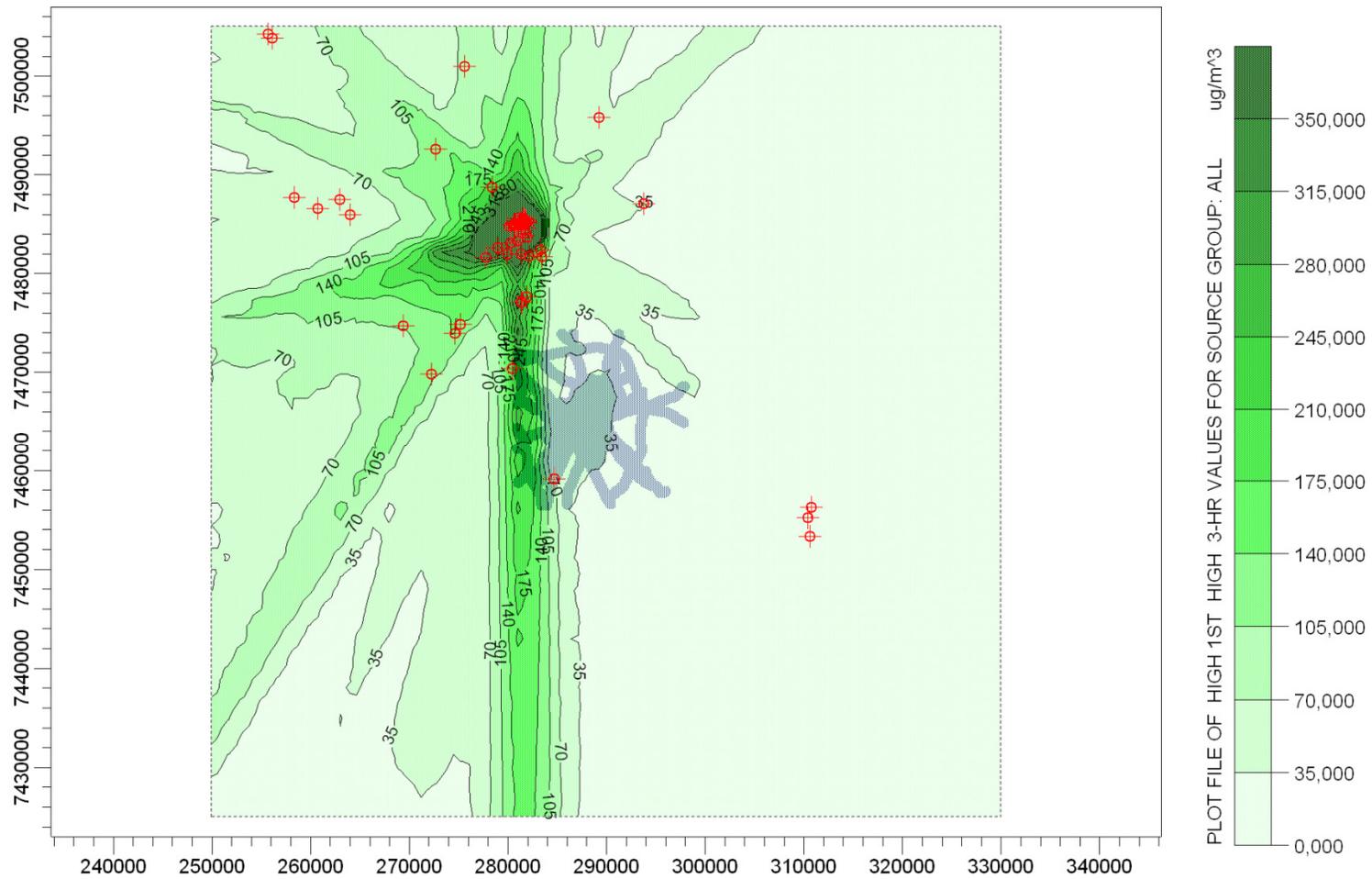


Figura 4.14 – Concentrações médias de 3 horas de HC, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para dados meteorológicos de julho de 2009.

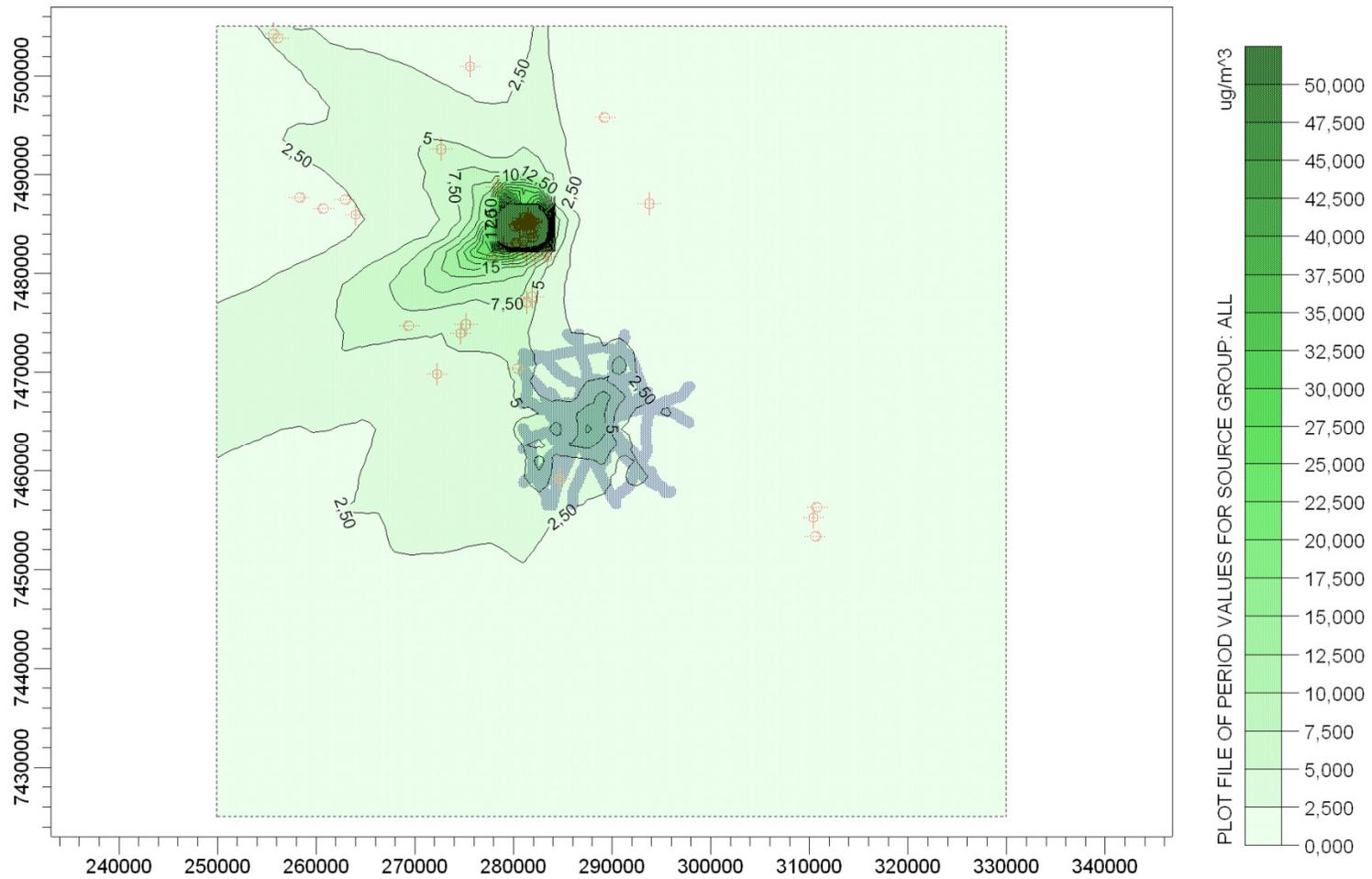


Figura 4.15 – Concentrações médias do período de HC, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para dados meteorológicos de julho de 2009.

4.5.5 Seleção dos Locais de Amostragem de COV

Os resultados fornecidos pelo modelo de dispersão foram utilizados para realizar a seleção dos locais de amostragem de COV, baseada principalmente nas curvas de isoconcentração de HC.

A partir da seleção dos locais de amostragem foram realizadas campanhas de coletas de COV para obtenção de informações sobre a dispersão e o transporte destes poluentes na atmosfera da região. O estudo de dispersão baseado no inventário de emissões da região de estudo forneceu resultados sobre o deslocamento da pluma de poluentes e locais de maiores concentrações, como mostra a Figura 4.16.

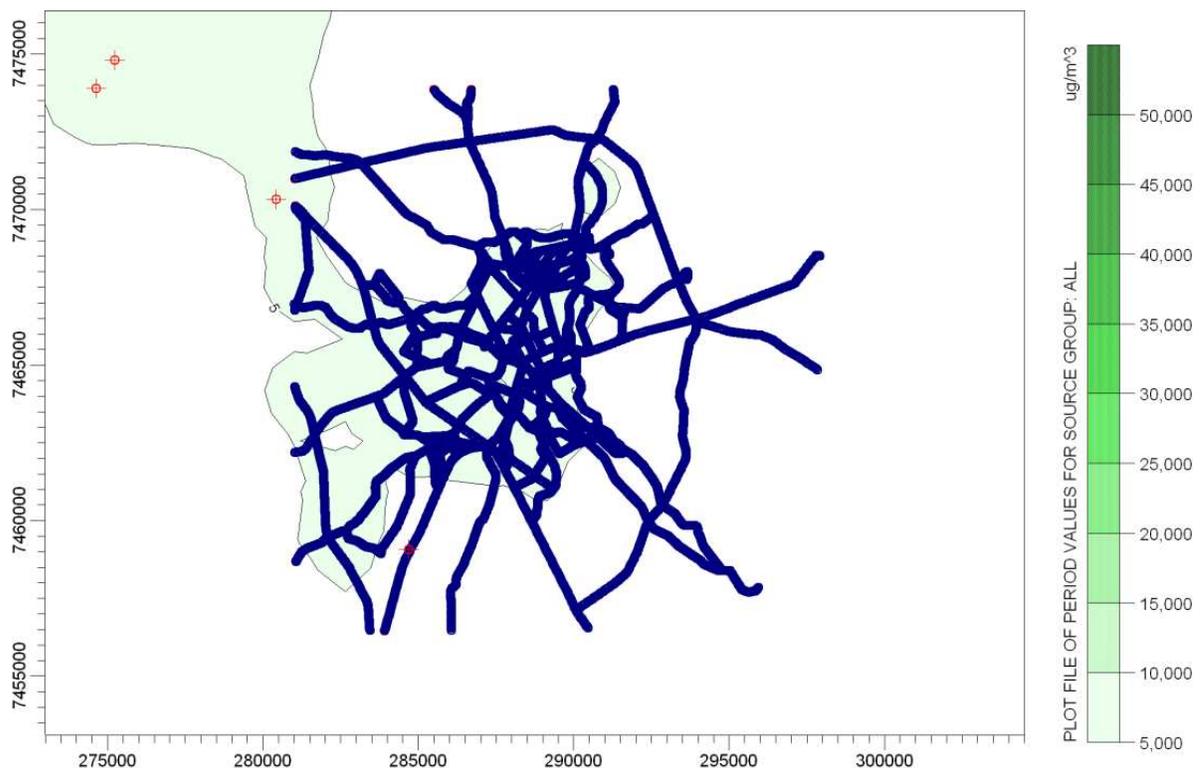


Figura 4.16 – Deslocamento da pluma de HC para concentrações médias do período para dados meteorológicos de julho de 2009.

O deslocamento das plumas de HC mostra que o transporte de poluentes se dá para a direção oeste e noroeste. De acordo com estes resultados, foram utilizados os seguintes critérios:

a) a partir de uma divisão em quadrantes da região urbana de Campinas, foi escolhido um ponto

em cada quadrante da área para o monitoramento de COV; b) foram selecionados pontos à montante (região de *background*) e à jusante da região urbana de Campinas no eixo de sentido sudeste-noroeste.

Na Figura 4.17 são mostrados os critérios estabelecidos para a escolha dos locais e os locais selecionados são mostrados na Figura 4.18. Inicialmente foram selecionados 10 pontos de monitoramento, cuja descrição detalhada se encontra na Tabela 4.14.

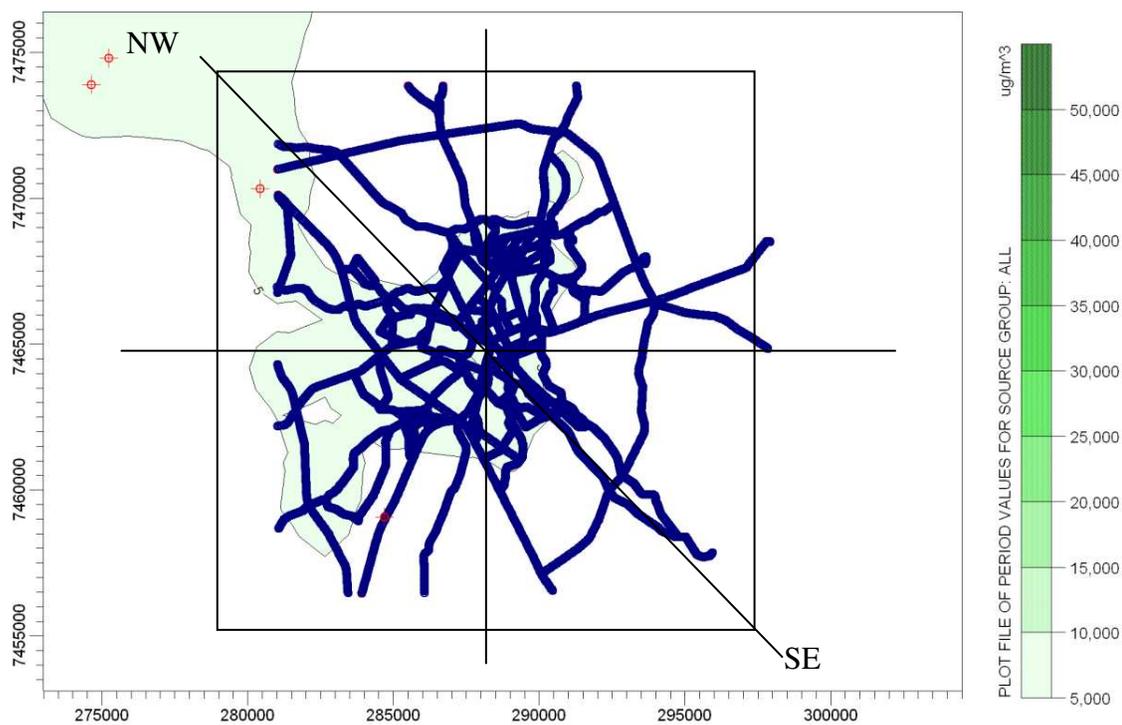


Figura 4.17 – Critérios adotados para a seleção dos locais de amostragem de COV na RMC.



Fonte: Google Earth Versão 5.2.1.1588 2010

Figura 4.18 – Locais selecionados para a amostragem de COV na RMC.

Tabela 4.14 – Descrição dos Locais de Monitoramento de COV.

Local	Tipo de Área	Local	Município
JE	Rural	Residência – Joaquim Egídio	Campinas – SP
AB	Urbana	Residência – Abolição	Campinas – SP
VU	Urbana	Residência – Vila União	Campinas – SP
CT	Urbana	Residência – Centro	Campinas – SP
SQ	Urbana	Residência – Parque São Quirino	Campinas – SP
IAC	Urbana	Instituto Agrônômico de Campinas	Campinas – SP
BR	Urbana	Parque Brasil 500	Paulínia – SP
LM	Rural	Escola – Bairro do Tatu	Limeira – SP
BL	Mista	Residência – Bairro Betel	Paulínia – SP
RF	Industrial	Refinaria de Paulínia – PETROBRAS	Paulínia – SP

Os locais Abolição (AB) e Centro (CT) representam a área central de Campinas, e estão dentro da região urbana e sobre a linha da direção predominante de vento. Ambos os locais

apresentam influência de emissões locais diretas, devido à presença de importantes vias de circulação e intenso tráfego de veículos. Esperava-se que estes locais apresentassem as maiores concentrações de COV dentro da região urbana.

O local São Quirino (SQ) também representa a área urbana de Campinas, mas é localizado mais afastado do centro urbano. Este local não apresenta fontes de emissão significativas tanto do ponto de vista de emissões veiculares quanto industriais.

Os pontos Joaquim Egídio (JE), Brasil 500 (BR) e Limeira (LM) são pontos localizados na linha da direção predominante de vento e têm como principal objetivo captar o transporte dos poluentes na atmosfera. O local JE é um ponto à montante na direção do vento e representa um local com menores concentrações de COV provenientes da Região Metropolitana de Campinas. O local BR está localizado numa região periférica de Paulínia e recebe poluentes da RMC, bem como da região industrial que circunda a região. O local LM é um local à jusante na direção do vento e está bem mais afastado da região urbana de Campinas.

O ponto Vila União (VU) está localizado próximo à Rodovia Anhanguera, de forma que espera-se que apresente influência direta das emissões veiculares do intenso tráfego no local. O local IAC é um local mais afastado do centro urbano de Campinas, porém está localizado à jusante desta região. Além disso, apresenta intenso tráfego de veículos durante todo o dia, apresentando forte influência das emissões veiculares.

Também foram monitorados outros dois pontos, um localizado em Paulínia, no bairro Betel (BL), e outro na área de influência direta da refinaria de petróleo (RF). O local BL tem influência tanto da região urbana de Campinas quanto das emissões industriais provenientes das indústrias localizadas muito próximas a este ponto. O ponto RF recebe a influência direta das emissões da refinaria e esperava-se que este local apresentasse as maiores concentrações de COV de todos os locais, bem como uma maior variedade dos COV encontrados.

4.6 CONCLUSÕES DO ESTUDO DE DISPERSÃO E APLICAÇÃO DESTE RESULTADO

A partir da análise dos resultados obtidos nesta etapa do trabalho, pode-se concluir que as simulações da dispersão em escala regional mostraram que existe influência das fontes móveis

urbanas sobre a qualidade do ar, porém para a maioria dos casos estudados foram observadas plumas mais concentradas sobre regiões industriais. Para monóxido de carbono e material particulado foram também observadas plumas mais concentradas sobre a região urbana de Campinas.

Os resultados do estudo de dispersão para CO mostram que as concentrações preditas pelo modelo são inferiores às concentrações medidas, indicando que as emissões levantadas pelo inventário podem estar subestimadas, principalmente em função das muitas variáveis que influenciam as emissões deste poluente.

Para emissões de NO_x os resultados mostraram grande influência da região urbana devido às emissões de NO_x estarem relacionadas a processos de combustão, e também na região mais próxima a algumas fontes fixas importantes, principalmente relacionadas à refinaria, local que apresentou a maior concentração predita do período.

As plumas de dispersão de material particulado na atmosfera mostram uma predominância sobre a região urbana e também em uma região mais industrializada localizada a noroeste de Campinas, mostrando a influência das fontes industriais para este poluente. O período utilizado na simulação (mês de julho) é crítico para a dispersão de poluentes atmosféricos em geral devido às condições meteorológicas. Além disso, para material particulado existem fontes de emissão não contabilizadas no inventário, como queimadas, re-suspensão, partículas de desgaste de pneus, lonas de freio e da pavimentação.

Também foi estudada a dispersão de hidrocarbonetos na região. Embora este tipo de poluente não possa ser comparado a parâmetros legais no Brasil, sua concentração é de grande importância, principalmente as emissões provenientes de processo de combustão, evaporação de combustíveis e solventes e transporte de outras regiões. Este fato foi mostrado pelas curvas de isoconcentração que apresentam a pluma de hidrocarbonetos bem concentrada sobre a região industrial, especialmente sobre a refinaria. Além disso, o conhecimento da pluma de dispersão de HC foi fundamental na escolha dos locais para amostragem passiva de compostos orgânicos voláteis na RMC.

Para todos os poluentes estudados foram observadas diferentes plumas de dispersão para as concentrações máximas médias e para as concentrações médias do período. Para as concentrações máximas (médias de curto período) foi observado um espalhamento dos poluentes na região sudoeste, ocasionando concentrações máximas nesta direção. Este comportamento pode ser

esperado para concentrações máximas, pois reflete uma condição meteorológica instantânea. Este comportamento tende a ser anulado para as concentrações de longo período, que obedecem à direção predominante do vento.

A dispersão confirma as características anteriormente descritas para as concentrações de COV para cada local escolhido para o monitoramento com relação à sua localização dentro da Região Metropolitana de Campinas, à direção predominante do vento e às influências locais. A etapa de monitoramento irá avaliar o comportamento das concentrações de COV nestes locais.

5. MONITORAMENTO DE COV

5.1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O monitoramento de compostos orgânicos voláteis (COV) em atmosfera urbana vem ganhado grande importância nas últimas décadas devido à sua contribuição na depleção do ozônio estratosférico, na formação do ozônio troposférico, nos efeitos adversos à saúde humana, como toxicidade e carcinogenicidade, e no aumento do efeito estufa (CETIN *et al.*, 2003).

Dentre os métodos de monitoramento mais comumente empregados, a utilização de amostradores passivos mostra-se como um método de fácil aplicação e manuseio principalmente no estudo de grandes regiões.

Para análise dos dados obtidos no monitoramento se faz necessária a aplicação da quimiometria, pois o meio ambiente nunca é estático, e as reações e processos ambientais são, normalmente, não estacionários e irreversíveis, e ainda ocorrem em sistemas abertos, de forma que predomina o caráter estocástico dos processos ambientais. Além disso, as análises ambientais visam estudar diversos fatores de influência, promovendo um elevado número de variáveis.

Neste trabalho o objetivo em realizar o monitoramento de COV foi principalmente utilizar a técnica do monitoramento passivo para conhecer a composição da atmosfera urbana da Região Metropolitana de Campinas.

5.2 REVISÃO DE LITERATURA

5.2.1 Métodos Experimentais

5.2.1.1 Métodos de Amostragem de Poluentes Atmosféricos

O método de amostragem é uma etapa crucial na análise de amostras atmosféricas. Isso é devido à natureza muito complexa e heterogênea da amostra, bem como ao grande número de variáveis que influenciam a amostra no tempo e no espaço, como condições climáticas e geográficas (RAS *et al.*, 2009).

A amostragem de poluentes atmosféricos pode ser realizada utilizando diversos tipos de técnicas. No entanto, o tipo de amostragem se resume a amostragem passiva e ativa, independente do equipamento utilizado. Na amostragem passiva o amostrador é simplesmente exposto à atmosfera que se deseja estudar e os poluentes da atmosfera se transferem por difusão molecular. A amostragem passiva utiliza um mecanismo externo, que força a passagem da amostra de ar pelo dispositivo utilizado e promove a retenção da amostra. O mecanismo externo utilizado pode ser uma bomba (pressão positiva) ou a utilização de vácuo.

As principais técnicas disponíveis atualmente são: coleta de amostra total (*whole-air*), adsorção em sólidos e amostragem contínua e análise *on-line*. A seleção do método mais adequado ou da combinação deles e também de técnicas de pré-concentração depende de diversos fatores, como: componentes de interesse, faixa de concentração esperada, sensibilidade desejada, precisão, seletividade, presença de interferências, tipo de amostra, facilidade de transporte e manuseio e custo (RAS *et al.*, 2009).

Técnicas tipo “whole-air”

Este tipo de técnica é utilizado quando a concentração dos compostos no ar é elevada o suficiente de modo a permitir sua caracterização (de acordo com os limites de detecção do equipamento). Vários tipos de recipientes podem ser utilizados (seringas, bulbos de vidro, sacos ou recipientes de metal), no entanto os sacos de material plástico (*sampling bags*) e os recipientes de aço inoxidável (*canisters*) são os mais comumente utilizados. Normalmente as amostras necessitam de pré-concentração antes da análise, que é realizada por cromatografia gasosa, ou são injetados diretamente. De forma geral, estas técnicas apresentam algumas vantagens sobre a adsorção em sólidos, como: utilização de alíquotas múltiplas para réplicas, amostras integradas no tempo podem ser obtidas usando bombas de fluxo controlado, não necessita a utilização de dessorção térmica ou por solvente, entre outras.

As bolsas de material plástico são normalmente confeccionados em plásticos inertes, como *Tedlar*, *Teflon* ou *Tedlar* aluminizado. Seu uso é simples, de baixo custo e estão disponíveis em diversos tamanhos, variando de 500 ml a 100 l. A principal desvantagem deste material é a instabilidade dos compostos amostrados após 24 – 48 horas, devido à permeabilidade de alguns compostos e perdas de quantidades significativas de amostra. Além disso, o material também permite a difusão da umidade. Uma solução para este problema pode ser resolvido com a

utilização de um saco de dupla camada de *Tedlar* contendo um agente secante entre as camadas do material para controlar a umidade na amostra (RAS *et al.*, 2009).

Outro tipo de instrumento utilizado na amostragem de COV são os recipientes metálicos chamados *canisters*. São recipientes feitos de aço inoxidável e passam por um tratamento especial com recobrimento de óxido de cromo-níquel ou com uma fina camada de sílica fundida para inertizar a superfície interna. Este processo e o próprio custo dos *canisters* representam um alto investimento inicial para a utilização deste equipamento. Neste caso a amostragem pode ser feita sob pressão sub-atmosférica (passiva) ou pressurizada por uma bomba (ativa). As amostras do tipo *whole-air* também devem ser submetidas a métodos de pré-concentração antes da análise, que podem ser através da adsorção da amostra em resina adsorvente resfriada (criogênico) ou não, e podem contar também com um filtro para retirar a umidade.

Técnica de concentração em sólidos adsorventes

Algumas vezes, a concentração dos compostos estão abaixo dos limites de detecção dos instrumentos analíticos. Neste caso, torna-se necessária a pré-concentração dos gases, que pode se dar por absorção ou adsorção dos poluentes em uma matriz. A amostragem pode ser passiva ou ativa e a amostra é retida por adsorção, permeação/absorção ou por reação dos COV com o substrato sólido. São utilizados tubos de aço inoxidável padrão com 3,5” de comprimento e ¼” de diâmetro para a dessorção térmica (DT). Os tubos são preenchidos com um sólido adsorvente ou por uma combinação deles quando a faixa de volatilidade dos compostos de interesse é muito ampla.

As presenças de ozônio e de umidade podem interferir na amostra. O ozônio afeta as concentrações de alguns analitos, principalmente compostos reativos insaturados e é prejudicial principalmente em adsorventes como Tenax, mas não apresenta interferências significativas para adsorventes a base de carvão. Já a umidade deve ser evitada em todos os casos e para alguns adsorventes deve ser utilizado um retentor de umidade acoplado ao tubo de amostragem, principalmente para leitos de carvão ativado.

A amostragem ativa aplicada a esta técnica é realizada através do bombeamento de um volume conhecido de amostra e a retenção dos analitos no leito sólido. As vazões de coleta de amostra podem variar de 10 a 1000 ml/min e os volumes amostrados podem ir de 0,1 a 150 l (RAS *et al.*, 2009).

Na amostragem passiva o processo é determinado pela difusão dos analitos das vizinhanças para dentro do amostrador. Neste caso, o adsorvente deve ter tal afinidade com os analitos para que seja criada uma diferença de concentração que favoreça a difusão dos contaminantes do ar para a matriz sólida. O processo de difusão de um analito (componente A) no ar (componente B) pode ser descrito pela Primeira Lei de Fick:

$$\vec{J}_A = -cD_{AB}\nabla w_A \quad (5.1)$$

Na qual: \vec{J}_A é o fluxo molar de A ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$); c é a concentração molar total da mistura, $c_A + c_B$ (mol m^{-3}); D_{AB} é o coeficiente de difusão de A em B ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$); ∇w_A é o gradiente da fração molar de A, sendo $w_A = c_A/c$.

No caso do meio estacionário, a velocidade molar média da mistura é igual a zero, de tal forma que o fluxo molar de A é igual ao fluxo absoluto de A no sistema e a transferência de massa ocorre somente por difusão. Assim, $\vec{N}_A'' = \vec{J}_A$, e a Equação (5.1) fica:

$$\vec{N}_A'' = -cD_{AB}\nabla w_A \quad (5.2)$$

Considere a difusão unidimensional do analito A através de um meio plano composto por A e B, conforme a Figura 5.1.

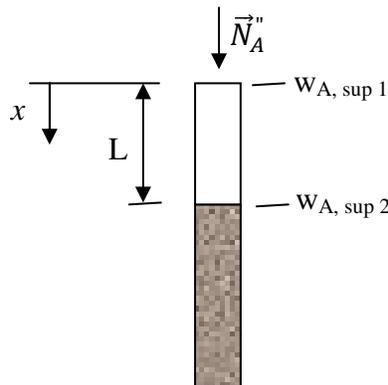


Figura 5.1 – Esquema da difusão de um analito (A) no ar (B).

O esquema da Figura 5.1 mostra a difusão do analito A na direção x no comprimento da mistura A + B igual a L . Ao entrar no tubo, o analito tem concentração $c_{A, \text{sup } 1}$, e na interface da mistura A + B com o adsorvente, a concentração é $c_{A, \text{sup } 2}$.

Para condições de regime estacionário e sem reações químicas homogêneas, a Equação (5.2) pode ser escrita como:

$$\frac{d}{dx} \left(c D_{AB} \frac{dw_A}{dx} \right) = 0 \quad (5.3)$$

Admitindo que a concentração molar total, c , e o coeficiente de difusão, D_{AB} , sejam constantes, a equação pode ser resolvida, e aplicadas as condições nas superfícies, obtém-se:

$$w_A(x) = (w_{A, \text{sup } 2} - w_{A, \text{sup } 1}) \frac{x}{L} + w_{A, \text{sup } 1} \quad (5.4)$$

Substituindo a Equação (5.4) em (5.2), a equação fica:

$$\vec{N}_{A,x}'' = -c D_{AB} \frac{w_{A, \text{sup } 2} - w_{A, \text{sup } 1}}{L} \quad (5.5)$$

O termo $\vec{N}_{A,x}''$ corresponde ao fluxo molar de A na direção x , de forma que pode ser escrito como:

$$\vec{N}_{A,x}'' = \frac{n_A}{A t} = \frac{m_A}{A t M_A}$$

Substituindo $\vec{N}_{A,x}''$ e $w_A = c_A/c$ na Equação (5.5) obtém-se:

$$\vec{N}_{A,x}'' = \frac{m_A}{A t M_A} = -c D_{AB} \frac{c_{A, \text{sup } 2} - c_{A, \text{sup } 1}}{c L} \quad (5.6)$$

Assumindo que o adsorvente retém todo poluente ao seu entorno, $c_{A, \text{sup } 2} = 0$, a Equação (5.6) fica:

$$\frac{m_A}{t c_{A,\text{sup}1}} = \frac{D_{AB} A M_A}{L} \quad (5.7)$$

O termo “ $m_A/(t c_{A,\text{sup}1})$ ” é denominado *uptake rate* ou taxa de amostragem ideal. Teoricamente, este valor é constante para cada analito e tipo de amostrador. Uma vez determinado, este valor pode ser utilizado para calcular a concentração ambiente, $c_{A,\text{sup}1}$, a partir de uma massa amostrada do analito.

Os amostradores passivos oferecem algumas vantagens com relação às técnicas dinâmicas, como: não necessita de bombas e medidores de vazão portáteis, são pequenos e simples de manusear, podem ficar expostos por longos períodos, são adequados para determinação de concentrações médias baseadas apenas no período de amostragem. No entanto, não são adequados para monitorar variações de curto período nas concentrações dos analitos, pois possuem baixa eficiência de concentração da amostra.

A amostragem passiva é sensível a flutuações de temperatura e de velocidade de vento, e a eficiência da amostragem pode ser influenciada por fatores como: estocagem, exposição, estocagem após amostragem e dessorção, bem como pelo projeto do amostrador.

Outras limitações dos amostradores passivos envolvem problemas de contaminação e formação de artefatos, que são mais pronunciados do que nos amostradores ativos devido ao maior tempo de exposição. Amostras de branco (amostradores não expostos) devem ser consideradas para correção dos dados dos amostradores expostos. Já os artefatos são gerados tanto na amostragem quanto na estocagem, pela reação do ozônio e dos próprios analitos com o adsorvente, e também no condicionamento e na análise, pois a dessorção da amostra ocorre em temperaturas elevadas.

Com relação aos tipos de adsorventes que podem ser utilizados, os mesmos devem obedecer a determinados critérios, como: força de interação com os analitos (este fator é importante tanto na adsorção quanto na dessorção da amostra), hidrofobicidade, custo e facilidade de uso. Algumas características que o adsorvente deve ter são: volume de ruptura infinito para os compostos de interesse, completa dessorção dos analitos a temperaturas moderadas, não geração de artefatos e não retenção de umidade. No entanto, não existe um único adsorvente com estas características, de forma que, muitas vezes, é necessária a combinação entre eles.

Os principais tipos de adsorventes sólidos utilizados em monitoramento do ar são: polímeros orgânicos porosos, carvão grafitizado, peneiras moleculares de carbono e carvão ativado. Os polímeros orgânicos possuem áreas superficiais médias e são hidrofóbicos, porém sua estabilidade térmica é limitada, o que se torna uma restrição para dessorção térmica. Tenax TA (óxido de 2,6-difenil-p-fenileno) é uma resina hidrofóbica e possui alta estabilidade térmica. No entanto tende a gerar artefatos, como acetofenona e 2,6-difenil-p-benzoquinona, por degradação após exposição a ozônio e NO₂ ou por conversão dos próprios analitos (HARPER, 2000).

Outro tipo de resina utilizada é o Chromosorb 106, que possui área superficial específica superior à da Tenax, mas possui estabilidade térmica mais baixa e níveis de branco mais elevados. É um adsorvente hidrofóbico, praticamente não é afetado pelo ozônio e é muito versátil (RAS *et al.*, 2009). Os carvões grafitizados são adsorventes não específicos e não porosos, com altos níveis de homogeneidade de superfície e propriedades hidrofóbicas. O processo de grafitização elimina os sítios de adsorção específicos e impede a formação de ligações de hidrogênio. Assim, moléculas muito pequenas e muito polares, como a água, não são fortemente adsorvidas. Como são originado do carvão são macios e friáveis, o que pode gerar minúsculas partículas, que podem prejudicar a análise na dessorção térmica (HARPER, 2000).

As peneiras moleculares são adsorventes micro-porosos com uma baixa distribuição de tamanho de poros e alto limite de temperatura. Este tipo de adsorvente é utilizado para retenção de moléculas pequenas, como hidrocarbonetos leves e água, e normalmente são utilizados em combinação com outros tipos de adsorvente. Como a adsorção dos analitos é forte, sua completa dessorção é dificultada. A elevada adsorção de água também é outra desvantagem (HARPER, 2000).

O carvão ativado é um adsorvente muito comum e é caracterizado pela ampla distribuição de tamanho de poro, elevada área superficial específica e alta estabilidade térmica. As desvantagens do carvão ativado são a adsorção de água, adsorção irreversível de alguns analitos e alta temperatura de dessorção.

Tubos contendo vários tipos de adsorventes são muito versáteis e têm se tornado muito populares. A composição de adsorventes é feita de forma que os compostos menos voláteis sejam adsorvidos em um adsorvente mais fraco na entrada do tubo e os compostos mais voláteis sejam adsorvidos em um adsorvente mais forte no final do tubo. A composição de adsorventes em um único tubo fornece a vantagem de capturar um maior número de componentes em uma única

amostra e, utilizando uma coluna cromatográfica e um programa de temperaturas adequado, obter uma única análise da mesma (HARPER, 2000). Muitos outros tipos de adsorventes estão disponíveis comercialmente e outros vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos buscando as melhores características para amostragens de diversos compostos, tanto em ambiente externo quanto interno.

Amostragem on-line

Este tipo de análise vem crescendo devido ao conhecimento da toxicidade dos COV e ao aumento contínuo da legislação ambiental levado pela crescente atenção pública aos problemas ambientais. As análises on-line são úteis no estudo de variações nos níveis dos poluentes atmosféricos e para detecção em tempo real de ocasionais picos de concentração. A principal vantagem deste método é a resposta imediata, que pode beneficiar ações emergenciais. No entanto, estão envolvidos elevados custos na aquisição do equipamento, em sua operação e manutenção. Este tipo de técnica é utilizado em estações de monitoramento da qualidade do ar. Para amostragem em campo com amostradores portáteis também são necessários alguns acessórios para remoção de umidade e pré-concentração da amostra (RAS *et al.*, 2009).

5.2.1.2 Método de Análise

Técnicas de Dessorção

Uma vez retidos na matriz sólida, os analitos devem ser extraídos para serem analisados. As técnicas mais comuns de extração da amostra são a extração por solvente e a dessorção térmica (DT).

A extração por solvente permite a extração da amostra em leitos mais longos de adsorvente, maiores vazões de extração e volumes de amostras maiores que a dessorção térmica. Normalmente é utilizada para extração de amostradores passivos e é a técnica mais adequada para compostos termolábeis. Além disso, as amostras podem ser realizadas repetidamente com pequenas alíquotas. Porém, a amostra é muito diluída e pode ainda apresentar contaminação pelo solvente. Para análise de traços também há a necessidade de evaporação do solvente, o que leva à perda da maioria dos compostos voláteis.

Alguns solventes utilizados para a extração dos analitos são: diclorometano, acetonitrila e dissulfeto de carbono (CS₂). O CS₂ possui boa solubilização para a maioria dos compostos e tem baixa resposta no detector de ionização de chama (DIC). No entanto, representa um grande risco para a saúde e para o meio ambiente.

A dessorção térmica é um método utilizado quando se tem baixas concentrações dos analitos, de forma que toda a amostra pode ser transferida para a coluna cromatográfica. Este método não utiliza solventes e atinge baixos limites de detecção. A perda de amostra também é reduzida devido à baixa manipulação e não existem riscos de contaminação por solvente. A principal desvantagem da dessorção térmica é o custo inicial do equipamento (dessorvedor). Outra desvantagem é a utilização total da amostra em uma única análise. Os principais tipos de adsorvente utilizados neste método são Tenax TA, Chromosorb 106 e carvões grafitizados, como Carbotraps e peneiras moleculares. Esta técnica é muito utilizada para análise de compostos voláteis e atmosfera urbana e industrial, ambiente interno e locais de trabalho, e outras atmosferas influenciadas por emissões.

Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia gasosa foi uma das primeiras técnicas de separação a ser desenvolvida e desde então manteve em suas principais características as vantagens necessárias para continuar sendo uma das técnicas mais utilizadas atualmente. Possui em seu favor uma combinação favorável de alta seletividade e resolução, boa precisão e exatidão, ampla faixa de concentração e alta sensibilidade. Tradicionalmente em análises ambientais, alguns compostos têm sido amplamente analisados por cromatografia gasosa em coluna capilar, tais como: compostos orgânicos voláteis (COV), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), pesticidas e compostos halogenados, como dioxinas e furanos.

O desenvolvimento das técnicas de cromatografia gasosa com certeza contribuiu muito para as atuais possibilidades analíticas existentes para a determinação de COV no ambiente. Compostos, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) – originados de emissões de combustíveis – e halogenados (trihalometanos, haloacetoneitrilas, halocetonas e haloaldeídos) – originados a partir da desinfecção de água com adição de cloro – são alguns dos analitos de interesse em análises ambientais devido à sua elevada toxicidade. Outros compostos que também

merecem atenção principalmente devido ao seu odor são os sulfetos orgânicos e ácidos graxos voláteis ($C_2 - C_5$).

Para análise de COV, a separação dos compostos de interesse pode ser alcançada pela seleção adequada de colunas capilares de diferentes diâmetros (0,23 a 0,53 mm) e comprimentos (25 a 100 m). As fases estacionárias também são diversas, possuindo diferentes polaridades e sua escolha dependerá da natureza química dos poluentes a serem analisados. As colunas capilares mais comumente utilizadas possuem a espessura de filme de fase estacionária entre 1 e 5 μm , embora para análise de semi-COV seja preferível uma espessura menor ($< 1 \mu\text{m}$). Os detectores de ionização de chama (DIC), de captura de elétrons (DCE) e de fotoionização (DFI) e, especialmente, o espectrômetro de massas (EM), são os tipos mais adequados para quantificação de COV em baixas concentrações em diferentes tipos de ambientes (SANTOS e GALCERAN, 2002).

Para a análise em cromatografia gasosa pode ser realizada a injeção direta da amostra na coluna cromatográfica ou pode ser feita por meio de um equipamento acoplado ao cromatógrafo, como é o caso do dessorvedor térmico. Este equipamento é utilizado quando se utiliza tubos adsorventes para amostragem, uma vez que ele realiza a dessorção da amostra para a fase gasosa e procede sua injeção diretamente na coluna cromatográfica.

Segundo Woolfenden (1997), para colunas capilares de alta resolução, a dessorção em duas etapas é mais adequada, de forma que os analitos passem por uma etapa intermediária entre a dessorção primária e a análise. A Figura 5.2 mostra o esquema de dessorção térmica em duas etapas.

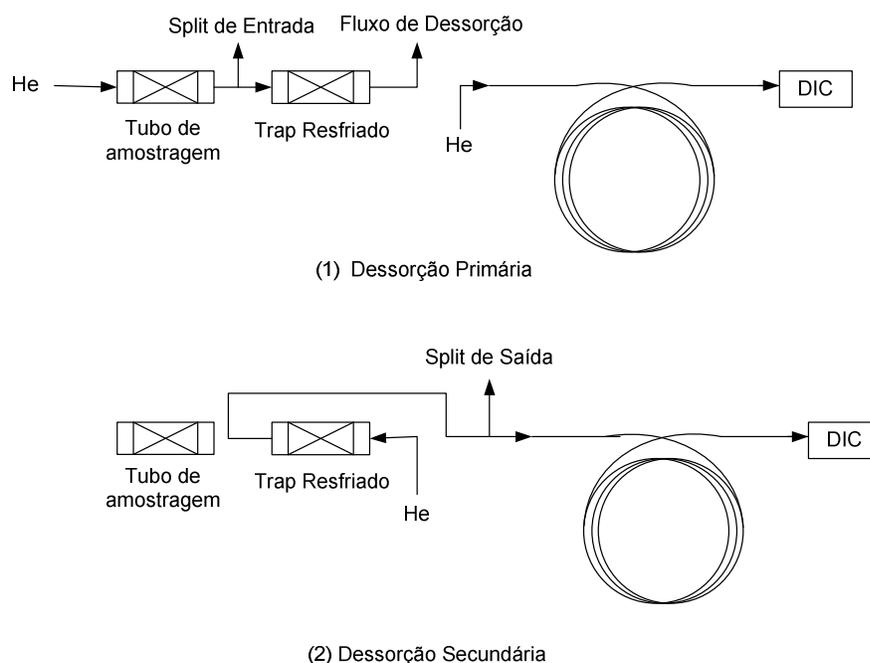


Figura 5.2 – Esquema da dessorção térmica em duas etapas seguida de análise em CG.

A dessorção térmica em duas etapas ocorre da seguinte forma: inicialmente ocorre uma dessorção primária com o aquecimento do tubo de coleta e adsorção dos analitos no pré-concentrador (*trap*), que está a uma temperatura de -30°C , sendo que o gás de arraste (hélio ou hidrogênio) passa no sentido indicado na Figura 5.2. Posteriormente, ocorre a dessorção secundária, que seria o aquecimento rápido do *trap* e a passagem do gás de arraste no sentido contrário da dessorção primária, carregando os analitos para análise em cromatógrafo gasoso.

5.2.2 Métodos Estatísticos

5.2.2.1 Matriz de Correlação

A análise estatística utilizando a técnica de matriz de correlação fornece uma melhor visualização das correlações lineares entre as variáveis, quando se tem um grande número delas. A disposição na forma de matriz fornece os coeficientes de correlação e os p-valores para cada par de variáveis x e y correlacionados, conforme mostrado no Quadro 5.1.

Quadro 5.1 – Esquema da matriz de correlação.

$i = 1, \dots, m-1$ $j = 2, \dots, m$	$i = 1$	$i = \dots$	$i = m - 1$
$j = 2$	$r_{1,2}$ p-valor _{1,2}		
$j = \dots$	$r_{i,j}$ p-valor _{i,j}	$r_{i,j}$ p-valor _{i,j}	
$j = m$	$r_{i,j}$ p-valor _{i,j}	$r_{i,j}$ p-valor _{i,j}	$r_{m-1, m}$ p-valor _{m-1,m}

Uma medida do grau e do sinal da correlação linear é dada pela covariância entre as duas variáveis, definida por:

$$S_{xy} = \text{covariância}(x,y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n - 1} \quad (5.8)$$

na qual: x_i é o valor da i -ésima observação da variável x ; \bar{x} é o valor da média da variável da x ; y_i é o valor da i -ésima observação da variável y ; \bar{y} é o valor da média da variável y ; n é o número de pares de observações (x,y) (JOHNSON e BHATTACHARYYA, 1996; COSTA NETO, 1977).

O coeficiente de correlação r é uma medida da força da relação linear existente entre as variáveis x e y . Este parâmetro é denominado coeficiente de correlação linear de Pearson e é dado por:

$$r = \frac{\text{covariância}(x,y)}{s_x s_y} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (5.9)$$

na qual:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

e

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}$$

na qual: x_i é o valor da i -ésima observação da variável x ; \bar{x} é o valor da média da variável da x ; y_i é o valor da i -ésima observação da variável y ; \bar{y} é o valor da média da variável y ; n é o número de pares de observações (x,y) .

Para esta técnica são adotadas como hipóteses: $H_0: r = 0$ (hipótese nula) e $H_1: r \neq 0$. Adotando o critério de intervalo de 95% de confiança, se p-valor é menor que 0,05 rejeita-se a hipótese nula e a correlação é considerada significativa. Lembrando que as variáveis podem estar altamente correlacionadas (serem significativas), mas não haver causalidade entre elas ou mesmo a correlação não ser linear. O sinal (positivo ou negativo) do coeficiente de correlação de Pearson também nos dá indícios sobre o tipo de relação entre as variáveis, podendo ser uma relação direta ou inversa.

5.2.2.2 Métodos Quimiométricos

A utilização de métodos de análise multivariada se faz necessária quando dispomos de um conjunto de dados sujeito a um grande número de variáveis. Normalmente nem todas as variáveis consideradas são realmente importantes para o processo ou experimento (MOITA NETO e MOITA, 1998). Inicialmente, o objetivo é detectar e depois descrever as inter-relações entre as forças de influência, e entre estas influências e os efeitos resultantes (EINAX *et al.*, 1997).

Segundo Einax *et al.* (1997), a quimiometria é uma sub-disciplina que trata da aplicação de métodos matemáticos e estatísticos, entre outros, utilizando a lógica formal para:

- Avaliar e interpretar dados químicos;
- Otimizar e modelar processos e experimentos químicos;
- Extrair o máximo de informação química dos dados ambientais.

Em análises ambientais é comum ter algumas características, como: quantidades traço de analitos, ocorrência de muitos poluentes simultaneamente e múltiplas possibilidades de mecanismos de transporte. Estas peculiaridades levam a algumas dificuldades que mostram a necessidade de aplicação de métodos quimiométricos, como:

- a inerente variabilidade dos dados ambientais – além da variabilidade natural, antropogênica e espacial e/ou temporal, também existe a variabilidade causada por erro experimental;
- a natureza dos objetivos do estudo ambiental é normalmente multivariado – a poluição é fortemente influenciada pela natureza das fontes de emissão e o perfil dos poluentes muda

constantemente durante o processo e o transporte no meio ambiente, devido a diluições e reações;

- o tipo de distribuição dos dados ambientais – normalmente os métodos estatísticos são baseados na suposição de dados com distribuição normal. Porém, para dados ambientais esta consideração normalmente não é válida. Além disso, o tipo de distribuição dos dados ambientais pode mudar durante o processo.

De acordo com Einax *et al.* (1997), a aplicação dos métodos quimiométricos pode ser muito útil na solução dos seguintes problemas ambientais:

- Planejamento e otimização de todo o processo analítico ambiental, desde o planejamento experimental de amostragem ambiental, otimização do procedimento analítico em laboratório, até modernos métodos quimiométricos para detecção e tratamento de sinal.
- Redução de grandes conjuntos de dados, eliminação de redundância e ruído.
- Visualização das complexas e multidimensionais relações quantitativas.
- Detecção e identificação de fontes de poluição.
- Detecção e quantificação das diferenças nos pesos das variáveis.
- Investigação das relações espacial e temporal entre dados ambientais e suas mudanças.
- Investigação de diferentes espécies no ambiente com relação a seus estados eletrônicos, formas de ligação e suas reações (especialização).
- Investigação das interações entre os poluentes e os componentes dos compartimentos ambientais.
- Avaliação de impacto ambiental.

A partir da utilização dos métodos quimiométricos é obtido do conjunto de dados apenas uma série de números. Sua contextualização para a solução do problema de estudo é que será realmente válida. Entendendo como é a relação das variáveis com o problema ambiental, esta análise fornece meios para a tomada de decisões e, enfim, a aplicação de medidas reais e efetivas na solução do problema (EINAX *et al.*, 1997).

Assim, os métodos quimiométricos pode ser classificados de acordo com duas situações (OTTO, 1999):

1) Quando não se tem, ou não se utiliza, qualquer informação sobre classificação dos objetos (métodos não supervisionados);

2) Quando se conhece e se utiliza informações prévias sobre o agrupamento dos objetos do conjunto de dados (métodos supervisionados).

Os métodos não supervisionados de reconhecimento de padrão são baseados em métodos de agrupamento ou métodos de classificação automática, que identificarão classes para objetos similares ou classes de variáveis similares. Os métodos supervisionados são aplicados quando existe um conhecimento antecipado sobre o agrupamento de dados de acordo com a sua origem e envolvem métodos como: análise de variância, análise discriminativa, métodos de reclassificação e uma grande variedade de métodos de regressão.

Análise de Agrupamentos (Cluster Analysis)

A análise de agrupamentos define um grupo de técnicas multivariadas não supervisionadas, cuja finalidade é agregar os objetos de acordo com suas características. O foco deste tipo de análise é comparar os objetos com base na variável estatística (escolhida pelo pesquisador), e não estimar a variável estatística em si. São métodos úteis na busca e visualização de estruturas nos dados observados (HAIR, Jr. *et al.*, 2005).

O primeiro passo para a identificação de estruturas no conjunto de dados ou na visualização de similaridades nas amostras (objetos) é escolher uma medida de similaridade. A similaridade entre os objetos pode ser medida de diversas formas, mas os três métodos principais são: medidas correlacionais, medidas de distância e medidas de associação. As medidas correlacionais e as medidas de distância utilizam dados métricos, ao contrário das medidas de associação. As medidas de distância são mais frequentemente utilizadas e podem ser baseadas em uma única dimensão ou em múltiplas (HAIR, Jr. *et al.*, 2005). Algumas medidas de distância que podem ser utilizadas são relacionadas a seguir (OTTO, 1999; STATSOFT Inc., 2010):

➤ Distância euclidiana – é o tipo de distância mais comumente utilizada e representa a distância geométrica no espaço multidimensional. A distância euclidiana entre dois objetos O_i e O_k é calculada a partir dos dados brutos e não de dados padronizados, conforme a Equação (5.10). Este método de cálculo possui algumas vantagens, como: a distância entre quaisquer dois

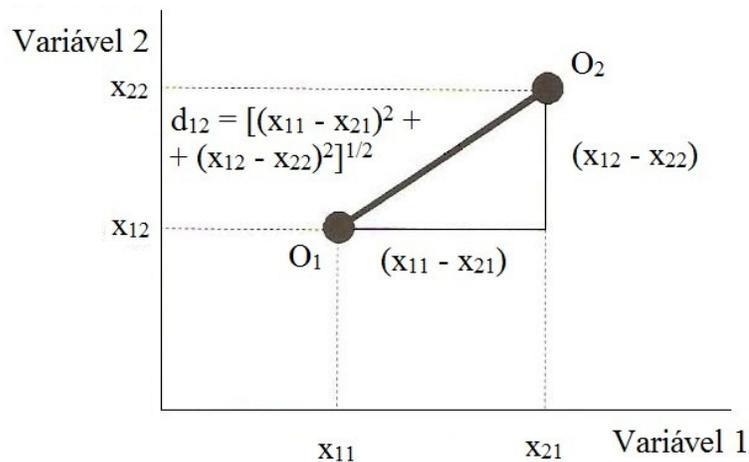
objetos não é afetada pela adição de novos objetos na análise, que podem ser *outliers*. No entanto, as distâncias podem ser fortemente afetadas pelas diferenças de escala entre as dimensões utilizadas no cálculo, podendo fornecer resultados falsos. A distância euclidiana quadrática é utilizada quando se deseja considerar um aumento progressivo de pesos para objetos mais distantes, como mostrado na Equação (5.11).

$$d_{ik} = \sqrt{\sum_{j=1}^m (x_{ij} - x_{kj})^2} \quad (5.10)$$

$$d_{ik} = \sum_{j=1}^m (x_{ij} - x_{kj})^2 \quad (5.11)$$

nas quais: $i, k = 1, \dots, n$, sendo n o número de objetos ou observações; $j = 1, \dots, m$, onde m é o número de variáveis; d_{ik} é a distância entre os objetos O_i e O_k , x_{ij} é a posição do objeto O_i na variável j , x_{jk} é a posição do objeto O_j na variável k .

Na Figura 5.3 é mostrada a demonstração do cálculo da distância euclidiana para dois objetos O_1 e O_2 com relação às variáveis 1 e 2.



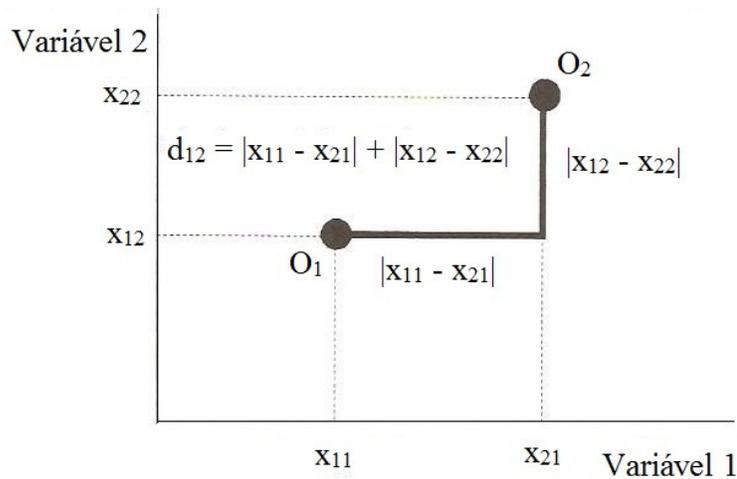
Adaptado de: Otto, 1999.

Figura 5.3 – Distância euclidiana entre dois objetos O_1 e O_2 .

➤ Distância do tipo *City-block* (Manhattan) – esta distância é dada pela soma das diferenças ao longo das dimensões, como mostrado na Equação (5.12). Em muitos casos, esta distância fornece resultados similares aos da distância euclidiana. Porém, os efeitos de *outliers* são amortecidos, já que a diferença não é quadrática.

$$d_{ik} = \sum_{j=1}^m |x_{ij} - x_{kj}| \quad (5.12)$$

A distância entre dois objetos O_1 e O_2 com relação às variáveis 1 e 2 é mostrada na Figura 5.4.



Adaptado de: Otto, 1999.

Figura 5.4 – Distância tipo *City-block* para dois objetos O_1 e O_2 .

➤ Distância (1 – Pearson r) – é um tipo de distância muito útil, principalmente quando se deseja descrever os objetos.

$$d_{ik} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (x_{ij} - x_{kj})^2}{s_k^2}} \quad (5.13)$$

na qual s_k^2 é o desvio padrão do objeto O_k .

➤ Distância de Mahalanobis – é um tipo de distância constante, que leva em conta diferentes escalas de variáveis, bem como de suas correlações.

$$d_{ik}^2 = (\vec{x}_i - \vec{x}_k)^T \mathbf{C}^{-1} (\vec{x}_i - \vec{x}_k) \quad (5.14)$$

na qual: \vec{x}_i e \vec{x}_k são os vetores coluna das posições dos objetos O_i e O_k , respectivamente; \mathbf{C} é a matriz de covariância.

➤ Distância do tipo Chebychev – esta medida de distância pode ser apropriada nos casos em que se deseja definir que dois objetos são diferentes, se eles são diferentes em qualquer uma das dimensões. A Equação (5.15) mostra o cálculo desta distância.

$$d_{ik} = \text{máximo} (x_{ij} - x_{kj}) \quad (5.15)$$

➤ Distância do tipo potência – é utilizada quando se deseja aumentar ou diminuir o peso progressivo nas dimensões em que os respectivos objetos são muito diferentes. A forma de cálculo é mostrada na Equação (5.16).

$$d_{ik} = \left(\sum_{j=1}^m |x_{ij} - x_{kj}|^p \right)^{1/q} \quad (5.16)$$

na qual: p é o parâmetro que controla o peso progressivo alocado em diferenças nas dimensões individuais e q é o parâmetro que controla o peso progressivo alocado nas maiores diferenças entre objetos.

A maioria das equações para os cálculos de distância são baseadas nas diferenças entre os objetos, de forma que o pré-processamento dos dados deve garantir a comparabilidade das amostras, ou seja, não se pode realizar as medidas de distância com variáveis com diferentes unidades. As variáveis que descrevem os objetos também podem ser submetidas à análise de agrupamento. (EINAX *et al.*, 1997).

Após selecionar a medida de similaridade deve-se escolher o algoritmo ou estratégia de agrupamento mais adequado. De forma geral, escolhe-se o algoritmo que fornece estrutura dos dados mais fácil de interpretar. Existem duas principais formas de agrupamento: técnicas hierárquicas (aglomerativas ou divisivas) e não hierárquicas.

Os métodos hierárquicos aglomerativos têm como principal objetivo agrupar objetos similares em grupos e adicionar objetos dos grupos já formados ou unir grupos similares. Assim, cada objeto ou observação começa como seu próprio agrupamento e, em passos sucessivos, os agrupamentos (ou indivíduos) mais próximos são combinados em um novo agregado. Em estratégias divisivas se inicia com um único grupo com todos os objetos e, a cada passo, são retirados os objetos mais não-homogêneos, que formam grupos mais homogêneos entre si em níveis de ligação mais baixos. Os métodos hierárquicos podem ser representados de forma gráfica através do dendrograma, um diagrama em árvore que mostra a formação ou divisão dos grupos (HAIR, Jr. *et al.*, 2005; EINAX *et al.*, 1997). A interpretação das semelhanças é realizada de acordo com as distâncias entre as variáveis: quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras.

Para métodos hierárquicos aglomerativos, as principais estratégias de ligação utilizadas são: ligação individual, ligação completa, ligação média, método de Ward e método centróide, que são descritas a seguir segundo HAIR, Jr. *et al.* (2005).

A ligação individual é baseada na distância mínima entre os objetos. A ligação completa baseia-se na distância máxima e todos os objetos em um agrupamento são conectados um com o outro. Estes dois tipos de ligação refletem apenas um aspecto dos dados, uma vez que ambas representam apenas um par de objetos (a distância mínima, os mais próximos e a distância máxima, os mais distantes) e não consideram a similaridade interna dos agrupamentos. A ligação individual tende a produzir poucos grupos muito largos, ao contrário da ligação completa, que produz muitos grupos estreitos.

O método da ligação média utiliza o critério das distâncias médias de todos os indivíduos de um agrupamento a todos os demais de outro agregado. Este tipo de abordagem tende a determinar agregados com pequena variação interna e os agregados produzidos possuem aproximadamente a mesma variância.

No método de Ward, a distância entre dois agrupamentos é a soma dos quadrados entre os dois agrupamentos feita sobre todas as variáveis. Este procedimento tende a combinar agrupamentos com um pequeno número de observações e também produzir agregados com aproximadamente o mesmo número de observações, formando um dendrograma mais distribuído e melhor estruturado.

A distância centróide considera a distância (geralmente euclidiana simples ou quadrática) entre os centróides de dois agrupamentos. Os centróides são os valores médios das observações sobre as variáveis na variável estatística do agrupamento. A principal vantagem deste método é a sua menor susceptibilidade a observações atípicas quando comparado aos outros métodos hierárquicos.

Se dois objetos (ou grupos) similares O_i e O_k são considerados um grupo ik , as distâncias deste novo grupo a todos outros l objetos remanescentes (ou grupos) são descritas pela Equação (5.17):

$$d(ik, l) = \alpha_1 d_{il} + \alpha_2 d_{kl} + \beta d_{ik} + \gamma |d_{il} - d_{kl}| \quad (5.17)$$

Na qual: α_1 é o peso da distância entre o objeto O_i e qualquer outro objeto ou grupo l ; α_2 é o peso da distância entre o objeto O_k e qualquer outro objeto ou grupo l ; β é o peso da distância entre os objetos O_i e O_k ; γ é o peso da diferença entre as distâncias dos objetos O_i e O_k e qualquer outro objeto ou grupo l .

A Tabela 5.1 mostra algumas combinações típicas dos parâmetros α , β e γ e suas respectivas estratégias de ligação (EINAX *et al.*, 1997; HAIR, Jr. *et al.*, 2005).

Tabela 5.1 – Principais estratégias de ligação utilizadas em métodos de agrupamento hierárquico.

Estratégia	α_1	α_2	β	γ	Distância
Ligação média	0,5	0,5	0	0	$1/2 [d(i,l) + d(k,l)]$
Ligação simples	0,5	0,5	0	- 0,5	mín $[d(i,l)+d(k,l)]$
Ligação completa	0,5	0,5	0	0,5	máx $[d(i,l)+d(k,l)]$
Ligação WARD	$(n_i + n_l)/n_{ikl}$	$(n_k + n_l)/n_{ikl}$	$-n_l/n_{ikl}$	0	$\frac{n_i + n_l}{n + n_l} d(i,l) + \frac{n_k + n_l}{n + n_l} d(k,l) - \frac{n_l}{n + n_l} d(i,k)$
Ligação centróide	$n_i/n_i + n_l$	$n_k/n_k + n_l$	$-n_i n_k / (n_i + n_k)^2$	0	$\frac{n_{il}}{n} d(i,l) + \frac{n_k}{n} d(k,l) - \frac{n_i n_k}{n^2} d(i,k)$

n_i, n_k, n_l = número de observações do objeto (ou grupo) O_i, O_k e l , respectivamente; $n = n_i + n_k$.

Dado que o objetivo da análise de agrupamento é fornecer uma ferramenta para identificação de padrão nos dados, o analista deve tentar tantas variantes quantas forem necessárias para obter o resultado mais fácil de ser interpretado, combinando as medidas de distância e as estratégias de ligação mais adequadas.

Muitas vezes as variáveis representam propriedades das amostras ou dos objetos muito diferentes umas das outras. Estas diferenças implicarão em valores absolutos diferentes e poderão provocar distorções na maioria dos métodos estatísticos multivariados. Assim, independente do tipo de ligação e da distância utilizados, pode-se utilizar o artifício do escalonamento dos dados para eliminar as diferenças das propriedades. Os dois principais métodos de escalonamento são o escalonamento por faixa (*range*) ou pelo desvio padrão (autoescalonamento), mostrados nas Equações (5.18) e (5.19), respectivamente (OTTO, 1999).

$$x_{ik}^* = \frac{x_{ik} - x_k(\text{mín})}{x_k(\text{máx}) - x_k(\text{mín})} \quad (5.18)$$

$$x_{ik}^* = \frac{x_{ik} - \bar{x}_k}{s_k} \quad (5.19)$$

nas quais: x_{ik}^* é o i -ésimo dado da variável k escalonado; x_{ik} é o i -ésimo dado da variável k a ser escalonado; $x_k(\text{mín})$ é o valor mínimo da variável k ; $x_k(\text{máx})$ é o valor máximo da variável k ; \bar{x}_k é o valor médio dos dados da variável k ; s_k é o desvio padrão dos dados da variável k .

Os métodos não hierárquicos ou de partição permitem que os objetos sejam rearranjados, o que permite que seja utilizada uma função objetivo para otimização, por exemplo, um critério de variância (OTTO, 1999). Este tipo de técnica não fornece uma representação gráfica. Além disso, outra desvantagem com relação aos métodos hierárquicos, é a suposição inicial do número de grupos a ser obtido (EINAX *et al.*, 1997). Este tipo de método também é denominado de agrupamento de K médias (HAIR, Jr. *et al.*, 2005).

Análise de Componentes Principais (ACP)

A análise de componentes principais consiste em um método fatorial, que tem como principal objetivo identificar as relações lineares presentes no complexo conjunto de dados, bem como interpretar as relações causais que existem entre elas. A ideia geral desta análise é reduzir a

dimensionalidade da matriz original dos dados X, aproximando-a pelo produto de duas matrizes menores, a matriz dos *scores* (S) e a matriz dos *loadings* (L) (EINAX *et al.*, 1997):

$${}_n[X]^m = {}_n[S]^d \cdot {}_d[L^T]^m \quad (5.20)$$

na qual: X é a matriz original de dados, com n linhas (objetos) e m colunas (variáveis); S é a matriz dos *scores*, com n linhas e d colunas (número de componentes principais); L é a matriz dos *loadings* com m linhas e d colunas; L^T é a matriz dos *loadings* transposta.

Neste processo ocorre a geração de componentes principais, que são combinações lineares das variáveis originais, que formam um novo sistema de eixos e a rotação das coordenadas das amostras neste outro sistema é mais conveniente para a análise dos dados. As componentes principais obtidas são ortogonais, são não correlacionadas e fornecem uma ordem decrescente de máxima variância. Assim, a primeira componente principal detém mais informação estatística que a componente principal 2, que tem mais informação estatística que a componente principal 3, e assim por diante (MOITA NETO e MOITA, 1998).

Assim, é possível reduzir a dimensão m do conjunto de dados com mínima perda de informação, expressa pela matriz de resíduos E:

$$[X] = [S] \cdot [L^T] + [E] \quad (5.21)$$

A decomposição da matriz original é atingida através de uma transformação dos eixos principais da matriz de correlação R (EINAX *et al.*, 1997). O algoritmo matemático é a solução do problema do autovalor:

$$R \cdot e_1 = \lambda_1 \cdot e_1 \quad (5.22)$$

$$R \cdot e_2 = \lambda_2 \cdot e_2 \quad (5.23)$$

nas quais: R é a matriz de correlação; e_m são autovetores e λ_m são os autovalores.

A solução não-trivial deste problema leva ao determinante:

$$|R - \lambda I| = 0 \quad (5.24)$$

na qual I é a matriz identidade.

E a partir da solução deste é possível obter algumas propriedades essenciais, como:

- Os autovalores são medidas da variância extraída da variância total da variável, expressos pela matriz de correlação R;
- Autovalores são dispostos em ordem decrescente:

$$\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3 > \dots > \lambda_m$$

- A soma de todos os autovalores é igual à soma das variáveis m;
- Autovalores e autovetores formam pares;
- Autovetores são ortogonais entre si;
- Autovetores contêm os coeficientes não-normalizados da matriz dos loadings L.

O número total de componentes principais descreve a variância do conjunto de dados completo. Se a mínima perda de variância explicada pelo modelo pode ser aceita, apenas um reduzido número de fatores é considerado e os demais são desprezados. Para isto existem alguns critérios heurísticos e estatísticos que podem ser utilizados:

- Porcentagem da variância explicada;
- Critério do autovalor 1;
- Teste *scree*;
- Validação cruzada.

A porcentagem de variância explicada é aplicada como critério heurístico, normalmente fixando-se uma variância explicada aceitável, por exemplo, 90%.

O critério do autovalor igual a um é baseado no fato da média dos autovalores dos dados auto-escalonados ser igual a um. Isto ocorre, pois, para os dados padronizados, a soma de todos os autovalores da matriz de correlação é igual ao número de variáveis. Assim, apenas as componentes com autovalor maior que um, são consideradas importantes.

O teste *scree* é baseado na análise visual do gráfico da variância residual, ou dos autovalores, versus o número de componentes, como mostrado no exemplo da Figura 5.5. Observa-se a formação de um “joelho” (*scree*), após o qual é dado número de componentes principais adequado, no caso do exemplo igual a 4.

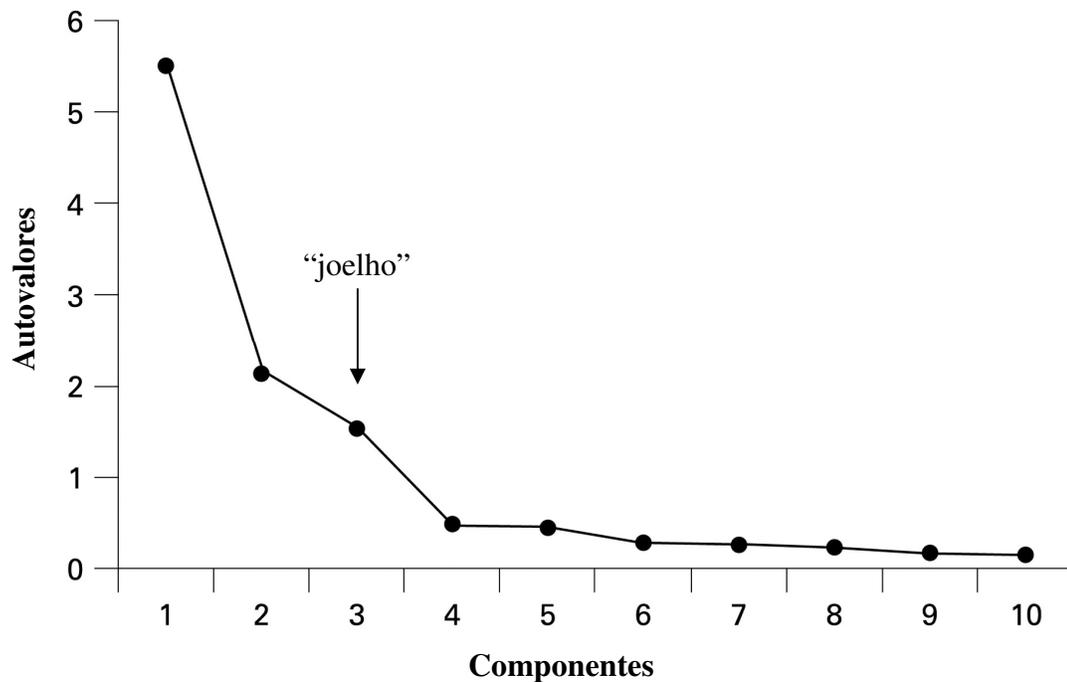


Figura 5.5 – Exemplo de teste *scree*.

O quarto método é a validação cruzada. No caso mais simples, cada objeto da matriz original é removido do conjunto de dados, um de cada vez, e o modelo é calculado com os dados remanescentes. Então, os dados removidos são preditos por meio do modelo e a soma da raiz quadrada dos resíduos sobre os objetos removidos é calculada. O número de componentes principais significativos é obtido pelo mínimo erro residual. Para conjuntos de dados muito grandes, o objeto removido pode ser substituído por um grupo de objetos.

A partir da seleção do número de componentes principais significativas que serão analisadas podem ser obtidos os *loadings* das variáveis para este número de componentes principais, que fornecerão informações sobre quais variáveis terão mais influência nos fatores. Estes resultados podem ser obtidos na forma de tabelas ou de gráficos em duas dimensões, que fornecerão a projeção das variáveis nas componentes principais (OTTO, 1999). Para melhor interpretação dos *loadings* dos fatores pode ser aplicada a ferramenta de rotação dos fatores. Muitas vezes a influência da maioria das vezes é atribuída ao primeiro fator, já que este corresponde à maior parte da variância explicada dos dados, de forma que impossibilita melhor avaliação das variáveis mais significativas. A rotação do sistema de coordenadas dos fatores não afetará a posição relativa dos objetos, mas simplificará a estrutura dos fatores. Podem ser

realizadas rotações ortogonais ou oblíquas. As rotações ortogonais tendem a conservar a estrutura dos fatores independentes e os principais exemplos são:

- Rotação *varimax* – neste caso ocorre a maximização da variância dos quadrados dos *loadings* dentro de um fator comum, fazendo com que os fatores sejam descritos pelo menor número de variáveis possível (OTTO, 1999).
- Rotação *quartimax* – ao contrário do método *varimax*, neste caso a maximização da variância dos quadrados dos *loadings* é realizada para uma variável, descrevendo-a pelo menor número de fatores possível (OTTO, 1999).

As rotações oblíquas podem produzir informações mais úteis que as rotações ortogonais, mas a interpretação dos resultados não é tão direta. Alguns exemplos de técnicas de rotação oblíqua são *oblimax* e *oblimin* (EINAX *et al.*, 1997).

5.3 MATERIAL E METODOLOGIA

A partir do estudo de dispersão dos poluentes CO, NO_x, MP e HC na Região Metropolitana de Campinas descrito no Capítulo 4, foram escolhidos os locais para amostragem passiva de COV. Para iniciar o trabalho foram escolhidos 10 locais, que representavam diferentes características da RMC, como áreas de pouca urbanização, áreas residenciais, áreas de intensa urbanização e área industrial, além de apresentarem facilidade de instalação e troca das amostras.

Inicialmente foram escolhidos os compostos a serem monitorados. Dentre os COV encontrados na atmosfera da região (SOUSA, 2002; ALBUQUERQUE, 2007) foram escolhidos: 3-metilpentano, n-hexano, metilciclopentano, benzeno, cicloexano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, n-heptano, metilcicloexano, tolueno, n-octano, etilbenzeno, m-xileno, p-xileno, estireno, o-xileno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno e n-decano.

5.3.1 Material utilizado

O material utilizado no monitoramento consiste nos tubos de amostragem de aço inoxidável preenchidos com resina Tenax TA (Figura 5.6). Na figura também são mostradas direções dos

fluxos de bombeamento da amostra (no caso da amostragem ativa) e do fluxo de dessorção para análise.

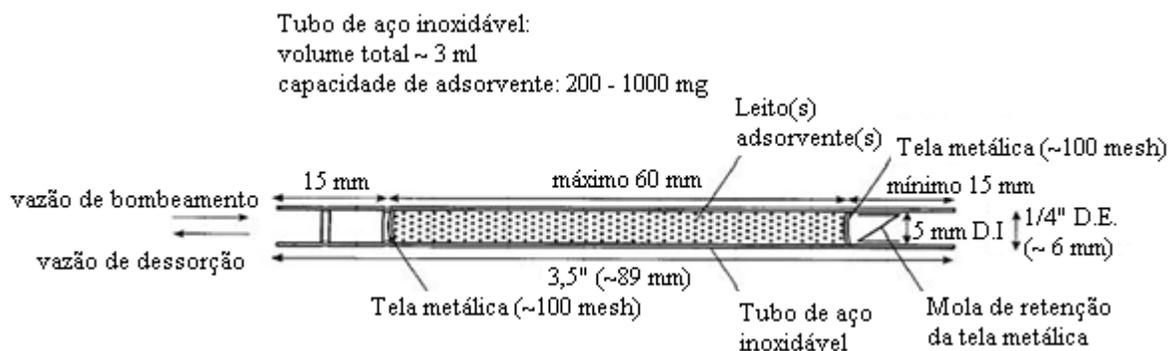


Figura 5.6 – Esquema de um tubo adsorvente padrão (U.S. EPA, 1999b).

Também foram utilizados alguns acessórios, como tampas de teflon e cliques, como mostrado na Figura 5.7.



Figura 5.7 – Tubos de amostragem e acessórios utilizados no monitoramento passivo.

Para a obtenção das curvas analíticas foram utilizados padrões líquidos dos COV escolhidos para o monitoramento (Tabela 5.2) e álcool metílico P.A. (Merck KGaA) para diluição dos mesmos.

Tabela 5.2 – Padrões líquidos de COV utilizados.

COV	Fórmula molecular	Ponto de Ebulição (°C)	Pureza	Marca
3-metilpentano (3mPent)	C ₆ H ₁₄	63,2	>99 %	Acros Organics
n-hexano (nHex)	C ₆ H ₁₄	68	96 %	Merck Schuchardt OHG
Metilciclopentano (mCPent)	C ₆ H ₁₂	72	95 %	Acros Organics
Benzeno (Bz)	C ₆ H ₆	80,1	99,7 %	Merck Schuchardt OHG
Cicloexano (CHex)	C ₆ H ₁₂	81	99 %	Merck Schuchardt OHG
2-metilhexano (2mHex)	C ₇ H ₁₆	90	99 %	Acros Organics
3-metilhexano (3mHex)	C ₇ H ₁₆	91	99 %	Acros Organics
n-heptano (nHep)	C ₇ H ₁₆	98,4	99 %	Merck Schuchardt OHG
Metilcicloexano (mCHex)	C ₇ H ₁₄	100,9	99 %	Acros Organics
Tolueno (Tol)	C ₇ H ₈	110,6	>99,8 %	Tedia
n-octano (nOct)	C ₈ H ₁₈	126	99,51 %	Merck KGaA
Etilbenzeno (EtilBz)	C ₈ H ₁₀	132,6	>99 %	Merck Schuchardt OHG
m-Xileno + p-Xileno (m,p-Xil)	C ₈ H ₁₀	139,3/138	99 %	Acros Organics
Estireno (Estir)	C ₈ H ₈	145	99 %	Aldrich-Sigma
o-Xileno (o-Xil)	C ₈ H ₁₀	144	>99 %	Merck Schuchardt OHG
1,3,5-trimetilbenzeno (1,3,5-TMB)	C ₉ H ₁₂	165	99 %	Merck Schuchardt OHG
1,2,4-trimetilbenzeno (1,2,4-TMB)	C ₉ H ₁₂	169	98 %	Merck Schuchardt OHG
n-decano (nDec)	C ₁₀ H ₂₂	174,1	>99 %	Merck Schuchardt OHG

A solução preparada foi injetada em tubos de amostragem com o auxílio de microseringas de 1 µl (Hamilton) sob fluxo de hélio. Para a injeção da solução de calibração foi utilizado um

aparato (Figura 5.8) que consiste em uma cabeça metálica onde o tubo de amostragem é conectado sob vedação de teflon. A parte de cima desta cabeça possui um orifício, no qual foi feita a injeção no tubo através de um septo. Nesta cabeça também está conectada a linha de gás hélio (He N50) que é utilizado para arrastar os componentes da solução e distribuí-los na resina que preenche o tubo.



(a)



(b)

Figura 5.8 – (a) Aparato utilizado na injeção de solução de calibração em tubos de amostragem; (b) detalhe da cabeça de injeção.

Para análise das amostras de campo e dos tubos contendo solução de calibração foi utilizado dessorvedor térmico automático acoplado a cromatógrafo gasoso (Automatic Thermal Desorption System ATD 400 e AutoSystem XL Gas Chromatograph, Perkin Elmer), com coluna capilar NST-01 de dimetil polisiloxano com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,20 μm de espessura de filme (Nano Separation Technologies – NST). Os gases utilizados na análise foram hélio N50, hidrogênio N50, ar sintético N50 (O_2 20% + N_2) e nitrogênio comercial (99,5%).

5.3.2 Identificação dos compostos e curvas analíticas

A partir da escolha dos compostos a serem monitorados, foi realizada a identificação dos mesmos em uma análise. Para isto foi preparada uma solução contendo os COV na forma de padrões líquidos, que foram diluídos em álcool metílico. A solução foi injetada em tubo idêntico ao de amostragem utilizando uma microseringa, de forma lenta e sob fluxo de hélio a uma vazão de 10 ml.min⁻¹. O tubo foi submetido à análise e os COV foram relacionados aos respectivos picos através do tempo de retenção, que está diretamente relacionado ao ponto de ebulição do composto. Assim, os compostos com menores pontos de ebulição possuem, conseqüentemente, menor tempo de retenção.

Para a obtenção das curvas analíticas foram preparadas soluções conforme descrito anteriormente, embora as soluções para ensaios de calibração continham no máximo sete compostos cada uma. O procedimento de injeção também ocorreu como descrito acima e também foram utilizados tubos de segurança, isto é, outro tubo conectado ao tubo em que a solução estava sendo injetada. Este tubo de segurança também foi analisado para verificar se havia perda de amostra no procedimento de injeção. Os tubos preparados foram analisados também da mesma forma que as amostras de campo. Os cromatogramas resultantes forneceram a área do pico correspondente a cada composto, que é proporcional à massa do mesmo presente na amostra.

Para cada solução preparada foram escolhidos volumes de injeção (0,05 a 3 µl), de forma a obter diferentes concentrações dos compostos, de forma a abranger a maior faixa possível de concentrações. Para cada volume a ser injetado foram realizados ensaios em triplicata. A concentração de cada COV na solução de calibração pode ser calculada pela Equação (5.25):

$$c_{COV} = \frac{V_{COV} \times Pureza \times \rho_{COV}}{V_{sol}} \quad (5.25)$$

na qual: c_{COV} é a concentração do COV na solução de calibração, mg ml⁻¹; V_{COV} é o volume do COV adicionado à solução de calibração, µl; $Pureza$ é a pureza da solução padrão do COV; ρ_{COV} é a massa específica do COV à temperatura de preparo da solução de calibração, g ml⁻¹; V_{sol} é o volume da solução de calibração, ml.

Desta solução foi adicionado um determinado volume de forma a atingir a massa desejada para detecção na análise, que pode ser calculada pela Equação (5.26):

$$m_{COV\ inj} = \frac{c_{COV} \times V_{sol\ inj}}{1000} \quad (5.26)$$

na qual: $m_{COV\ inj}$ é a massa de COV injetada, ng; c_{COV} é a concentração do COV na solução de calibração, mg ml⁻¹; $V_{sol\ inj}$ é o volume da solução de calibração injetado, µl.

A massa de COV injetada pode ser então relacionada à área do pico correspondente a este COV detectado na análise por cromatografia gasosa. Obteve-se então uma equação do tipo:

$$A = a \times m_{COV} + b \quad (5.27)$$

na qual: A é a área do pico correspondente ao COV, µV s; a é o coeficiente angular, µV s ng⁻¹; m_{COV} é a massa de COV detectada, ng; b é o coeficiente linear, µV s.

5.3.3 Monitoramento passivo – Exposição dos tubos

Foi empregado o monitoramento passivo com tubos adsorventes preenchidos com resina Tenax TA. A partir da escolha do local de amostragem foi verificada a melhor posição para o tubo de forma a não influenciar a amostragem com fontes diretas de emissão, como garagens ou locais muito próximos à rua. Os tubos foram posicionados a cerca de 2 m do nível do solo em todos os locais. Para as campanhas em que foram realizadas amostragens em duplicata os tubos foram postados da forma como mostra a Figura 5.9.

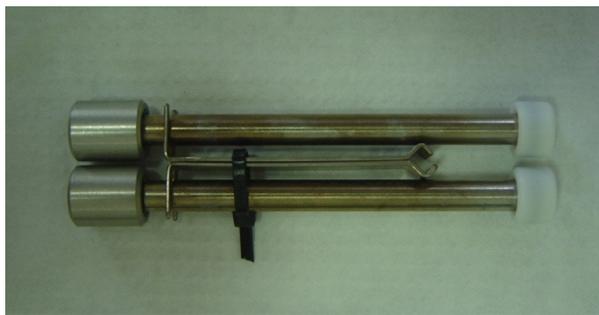


Figura 5.9 – Tubos de amostragem passiva em duplicata.

Também foram realizados brancos de campo, em sua maioria na segunda etapa do monitoramento, sendo estes realizados de duas formas:

- 1) O tubo de branco foi aberto durante cinco segundos no local de amostragem;
- 2) O tubo de branco foi levado durante todo o percurso de amostragem sem ser aberto.

Para a utilização dos brancos de campo realizados, as campanhas foram classificadas em meses quentes e frios dependendo da época da amostragem. Foram considerados meses frios, o período de junho a setembro e meses quentes, os meses de outubro a dezembro.

Também foram realizados brancos de laboratório para a determinação do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ) do método analítico.

Os limites de detecção para cada um dos COV estudados foram calculados a partir do método apresentado por Kaus (1998), que utiliza a Equação (5.28).

$$LD = \frac{s_b}{a} t_{v,1-\alpha} \sqrt{\frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_b}} \quad (5.28)$$

na qual: s_b é o desvio padrão da resposta dos brancos; a é o coeficiente angular da curva analítica; t é o quantil da distribuição t de Student; v são os graus de liberdade = $n - 1$; α é o nível de significância = 5%; n_a é o número de determinações da amostra; e n_b , o número de brancos.

O limite de quantificação, também apresentado por Kaus (1998), é fornecido pela Equação (5.29):

$$LQ = 3 \frac{s_b}{a} t_{v,1-\alpha} \sqrt{\frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_b} + \frac{(LD - \bar{\mu}_b)^2}{SQ}} \quad (5.29)$$

na qual: $\bar{\mu}_b$ é o valor médio das respostas, ng; SQ é a soma dos desvios quadráticos, que é dada por:

$$SQ = \sum_{i=1}^{n_b} (x_b - \bar{\mu}_b)^2$$

na qual: x_b é o valor da resposta do branco, ng; e $\bar{\mu}_b$ é o valor médio das respostas, ng.

Os dados meteorológicos e de qualidade do ar utilizados neste trabalho foram obtidos a partir de estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizadas em Campinas, Americana e Paulínia, de acordo com a proximidade entre a estação e cada local de monitoramento e também de acordo com a disponibilidade dos dados, como mostra o Quadro 5.2.

Quadro 5.2 – Utilização dos dados meteorológicos e de qualidade do ar para cada local de monitoramento.

	Local	Dados utilizados
1ª Fase	JE	Estações Paulínia e Campinas
	AB	
	VU	
	CT	
	SQ	
	IAC	
	BR	Estação Paulínia
	LM	Estações Paulínia e Americana
	BL	Estação Paulínia
	RF	
2ª Fase	JE	Estações Paulínia e Campinas
	CT	
	SQ	
	BR	
	RF	

Foram obtidos das estações de monitoramento da CETESB (2009) os dados horários de concentrações de SO₂, MP, NO₂, O₃, velocidade e direção do vento (VV e DV, respectivamente), radiação global e UV (Rad Global e Rad UV), umidade relativa do ar (UR) e temperatura (T). Para o tratamento dos dados foram consideradas, para o período de cada campanha, médias das máximas diárias para os poluentes: SO₂, MP, NO₂, O₃ e os parâmetros radiação global e UV. Para velocidade do vento, UR e T, foram utilizadas médias para o período. Para direção do vento foi considerado o valor mais freqüente (moda). Os dados completos utilizados constam no Anexo C.

A localização das estações é apresentada na Figura 5.10.



Fonte: Google Earth Versão 5.2.1.1588 2010

Figura 5.10 – Localização das estações de monitoramento da CETESB.

5.3.4 Condicionamento e Análise dos Tubos de Amostragem

Antes da realização da amostragem, os tubos foram condicionados no próprio sistema de dessorção térmica, porém sem enviar amostra para análise, segundo as condições apresentadas na tabela a seguir.

Tabela 5.3 – Condições de condicionamento utilizadas do Dessorvedor Térmico.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Temperatura do forno	320°C	Pressão	30 psi
Tempo de dessorção	60 min	Vazão de dessorção	50 ml min ⁻¹

Após o condicionamento, os tubos foram embrulhados em papel alumínio e acondicionados em recipientes com carvão ativado em temperatura ambiente. Os tubos foram utilizados em, no máximo, quatro dias para amostragem.

Após a amostragem, os tubos foram analisados por dessorção térmica em duas etapas acoplada a cromatografia gasosa. As condições utilizadas na dessorção térmica foram obtidas através de trabalho anteriormente desenvolvido por Ueda *et al.* (2008) utilizando a técnica de planejamento experimental para otimização dos parâmetros: temperatura do forno, tempo de dessorção, temperatura da válvula, temperaturas do pré-concentrador (*trap*). O método para análise cromatográfica foi desenvolvido para promover a melhor separação e resolução dos picos. A seguir são mostradas as condições de dessorção térmica para análise (Tabela 5.4) e o método de análise por cromatografia gasosa (Tabela 5.5).

Tabela 5.4 – Condições de dessorção térmica para análise.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Temperatura do forno	300°C	<i>Inlet Split</i>	45 ml min ⁻¹
Tempo de dessorção	15 min	<i>Outlet Split</i>	25 ml min ⁻¹
Pressão	20 psi	Vazão de dessorção	60 ml min ⁻¹

Com estas condições de análise, cerca de 3% da amostra é direcionada para a coluna.

Tabela 5.5 – Método de análise por cromatografia gasosa.

	Taxa (°C min ⁻¹)	T (°C)	Tempo de espera (min)
Inicial	-	35	13
Passo 1	2,0	60	10
Passo 2	1,5	80	5
Passo 3	7,0	100	10

Na análise por cromatografia gasosa, as condições de operação do DIC foram: T = 250°C, vazão de gás sintético = 420 ml min⁻¹ e vazão de hidrogênio = 45 ml min⁻¹.

Os brancos de campo e de laboratório foram analisados da mesma forma que as amostras de campo.

5.3.5 Cálculo das Concentrações de COV e Métodos Estatísticos

A partir das análises em cromatografia gasosa foram obtidos os cromatogramas, que apresentam o tempo de retenção, em min., e a área do pico do respectivo COV, em $\mu\text{V s}$. A partir das curvas analíticas foram obtidas as massas, em ng, dos poluentes monitorados. As massas foram transformadas em taxas (ng min⁻¹) utilizando o tempo de amostragem em cada local. As

taxas, por sua vez, foram transformadas em concentrações, em ppm, pela utilização do *uptake rate*, em $\text{ng ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (ALBUQUERQUE, 2007), mostrado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – *Uptake Rate* para os poluentes monitorados.

Sigla	Composto	<i>Uptake Rate</i> ($\text{ng ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
3mPent	3-metilpentano	$1,1 \pm 0,20$
nHex	n-Hexano	$1,2 \pm 0,2$
mCPent	Metilciclopentano	$1,0 \pm 0,2$
Bz	Benzeno	$2,3 \pm 0,6$
CHex	Cicloexano	$1,0 \pm 0,5$
2mHex	2-metilhexano	$1,2 \pm 0,3$
3mHex	3-metilhexano	$1,2 \pm 0,4$
nHep	n-Heptano	$1,2 \pm 0,2$
mCHex	Metilcicloexano	$1,5 \pm 0,2$
Tol	Tolueno	$0,9 \pm 0,1$
nOct	n-Octano	$1,8 \pm 0,2$
EtilBz	Etilbenzeno	$1,6 \pm 0,1$
m,p-Xil	m-Xileno + p-Xileno	$1,4 \pm 0,1$
Estir	Estireno	$1,1 \pm 0,4$
o-Xil	o-Xileno	$1,1 \pm 0,3$
1,3,5-TMB	1,3,5-trimetilbenzeno	$1,5 \pm 0,5$
1,2,4-TMB	1,2,4-trimetilbenzeno	$2,1 \pm 0,3$
nDec	n-Decano	3 ± 1

Fonte: ALBUQUERQUE (2007).

Desta forma foram obtidas as concentrações em ppm, que posteriormente foram transformadas em concentrações em $\mu\text{g m}^{-3}$ através da equação:

$$c = \frac{c_{ppm} \times P \times MM}{R \times T} \quad (5.30)$$

na qual: c é a concentração do composto, em $\mu\text{g m}^{-3}$; c_{ppm} é a concentração do composto, em ppm; P é a pressão do local, em Pa; MM é a massa molar do composto, em g mol^{-1} ; R é a constante dos gases ideais = $8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; T é a temperatura, em K.

Para a aplicação dos métodos estatísticos na análise dos resultados de monitoramento as campanhas que tiveram poucos compostos detectados ou nas quais as amostras não puderam ser analisadas foram desconsideradas. Na análise estatística foram utilizados os resultados de concentrações dos COV monitorados e também de dados obtidos de estações de monitoramento

da CETESB. Para cada local foram escolhidos os dados da estação de monitoramento mais próxima do local de monitoramento passivo de COV.

Para a análise dos resultados de monitoramento passivo da primeira fase foi utilizada a metodologia de matriz de correlação. Os parâmetros utilizados foram: concentrações de COV, NO₂, O₃, MP e SO₂, velocidade do vento (VV), temperatura (T) e umidade relativa do ar (UR) e radiação global e UV (Rad Global e Rad UV). Na Tabela 5.7 são mostrados os valores de i e j e os parâmetros correspondentes utilizados na análise estatística.

Tabela 5.7 – Valores i e j e variáveis correspondentes da Matriz de Correlação.

Parâmetro i ou j	Variável correspondente	Unidade
1	[3mPent]	µg m ⁻³
2	[nHex]	µg m ⁻³
3	[mCPent]	µg m ⁻³
4	[Bz]	µg m ⁻³
5	[CHex]	µg m ⁻³
6	[2mHex]	µg m ⁻³
7	[3mHex]	µg m ⁻³
8	[nHep]	µg m ⁻³
9	[mCHex]	µg m ⁻³
10	[Tol]	µg m ⁻³
11	[nOct]	µg m ⁻³
12	[EtilBz]	µg m ⁻³
13	[m,p-Xil]	µg m ⁻³
14	[Estir]	µg m ⁻³
15	[o-Xil]	µg m ⁻³
16	[1,3,5-TMB]	µg m ⁻³
17	[1,2,4-TMB]	µg m ⁻³
18	[nDec]	µg m ⁻³
19	[SO ₂]	µg m ⁻³
20	[MP]	µg m ⁻³
21	[NO ₂]	µg m ⁻³
22	[O ₃]	µg m ⁻³
23	VV	m s ⁻¹
24	Rad Glob	W m ⁻²
25	Rad UV	W m ⁻²
26	UR	%
27	T	°C

Os resultados da segunda fase do monitoramento foram analisados utilizando a metodologia de ACP e também análise de agrupamentos aglomerativa. Para estas análises os

parâmetros meteorológicos (VV, Rad Global, Rad UV, UR e T) não foram considerados nos cálculos devido ao seu comportamento não-linear, que pode prejudicar a análise das demais variáveis.

As análises dos resultados tanto para a primeira quanto para a segunda fases foram realizadas com auxílio do *software* Statistica 7.0.

5.4 RESULTADOS

Esta seção apresenta os resultados obtidos neste trabalho, envolvendo as etapas de análise quantitativa dos COV estudados bem como do monitoramento passivo.

5.4.1 Tempos de retenção e curvas analíticas

A Tabela 5.8 apresenta os tempos de retenção e os limites de detecção do método para cada composto estudado.

Tabela 5.8 – Tempos de retenção e limites de detecção e de quantificação do método para os COV monitorados neste trabalho.

Composto	Tempo de retenção (min)	Limite de detecção do método (ng)	Limite de quantificação do método (ng)
3mPent	10,3	0,2	2,2
nHex	11,1	0,1	1,3
mCPent	12,5	0,3	2,3
Bz	14,0	0,7	8,2
CHex	14,7	0,3	2,6
2mHex	15,4	0,2	0,8
3mHex	16,1	0,1	1,5
nHep	18,3	0,3	1,7
mCHex	20,0	0,1	0,4
Tol	23,5	0,2	1,9
nOct	28,8	0,1	0,5
EtilBz	35,4	0,4	3,3
m,p-Xil	36,8	0,3	1,5
Estir	39,6	0,2	1,3
o-Xil	40,3	0,3	1,8
1,3,5-TMB	52,6	0,2	1,9
1,2,4-TMB	56,2	1,5	6,9
nDec	58,9	0,5	1,8

Foram obtidas curvas analíticas para todos os COV monitorados, que estão apresentadas no Anexo B.

5.4.2 Monitoramento passivo de COV

O monitoramento de COV foi dividido em duas fases:

- Primeira Fase – amostragem em 10 locais da RMC:

Quadro 5.3 – Locais de monitoramento passivo de COV – 1ª Fase.

SIGLA	LOCAL	CARACTERÍSTICA
JE	Joaquim Egídio – Campinas	Suburbano
AB	Abolição – Campinas	Urbano
VU	Vila União – Campinas	Urbano
CT	Centro – Campinas	Urbano
SQ	São Quirino – Campinas	Suburbano
IAC	Vila Nova – Campinas	Urbano
BR	Parque Brasil 500 – Paulínia	Urbano
LM	Bairro dos Lopes – Limeira	Rural
BL	Betel – Paulínia	Urbano/Industrial
RF	Refinaria de Paulínia – Paulínia	Industrial

- Segunda Fase – amostragem em 5 locais da RMC.

Para o monitoramento de COV na segunda fase foram mantidos cinco dos dez locais amostrados na primeira fase, conforme mostrado na seção 5.4.2. Os locais são mostrados no Quadro 5.4.

Quadro 5.4 – Locais de monitoramento passivo de COV – 2ª Fase.

SIGLA	LOCAL	CARACTERÍSTICA
JE	Joaquim Egídio – Campinas	Suburbano
CT	Centro – Campinas	Urbano
SQ	São Quirino – Campinas	Suburbano
BR	Parque Brasil 500 – Paulínia	Urbano
RF	Replan – Paulínia	Industrial

Na primeira fase do monitoramento, os tubos foram expostos em períodos de, aproximadamente 12 dias, e apenas uma campanha foi feita com os tubos em duplicata e com brancos de campo. Na segunda fase do monitoramento as campanhas tiveram duração de 10 ou 11 dias, com tubos em duplicata e com brancos de campo.

O Quadro 5.5 apresenta o período de cada campanha de amostragem passiva de COV.

Quadro 5.5 – Cronograma das campanhas de amostragem passiva de COV.

	Campanha	Período
1ª Fase	1	12 a 25/08/2008
	2	30/09 a 13/10/2008
	3	13 a 24/10/2008
	4	24/10 a 05/11/2008
	5	05 a 18/11/2008
	6	18 a 28/11/2008
	7	28/11 a 09/12/2008
	8	10 a 20/02/2009
	9	20/02 a 03/03/2009
	10	03 a 13/03/2009
	11	13 a 24/03/2009
2ª Fase	12	09 a 19/06/2009
	13	16 a 26/06/2009
	14	19 a 30/06/2009
	15	26/06 a 07/07/2009
	16	30/06 a 13/07/2009
	17	07 a 17/07/2009
	18	10 a 21/07/2009
	19	17 a 28/07/2009
	20	21/07 a 04/08/2009
	21	28/07 a 07/08/2009
	22	04 a 14/08/2009
	23	07 a 18/08/2009
	24	14 a 25/08/2009
	25	18 a 28/08/2009
	26	25/08 a 04/09/2009
	27	28/08 a 08/09/2009
	28	04 a 15/09/2009
	29	08 a 18/09/2009
	30	15 a 25/09/2009
	31	18 a 29/09/2009
	32	25/09 a 06/10/2009
	33	29/09 a 10/10/2009
	34	06 a 16/10/2009
	35	10 a 20/10/2009
	36	16 a 28/10/2009
	37	20 a 30/10/2009
	38	28/10 a 06/11/2009
	39	30/10 a 11/11/2009
	40	06 a 17/11/2009
	41	11 a 20/11/2009
	42	17 a 27/11/2009
	43	20/11 a 01/12/2009
	44	27/11 a 08/12/2009
	45	04 a 15/12/2009
	46	08 a 18/12/2009

5.4.2.1 Monitoramento passivo de COV – 1ª Fase

Na primeira fase do monitoramento passivo de COV foram realizadas 11 campanhas no período de agosto de 2008 a março de 2009.

Na primeira fase do monitoramento não foram realizados brancos de campo devido à indisponibilidade de tubos para amostragem. Desta forma, foram utilizados os valores médios de brancos de campo realizados na segunda fase do monitoramento. De acordo com o período do monitoramento foram utilizados brancos para meses quentes ou meses frios. Na Tabela 5.9 são apresentados os valores de brancos de campo utilizados nesta fase do monitoramento.

Tabela 5.9 – Valores das massas, em ng, dos COV em brancos de campo utilizados na 1ª fase do monitoramento.

Composto	Meses quentes				Meses Frios	
	Massa (ng)		Massa (ng)		Massa (ng)	
	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2
3mPent	0,14	0,04	0,91	0,62		
nHex	0,29	0,19	0,57	0,61		
mCPent	0,21	0,16	0,57	0,74		
Bz	0,92	0,72	1,01	0,86		
CHex	0,42	0,46	1,06	0,83		
2mHex	0,06	0,06	0,15	0,15		
3mHex	0,19	0,11	0,30	0,06		
nHep	0,41	0,32	0,07	0,02		
mCHex	1,49	3,19	0,11	0,02		
Tol	0,25	0,16	1,46	0,97		
nOct	0,16	0,10	0,46	0,27		
EtilBz	0,12	0,06	0,55	0,65		
m,p-Xil	0,06	0,07	0,20	0,24		
Estir	0,15	0,15	0,51	0,21		
o-Xil	0,14	0,16	0,17	0,23		
1,3,5-TMB	0,02	0,03	0,06	0,06		
1,2,4-TMB	0,21	0,21	0,59	0,29		
nDec	0,19	0,31	2,27	1,36		

Na Tabela 5.10 são apresentados os resultados obtidos para o monitoramento de COV neste período para os locais JE, AB, VU, CT e SQ. Para os demais locais os resultados são apresentados na Tabela 5.11. A Figura 5.11 apresenta o gráfico para a média de todos os COV e a Figura 5.12 somente para os BTEX.

Tabela 5.10 – Resultados de concentração de COV, em $\mu\text{g m}^{-3}$, utilizando monitoramento passivo da 1ª fase para os locais JE, AB, VU, CT e SQ.

Composto	JE n = 5		AB n = 10		VU n = 6		CT n = 10		SQ n = 10	
	\bar{x}	s^2								
3mPent	0,58	0,53	1,4	0,9	0,35	0,27	0,83	0,96	0,39	0,33
nHex	1,3	2,0	2,3	0,9	0,94	0,56	2,2	1,7	0,84	0,66
mCPent	0,44	0,49	1,5	1,4	0,99	0,86	0,97	0,98	0,34	0,28
Bz	1,20	1,21	2,0	0,9	1,6	0,5	2,2	1,6	1,8	1,3
CHex	0,66	1,09	0,66	0,43	0,23	0,11	0,40	0,54	0,22	0,15
2mHex	0,89	1,44	1,4	0,9	0,41	0,23	0,86	0,74	0,48	0,23
3mHex	0,22	0,23	0,93	0,43	0,30	0,12	0,66	0,60	0,28	0,08
nHep	0,58	0,54	1,8	0,9	0,62	0,35	1,5	1,2	0,58	0,22
mCHex	0,26	0,27	0,81	0,44	0,16	0,19	0,82	0,72	0,35	0,58
Tol	3,4	3,0	14	11	5,6	5,9	6,0	3,2	3,3	1,5
nOct	0,52	0,35	1,00	0,66	0,51	0,56	0,83	0,45	0,51	0,26
EtilBz	1,9	3,0	2,9	2,8	0,60	0,17	1,14	0,89	0,73	0,34
m,p-Xil	1,4	1,7	3,3	2,3	0,59	0,43	1,6	1,2	0,66	0,45
Estir	0,36	0,69	1,3	1,2	0,62	0,39	0,84	0,71	0,42	0,32
o-Xil	0,69	0,73	1,3	1,1	0,59	0,41	0,70	0,58	0,41	0,15
1,3,5-TMB	0,56	0,81	0,72	0,62	0,23	0,22	0,53	0,31	0,39	0,62
1,2,4-TMB	1,9	3,0	2,4	2,8	0,68	0,57	1,21	0,82	0,64	0,40
nDec	0,14	0,18	0,46	0,44	0,24	0,21	0,18	0,28	0,24	0,18
TOTAL	16,86		40,38		15,25		23,44		12,55	

n = número de amostras.

Tabela 5.11 – Resultados de concentração de COV, em $\mu\text{g m}^{-3}$, utilizando monitoramento passivo da 1ª fase para os locais IAC, BR, LM, RF e BL.

Composto	IAC n = 8		BR n = 10		LM n = 8		RF n = 5		BL n = 6	
	\bar{x}	s^2								
3mPent	0,62	0,43	0,70	0,53	0,32	0,14	2,4	2,3	0,69	0,60
nHex	2,9	6,6	0,81	0,46	0,68	0,55	3,8	3,6	1,3	1,4
mCPent	0,88	1,11	0,46	0,34	0,24	0,22	2,8	3,0	1,9	3,4
Bz	2,3	1,7	1,6	1,1	1,6	1,3	4,2	4,3	2,8	2,1
CHex	0,53	0,55	0,59	0,48	0,21	0,13	1,5	1,3	0,69	0,85
2mHex	0,44	0,79	0,44	0,24	0,24	0,14	2,4	2,5	1,5	1,7
3mHex	0,53	0,55	0,41	0,16	0,21	0,08	1,9	1,8	0,40	0,16
nHep	0,72	0,68	0,82	0,30	0,35	0,13	3,6	3,1	0,94	0,80
mCHex	0,05	0,10	0,26	0,24	0,05	0,05	2,0	1,7	0,30	0,41
Tol	4,2	3,5	3,9	1,8	3,6	1,8	9,0	5,6	6,9	4,3
nOct	0,58	0,74	0,41	0,22	0,22	0,10	1,4	1,1	0,70	0,63
EtilBz	2,2	2,6	1,08	0,50	0,73	0,66	1,2	0,8	2,6	2,9
m,p-Xil	3,0	6,9	0,91	0,42	0,52	0,33	2,1	1,7	2,5	3,4
Estir	0,38	0,32	0,71	0,50	0,50	0,37	2,9	4,5	1,2	0,9
o-Xil	0,96	1,64	0,36	0,20	0,35	0,21	1,2	1,3	1,3	1,7
1,3,5-TMB	0,16	0,16	0,27	0,33	0,16	0,19	0,44	0,28	0,48	0,50
1,2,4-TMB	0,74	0,57	0,55	0,37	0,52	0,29	2,2	1,3	1,5	1,9
nDec	0,30	0,37	0,20	0,23	0,15	0,10	0,51	0,33	1,2	2,0
TOTAL	21,50		14,52		10,60		45,69		29,03	

n = número de amostras.

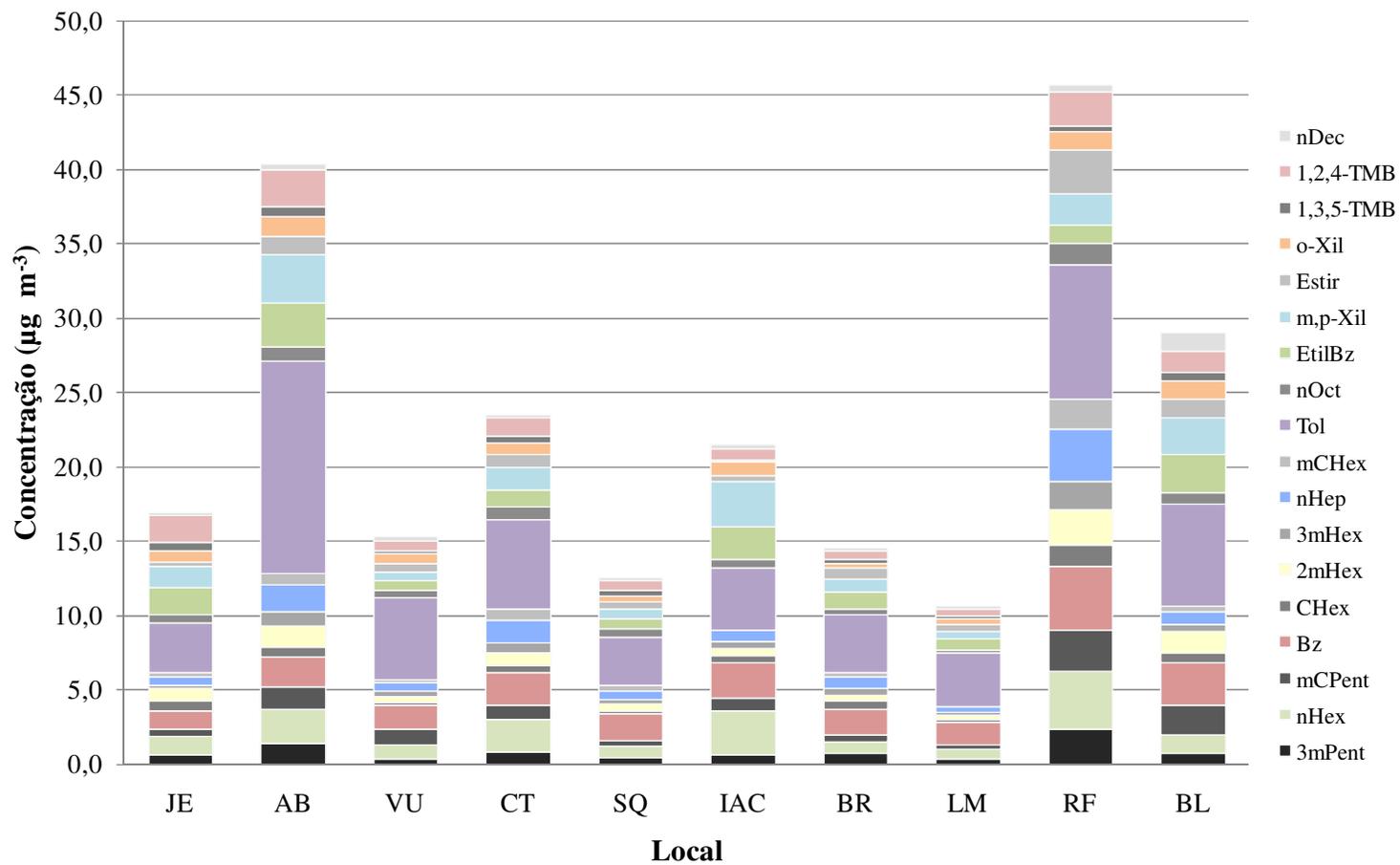


Figura 5.11 – Concentrações médias de COV para os locais de monitoramento – 1ª Fase.

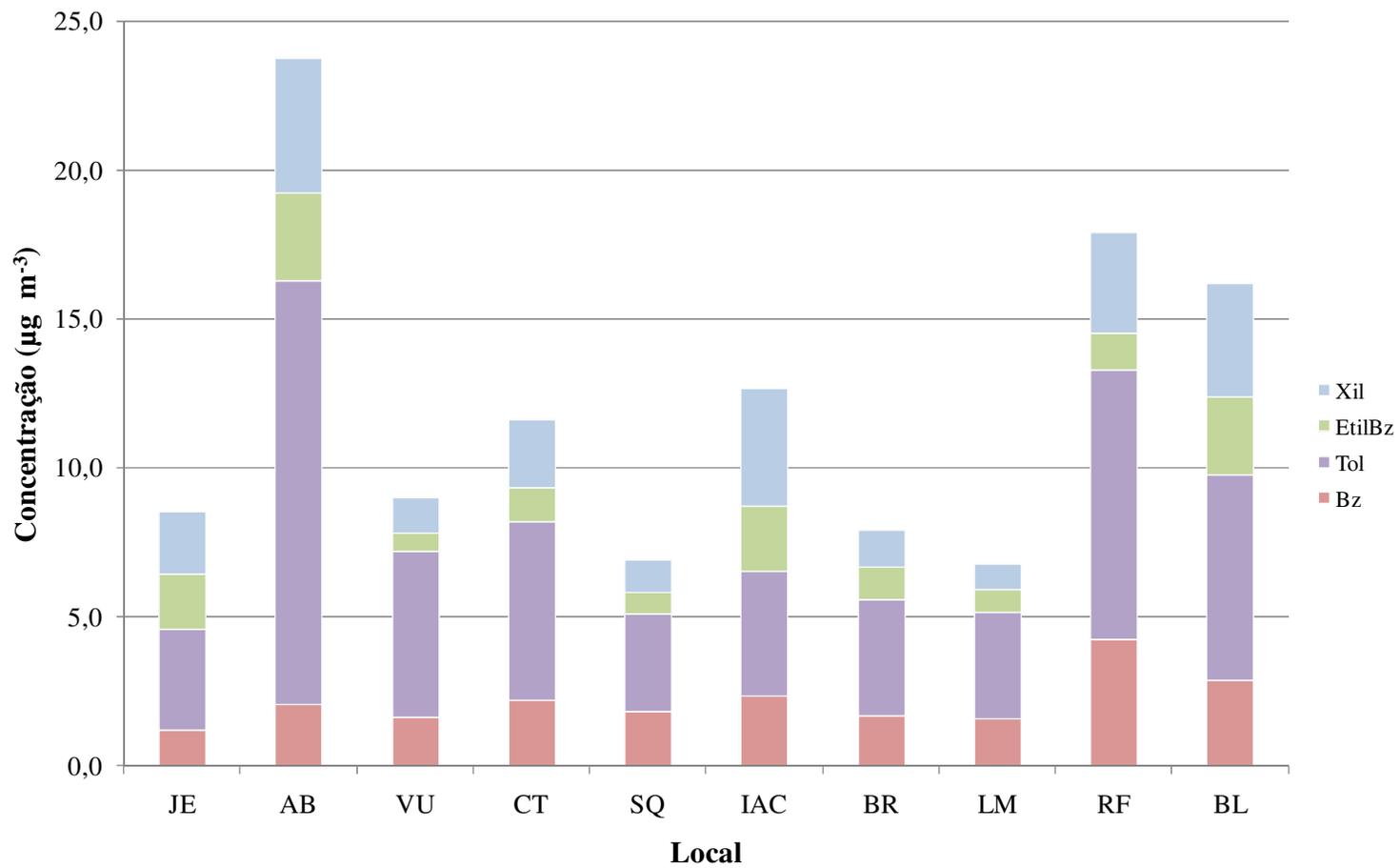


Figura 5.12 – Concentrações médias de BTEX para os locais de monitoramento – 1ª Fase.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.10 e na Tabela 5.11 vê-se que, dentre os locais monitorados, destaca-se com maiores concentrações de todos os COV o local RF (45,7 $\mu\text{g m}^{-3}$), como esperado, uma vez que este local apresenta influência direta das fontes de emissão da refinaria. Dos locais considerados como áreas urbanas o local Abolição apresentou as maiores concentrações de COV, na média igual a 40,4 $\mu\text{g m}^{-3}$. Este local representa uma região próxima a uma avenida de grande movimento, pois serve de ligação entre o centro da cidade de Campinas e uma saída para a Rodovia Anhanguera. O local Betel (BL) também apresentou concentrações relativamente elevadas, em torno de 29,0 $\mu\text{g m}^{-3}$, pois este local apresenta influência tanto de emissões veiculares quanto industriais.

Os locais Instituto Agrônômico (IAC) e Centro (CT) apresentaram concentrações médias semelhantes (entre 21,0 e 24,0 $\mu\text{g m}^{-3}$), um pouco inferiores à dos locais citados anteriormente. O local IAC está localizado próximo a uma avenida de grande circulação durante todo o dia e recebe boa parte da poluição da região urbana de Campinas. O local CT está localizado no centro de Campinas e também possui influência direta das emissões veiculares.

O local Joaquim Egídio (JE) apresentou concentrações de COV próximas aos dos locais Vila União (VU) e Parque Brasil 500 (BR), o que não foi esperado, pois este local é muito menos urbanizado que os outros dois. No entanto, foi relatado que o local JE apresenta grande movimentação de veículos nos finais de semana, o que pode ter contribuído para o aumento das emissões médias durante os períodos de amostragem. Além disso, os poluentes presentes ali podem ser provenientes de outras regiões urbanas que não a de Campinas. No local VU esperava-se que as concentrações de COV fossem mais elevadas, uma vez que está localizado muito próximo a uma importante rodovia da região. O local BR apresentou concentrações de COV médias, de acordo com o esperado devido à sua localização, mais afastada dos centros urbanos.

O local São Quirino (SQ) apresentou concentrações relativamente baixas de COV devido à menor quantidade de fontes de emissão na região, mais afastada da região central de Campinas. O local Limeira (LM) confirmou a expectativa de apresentar as menores concentrações de todos os locais amostrados (10,6 $\mu\text{g m}^{-3}$), pois se trata de um bairro isolado numa área rural. Estes resultados também podem ser visualizados na Figura 5.11.

A Figura 5.12 mostra somente as concentrações de BTEX para todos os locais monitorados. Estes compostos foram os que apresentaram as maiores concentrações entre todos os COV para todos os locais de monitoramento. O composto que apresentou maior concentração em todos os

locais foi o tolueno, correspondendo de 19 a 37% das concentrações dos COV monitorados, seguido pelo benzeno (9 a 15% das concentrações de COV monitorados). Os xilenos são os compostos mais reativos dos BTEX, de forma que os locais que apresentam maiores concentrações de xilenos estão mais próximos das fontes de emissão, como os locais AB, IAC, BL e RF.

Para todos os locais os valores de desvio padrão encontrados foram elevados com relação à média, podendo este fato ser explicado pela não linearidade dos dados ambientais, que contraria a forma de cálculo deste parâmetro estatístico.

A partir dos resultados obtidos nestas campanhas do monitoramento passivo de COV percebeu-se que alguns locais apresentavam características semelhantes, de forma que foi aplicada a metodologia de matriz de correlação para mostrar as principais correlações lineares entre os parâmetros de interesse: concentrações de COV, NO₂, SO₂, MP, O₃, velocidade do vento (VV), temperatura e umidade do ar (T e UR), e radiação global e UV (Rad Global e Rad UV). As concentrações de COV foram obtidas do monitoramento passivo e as concentrações dos demais poluentes e parâmetros meteorológicos das estações da CETESB (Anexo C). As tabelas seguintes (Tabela 5.12 a Tabela 5.21) apresentam as correlações significativas apresentadas pela matriz de correlação.

Tabela 5.12 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local JE.

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$
i	j	i	j			i	j	i	j		
1	3	[3mPent]	[mCPent]	0,9159	0,029	6	15	[2mHex]	[o-Xil]	0,9371	0,019
4	5	[Bz]	[CHex]	0,9421	0,017	8	15	[nHep]	[o-Xil]	0,9582	0,010
4	6	[Bz]	[2mHex]	0,9305	0,022	10	15	[Tol]	[o-Xil]	0,9445	0,016
5	6	[CHex]	[2mHex]	0,9976	0,000	12	15	[EtilBz]	[o-Xil]	0,9211	0,026
3	7	[mCPent]	[3mHex]	0,9061	0,034	13	15	[m,p-Xil]	[o-Xil]	0,9925	0,001
1	8	[3mPent]	[nHep]	0,9298	0,022	4	16	[Bz]	[1,3,5-TMB]	0,9080	0,033
3	8	[mCPent]	[nHep]	0,9832	0,003	5	16	[CHex]	[1,3,5-TMB]	0,9884	0,002
5	8	[CHex]	[nHep]	0,8784	0,050	6	16	[2mHex]	[1,3,5-TMB]	0,9906	0,001
6	8	[2mHex]	[nHep]	0,9017	0,036	12	16	[EtilBz]	[1,3,5-TMB]	0,9922	0,001
1	10	[3mPent]	[Tol]	0,9476	0,014	13	16	[m,p-Xil]	[1,3,5-TMB]	0,9178	0,028
3	10	[mCPent]	[Tol]	0,9895	0,001	15	16	[o-Xil]	[1,3,5-TMB]	0,9198	0,027
7	10	[3mHex]	[Tol]	0,9100	0,032	4	17	[Bz]	[1,2,4-TMB]	0,9604	0,009
8	10	[nHep]	[Tol]	0,9893	0,001	5	17	[CHex]	[1,2,4-TMB]	0,9603	0,009
4	12	[Bz]	[EtilBz]	0,9377	0,019	6	17	[2mHex]	[1,2,4-TMB]	0,9453	0,015
5	12	[CHex]	[EtilBz]	0,9994	0,000	12	17	[EtilBz]	[1,2,4-TMB]	0,9581	0,010
6	12	[2mHex]	[EtilBz]	0,9990	0,000	16	17	[1,3,5-TMB]	[1,2,4-TMB]	0,9562	0,011
8	12	[nHep]	[EtilBz]	0,8846	0,046	18	23	[nDec]	VV	-0,9115	0,031
3	13	[mCPent]	[m,p-Xil]	0,9870	0,002	4	24	[Bz]	Rad Global	0,8797	0,049
5	13	[CHex]	[m,p-Xil]	0,9084	0,033	5	24	[CHex]	Rad Global	0,9390	0,018
6	13	[2mHex]	[m,p-Xil]	0,9343	0,020	6	24	[2mHex]	Rad Global	0,9180	0,028
8	13	[nHep]	[m,p-Xil]	0,9731	0,005	12	24	[EtilBz]	Rad Global	0,9338	0,020
10	13	[Tol]	[m,p-Xil]	0,9600	0,010	16	24	[1,3,5-TMB]	Rad Global	0,9371	0,019
12	13	[EtilBz]	[m,p-Xil]	0,9192	0,027	17	24	[1,2,4-TMB]	Rad Global	0,9673	0,007
2	14	[nHex]	[Estir]	0,9594	0,010	2	25	[nHex]	Rad UV	-0,9735	0,005
3	15	[mCPent]	[o-Xil]	0,9770	0,004	14	25	[Estir]	Rad UV	-0,9931	0,001
5	15	[CHex]	[o-Xil]	0,9112	0,031	23	27	VV	T	0,9558	0,011

As correlações significativas para o local JE apresentadas na Tabela 5.12 mostram que os COV monitorados possuem correlações positivas e $r > 0,50$, indicando que a reta de regressão explica mais que 50% da variância total dos dados observados. O fato de apresentarem correlações diretas (positivas) mostra que os COV são provenientes da mesma fonte e sofreram a mesma influência dos parâmetros meteorológicos no período monitorado. Esta situação também se repetiu para a maioria dos outros locais. No entanto, esta situação não era esperada para este local, uma vez que deveria representar um *background* com relação às concentrações de COV, apresentando poucas correlações devido à emissão mais difusa. Este fato pode ser explicado pela própria localização desta região, que fica à montante da região urbana de Campinas, não recebendo poluentes diretamente dela, porém pode receber poluentes por transporte de outras regiões urbanas, como Jundiaí e São Paulo.

Os COV benzeno, ciclohexano, 2-metilhexano, etilbenzeno, 1,3,5-TMB e 1,2,4-TMB apresentaram correlações diretas com a radiação global, indicando que com o aumento da radiação pode ocorrer um aumento de temperatura e, conseqüentemente, maior evaporação dos COV, aumentando as suas concentrações na atmosfera. Alguns COV, como n-hexano e estireno, apresentaram correlação negativa com a radiação UV, indicando que estes compostos provavelmente sofrem influência deste tipo de radiação e podem reagir, reduzindo sua concentração na atmosfera.

Neste local o n-decano apresentou correlação negativa com a velocidade do vento, de tal forma que este composto pode estar sendo carregado pelo vento para outros locais. A velocidade do vento e a temperatura apresentaram correlação positiva, indicando que, com o aumento da temperatura, também foi observado o aumento da velocidade do vento.

Tabela 5.13 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local AB.

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$
i	j	i	j			i	j	i	j		
1	2	[3mPent]	[nHex]	0,7024	0,024	12	14	[EtilBz]	[Estir]	0,7320	0,016
1	3	[3mPent]	[mCPent]	0,6742	0,033	4	15	[Bz]	[o-Xil]	0,7463	0,013
4	5	[Bz]	[CHex]	0,7423	0,014	5	15	[CHex]	[o-Xil]	0,66878	0,028
3	7	[mCPent]	[3mHex]	0,7164	0,020	13	15	[m,p-Xil]	[o-Xil]	0,9213	0,000
6	7	[2mHex]	[3mHex]	0,7496	0,013	3	16	[mCPent]	[1,3,5-TMB]	0,7907	0,006
4	8	[Bz]	[nHep]	0,7121	0,021	7	16	[3mHex]	[1,3,5-TMB]	0,6529	0,041
5	8	[CHex]	[nHep]	0,6408	0,046	8	16	[nHep]	[1,3,5-TMB]	0,6661	0,035
6	8	[2mHex]	[nHep]	0,7464	0,013	11	16	[nOct]	[1,3,5-TMB]	0,7345	0,016
7	8	[3mHex]	[nHep]	0,9134	0,000	12	16	[EtilBz]	[1,3,5-TMB]	0,9113	0,000
5	9	[CHex]	[mCHex]	0,7263	0,017	14	16	[Estir]	[1,3,5-TMB]	0,6743	0,032
6	9	[2mHex]	[mCHex]	0,6392	0,047	3	17	[mCPent]	[1,2,4-TMB]	0,8586	0,001
7	9	[3mHex]	[mCHex]	0,8400	0,002	7	17	[3mHex]	[1,2,4-TMB]	0,6724	0,033
8	9	[nHep]	[mCHex]	0,8822	0,001	8	17	[nHep]	[1,2,4-TMB]	0,6866	0,028
1	10	[3mPent]	[Tol]	0,7094	0,022	11	17	[nOct]	[1,2,4-TMB]	0,7080	0,022
4	10	[Bz]	[Tol]	0,8654	0,001	12	17	[EtilBz]	[1,2,4-TMB]	0,8669	0,001
7	10	[3mHex]	[Tol]	0,6983	0,025	16	17	[1,3,5-TMB]	[1,2,4-TMB]	0,9192	0,000
8	10	[nHep]	[Tol]	0,6630	0,037	4	18	[Bz]	[nDec]	0,6737	0,033
3	11	[mCPent]	[nOct]	0,7468	0,013	1	19	[3mPent]	[SO ₂]	0,6977	0,025
7	11	[3mHex]	[nOct]	0,7427	0,014	14	20	[Estir]	[MP]	0,7700	0,009
1	12	[3mPent]	[EtilBz]	0,7067	0,022	16	20	[1,3,5-TMB]	[MP]	0,7572	0,011
3	12	[mCPent]	[EtilBz]	0,8349	0,003	3	23	[mCPent]	VV	-0,7112	0,021
7	12	[3mHex]	[EtilBz]	0,6501	0,042	12	23	[EtilBz]	VV	-0,6416	0,046
10	12	[Tol]	[EtilBz]	0,6533	0,041	14	23	[Estir]	VV	-0,7466	0,013
11	12	[nOct]	[EtilBz]	0,7141	0,020	16	23	[1,3,5-TMB]	VV	-0,8029	0,005
4	13	[Bz]	[m,p-Xil]	0,7182	0,019	17	23	[1,2,4-TMB]	VV	-0,7069	0,022
5	13	[CHex]	[m,p-Xil]	0,7189	0,019	20	23	[MP]	VV	-0,8734	0,001
3	14	[mCPent]	[Estir]	0,6916	0,027	3	26	[mCPent]	UR	-0,6559	0,039

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$
i	j	i	j			i	j	i	j		
11	14	[nOct]	[Estir]	0,6979	0,025	13	26	[m,p-Xil]	UR	0,6570	0,039

Para o local AB, os resultados apresentados na Tabela 5.13 mostram que as principais correlações diretas ocorreram entre os COV, conforme citado na análise para o local JE. Para este local o número de correlações mais elevado era esperado devido à característica mais urbana e com intenso tráfego de veículos. As correlações apontaram que o aumento da velocidade do vento ocasionou a redução das concentrações de metilciclopentano, etilbenzeno, estireno, 1,3,5-TMB, 1,2,4-TMB e material particulado, o que indica que estes poluentes são mais suscetíveis ao transporte por maiores velocidades do vento. Neste local também foi observada correlação direta entre o 3-metilpentano e o SO_2 , indicando que são provenientes das mesmas fontes de emissão. Analogamente, o estireno e o 1,3,5-TMB também apresentaram correlação positiva com o material particulado, sendo que fontes comuns destes poluentes são processos de combustão, tanto de veículos pesados quanto de emissões industriais. Os resultados mostraram ainda a correlação direta entre os m,p-xilenos e a umidade relativa do ar e a correlação inversa do metilciclopentano com a umidade. A redução da concentração do metilciclopentano com a umidade representa a degradação deste composto pela reação com as hidroxilas (DERWENT, 1995).

Tabela 5.14 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local VU.

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$
i	j	i	j			i	j	i	j		
1	2	[3mPent]	[nHex]	0,9029	0,014	16	17	[1,3,5-TMB]	[1,2,4-TMB]	0,9649	0,002
5	7	[CHex]	[3mHex]	0,9003	0,014	10	18	[Tol]	[nDec]	0,8476	0,033
6	7	[2mHex]	[3mHex]	0,9259	0,008	16	18	[1,3,5-TMB]	[nDec]	0,8856	0,019
5	9	[CHex]	[mCHex]	0,9164	0,010	2	19	[nHex]	[SO ₂]	-0,8208	0,045
6	9	[2mHex]	[mCHex]	0,9020	0,014	5	19	[CHex]	[SO ₂]	-0,9474	0,004
7	9	[3mHex]	[mCHex]	0,9902	0,000	7	19	[3mHex]	[SO ₂]	-0,9442	0,005
5	10	[CHex]	[Tol]	0,9348	0,006	9	19	[mCHex]	[SO ₂]	-0,9308	0,007
7	10	[3mHex]	[Tol]	0,8273	0,042	10	19	[Tol]	[SO ₂]	-0,8517	0,031
9	10	[mCHex]	[Tol]	0,8434	0,035	1	22	[3mPent]	[O ₃]	0,8921	0,017
2	13	[nHex]	[m,p-Xil]	0,8157	0,048	20	22	[MP]	[O ₃]	0,9210	0,009
12	13	[EtilBz]	[m,p-Xil]	0,8922	0,017	22	23	[O ₃]	VV	-0,8383	0,037
4	14	[Bz]	[Estir]	-0,8463	0,026	3	24	[mCPent]	Rad Global	0,8231	0,044
8	14	[nHep]	[Estir]	0,8427	0,035	17	24	[1,2,4-TMB]	Rad Global	-0,8866	0,019
11	15	[nOct]	[o-Xil]	0,9645	0,002	3	25	[mCPent]	Rad UV	0,8447	0,034

Para o local VU foram apresentadas poucas correlação significativas entre os COV, como mostrado na Tabela 5.14. Este local está próximo a uma rodovia de grande movimentação de veículos, de forma que era esperado que apresentasse mais correlações entre os COV. Como não foram apresentadas muitas correlações significativas entre os poluentes, isto pode indicar que as fontes são muito difusas e não é possível identificar fontes comuns entre eles. A maior parte das correlações observadas foi positiva, exceto entre benzeno e estireno. Além destas correlações foram observadas correlações inversas entre os COV n-hexano, ciclohexano, 3-metilhexano, metilciclohexano e tolueno com o SO₂, indicando que estes compostos não são provenientes das mesmas fontes de emissão neste local. Houve uma correlação direta entre o 3-metilpentano, o material particulado e o ozônio. O aumento da concentração de ozônio pode promover reações na atmosfera que produzem material particulado secundário (JOSEPH, 2008).

Pode ser observada também uma correlação inversa do ozônio com a velocidade do vento, mostrando que, a velocidade do vento elevada pode carrear os precursores do ozônio, fazendo com que a sua concentração no local seja reduzida. Os COV metilciclopentano e 1,2,4-TMB apresentaram correlação significativa com a radiação global, sendo que a primeira foi positiva, e a outra, negativa. Assim, o aumento da radiação também promoveu o aumento da concentração do metilciclopentano, o que pode indicar que este composto pode ter uma fonte de emissão diferente dos demais COV e que seja mais suscetível à evaporação. Isto também explica a correlação positiva entre o metilciclopentano e a radiação UV. O 1,2,4-TMB é um composto mais fotoquimicamente reativo, tendo sua concentração reduzida com o aumento da radiação.

Tabela 5.15 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local CT.

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor _{i,j}	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor _{i,j}
i	j	i	j			i	j	i	j		
1	2	[3mPent]	[nHex]	0,6990	0,025	2	13	[nHex]	[m,p-Xil]	0,7876	0,007
1	3	[3mPent]	[mCPent]	0,8733	0,001	3	13	[mCPent]	[m,p-Xil]	0,8027	0,005
2	3	[nHex]	[mCPent]	0,7627	0,010	5	13	[CHex]	[m,p-Xil]	0,9277	0,000
1	5	[3mPent]	[CHex]	0,6696	0,034	6	13	[2mHex]	[m,p-Xil]	0,7324	0,016
2	5	[nHex]	[CHex]	0,7950	0,006	7	13	[3mHex]	[m,p-Xil]	0,8567	0,002
3	5	[mCPent]	[CHex]	0,8829	0,001	8	13	[nHep]	[m,p-Xil]	0,8771	0,001
1	6	[3mPent]	[2mHex]	0,8379	0,002	9	13	[mCHex]	[m,p-Xil]	0,9266	0,000
2	6	[nHex]	[2mHex]	0,6833	0,029	11	13	[nOct]	[m,p-Xil]	0,7595	0,011
3	6	[mCPent]	[2mHex]	0,9351	0,000	2	15	[nHex]	[o-Xil]	0,7741	0,009
5	6	[CHex]	[2mHex]	0,8004	0,005	3	15	[mCPent]	[o-Xil]	0,6420	0,045
1	7	[3mPent]	[3mHex]	0,8054	0,005	5	15	[CHex]	[o-Xil]	0,8077	0,005
2	7	[nHex]	[3mHex]	0,7727	0,009	7	15	[3mHex]	[o-Xil]	0,6948	0,026
3	7	[mCPent]	[3mHex]	0,9847	0,000	8	15	[nHep]	[o-Xil]	0,7336	0,016
5	7	[CHex]	[3mHex]	0,9181	0,000	9	15	[mCHex]	[o-Xil]	0,8186	0,004
6	7	[2mHex]	[3mHex]	0,9504	0,000	11	15	[nOct]	[o-Xil]	0,6807	0,030
1	8	[3mPent]	[nHep]	0,7923	0,006	13	15	[m,p-Xil]	[o-Xil]	0,8913	0,001
2	8	[nHex]	[nHep]	0,7828	0,007	12	16	[EtilBz]	[1,3,5-TMB]	0,7772	0,008
3	8	[mCPent]	[nHep]	0,9808	0,000	13	19	[m,p-Xil]	[SO ₂]	-0,6820	0,030
5	8	[CHex]	[nHep]	0,9266	0,000	15	19	[o-Xil]	[SO ₂]	-0,6923	0,027
6	8	[2mHex]	[nHep]	0,9109	0,000	14	20	[Estir]	[MP]	0,6408	0,046
7	8	[3mHex]	[nHep]	0,9916	0,000	16	20	[1,3,5-TMB]	[MP]	0,6431	0,045
1	9	[3mPent]	[mCHex]	0,6818	0,030	17	20	[1,2,4-TMB]	[MP]	0,7116	0,021
2	9	[nHex]	[mCHex]	0,7971	0,006	14	22	[Estir]	[O ₃]	0,8023	0,005
3	9	[mCPent]	[mCHex]	0,9207	0,000	14	23	[Estir]	VV	-0,6558	0,040
5	9	[CHex]	[mCHex]	0,9675	0,000	17	23	[1,2,4-TMB]	VV	-0,7531	0,012
6	9	[2mHex]	[mCHex]	0,8815	0,001	20	23	[MP]	VV	-0,8734	0,001

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$
i	j	i	j			i	j	i	j		
7	9	[3mHex]	[mCHex]	0,9657	0,000	2	24	[nHex]	Rad Global	0,6774	0,031
8	9	[nHep]	[mCHex]	0,9683	0,000	3	24	[mCPent]	Rad Global	0,7292	0,017
1	11	[3mPent]	[nOct]	0,8009	0,005	5	24	[CHex]	Rad Global	0,7426	0,014
2	11	[nHex]	[nOct]	0,7400	0,014	6	24	[2mHex]	Rad Global	0,6993	0,024
3	11	[mCPent]	[nOct]	0,9621	0,000	7	24	[3mHex]	Rad Global	0,7659	0,010
5	11	[CHex]	[nOct]	0,8059	0,005	8	24	[nHep]	Rad Global	0,7660	0,010
6	11	[2mHex]	[nOct]	0,8838	0,001	9	24	[mCHex]	Rad Global	0,7484	0,013
7	11	[3mHex]	[nOct]	0,9484	0,000	11	24	[nOct]	Rad Global	0,7270	0,017
8	11	[nHep]	[nOct]	0,9531	0,000	13	24	[m,p-Xil]	Rad Global	0,8541	0,002
9	11	[mCHex]	[nOct]	0,8809	0,001	15	24	[o-Xil]	Rad Global	0,6792	0,031
10	11	[Tol]	[nOct]	0,6710	0,034	1	26	[3mPent]	UR	-0,6993	0,024
1	12	[3mPent]	[EtilBz]	0,7153	0,020	12	26	[EtilBz]	UR	-0,7195	0,019

A Tabela 5.15 apresenta os resultados de correlações obtidos para os dados do local CT. Este local apresentou correlações diretas entre a maior parte dos COV estudados, confirmando que os COV são provenientes das mesmas fontes de emissão. Devido à característica deste local de intenso tráfego, supõe-se que os COV são emitidos por fontes veiculares, que possuem influência direta nas emissões da região.

Foi observada uma correlação inversa entre os xilenos (meta, para e orto) com o SO₂, indicando que estes compostos não são provenientes das mesmas fontes de emissão neste local. O estireno, 1,3,5-trimetilbenzeno e 1,2,4-trimetilbenzeno apresentaram correlação direta com o material particulado, mostrando que estes poluentes são provenientes das mesmas fontes, que são diferentes dos demais COV. Também pode-se observar uma correlação direta do estireno com o ozônio, ou seja, um aumento na concentração do estireno pode provocar um aumento na concentração do ozônio.

O 1,2,4-TMB e o material particulado apresentaram correlação inversa com a velocidade do vento, mostrando que estes compostos se mostraram mais suscetíveis ao transporte. Neste local muitos COV apresentaram correlações diretas com a radiação global. Estas correlações podem indicar que os compostos podem ser produtos de reações fotoquímicas ou são produtos de evaporação, uma vez que o aumento da radiação está associado ao aumento da temperatura. Correlações inversas foram observadas para a umidade relativa do ar e COV, como: 3-metilpentano e etilbenzeno. Isto pode ocorrer devido à maior concentração de hidroxilas na atmosfera, que promove reações com os COV, reduzindo suas concentrações (DERWENT, 1995).

Tabela 5.16 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local SQ.

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$
i	j	i	j			i	j	i	j		
2	3	[nHex]	[mCPent]	0,8485	0,002	14	16	[Estir]	[1,3,5-TMB]	0,6997	0,024
1	5	[3mPent]	[CHex]	-0,6836	0,029	17	18	[1,2,4-TMB]	[nDec]	0,7236	0,018
4	6	[Bz]	[2mHex]	0,7838	0,007	3	19	[mCPent]	[SO ₂]	0,6325	0,050
7	9	[3mHex]	[mCHex]	0,6676	0,035	12	19	[EtilBz]	[SO ₂]	0,7077	0,022
8	10	[nHep]	[Tol]	0,8660	0,001	1	20	[3mPent]	[MP]	0,6487	0,042
8	11	[nHep]	[nOct]	0,8957	0,000	16	20	[1,3,5-TMB]	[MP]	0,7060	0,023
10	11	[Tol]	[nOct]	0,6665	0,035	1	23	[3mPent]	VV	-0,8154	0,004
3	12	[mCPent]	[EtilBz]	0,6943	0,026	5	23	[CHex]	VV	0,7063	0,022
8	12	[nHep]	[EtilBz]	0,9052	0,000	16	23	[1,3,5-TMB]	VV	-0,7473	0,013
10	12	[Tol]	[EtilBz]	0,8516	0,002	20	23	[MP]	VV	-0,8734	0,001
11	12	[nOct]	[EtilBz]	0,8948	0,000	9	25	[mCHex]	Rad Global	0,7511	0,012
9	13	[mCHex]	[m,p-Xil]	0,8340	0,003	13	25	[m,p-Xil]	Rad Global	0,9108	0,000
2	14	[nHex]	[Estir]	0,7250	0,018	2	27	[nHex]	UR	-0,7273	0,017
3	14	[mCPent]	[Estir]	0,8018	0,005	8	27	[nHep]	UR	-0,6957	0,025
2	16	[nHex]	[1,3,5-TMB]	0,6751	0,032	11	27	[nOct]	UR	-0,7247	0,018
3	16	[mCPent]	[1,3,5-TMB]	0,8692	0,001	12	27	[EtilBz]	UR	-0,6885	0,028
8	16	[nHep]	[1,3,5-TMB]	0,7090	0,022	14	27	[Estir]	UR	-0,6956	0,026
11	16	[nOct]	[1,3,5-TMB]	0,8308	0,003	16	27	[1,3,5-TMB]	UR	-0,7019	0,024
12	16	[EtilBz]	[1,3,5-TMB]	0,8194	0,004						

O local SQ, bem como o local Vila União (VU), não apresentou muitas correlações significativas entre os COV, como mostrado na Tabela 5.16. Isto era esperado para este local, uma vez que está localizado em uma região com menor intensidade de tráfego de veículos e também não existem fontes industriais próximas. Foram observadas correlações positivas entre o metilciclopentano e o etilbenzeno e o SO₂, indicando que estes compostos são provenientes das mesmas fontes de emissão. Da mesma forma, foram apresentadas correlações diretas entre os compostos 3-metilpentano e 1,3,5-TMB e o material particulado.

Os poluentes 3-metilpentano, 1,3,5-TMB e material particulado apresentaram correlação inversa com a velocidade do vento, mostrando que as suas concentrações podem ser reduzidas pelo transporte. Ao contrário, o ciclohexano apresentou uma correlação direta com a velocidade do vento, indicando que ele pode ser trazido por transporte de outros locais e que teria uma fonte de emissão diferente dos demais COV. Também foi observada a correlação direta entre o metilciclohexano e os m,p-xilenos com a radiação global, novamente indicando que estes compostos podem ser produtos de evaporação de fontes diferentes dos demais COV, uma vez que estes também apresentam uma correlação positiva entre si e não apresentam correlação com os demais. Correlações inversas entre os COV n-hexano, n-heptano, n-octano, etilbenzeno, estireno e 1,3,5-TMB com a umidade relativa do ar foram encontradas. Estas correlações mostram que as concentrações dos compostos são reduzidas com o aumento da umidade, ou seja, que os COV reagem na maior presença de hidroxilas (DERWENT, 1995).

Tabela 5.17 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local IAC.

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		r _{ij}	p-valor _{ij}	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		r _{ij}	p-valor _{ij}
i	j	i	j			i	j	i	j		
1	3	[3mPent]	[mCPent]	0,7305	0,040	13	14	[m,p-Xil]	[Estir]	0,7749	0,024
2	3	[nHex]	[mCPent]	0,8664	0,005	2	15	[nHex]	[o-Xil]	0,9825	0,000
1	5	[3mPent]	[CHex]	0,8901	0,003	3	15	[mCPent]	[o-Xil]	0,9221	0,001
2	5	[nHex]	[CHex]	0,7438	0,034	5	15	[CHex]	[o-Xil]	0,7901	0,020
3	5	[mCPent]	[CHex]	0,9204	0,001	10	15	[Tol]	[o-Xil]	0,8435	0,008
5	7	[CHex]	[3mHex]	0,7387	0,036	11	15	[nOct]	[o-Xil]	0,9660	0,000
8	9	[nHep]	[mCHex]	0,8544	0,007	13	15	[m,p-Xil]	[o-Xil]	0,9905	0,000
1	10	[3mPent]	[Tol]	0,8827	0,004	14	15	[Estir]	[o-Xil]	0,8123	0,014
2	10	[nHex]	[Tol]	0,8343	0,010	1	16	[3mPent]	[1,3,5-TMB]	0,7930	0,019
3	10	[mCPent]	[Tol]	0,8480	0,008	2	16	[nHex]	[1,3,5-TMB]	0,7553	0,030
5	10	[CHex]	[Tol]	0,9200	0,001	3	16	[mCPent]	[1,3,5-TMB]	0,9001	0,002
7	10	[3mHex]	[Tol]	0,8936	0,003	5	16	[CHex]	[1,3,5-TMB]	0,8203	0,013
2	11	[nHex]	[nOct]	0,9784	0,000	10	16	[Tol]	[1,3,5-TMB]	0,8077	0,015
3	11	[mCPent]	[nOct]	0,8723	0,005	11	16	[nOct]	[1,3,5-TMB]	0,7858	0,021
5	11	[CHex]	[nOct]	0,8169	0,013	13	16	[m,p-Xil]	[1,3,5-TMB]	0,7799	0,022
7	11	[3mHex]	[nOct]	0,8122	0,014	14	16	[Estir]	[1,3,5-TMB]	0,8230	0,012
10	11	[Tol]	[nOct]	0,9258	0,001	15	16	[o-Xil]	[1,3,5-TMB]	0,8438	0,008
1	12	[3mPent]	[EtilBz]	0,7856	0,021	3	17	[mCPent]	[1,2,4-TMB]	0,8584	0,006
3	12	[mCPent]	[EtilBz]	0,7162	0,046	15	17	[o-Xil]	[1,2,4-TMB]	0,7611	0,028
5	12	[CHex]	[EtilBz]	0,8579	0,006	16	17	[1,3,5-TMB]	[1,2,4-TMB]	0,8459	0,008
7	12	[3mhex]	[EtilBz]	0,9663	0,000	8	18	[nHep]	[nDec]	0,9633	0,000
10	12	[Tol]	[EtilBz]	0,9216	0,001	9	18	[mCHex]	[nDec]	0,9197	0,001
11	12	[nOct]	[EtilBz]	0,8057	0,016	20	23	[MP]	VV	-0,7720	0,025
2	13	[nHex]	[m,p-Xil]	0,9976	0,000	6	24	[2mHex]	Rad Global	0,7472	0,033
3	13	[mCPent]	[m,p-Xil]	0,8743	0,005	2	27	[nHex]	UR	0,7339	0,038
5	13	[CHex]	[m,p-Xil]	0,7439	0,034	7	27	[3mHex]	UR	0,8249	0,012

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$
i	j	i	j			i	j	i	j		
10	13	[Tol]	[m,p-Xil]	0,8301	0,011	11	27	[nOct]	UR	0,7571	0,030
11	13	[nOct]	[m,p-Xil]	0,9754	0,000	8	28	[nHep]	T	-0,7393	0,036
2	14	[nHex]	[Estir]	0,7366	0,037	18	28	[nDec]	T	-0,7242	0,042
11	14	[nOct]	[Estir]	0,7497	0,032						

As correlações mais significativas encontradas para o local IAC, mostradas na Tabela 5.17, foram entre os COV entre si. Este comportamento, bem como para os outros locais com maior intensidade de tráfego de veículos, era esperado. A localização deste ponto de monitoramento também favorece o grande número de correlações, uma vez que se encontra à jusante da região urbana de Campinas.

Além das correlações entre COV, foi observada uma correlação inversa significativa entre o material particulado e a velocidade do vento, mostrando que o poluente apresentou maior possibilidade de transporte que os demais. Também foram observadas correlações significativas entre a temperatura e os COV n-heptano e n-decano. Estes compostos podem sofrer degradação com o aumento da temperatura, tendo suas concentrações reduzidas. Neste local foi observado o aumento das concentrações de n-hexano, 3-metilhexano e n-octano com a umidade relativa do ar, o que não era esperado, uma vez que as reações com hidroxilas são sumidouros de COV na atmosfera. Ainda foi observada uma correlação positiva entre o 2-metilhexano e a radiação global, indicando que este composto apresentou maior evaporação, o que também pode representar uma fonte distinta dos demais COV.

Tabela 5.18 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local BR.

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		r _{i,j}	p-valor _{i,j}	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		r _{i,j}	p-valor _{i,j}
i	j	i	j			i	j	i	j		
1	3	[3mPent]	[mCPent]	0,7447	0,013	9	17	[mCHex]	[1,2,4-TMB]	0,8527	0,002
2	3	[nHex]	[mCPent]	0,8127	0,004	10	17	[Tol]	[1,2,4-TMB]	0,8163	0,004
1	6	[3mPent]	[2mHex]	0,7685	0,009	16	17	[1,3,5-TMB]	[1,2,4-TMB]	0,9199	0,000
2	6	[nHex]	[2mHex]	0,7113	0,021	1	18	[3mPent]	[nDec]	0,7152	0,020
3	6	[mCPent]	[2mHex]	0,8841	0,001	2	18	[nHex]	[nDec]	0,7190	0,019
3	7	[mCPent]	[3mHex]	0,7461	0,013	3	18	[mCPent]	[nDec]	0,6686	0,035
3	8	[mCPent]	[nHep]	0,8257	0,003	6	18	[2mHex]	[nDec]	0,7025	0,023
6	8	[2mHex]	[nHep]	0,6483	0,043	9	18	[mCHex]	[nDec]	0,7035	0,023
7	8	[3mHex]	[nHep]	0,8338	0,003	10	18	[Tol]	[nDec]	0,7651	0,010
1	9	[3mPent]	[mCHex]	0,7691	0,009	12	18	[EtilBz]	[nDec]	0,6358	0,048
2	9	[nHex]	[mCHex]	0,7843	0,007	16	18	[1,3,5-TMB]	[nDec]	0,7700	0,009
3	9	[mCPent]	[mCHex]	0,9789	0,000	17	18	[1,2,4-TMB]	[nDec]	0,7760	0,008
6	9	[2mHex]	[mCHex]	0,8449	0,002	1	19	[3mPent]	[SO ₂]	0,7864	0,007
7	9	[3mHex]	[mCHex]	0,6685	0,035	2	19	[nHex]	[SO ₂]	0,7258	0,017
8	9	[nHep]	[mCHex]	0,7491	0,013	3	19	[mCPent]	[SO ₂]	0,7797	0,008
2	10	[nHex]	[Tol]	0,8130	0,004	8	19	[nHep]	[SO ₂]	0,6316	0,050
3	10	[mCPent]	[Tol]	0,8795	0,001	9	19	[mCHex]	[SO ₂]	0,7688	0,009
6	10	[2mHex]	[Tol]	0,7330	0,016	10	19	[Tol]	[SO ₂]	0,6779	0,031
8	10	[nHep]	[Tol]	0,7492	0,013	10	20	[Tol]	[MP]	0,6900	0,027
9	10	[mCHex]	[Tol]	0,8904	0,001	12	20	[EtilBz]	[MP]	0,6930	0,026
1	11	[3mPent]	[nOct]	0,7852	0,007	16	20	[1,3,5-TMB]	[MP]	0,8166	0,004
6	11	[2mHex]	[nOct]	0,7464	0,013	17	20	[1,2,4-TMB]	[MP]	0,8069	0,005
10	12	[Tol]	[EtilBz]	0,8594	0,001	3	23	[mCPent]	VV	-0,6646	0,036
12	15	[EtilBz]	[o-Xil]	-0,6620	0,037	6	23	[2mHex]	VV	-0,7723	0,009
2	16	[nHex]	[1,3,5-TMB]	0,6877	0,028	9	23	[mCHex]	VV	-0,6466	0,043

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$
i	j	i	j			i	j	i	j		
3	16	[mCPent]	[1,3,5-TMB]	0,8351	0,003	13	23	[m,p-Xil]	VV	0,6754	0,032
6	16	[2mHex]	[1,3,5-TMB]	0,8667	0,001	16	23	[1,3,5-TMB]	VV	-0,8105	0,004
8	16	[nHep]	[1,3,5-TMB]	0,6885	0,028	17	23	[1,2,4-TMB]	VV	-0,7876	0,007
9	16	[mCHex]	[1,3,5-TMB]	0,8361	0,003	18	23	[nDec]	VV	-0,7159	0,020
10	16	[Tol]	[1,3,5-TMB]	0,8789	0,001	20	23	[MP]	VV	-0,8734	0,001
12	16	[EtilBz]	[1,3,5-TMB]	0,7054	0,023	5	26	[CHex]	Rad UV	0,8716	0,001
2	17	[nHex]	[1,2,4-TMB]	0,6895	0,027	7	26	[3mHex]	Rad UV	0,6783	0,031
3	17	[mCPent]	[1,2,4-TMB]	0,8061	0,005	27	28	UR	T	1,0000	-
6	17	[2mHex]	[1,2,4-TMB]	0,7602	0,011						

Na Tabela 5.18 são mostradas as correlações significativas entre a maioria dos COV apresentadas pelo local BR. O ponto de monitoramento está localizado em uma região mais periférica do município de Paulínia, no entanto é uma região à jusante da região urbana de Campinas. Além disso, está próximo a rodovias de intenso tráfego de veículos e caminhões e também de instalações industriais de grande porte. Neste caso, as fontes de emissão de COV podem ser tanto veiculares quanto industriais.

Entre os COV, a maior parte das correlações observadas são diretas, exceto entre etilbenzeno e o-xileno, o que pode indicar que estes compostos não são provenientes das mesmas fontes de emissão. Foram observadas correlações diretas entre o SO₂ e vários COV, como 3-metilpentano, n-hexano, metilciclopentano, n-heptano, metilciclohexano e tolueno. Isto indica que estes compostos são provenientes das mesmas fontes de emissão. Neste caso, as fontes de emissão podem ser tanto as fontes veiculares, mas também as fontes industriais, devido à proximidade deste local à refinaria e instalações de atividade similares. Além disso, foram observadas correlações diretas entre o material particulado e os COV tolueno, etilbenzeno, 1,3,5-TMB e 1,2,4-TMB, que também indicam fontes similares. A presença do material particulado é indicativo de fontes de combustão, que pode ser proveniente de veículos pesados e das indústrias próximas a este local, devido à queima de óleo diesel e óleos pesados.

Também foram observadas correlações inversas entre os poluentes: metilciclopentano, 2-metilhexano, metilciclohexano, 1,3,5-TMB, 1,2,4-TMB, n-decano e material particulado com a velocidade do vento, o que pode indicar que estes compostos sejam carregados pelo vento para outras regiões. Foi observada uma correlação direta dos m,p-xilenos com a velocidade do vento, mostrando que, ao contrário da observação anterior, estes compostos possam ser trazidos de outras regiões para este local. A radiação UV apresentou correlação positiva com o ciclohexano e com o 3-metilhexano, indicando que estes compostos podem ser produto de reações fotoquímicas e também produtos de evaporação. Neste local ainda foi observada a correlação direta entre umidade relativa do ar e temperatura, indicando que o aumento de temperatura foi acompanhado pelo aumento na umidade.

Tabela 5.19 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local LM.

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$
i	j	i	j			i	j	i	j		
3	5	[mCPent]	[CHex]	0,6616	0,037	17	18	[1,2,4-TMB]	[nDec]	0,7976	0,006
2	6	[nHex]	[2mHex]	0,7692	0,009	9	20	[mCHex]	[MP]	0,8469	0,002
5	7	[CHex]	[3mHex]	0,7525	0,012	16	20	[1,3,5-TMB]	[MP]	0,7395	0,015
3	8	[mCPent]	[nHep]	0,6459	0,044	9	23	[mCHex]	VV	-0,6550	0,040
7	8	[3mHex]	[nHep]	0,8858	0,001	16	23	[1,3,5-TMB]	VV	-0,8207	0,004
8	10	[nHep]	[Tol]	0,7181	0,019	20	23	[MP]	VV	-0,8734	0,001
8	11	[nHep]	[nOct]	0,7037	0,023	10	25	[Tol]	Rad UV	0,6810	0,030
10	11	[Tol]	[nOct]	0,6331	0,049	9	26	[mCHex]	UR	-0,6436	0,045
3	12	[mCPent]	[EtilBz]	0,8102	0,004	20	26	[MP]	UR	-0,6436	0,045
12	14	[EtilBz]	[Estir]	0,6869	0,028	22	27	[O ₃]	UR	-0,8109	0,004
9	16	[mCHex]	[1,3,5-TMB]	0,6954	0,026	6	27	[2mHex]	T	-0,7600	0,011
11	17	[nOct]	[1,2,4-TMB]	0,6649	0,036	16	27	[1,3,5-TMB]	T	-0,6343	0,049
11	18	[nOct]	[nDec]	0,7064	0,022						

Para o local LM foram observadas poucas correlações significativas diretas entre os COV (Tabela 5.19), como esperado devido à característica do local (*background*). Este ponto está mais afastado da região urbana de Campinas, porém pode apresentar influência de outras regiões urbanas, como Americana.

Correlações diretas entre os poluentes: material particulado, metilciclohexano e 1,3,5-TMB foram estabelecidas, também indicando a proveniência de mesmas fontes de emissão. Também foram observadas neste local correlações inversas entre a velocidade do vento e os poluentes metilciclohexano, 1,3,5-TMB e material particulado, mostrando que as concentrações são reduzidas através do transporte pelo vento. A radiação UV e o tolueno apresentaram correlação positiva, indicando que o poluente pode ser produto de reações fotoquímicas na atmosfera. Os COV 2-metilhexano e 1,3,5-TMB foram correlacionados inversamente com a temperatura, mostrando que estes compostos podem ser degradados com o aumento da temperatura. Os poluentes metilciclohexano, material particulado e ozônio apresentaram correlação inversa com a umidade relativa do ar. O metilciclohexano e o ozônio têm suas concentrações reduzidas pela maior concentração de hidroxilas, que promove a reação destas substâncias; a umidade do ar também reduz a concentração do material particulado pelo auxílio à sua deposição.

Tabela 5.20 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local RF.

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$
i	j	i	j			i	j	i	j		
1	2	[3mPent]	[nHex]	0,9798	0,003	10	11	[Tol]	[nOct]	0,9384	0,018
1	3	[3mPent]	[mCPent]	0,9856	0,002	10	12	[Tol]	[EtilBz]	0,9465	0,015
2	3	[nHex]	[mCPent]	0,9991	0,000	1	13	[3mPent]	[m,p-Xil]	0,9291	0,022
1	5	[3mPent]	[CHex]	0,9627	0,009	2	13	[nHex]	[m,p-Xil]	0,9823	0,003
2	5	[nHex]	[CHex]	0,9945	0,000	3	13	[mCPent]	[m,p-Xil]	0,9769	0,004
3	5	[mCPent]	[CHex]	0,9937	0,001	5	13	[CHex]	[m,p-Xil]	0,9929	0,001
1	6	[3mPent]	[2mHex]	0,9852	0,002	6	13	[2mHex]	[m,p-Xil]	0,9698	0,006
2	6	[nHex]	[2mHex]	0,9945	0,000	7	13	[3mHex]	[m,p-Xil]	0,9874	0,002
3	6	[mCPent]	[2mHex]	0,9937	0,001	8	13	[nHep]	[m,p-Xil]	0,9823	0,003
5	6	[CHex]	[2mHex]	0,9835	0,003	9	13	[mCHex]	[m,p-Xil]	0,9618	0,009
1	7	[3mPent]	[3mHex]	0,9729	0,005	10	13	[Tol]	[m,p-Xil]	0,9475	0,014
2	7	[nHex]	[3mHex]	0,9964	0,000	11	13	[nOct]	[m,p-Xil]	0,9804	0,003
3	7	[mCPent]	[3mHex]	0,9969	0,000	4	14	[Bz]	[Estir]	0,9977	0,000
5	7	[CHex]	[3mHex]	0,9991	0,000	1	15	[3mPent]	[o-Xil]	0,9760	0,004
6	7	[2mHex]	[3mHex]	0,9876	0,002	2	15	[nHex]	[o-Xil]	0,9923	0,001
1	8	[3mPent]	[nHep]	0,9515	0,013	3	15	[mCPent]	[o-Xil]	0,9951	0,000
2	8	[nHex]	[nHep]	0,9878	0,002	5	15	[CHex]	[o-Xil]	0,9934	0,001
3	8	[mCPent]	[nHep]	0,9869	0,002	6	15	[2mHex]	[o-Xil]	0,9782	0,004
5	8	[CHex]	[nHep]	0,9919	0,001	7	15	[3mHex]	[o-Xil]	0,9958	0,000
6	8	[2mHex]	[nHep]	0,9662	0,007	8	15	[nHep]	[o-Xil]	0,9938	0,001
7	8	[3mHex]	[nHep]	0,9903	0,001	9	15	[mCHex]	[o-Xil]	0,9987	0,000
1	9	[3mPent]	[mCHex]	0,9810	0,003	10	15	[Tol]	[o-Xil]	0,9246	0,025
2	9	[nHex]	[mCHex]	0,9889	0,001	11	15	[nOct]	[o-Xil]	0,9976	0,000
3	9	[mCPent]	[mCHex]	0,9932	0,001	13	15	[m,p-Xil]	[o-Xil]	0,9741	0,005
5	9	[CHex]	[mCHex]	0,9867	0,002	1	16	[3mPent]	[1,3,5-TMB]	0,8785	0,050

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$
i	j	i	j			i	j	i	j		
6	9	[2mHex]	[mCHex]	0,9751	0,005	2	16	[nHex]	[1,3,5-TMB]	0,9477	0,014
7	9	[3mHex]	[mCHex]	0,9910	0,001	3	16	[mCPent]	[1,3,5-TMB]	0,9393	0,018
8	9	[nHep]	[mCHex]	0,9896	0,001	5	16	[CHex]	[1,3,5-TMB]	0,9675	0,007
2	10	[nHex]	[Tol]	0,9015	0,037	6	16	[2mHex]	[1,3,5-TMB]	0,9392	0,018
3	10	[mCPent]	[Tol]	0,8979	0,039	7	16	[3mHex]	[1,3,5-TMB]	0,9582	0,010
5	10	[CHex]	[Tol]	0,9359	0,019	8	16	[nHep]	[1,3,5-TMB]	0,9440	0,016
7	10	[3mHex]	[Tol]	0,9237	0,025	9	16	[mCHex]	[1,3,5-TMB]	0,9138	0,030
8	10	[nHep]	[Tol]	0,9504	0,013	10	16	[Tol]	[1,3,5-TMB]	0,9343	0,020
9	10	[mCHex]	[Tol]	0,9105	0,032	11	16	[nOct]	[1,3,5-TMB]	0,9403	0,017
1	11	[3mPent]	[nOct]	0,9642	0,008	13	16	[m,p-Xil]	[1,3,5-TMB]	0,9885	0,001
2	11	[nHex]	[nOct]	0,9922	0,001	15	16	[o-Xil]	[1,3,5-TMB]	0,9328	0,021
3	11	[mCPent]	[nOct]	0,9925	0,001	4	17	[Bz]	[1,2,4-TMB]	-0,8885	0,044
5	11	[CHex]	[nOct]	0,9939	0,001	12	17	[EtilBz]	[1,2,4-TMB]	0,9581	0,010
6	11	[2mHex]	[nOct]	0,9742	0,005	14	17	[Estir]	[1,2,4-TMB]	-0,9065	0,034
7	11	[3mHex]	[nOct]	0,9940	0,001	4	25	[Bz]	Rad Global	0,8909	0,043
8	11	[nHep]	[nOct]	0,9990	0,000	14	25	[Estir]	Rad Global	0,8887	0,044
9	11	[mCHex]	[nOct]	0,9947	0,000						

A Tabela 5.20 apresenta as correlações significativas para o local RF. A maioria das correlações apresentadas foram entre COV, sendo a maioria delas positiva. Foram observadas correlações inversas entre os compostos benzeno e estireno e o 1,2,4-TMB, indicando que este último pode ser degradado e originar os outros dois, ou também que são provenientes de diferentes fontes de emissão. Além destas também foram observadas correlações diretas entre a radiação global e o benzeno e o estireno, indicando que estes compostos podem ser produtos de reações fotoquímicas na atmosfera.

A grande quantidade de correlações significativas apresentada entre os COV indica as características do local à influência direta das emissões destes compostos (refinaria). Como não foram apresentadas correlações com outros poluentes, como SO₂, NO₂ e MP, que pudesse indicar produtos de combustão, pode-se relacionar as emissões deste local principalmente à evaporação de combustíveis e outros derivados de petróleo.

Tabela 5.21 – Correlações significativas fornecidas pela matriz de correlação do local BL.

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$
i	j	i	j			i	j	i	j		
1	2	[3mPent]	[nHex]	0,9333	0,007	12	13	[EtilBz]	[m,p-Xil]	0,9465	0,004
2	5	[nHex]	[CHex]	0,9512	0,004	1	15	[3mPent]	[o-Xil]	0,9836	0,000
1	6	[3mPent]	[2mHex]	0,8476	0,033	2	15	[nHex]	[o-Xil]	0,9822	0,000
2	6	[nHex]	[2mHex]	0,9499	0,004	5	15	[CHex]	[o-Xil]	0,8933	0,016
5	6	[CHex]	[2mHex]	0,9615	0,002	6	15	[2mHex]	[o-Xil]	0,9145	0,011
1	7	[3mPent]	[3mHex]	0,8350	0,039	7	15	[3mHex]	[o-Xil]	0,8832	0,020
2	7	[nHex]	[3mHex]	0,9148	0,011	8	15	[nHep]	[o-Xil]	0,9706	0,001
5	7	[CHex]	[3mHex]	0,8292	0,041	10	15	[Tol]	[o-Xil]	0,8504	0,032
6	7	[2mHex]	[3mHex]	0,8986	0,015	11	15	[nOct]	[o-Xil]	0,9729	0,001
1	8	[3mPent]	[nHep]	0,9146	0,011	12	15	[EtilBz]	[o-Xil]	0,9523	0,003
2	8	[nHex]	[nHep]	0,9953	0,000	13	15	[m,p-Xil]	[o-Xil]	0,8600	0,028
5	8	[CHex]	[nHep]	0,9608	0,002	1	16	[3mPent]	[1,3,5-TMB]	0,8444	0,034
6	8	[2mHex]	[nHep]	0,9745	0,001	2	16	[nHex]	[1,3,5-TMB]	0,8801	0,021
7	8	[3mHex]	[nHep]	0,9279	0,008	6	16	[2mHex]	[1,3,5-TMB]	0,9151	0,011
5	9	[CHex]	[mCHex]	0,8395	0,037	7	16	[3mHex]	[1,3,5-TMB]	0,9692	0,001
6	9	[2mHex]	[mCHex]	0,8795	0,021	8	16	[nHep]	[1,3,5-TMB]	0,9066	0,013
2	10	[nHex]	[Tol]	0,8876	0,018	10	16	[Tol]	[1,3,5-TMB]	0,9655	0,002
6	10	[2mHex]	[Tol]	0,9160	0,010	11	16	[nOct]	[1,3,5-TMB]	0,9229	0,009
7	10	[3mHex]	[Tol]	0,9741	0,001	12	16	[EtilBz]	[1,3,5-TMB]	0,9663	0,002
8	10	[nHep]	[Tol]	0,9099	0,012	13	16	[m,p-Xil]	[1,3,5-TMB]	0,8830	0,020
9	10	[mCHex]	[Tol]	0,8296	0,041	14	16	[Estir]	[1,3,5-TMB]	0,8876	0,018
1	11	[3mPent]	[nOct]	0,9290	0,007	15	16	[o-Xil]	[1,3,5-TMB]	0,8731	0,023
2	11	[nHex]	[nOct]	0,9870	0,000	1	17	[3mPent]	[1,2,4-TMB]	0,9561	0,003
5	11	[CHex]	[nOct]	0,9485	0,004	2	17	[nHex]	[1,2,4-TMB]	0,9650	0,002
6	11	[2mHex]	[nOct]	0,9777	0,001	5	17	[CHex]	[1,2,4-TMB]	0,8896	0,018

Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		$r_{i,j}$	p-valor $_{i,j}$
i	j	i	j			i	j	i	j		
7	11	[3mHex]	[nOct]	0,9268	0,008	6	17	[2mHex]	[1,2,4-TMB]	0,8568	0,029
8	11	[nHep]	[nOct]	0,9935	0,000	8	17	[nHep]	[1,2,4-TMB]	0,9387	0,006
10	11	[Tol]	[nOct]	0,9281	0,008	11	17	[nOct]	[1,2,4-TMB]	0,9292	0,007
1	12	[3mPent]	[EtilBz]	0,9073	0,012	12	17	[EtilBz]	[1,2,4-TMB]	0,8847	0,019
2	12	[nHex]	[EtilBz]	0,9690	0,001	15	17	[o-Xil]	[1,2,4-TMB]	0,9782	0,001
5	12	[CHex]	[EtilBz]	0,9171	0,010	1	18	[3mPent]	[nDec]	0,9934	0,000
6	12	[2mHex]	[EtilBz]	0,9766	0,001	2	18	[nHex]	[nDec]	0,9633	0,002
7	12	[3mHex]	[EtilBz]	0,9615	0,002	5	18	[CHex]	[nDec]	0,8571	0,029
8	12	[nHep]	[EtilBz]	0,9840	0,000	6	18	[2mHex]	[nDec]	0,8776	0,022
10	12	[Tol]	[EtilBz]	0,9552	0,003	7	18	[3mHex]	[nDec]	0,8494	0,032
11	12	[nOct]	[EtilBz]	0,9894	0,000	8	18	[nHep]	[nDec]	0,9452	0,004
2	13	[nHex]	[m,p-Xil]	0,9122	0,011	11	18	[nOct]	[nDec]	0,9495	0,004
5	13	[CHex]	[m,p-Xil]	0,9605	0,002	12	18	[EtilBz]	[nDec]	0,9239	0,008
6	13	[2mHex]	[m,p-Xil]	0,9885	0,000	13	18	[m,p-Xil]	[nDec]	0,8150	0,048
7	13	[3mHex]	[m,p-Xil]	0,8681	0,025	15	18	[o-Xil]	[nDec]	0,9959	0,000
8	13	[nHep]	[m,p-Xil]	0,9428	0,005	16	18	[1,3,5-TMB]	[nDec]	0,8421	0,035
9	13	[mCHex]	[m,p-Xil]	0,9297	0,007	17	18	[1,2,4-TMB]	[nDec]	0,9808	0,001
10	13	[Tol]	[m,p-Xil]	0,9144	0,011	20	23	[MP]	VV	-0,8629	0,027
11	13	[nOct]	[m,p-Xil]	0,9515	0,003	4	27	[Bz]	UR	-0,9544	0,003

Para o local BL os resultados da Tabela 5.21 mostram que todos os COV monitorados apresentaram correlações significativas diretas entre si. Neste caso, as emissões são tanto veiculares quanto industriais, pois este local é próximo a diversas instalações industriais de grande porte, inclusive da refinaria. Este comportamento também confirma o perfil apresentado pelas correlações do local RF.

Para este local também foi observada a correlação inversa entre a velocidade do vento e o material particulado, que pode indicar que este poluente seja carregado pelo vento para outras regiões. Também é mostrada uma correlações inversa entre a umidade relativa do ar e o benzeno, indicando que este composto é degradado pelas hidroxilas.

A primeira fase do monitoramento passivo de COV foi constituída de 11 campanhas, realizadas no período de agosto de 2008 a março de 2009, nas quais foram monitorados dez locais da RMC. Dentre os locais monitorados, o local Limeira (LM) apresentou as menores concentrações de COV (aproximadamente $11,0 \mu\text{g m}^{-3}$), confirmando a expectativa de ser este local um *background*, por seu maior distanciamento de regiões urbanizadas e/ou industrializadas. Outro local que apresentou concentrações mais baixas de COV foi Bairro São Quirino (SQ) (concentração média = $12,6 \mu\text{g m}^{-3}$), devido ao menor número de veículos circulantes e ao distanciamento das regiões mais industrializadas, mesmo situando-se dentro da região urbana de Campinas.

O local Parque Brasil 500 (BR) apresentou concentração média de COV de $14,5 \mu\text{g m}^{-3}$, que também não foram concentrações muito elevadas, pois este local é periférico em relação à área urbana de Paulínia e não apresenta influência direta de fontes de emissão. Era esperado que o local Joaquim Egídio (JE) apresentasse concentrações menores do que as encontradas (concentração média de COV de aproximadamente $16,9 \mu\text{g m}^{-3}$), pois este local está à montante da região urbana de Campinas. No entanto, este local pode sofrer influência de transporte de COV de outras regiões, como Jundiaí e São Paulo.

O local Vila União (VU) apresentou concentração média de $15,3 \mu\text{g m}^{-3}$, sendo este valor menor que o esperado, uma vez que este local fica próximo a uma rodovia de grande movimento, mostrando que as emissões provenientes da rodovia não tiveram influência sobre as concentrações encontradas. O monitoramento do IAC mostrou que, apesar deste local ser uma fazenda, sofre bastante influência das vias adjacentes, que possuem intenso tráfego de veículos, apresentando uma concentração média de COV igual a $21,5 \mu\text{g m}^{-3}$. Outro fator que contribui

para as concentrações mais elevadas neste local é a sua localização à jusante da região urbana de Campinas.

As concentrações encontradas no centro de Campinas (CT) também foram relativamente elevadas, na média igual a $23,4 \mu\text{g m}^{-3}$, como esperado, de acordo com as características de emissões deste local, que sofre influência direta das fontes de emissão, principalmente veiculares. Outro local que apresentou concentrações de COV mais elevadas foi Betel (BL), na média igual a $29,0 \mu\text{g m}^{-3}$. Este local está próximo a grandes indústrias situadas em Paulínia, inclusive da refinaria, de forma que, além da poluição veicular, sofre influência direta das fontes industriais da região.

Os locais que apresentaram as concentrações mais elevadas foram o local Abolição (AB) e Refinaria (RF), com médias iguais a $40,4$ e $45,7 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. O local AB está situado próximo a uma avenida de grande movimento de veículos, que dá acesso a uma das saídas da cidade. Também foi verificado que neste local poderia haver influência de emissões evaporativas e fugitivas de postos de abastecimento de veículos. O local Refinaria (RF) mostra basicamente as emissões advindas da refinaria de petróleo.

As concentrações médias de COV encontradas nos locais monitorados corroboraram os resultados obtidos tanto no inventário de emissões quanto no estudo de dispersão. Dos locais estudados, AB, CT e IAC apresentaram as maiores concentrações de COV dos locais inseridos na região urbana de Campinas, além do local BL no município de Paulínia, que apresentou concentrações elevadas referentes à presença de fontes industriais. O local LM apresentou a mais baixa concentração média de COV e o local RF, a mais alta, comprovando a pluma de HC obtida no estudo de dispersão.

Em todos os locais, o COV encontrado em maior abundância foi o tolueno, representando, no mínimo, 19,4% dos COV estudados. Os BTEX também contribuíram com grande parte das emissões de COV, correspondendo a, no mínimo, 39% das emissões (valor encontrado no local BL).

Para verificar correlações entre as amostras com relação às concentrações de COV foram utilizados os dados das campanhas válidas de todos os locais e foi aplicada a técnica de análise de agrupamentos. O resultado desta análise é fornecido na forma de um dendrograma, apresentado na Figura 5.13.

Ligação completa
Distância euclidiana

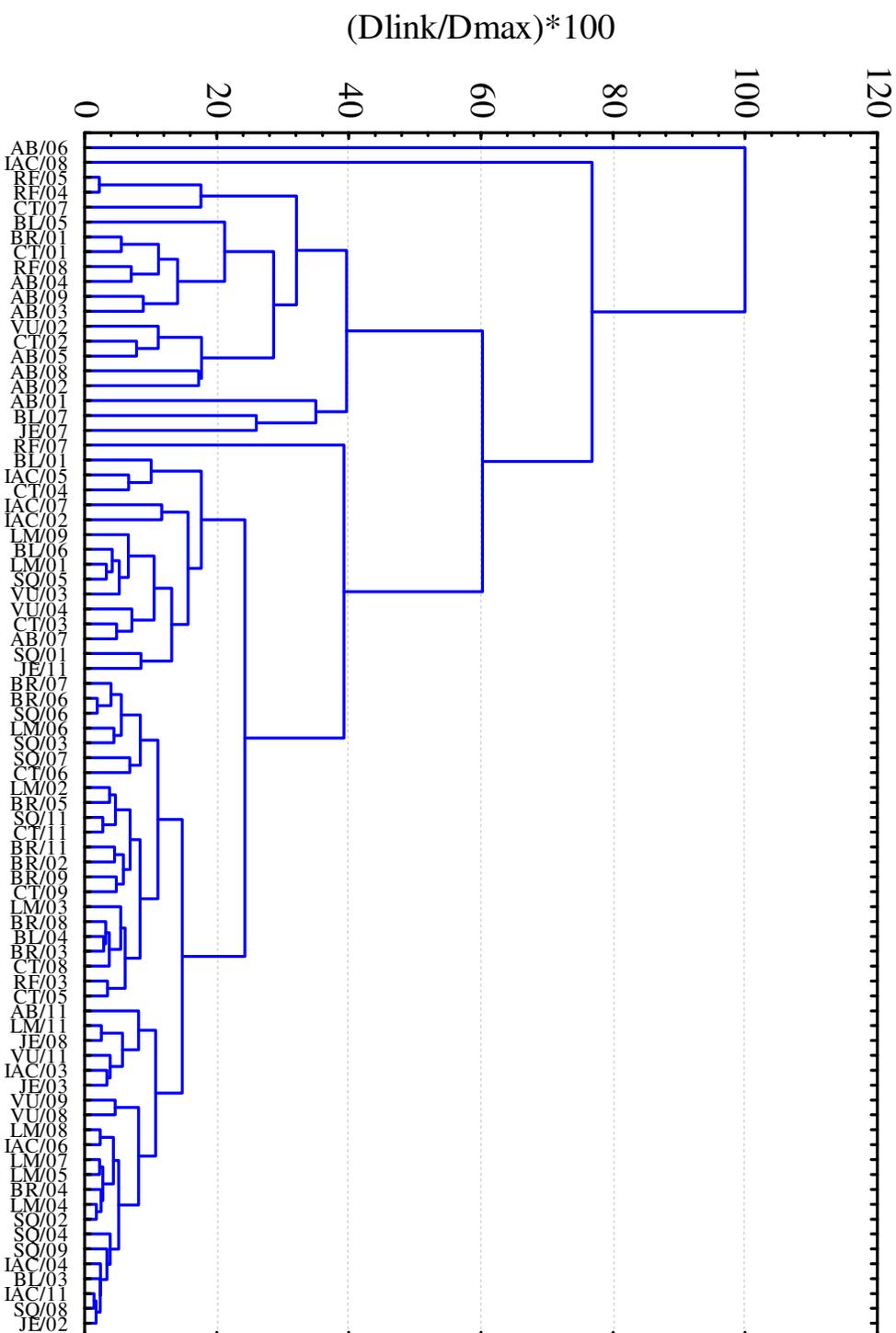


Figura 5.13 – Dendrograma dos objetos (campanhas) da primeira fase de monitoramento passivo de COV.

Na Figura 5.13 é apresentado o dendrograma da análise de agrupamentos das amostras de monitoramento passivo de COV realizadas em dez locais da RMC. Foi aplicada ligação completa e distância euclidiana. De forma geral, as amostras mostraram-se muito parecidas, o que pode ser percebido pela pequena distância de ligação entre elas, e não é possível observar um agrupamento muito definido de amostras dos mesmos locais. Apesar das características diversas de cada local, as similaridades ocorrem devido aos níveis de concentração total de COV muito próximos entre a maioria das amostras.

A primeira fase do monitoramento foi constituída de um conhecimento preliminar da região de estudo, aprendizado da técnica de monitoramento passivo e da otimização das etapas de análise, condicionamento e logística na realização das campanhas.

A partir das análises realizadas para esta etapa preliminar foi possível identificar algumas semelhanças entre os locais amostrados, principalmente com relação ao perfil de COV monitorados e das correlações entre eles e as demais variáveis consideradas. Para todos os locais os COV apresentam-se bem correlacionados, indicando que são provenientes das mesmas fontes de emissão, sendo esta principalmente veicular devido à característica predominante na RMC. As correlações entre COV e a concentração de ozônio não se mostraram significativas, nem as correlações dos parâmetros meteorológicos entre si. Na maioria dos locais alguns COV apresentaram correlações significativas com a velocidade do vento, indicando que este parâmetro meteorológico tem grande influência no transporte dos compostos, alterando suas concentrações na atmosfera. Também foram observadas correlações (tanto positivas quanto negativas) de COV com a radiação global e UV, indicando que existe a participação destes compostos nas reações fotoquímicas da atmosfera, tanto como precursores quanto como produtos.

A análise utilizando a técnica de matriz de correlação mostrou-se satisfatória para análise estatística preliminar, pois é de fácil execução e interpretação. A utilização desta análise mostrou também que alguns locais apresentam características similares com relação às concentrações e aos perfis de COV, de forma que não era necessário continuar o monitoramento em todos os locais.

Os locais LM e SQ apresentaram as concentrações médias de COV mais baixas de todos os locais, de forma que optou-se por continuar o monitoramento no local SQ, para facilitar a logística das campanhas, uma vez que o local LM era o mais distante de todos. Como local *background* foi escolhido o local JE. Dentro da região urbana de Campinas, os locais IAC e CT

apresentaram concentrações médias similares. Dentre estes locais escolheu-se o local CT, pela sua localização com relação à região urbana, e preferiu-se os locais BR e SQ para monitorar a direção predominante do vento. Além disso, o local AB foi descartado, pois apresentou concentrações de COV muito mais elevadas, indicando que poderia haver influência de emissões evaporativas provenientes de postos de abastecimento de veículos muito próximos. O local BL apresentou forte influência das fontes industriais muito próximas e por esta razão também foi excluído do monitoramento. Para representar as emissões industriais desta região optou-se por continuar o monitoramento no local RF. Em resumo, foram escolhidos então os pontos JE, CT, SQ, BR e RF para continuar o trabalho de monitoramento passivo de COV.

5.4.2.2 Monitoramento passivo de COV – 2ª Fase

Na segunda fase do monitoramento passivo foram realizadas 35 campanhas de monitoramento no período de junho a dezembro de 2009 em cinco locais da RMC.

As análises dos brancos de campo mostraram que, de forma geral, os brancos que foram abertos e os brancos que foram somente transportados apresentaram valores de concentração na mesma ordem de grandeza para a maioria dos poluentes, indicando que as concentrações encontradas nos brancos antes da amostragem eram provenientes de compostos remanescentes, que não foram dessorvidos em amostragens ou condicionamento anteriores. Desta forma, para contabilizar as concentrações realmente amostradas, foi descontado o valor do branco que foi aberto amostrado no respectivo local. Para os locais em que não foram feitos estes brancos, foi utilizado o valor médio dos brancos que foram feitos. Também foram calculados os brancos separadamente para meses quentes (Tabela 5.22) e frios (Tabela 5.23), utilizando-os de acordo com o período da campanha.

Tabela 5.22 – Resultados de massa de COV, em ng, dos brancos de campo para meses quentes.

Composto	JE (n = 7)		CT (n = 7)		SQ (n = 6)		BR (n = 17)		RF (n = 17)		Média (n = 54)	
	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2
3mPent	0,22	0,31	0,13	0,23	0,10	0,11	0,13	0,22	0,15	0,26	0,14	0,04
nHex	0,14	0,19	0,03	0,09	0,40	0,54	0,51	1,43	0,35	0,86	0,29	0,19
mCPent	0,47	0,94	0,06	0,15	0,25	0,28	0,20	0,47	0,08	0,20	0,21	0,16
Bz	0,96	1,07	1,00	0,96	2,05	1,25	0,32	0,45	0,26	0,43	0,92	0,72
CHex	1,23	3,07	0,13	0,21	0,23	0,25	0,23	0,57	0,29	0,53	0,42	0,46
2mHex	0,10	0,16	0,02	0,05	0,00	0,00	0,14	0,20	0,03	0,09	0,06	0,06

Composto	JE (n = 7)		CT (n = 7)		SQ (n = 6)		BR (n = 17)		RF (n = 17)		Média (n = 54)	
	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2
3mHex	0,29	0,34	0,05	0,10	0,19	0,28	0,31	0,51	0,12	0,19	0,19	0,11
nHep	0,85	1,18	0,08	0,17	0,54	0,98	0,11	0,32	0,47	1,52	0,41	0,32
mCHex	0,17	0,16	0,03	0,08	7,19	8,04	0,04	0,10	0,04	0,12	1,49	3,19
Tol	0,09	0,15	0,10	0,14	0,48	0,41	0,27	0,60	0,30	0,98	0,25	0,16
nOct	0,11	0,17	0,13	0,26	0,34	0,30	0,10	0,23	0,13	0,21	0,16	0,10
EtilBz	0,17	0,45	0,03	0,08	0,19	0,29	0,10	0,19	0,12	0,33	0,12	0,06
m,p-Xil	0,02	0,06	0,00	0,01	0,02	0,06	0,17	0,46	0,07	0,26	0,06	0,07
Estir	0,02	0,04	0,02	0,06	0,37	0,59	0,21	0,52	0,14	0,28	0,15	0,15
o-Xil	0,38	0,46	0,00	0,01	0,00	0,00	0,17	0,32	0,15	0,28	0,14	0,16
1,3,5-TMB	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,19	0,00	0,01	0,02	0,03
1,2,4-TMB	0,44	1,17	0,00	0,00	0,03	0,07	0,16	0,53	0,40	0,80	0,21	0,21
nDec	0,00	0,00	0,00	0,00	0,73	1,80	0,07	0,24	0,16	0,60	0,19	0,31

n = número de amostras.

Tabela 5.23 – Resultados de massas de COV, em ng, dos brancos de campo para meses frios.

Composto	BR (n = 8)		RF (n = 9)		Média (n = 17)	
	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2	\bar{x}	s^2
3mPent	1,36	2,27	0,47	0,90	0,91	0,62
nHex	1,00	1,94	0,15	0,39	0,57	0,61
mCPent	1,10	2,80	0,05	0,13	0,57	0,74
Bz	1,62	3,21	0,40	0,61	1,01	0,86
CHex	1,64	1,85	0,47	0,69	1,06	0,83
2mHex	0,25	0,43	0,04	0,10	0,15	0,15
3mHex	0,35	0,44	0,26	0,38	0,30	0,06
nHep	0,06	0,14	0,09	0,22	0,07	0,02
mCHex	0,13	0,26	0,09	0,17	0,11	0,02
Tol	2,14	3,79	0,77	1,41	1,46	0,97
nOct	0,65	1,78	0,27	0,41	0,46	0,27
EtilBz	1,01	2,57	0,09	0,15	0,55	0,65
m,p-Xil	0,37	0,61	0,03	0,09	0,20	0,24
Estir	0,66	1,21	0,37	0,59	0,51	0,21
o-Xil	0,33	0,66	0,01	0,02	0,17	0,23
1,3,5-TMB	0,10	0,30	0,02	0,06	0,06	0,06
1,2,4-TMB	0,80	2,39	0,38	1,09	0,59	0,29
nDec	3,23	5,90	1,31	2,44	2,27	1,36

n = número de amostras.

Os valores de concentração dos brancos de campo representam a fase inicial da amostragem, na qual a taxa de adsorção é elevada, já que o gradiente de concentração é grande. Apenas para os locais BR e RF foram realizadas amostras de branco de campo em meses quentes e frios. Pode-se perceber pelos resultados que, para o local BR, nos meses frios (Tabela 5.23) a concentração adsorvida nos brancos é maior que para os meses quentes (Tabela 5.22). As faixas de concentração e temperaturas médias são apresentadas na Tabela 5.24. Com as temperaturas mais baixas e condições de estabilidade atmosférica, que ocorrem predominantemente no inverno, a dispersão dos poluentes é prejudicada, aumentando sua concentração na atmosfera. Para o local RF o mesmo não ocorre. As concentrações nos brancos dos meses frios são superiores para a maioria dos compostos, mas como neste local as concentrações já são bastante elevadas e representam as emissões diretas das fontes então não se percebe tão claramente a influência da temperatura na maior adsorção dos compostos.

Tabela 5.24 – Temperaturas dos locais de monitoramento de COV – 2ª Fase.

Período	T (°C)	Local				
		JE	CT	SQ	BR	RF
Todo	Faixa	17,2 – 24,9	17,2 – 24,9	17,2 – 24,9	14,7 – 24,8	15,9 – 26,2
	Média	21,3	21,3	21,3	19,9	21,2
Meses Quentes	Faixa	20,0 – 24,9	20,0 – 24,9	20,0 – 24,9	19,4 – 24,8	20,7 – 26,2
	Média	22,4	22,4	22,4	22,0	23,3
Meses Frios	Faixa	17,2 – 21,6	17,2 – 21,6	17,2 – 21,6	14,7 – 19,1	15,9 – 20,4
	Média	19,7	19,7	19,7	16,9	18,1

Na Tabela 5.25 é mostrado o resumo dos resultados do monitoramento passivo de COV para a segunda fase, apresentado pela média e desvio padrão das concentrações de COV, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para todas as campanhas realizadas (incluindo as da primeira fase). Estes resultados também são representados na Figura 5.14. Na Figura 5.15 são apresentadas apenas as concentrações de BTEX para os locais amostrados.

Tabela 5.25 – Resultados de concentração de COV, em $\mu\text{g m}^{-3}$, utilizando monitoramento passivo – 2ª Fase.

Composto	JE		CT		SQ		BR		RF	
	(n = 29)		(n = 34)		(n = 34)		(n = 34)		(n = 29)	
	\bar{x}	s^2								
3mPent	0,47	0,41	0,65	0,59	0,33	0,29	0,59	0,54	2,04	1,83
nHex	0,65	0,86	1,39	1,13	0,70	0,48	1,19	1,23	3,62	2,94
mCPent	0,35	0,42	0,86	0,73	0,39	0,43	0,71	1,15	2,94	2,56
Bz	0,90	0,55	1,40	1,03	1,21	0,82	1,37	0,69	2,12	1,99
CHex	0,32	0,52	0,48	0,35	0,22	0,15	0,95	0,58	2,01	0,97
2mHex	0,38	0,62	0,72	0,46	0,39	0,20	0,60	0,65	2,12	1,39
3mHex	0,49	0,34	0,71	0,35	0,42	0,17	0,69	0,48	2,08	1,05
nHep	0,43	0,30	1,21	0,76	0,66	0,42	1,14	0,89	3,83	1,93
mCHex	0,21	0,38	0,60	0,48	0,53	1,24	0,60	0,50	2,45	1,03
Tol	2,36	1,64	6,43	2,64	3,45	1,45	5,45	2,71	10,34	4,37
nOct	0,38	0,20	0,83	0,29	0,54	0,22	0,74	0,35	1,64	0,66
EtilBz	0,72	1,43	1,09	0,61	0,69	0,31	1,11	0,48	1,22	0,47
m,p-Xil	0,93	1,02	2,68	1,31	1,25	0,82	1,60	0,91	3,44	1,47
Estir	0,40	0,33	0,73	0,50	0,47	0,27	0,61	0,35	1,21	2,15
o-Xil	0,49	0,41	1,17	0,58	0,62	0,30	0,78	0,42	1,56	0,78
1,3,5-TMB	0,22	0,36	0,50	0,22	0,27	0,35	0,24	0,20	0,42	0,18
1,2,4-TMB	0,90	1,30	1,99	1,13	0,94	0,54	1,12	0,72	1,99	0,87
nDec	0,18	0,21	0,41	0,28	0,27	0,23	0,30	0,23	0,55	0,33
TOTAL	10,79		23,84		13,36		19,77		45,58	

n = número de amostras.

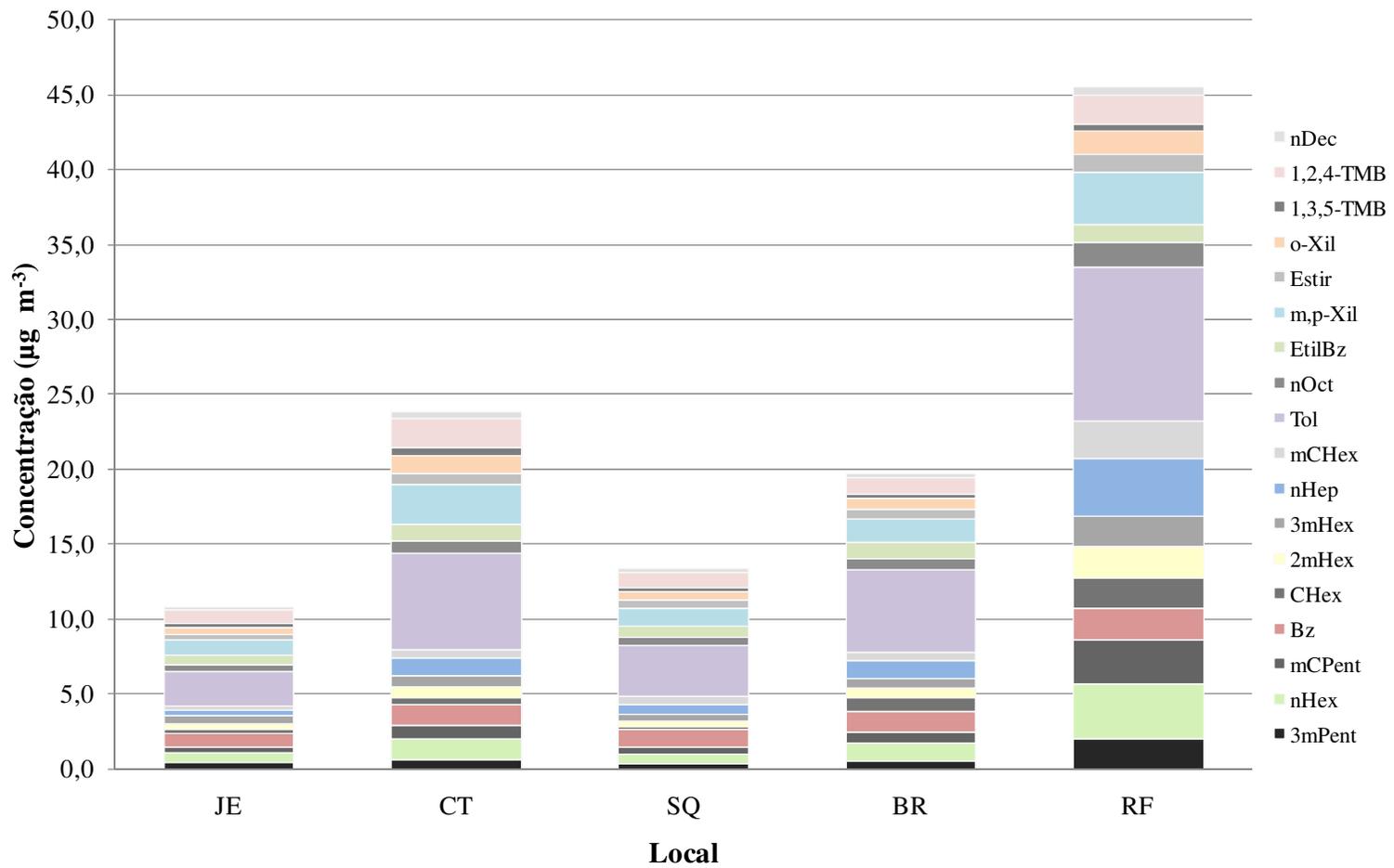


Figura 5.14 – Concentrações médias de COV para os locais de monitoramento – 2ª Fase.

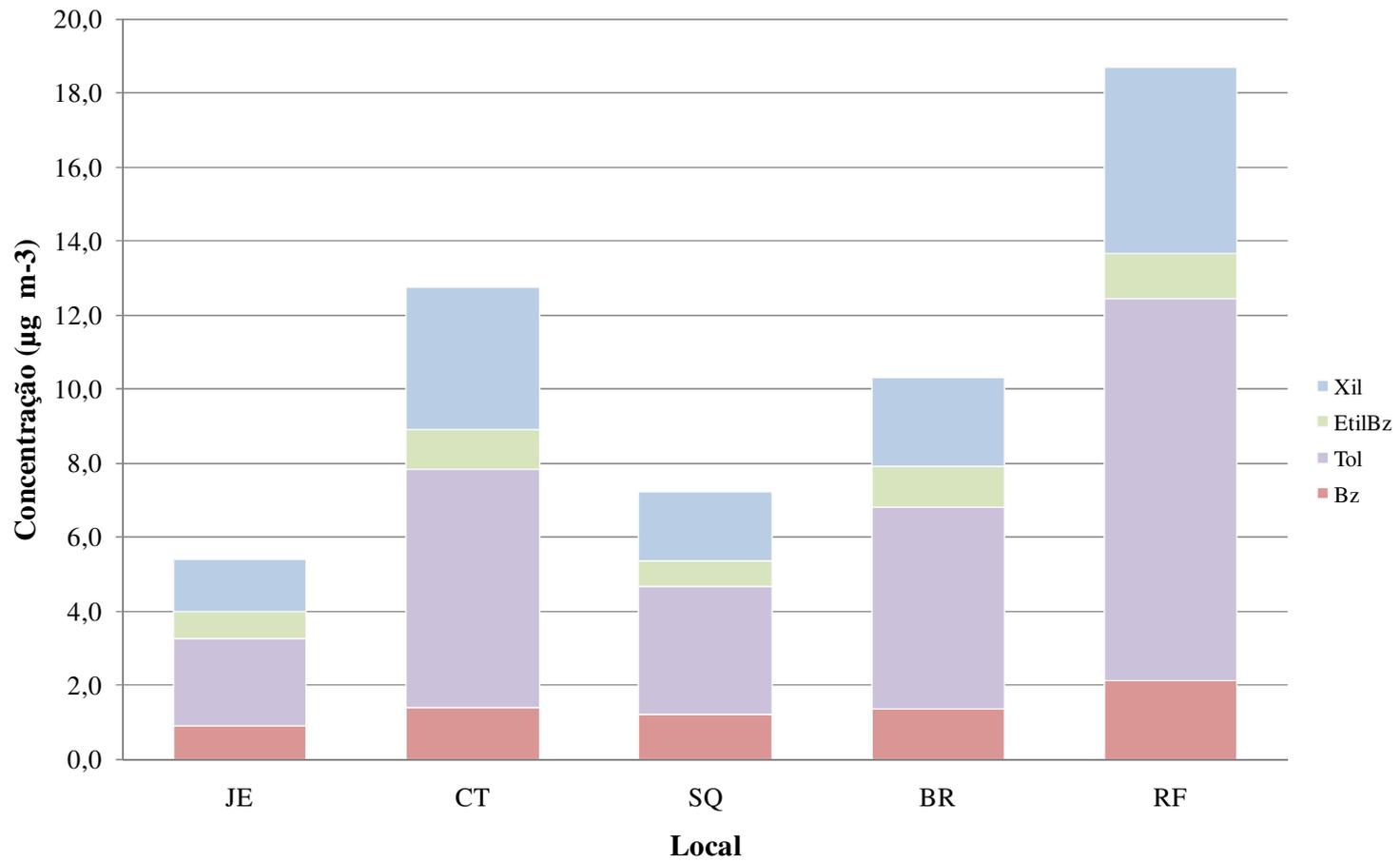


Figura 5.15 – Concentrações médias de BTEX para os locais de monitoramento – 2ª Fase.

Na segunda fase do monitoramento, o local Refinaria (RF) apresentou as maiores emissões dos locais amostrados devido à maior proximidade das fontes de emissão, apresentando concentração média de COV igual a $45,6 \mu\text{g m}^{-3}$. O local Centro (CT) apresentou concentrações relativamente elevadas de COV, por se tratar de uma região de intensa circulação de veículos e próxima a grandes avenidas, apresentando influência direta das fontes veiculares. A concentração média de COV encontrada neste local foi de $23,8 \mu\text{g m}^{-3}$. Outro local dentro da região urbana de Campinas monitorado foi São Quirino (SQ), que apresentou baixas concentrações de COV. Isto confirma a característica do local de não possuir fontes de emissão que influenciem diretamente as concentrações de poluentes, pois é um bairro residencial, com menor tráfego de veículos. O local Parque Brasil 500 (BR) está mais afastado da região urbana de Paulínia, no entanto, sofre influência de emissões industriais próximas, além de receber boa parte da poluição da região de urbana de Campinas. Neste local foi encontrada uma concentração média de COV igual a $19,8 \mu\text{g m}^{-3}$. O local JE apresentou as menores concentrações de COV de todos locais, $10,8 \mu\text{g m}^{-3}$, por estar mais afastado de fontes de emissão, tanto veiculares quanto industriais, e se localiza numa região menos urbanizada que as demais.

As características de urbanização e de emissões dos locais monitorados também ficam evidenciadas pelas concentrações de BTEX, como mostra a Figura 5.15. Os locais com maiores concentrações de xilenos devem estar mais próximos às fontes de emissão, uma vez que estes compostos são bastante reativos na atmosfera, como é o caso dos locais CT e RF. Ao contrário, os locais JE e SQ apresentam as menores concentrações de xilenos e estão localizados em regiões mais afastadas de emissões industriais e grande intensidade de tráfego.

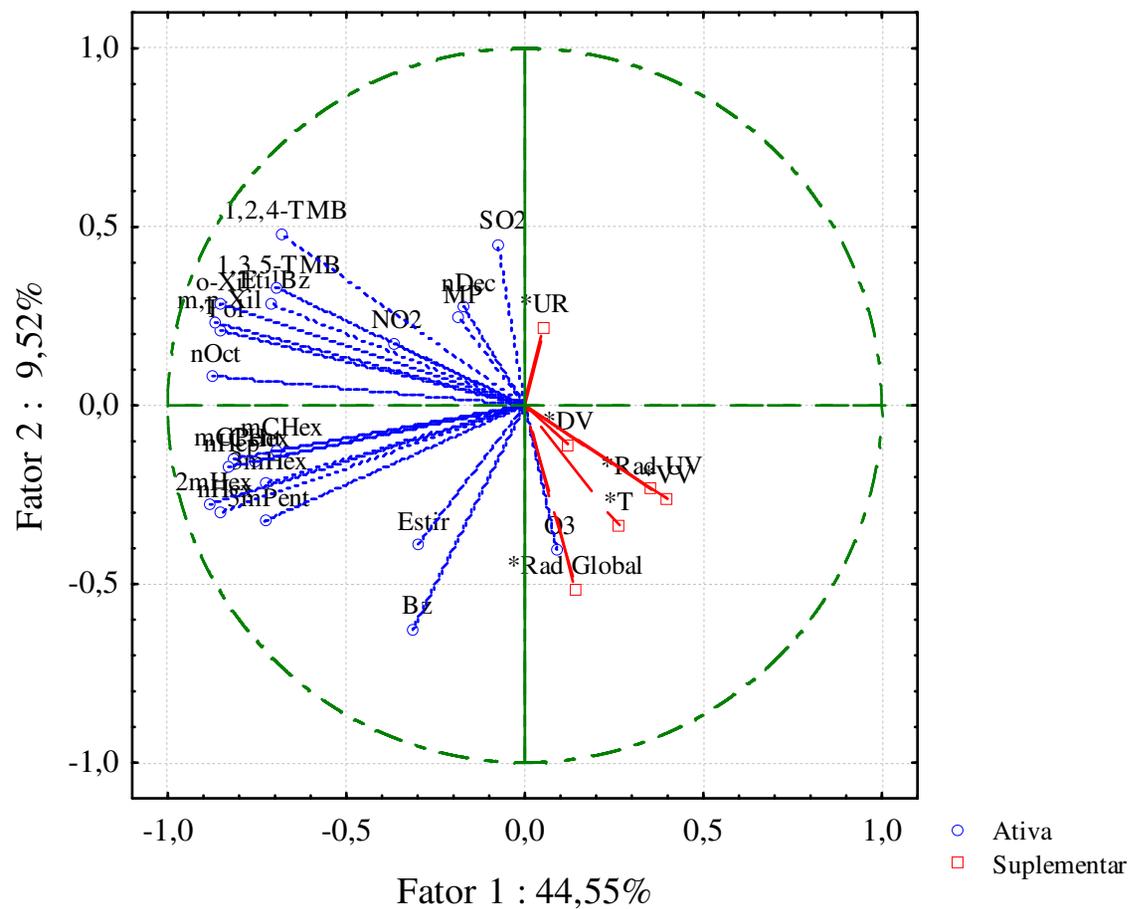
Para melhor avaliação das correlações existentes entre as variáveis estudadas, principalmente as concentrações de poluentes: COV, NO₂, SO₂, MP e O₃, e o seu comportamento com relação aos parâmetros meteorológicos (velocidade e direção do vento, temperatura, umidade relativa do ar, radiação global e radiação UV) foi aplicada a metodologia de análise ACP, inicialmente para todos os locais em conjunto para verificar as variáveis mais significativas de forma geral e também o agrupamento do perfil dos locais. As concentrações dos poluentes foram tratadas como variáveis *ativas*, ou seja, aquelas para as quais as correlações foram efetivamente calculadas. Os demais parâmetros foram considerados como variáveis *suplementares*, os quais foram apenas plotados para comparação.

A Tabela 5.26 apresenta os autovalores da matriz de correlação da ACP.

Tabela 5.26 – Autovalores e variância das componentes principais – todos os locais.

	Autovalor	Variância explicada (%)	Variância acumulada (%)
1	9,800794	44,54906	44,5491
2	2,094448	9,52022	54,0693
3	1,678937	7,63153	61,7008
4	1,438250	6,53750	68,2383
5	1,233877	5,60853	73,8468
6	0,970672	4,41215	78,2590
7	0,853182	3,87810	82,1371
8	0,543448	2,47022	84,6073
9	0,524076	2,38216	86,9895
10	0,410371	1,86532	88,8548
11	0,364980	1,65900	90,5138
12	0,343300	1,56045	92,0743
13	0,302672	1,37578	93,4500
14	0,256193	1,16452	94,6146
15	0,228202	1,03728	95,6518
16	0,209542	0,95246	96,6043
17	0,183485	0,83402	97,4383
18	0,166908	0,75867	98,1970
19	0,142741	0,64882	98,8458
20	0,099732	0,45333	99,2991
21	0,091201	0,41455	99,7137
22	0,062988	0,28631	100,0000

A Tabela 5.26 mostra que as seis primeiras componentes principais explicam aproximadamente 78,3% da variância total dos dados. Na Figura 5.16 são apresentados os gráficos dos *scores* e dos *loadings* envolvendo as componentes principais 1 e 2, que representam 54,1% da variância total dos dados.



(a)

Figura 5.16 – Gráficos dos *loadings* das componentes principais 1 e 2.

A Figura 5.16 mostra que a maioria dos COV está agrupada e possui maior influência sobre o primeiro fator, ou seja, explicam a maior parte da variância da primeira componente principal. Pode-se observar que os COV apresentam-se em dois grupos principais: um contendo a maioria dos compostos aromáticos, ao qual também pertence o NO₂; e outro, com a maioria dos demais COV. O n-octano aparece em uma região intermediária aos dois grupos, porém mais próximo dos aromáticos. Os COV estireno e benzeno estão mais deslocados dos demais COV e próximos entre si. Isto indica que estes compostos são provavelmente provenientes das mesmas fontes, e que estas são diferentes dos demais COV. Outro hidrocarboneto que tem comportamento diferenciado é o n-decano, que está mais próximo do material particulado e do SO₂, sendo que estas emissões são típicas de combustão de derivados pesados do petróleo. Estas emissões podem ser provenientes tanto de veículos pesados quanto industriais. O ozônio está mais próximo das variáveis meteorológicas, principalmente da radiação global, mostrando que nos locais estudados este é o fator mais relevante na sua formação na atmosfera.

Um comportamento muito semelhante pode ser verificado pela aplicação da técnica de análise agrupamento das variáveis, cujo resultado – apresentado na forma de um dendrograma – é apresentado na Figura 5.17. Foi utilizado o método de Ward como método de ligação e distância tipo 1 – Pearson r.

Método de Ward
 Distância 1-Pearson r

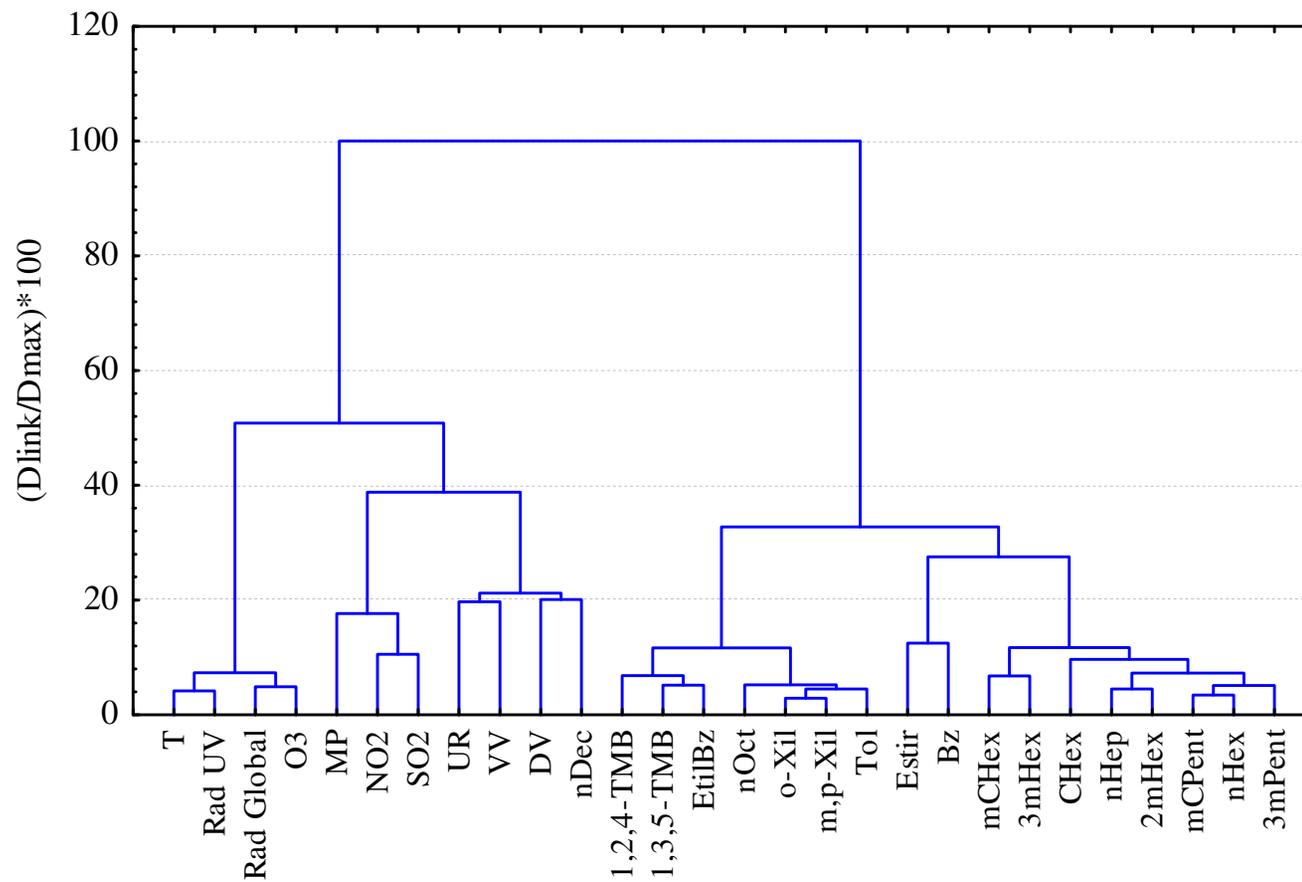


Figura 5.17 – Dendrograma do agrupamento das variáveis para todos os locais de monitoramento.

Na Figura 5.17 são mostradas correlações idênticas às apresentadas na análise de componentes principais, confirmando este resultado.

Como citado anteriormente, o local RF apresentou concentrações de COV muito mais elevadas que os demais. Além disso, as próprias características do local são diferentes, uma vez que este local represente a influência direta das fontes de emissão industriais, e também por este motivo o perfil de COV encontrado é diverso dos outros locais. Assim, decidiu-se por excluir os resultados deste local nas análises seguintes.

Novamente foi aplicada a técnica de análise de componentes principais apenas para os locais JE, CT, SQ e BR. A Tabela 5.27 apresenta os resultados dos autovalores e da variância explicada para esta análise.

Tabela 5.27 – Autovalores e variância das componentes principais – Locais: JE, CT, SQ e BR.

	Autovalor	Variância explicada (%)	Variância acumulada (%)
1	9,729319	44,22418	44,2242
2	2,124406	9,65639	53,8806
3	1,875824	8,52647	62,4070
4	1,405030	6,38650	68,7935
5	1,169796	5,31726	74,1108
6	0,961048	4,36840	78,4792
7	0,728658	3,31208	81,7913
8	0,600664	2,73029	84,5216
9	0,499349	2,26977	86,7913
10	0,427872	1,94487	88,7362
11	0,371119	1,68691	90,4231
12	0,350239	1,59199	92,0151
13	0,326770	1,48532	93,5004
14	0,284105	1,29139	94,7918
15	0,223823	1,01738	95,8092
16	0,199494	0,90679	96,7160
17	0,188662	0,85755	97,5735
18	0,165994	0,75452	98,3281
19	0,131602	0,59819	98,9262
20	0,090494	0,41134	99,3376
21	0,085836	0,39016	99,7278
22	0,059895	0,27225	100,0000

Utilizando o critério do autovalor igual a 1, vê-se pela Tabela 5.27, que as cinco primeiras componentes principais são as mais significativas. O teste *Scree* também mostra aproximadamente o mesmo resultado (Figura 5.18).

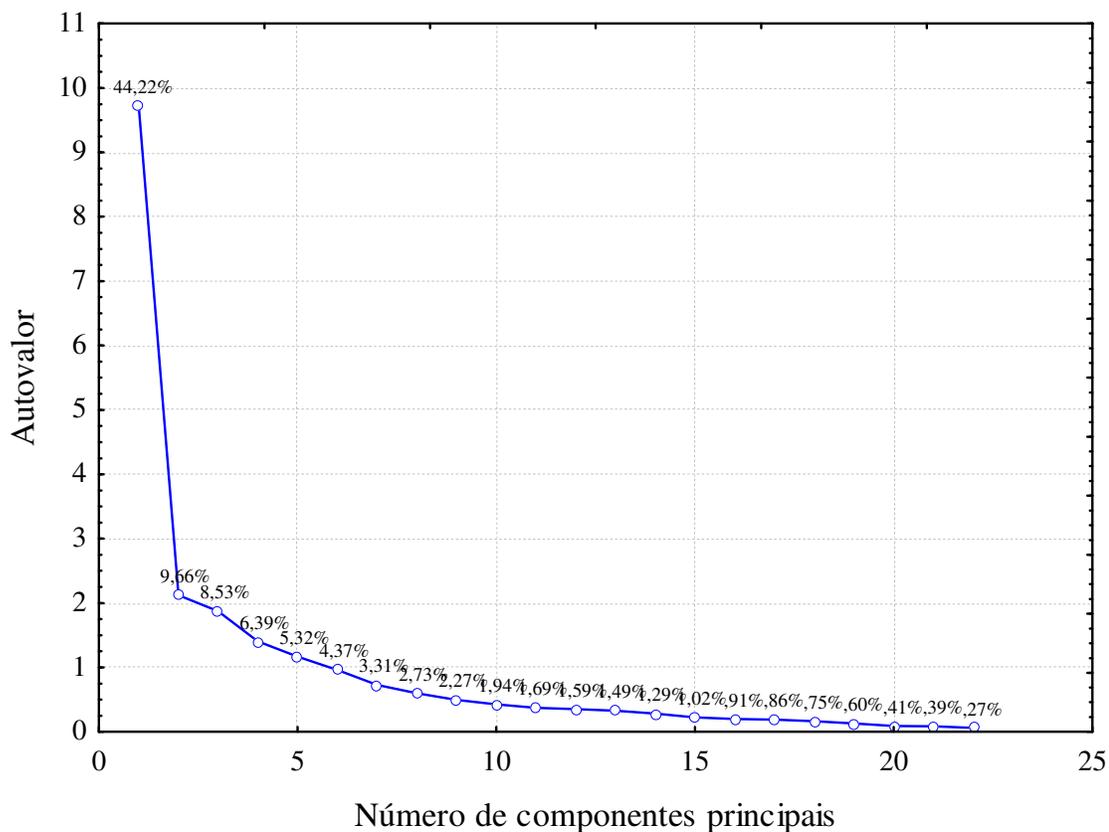


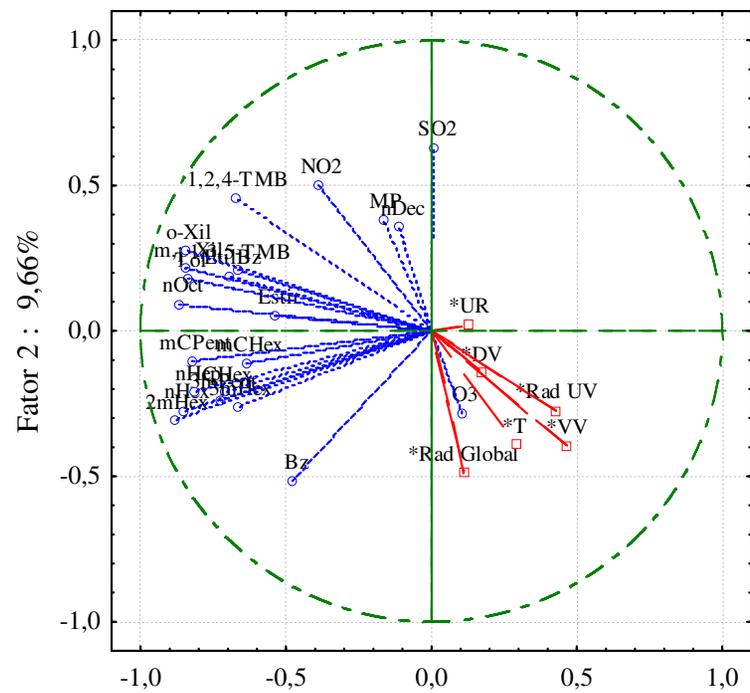
Figura 5.18 – Teste *Scree* para análise de componentes principais dos locais JE, CT, SQ e BR.

Foram escolhidas as cinco primeiras componentes principais (CP), que explicam aproximadamente 74,1% da variância total. Na Tabela 5.28 são apresentados os *loadings* das componentes rotacionados utilizando a técnica *varimax*. Os valores em destaque referem-se a *loadings* superiores a 0,70, que explicam acima de 50% da variância dos dados.

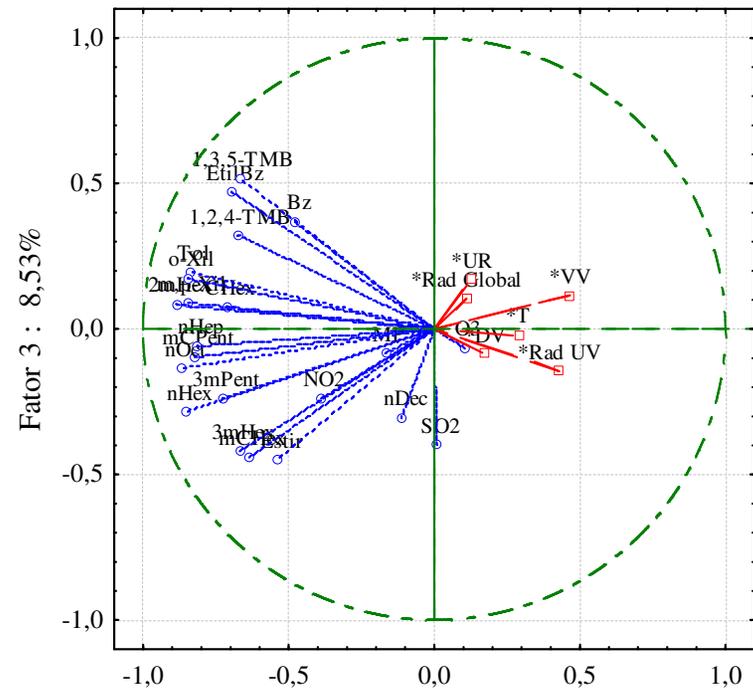
Tabela 5.28 – *Loadings* das variáveis para cinco componentes principais (rotação *varimax* normalizada) – Locais: JE, CT, SQ e BR.

Variável	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5
3mPent	0,686370	0,088023	0,197322	-0,028854	-0,193151
nHex	0,895863	0,047015	0,257849	0,123221	-0,090578
mCPent	0,712115	0,029728	0,393475	-0,094784	-0,248148
Bz	0,229840	-0,290820	0,359032	0,557866	-0,243887
CHex	0,451411	-0,003901	0,463151	0,262170	0,069102
2mHex	0,681572	-0,113098	0,517137	0,264272	-0,126519
3mHex	0,852495	-0,009048	0,096921	0,107958	0,207744
nHep	0,748726	-0,106170	0,411214	0,136723	-0,068468
mCHex	0,746626	0,092048	0,103881	-0,129844	0,196079
Tol	0,467203	-0,022810	0,751471	-0,032395	0,106890
nOct	0,714768	0,104301	0,503896	-0,105750	0,035876
EtilBz	0,113299	-0,007334	0,838576	0,098873	0,026262
m,p-Xil	0,541330	0,076097	0,708549	-0,104259	0,130725
Estir	0,480219	0,054464	0,060566	-0,142392	0,348267
o-Xil	0,473676	0,142142	0,776985	-0,105242	0,034786
1,3,5-TMB	0,133744	0,045540	0,848878	0,044484	-0,148460
1,2,4-TMB	0,178064	0,094834	0,825772	-0,133263	0,137108
nDec	0,025639	0,114016	0,093466	0,043065	0,905972
SO ₂	-0,011779	0,893313	-0,028941	-0,104533	0,096238
MP	0,010714	0,124019	0,122423	0,067189	-0,007528
NO ₂	0,134829	0,773104	0,266821	0,157396	0,038987
O ₃	-0,023227	0,066291	-0,186266	0,905634	0,098217

Na Tabela 5.28 são apresentadas as influências das variáveis em cada uma das cinco primeiras componente principais. É possível observar que a primeira componente principal é explicada pelas variáveis: n-hexano, metilcilopentano, 3-metilhexano, n-heptano, metilciclohexano e n-octano, que corresponde ao maior grupo de hidrocarbonetos não aromáticos. A CP2 é explicada pelas variáveis SO₂ e NO₂. A terceira componente principal é explicada pelos COV aromáticos, como tolueno, etilbenzeno, m,p-xilenos, o-xileno, 1,3,5-trimetilbenzeno e 1,2,4-trimetilbenzeno. A componente principal 4 é explicada pelo ozônio e a CP 5. Estes resultados também são observados nos gráficos dos *loadings* das variáveis, como apresentado nas figuras a seguir.



Fator 1 : 44,22%
(a)



Fator 1 : 44,22%
(b)

Figura 5.19 – Gráficos dos *loadings* das componentes principais: (a) 1 x 2 e (b) 1 x 3 – Locais: JE, CT, SQ e BR.

Na Figura 5.19(a) são apresentados os *loadings* das duas primeiras componentes principais. Pode-se observar pelo gráfico que para a componente principal 1, as variáveis com maior influência são as concentrações de COV, divididos em dois grupos principais: aromáticos e não aromáticos. As concentrações de COV apresentam comportamento inversamente proporcional com a velocidade do vento, indicando que quanto maior a velocidade do vento, menor as concentrações de COV nos locais de amostragem. Para a segunda componente principal as variáveis de maior influência foram NO₂ e SO₂.

A maior influência para a terceira componente principal (Figura 5.19b) foi novamente dos COV, principalmente aromáticos, como mostrado na Tabela 5.28. Nesta figura também é evidenciada a influência das concentrações de COV no fator 1. As concentrações de COV também apresentam comportamento inverso com relação aos parâmetros meteorológicos. A correlação inversa de COV com a radiação pode indicar que o aumento da mesma provoca uma redução das concentrações de COV, que podem estar associadas à formação do ozônio. A redução das concentrações de COV também pode ser influenciada pelo aumento da velocidade do vento, que transporta esses componentes para outros locais.

Para o fator 4, a variável de maior influência é o ozônio, que apresenta boa correlação com a radiação global e correlação inversa com a umidade relativa do ar, como mostrado na Figura 5.20(a). Os fatores 5 apresentou influência significativa do n-decano.

Na Figura 5.21 são apresentados os gráficos dos *scores* para as componentes principais 1 e 2. Pode-se observar que a maioria dos dados das campanhas está bem correlacionada entre si.

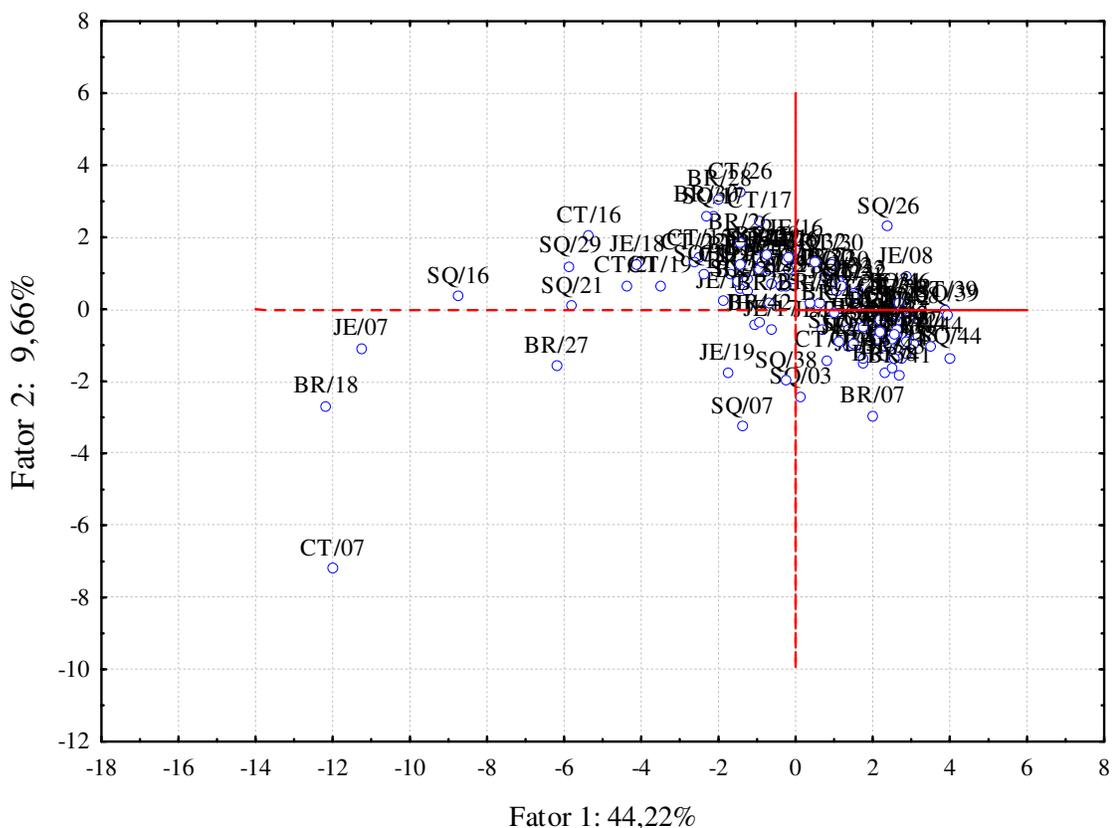


Figura 5.21 – Gráficos dos *scores* das duas primeiras componentes principais – Locais: JE, CT, SQ e BR.

A metodologia de análise de componentes principais também foi aplicada para os dados das campanhas de cada local para verificar as variáveis de influência em cada um deles.

Na Tabela 5.29 são apresentados os autovalores e variância explicada das componentes principais obtidas pela análise dos dados das campanhas para o local JE. Os resultados em destaque referem-se às componentes principais significativas, segundo o critério do autovalor igual a 1.

Tabela 5.29 – Autovalores e variância explicada das componentes principais – Local JE.

	Autovalor	Variância explicada (%)	Variância acumulada (%)
1	9,198839	41,81291	41,8129
2	3,267415	14,85189	56,6648
3	1,723242	7,83292	64,4977
4	1,604438	7,29290	71,7906
5	1,210487	5,50221	77,2928
6	0,953084	4,33220	81,6250
7	0,886051	4,02751	85,6525
8	0,807827	3,67194	89,3245
9	0,582185	2,64629	91,9708
10	0,449099	2,04136	94,0121
11	0,300997	1,36817	95,3803
12	0,285571	1,29805	96,6783
13	0,238988	1,08631	97,7647
14	0,187723	0,85329	98,6179
15	0,105548	0,47977	99,0977
16	0,098442	0,44746	99,5452
17	0,036429	0,16559	99,7108
18	0,027620	0,12555	99,8363
19	0,016306	0,07412	99,9104
20	0,013922	0,06328	99,9737
21	0,004805	0,02184	99,9955
22	0,000980	0,00446	100,0000

Foram consideradas para o local JE as cinco primeiras componentes principais, que explicam aproximadamente 77% da variância total dos dados. O teste *Scree* para este local é apresentado na Figura 5.22.

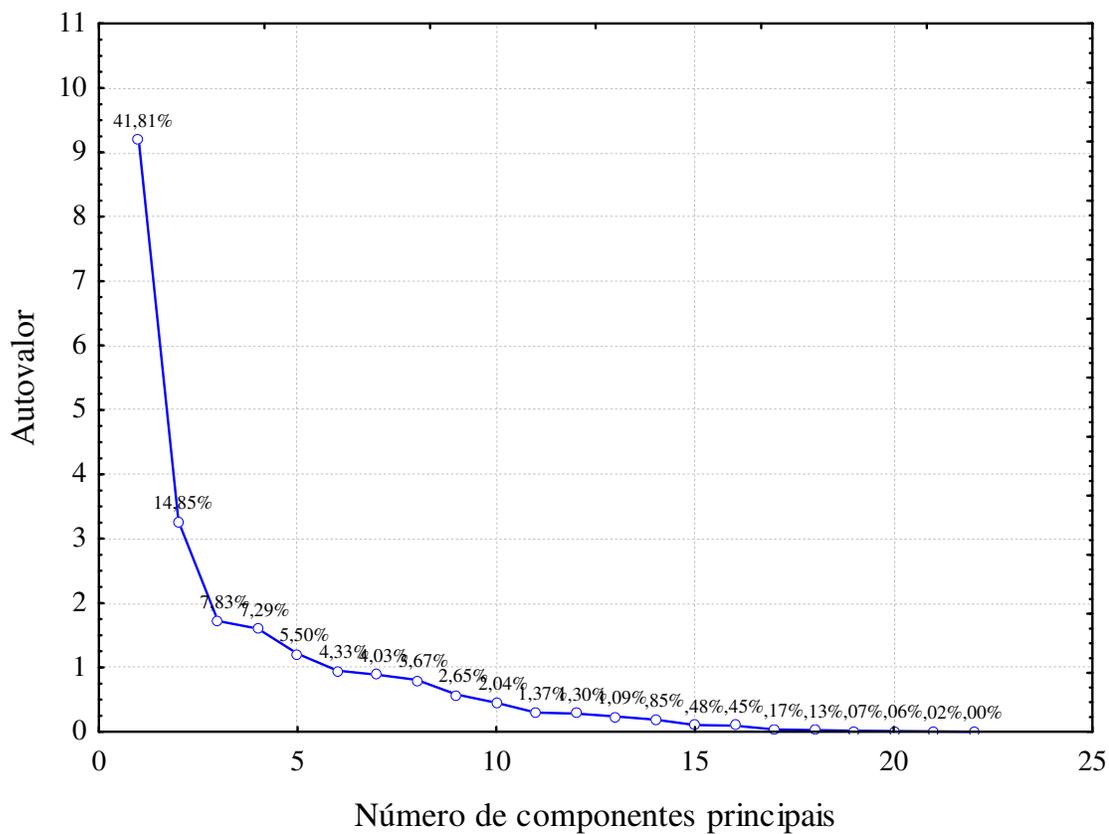


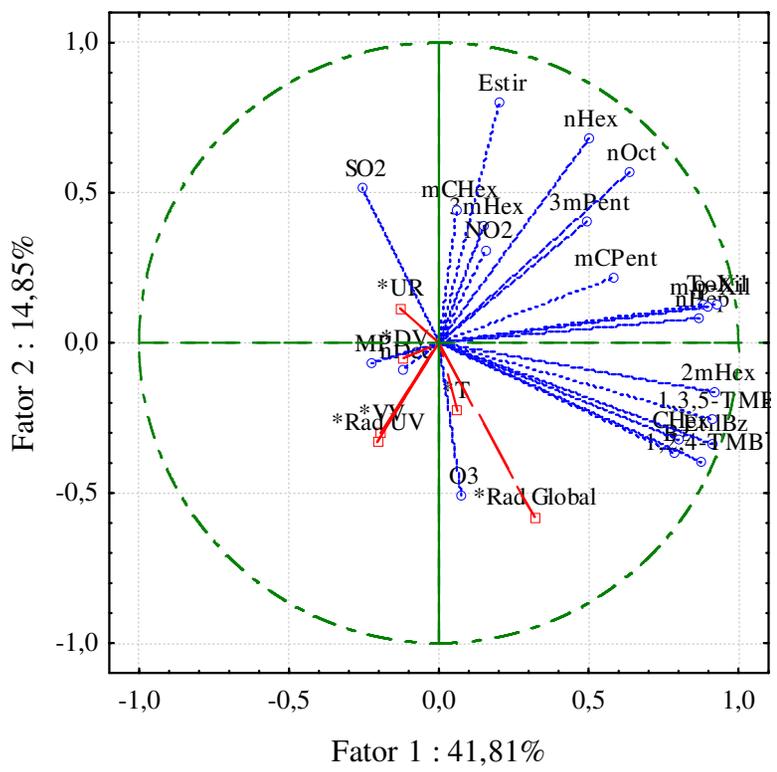
Figura 5.22 – Teste Scree para análise de componentes principais do local JE.

Na Tabela 5.30 são apresentados os *loadings* das variáveis utilizando a rotação *varimax* normalizada para as cinco componentes principais significativas.

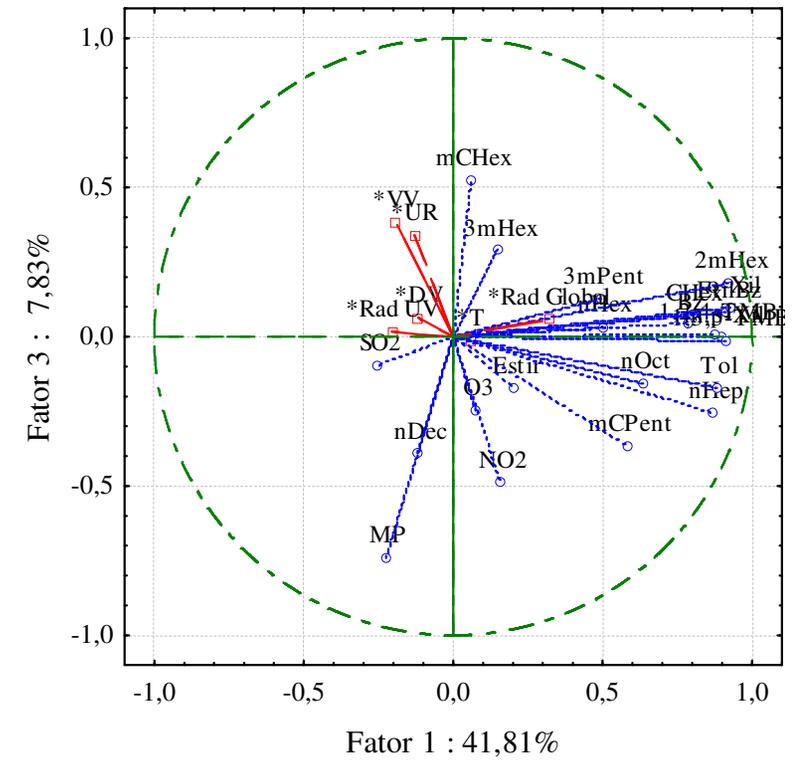
Tabela 5.30 – *Loadings* das variáveis para cinco componentes principais (rotação varimax normalizada) – Local JE.

Variável	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5
3mPent	0,313250	0,274469	0,087233	0,228806	-0,081476
nHex	0,194239	0,918039	0,133831	0,014271	-0,150892
mCPent	0,415095	0,346564	0,239048	0,108656	0,517762
Bz	0,846136	-0,060545	-0,011159	-0,137480	-0,052305
CHex	0,839755	-0,003941	-0,171313	-0,076170	0,086599
2mHex	0,931834	0,091324	0,090982	-0,048845	-0,153580
3mHex	0,035415	0,118946	0,021953	0,080223	-0,038056
nHep	0,763240	0,419501	0,030584	-0,069012	0,276164
mCHex	0,023134	0,133631	0,165246	0,192852	-0,850338
Tol	0,765472	0,493382	0,038027	0,071353	0,215037
nOct	0,411504	0,720331	0,134771	0,117770	-0,027453
EtilBz	0,954872	0,045559	0,053012	-0,104595	0,027419
m,p-Xil	0,814535	0,370800	-0,028028	0,030688	0,104152
Estir	-0,119196	0,890005	-0,162085	0,125479	0,056729
o-Xil	0,866650	0,375762	0,033238	0,122408	-0,156315
1,3,5-TMB	0,956993	0,073104	0,068709	0,034953	0,021080
1,2,4-TMB	0,966711	-0,113316	0,094280	0,003992	0,094789
nDec	-0,039592	-0,032255	-0,969373	0,052898	0,082637
SO ₂	-0,320664	0,098758	-0,001934	0,782527	-0,197322
MP	-0,164019	-0,080580	-0,085747	0,159024	0,100190
NO ₂	0,134020	0,092347	-0,056934	0,860412	0,016994
O ₃	0,186895	-0,155866	0,034990	0,088142	0,184537

A partir dos resultados da Tabela 5.30 verifica-se que a maior parte dos COV possui as maiores influências sobre os fatores 1 e 2, que explicam 56% da variância total dos dados. Isto é devido à característica deste local: por ser mais afastado do centro urbano, ocorrem maiores variações nas concentrações dos COV, que provoca maior influência na variação dos dados. A boa correlação entre as concentrações de COV também indica que eles são provenientes da mesma fonte e que esta seja, provavelmente, veicular. Também podem ser observadas influências de SO₂ e NO₂ na componente 4. Estes comportamentos podem ser verificados nas figuras a seguir nos gráficos dos *loadings* das variáveis.

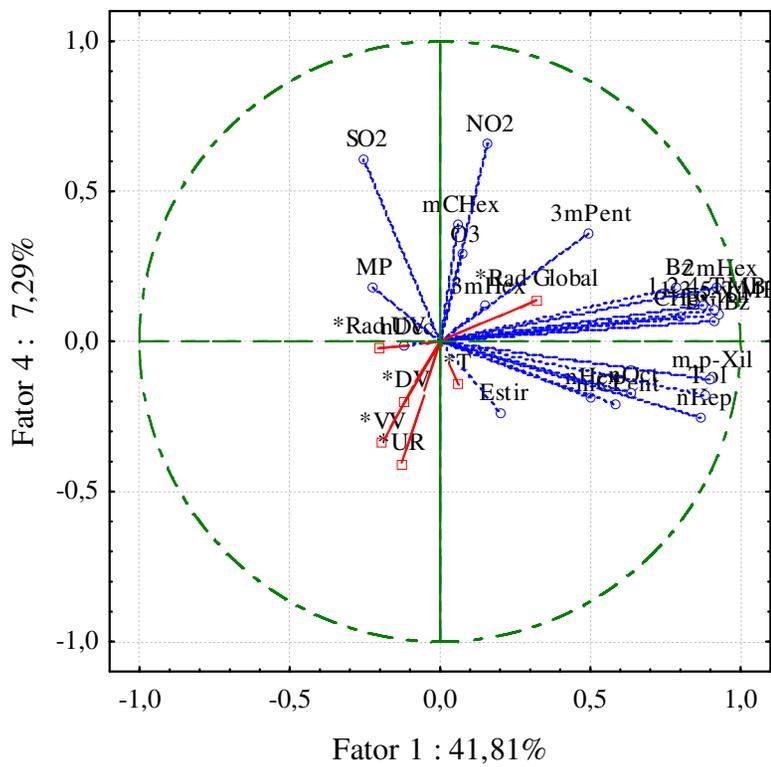


(a)

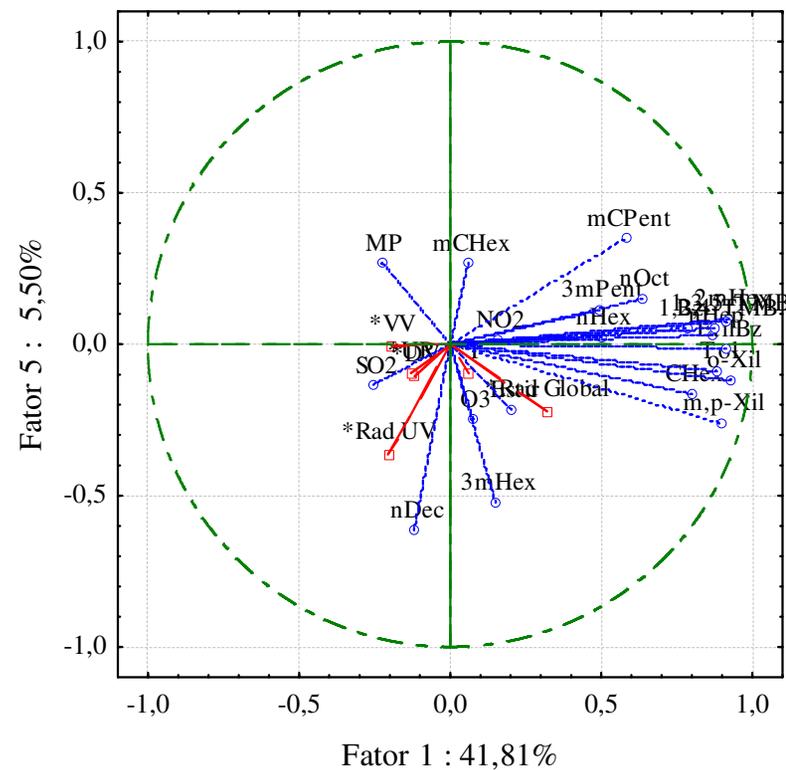


(b)

Figura 5.23 – Gráficos dos *loadings* das componentes principais: (a) 1x 2 e (b) 1 x 3 – Local JE.



(a)



(b)

Figura 5.24 – Gráficos dos *loadings* das componentes principais: (a) 1 x 4 e (b) 1 x 5 – Local JE.

O gráfico dos *loadings* para as componentes principais 1 e 2 (Figura 5.23a) mostra os COV mais dispersos, indicando a característica do local de não possuir influência direta de fontes de emissão. A partir da componente 3 os COV apresentam-se mais agrupados. Para a CP 4, a Figura 5.24 mostra que a maior influência é das variáveis SO₂ e NO₂, como o resultado apresentado na Tabela 5.30.

Também foi obtido o dendrograma para os dados das campanhas do local JE utilizando-se o método de Ward e medida de distância 1 – Pearson r. O gráfico é apresentado na Figura 5.25.

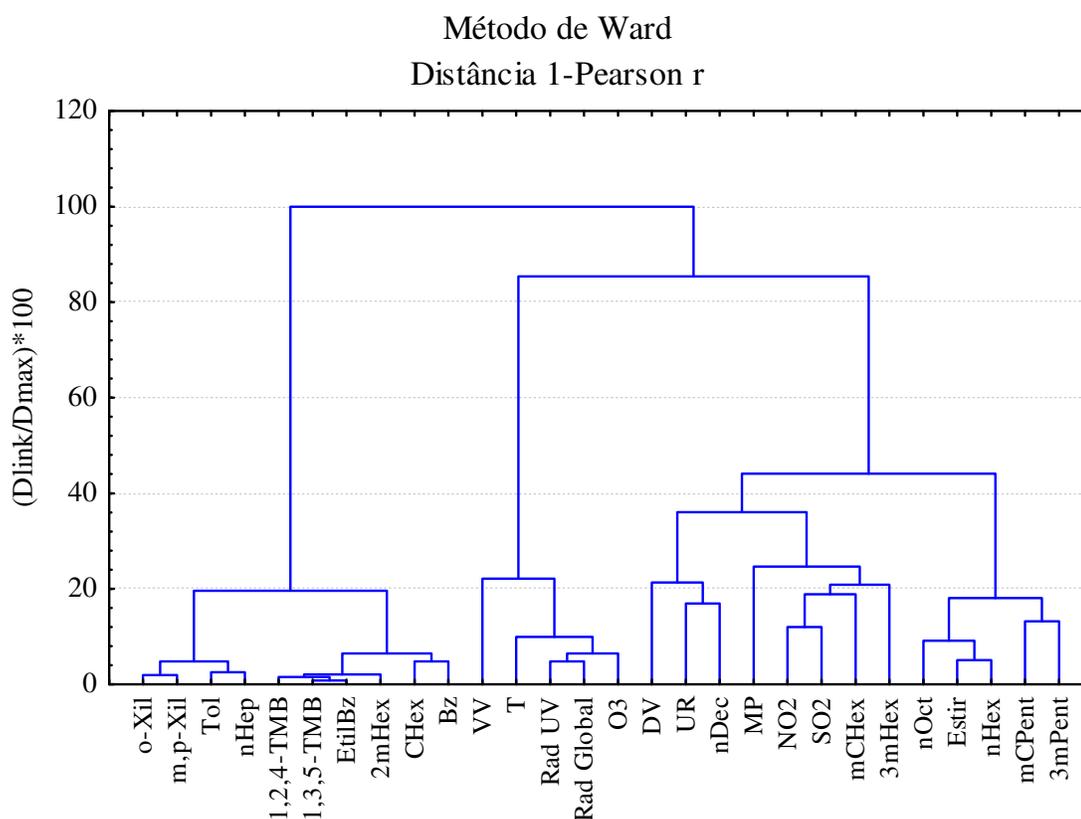


Figura 5.25 – Dendrograma das variáveis para o local JE.

De forma geral, o resultado apresentado na Figura 5.25 é similar ao resultado obtido para todos os locais. Os COV estão basicamente dispostos em dois grandes grupos, separados entre compostos aromáticos e não aromáticos. O grupo dos compostos aromáticos ainda conta com n-heptano, 2-metilhexano e ciclohexano. O grupo dos demais COV também inclui os poluentes NO₂, SO₂, e material particulado. A maioria dos parâmetros meteorológicos tem comportamento

similar e está agrupada também, juntamente com o ozônio, cuja formação é mais dependente destas variáveis.

Para este local não foram encontradas mais correlações significativas devido ao fato de sua localização. Como não apresenta influências diretas de fontes, as variáveis ficam muito dispersas, representando que as fontes de emissão são difusas.

A metodologia de análise de componentes principais foi aplicada para os dados de campanhas realizadas no local CT (Tabela 5.31).

Tabela 5.31 – Autovalores e variância explicada das componentes principais – Local CT.

	Autovalor	Variância explicada (%)	Variância acumulada (%)
1	9,883468	44,92486	44,9249
2	2,994203	13,61001	58,5349
3	2,329016	10,58644	69,1213
4	1,489308	6,76958	75,8909
5	1,249534	5,67970	81,5706
6	0,869083	3,95038	85,5210
7	0,671034	3,05015	88,5711
8	0,640971	2,91350	91,4846
9	0,487715	2,21688	93,7015
10	0,339816	1,54462	95,2461
11	0,272797	1,23999	96,4861
12	0,199521	0,90691	97,3930
13	0,169463	0,77029	98,1633
14	0,144895	0,65861	98,8219
15	0,079289	0,36041	99,1823
16	0,059226	0,26921	99,4515
17	0,046308	0,21049	99,6620
18	0,024589	0,11177	99,7738
19	0,017833	0,08106	99,8549
20	0,014159	0,06436	99,9192
21	0,010630	0,04832	99,9675
22	0,007144	0,03247	100,0000

A utilização do critério do autovalor igual a 1 indica que apenas as cinco primeiras componentes principais são significativas, explicando aproximadamente 81% da variância total dos dados. O teste *Scree* também fornece a visualização das principais componentes principais a serem utilizadas de acordo com a porcentagem da variância explicada, como mostrado na Figura 5.26.

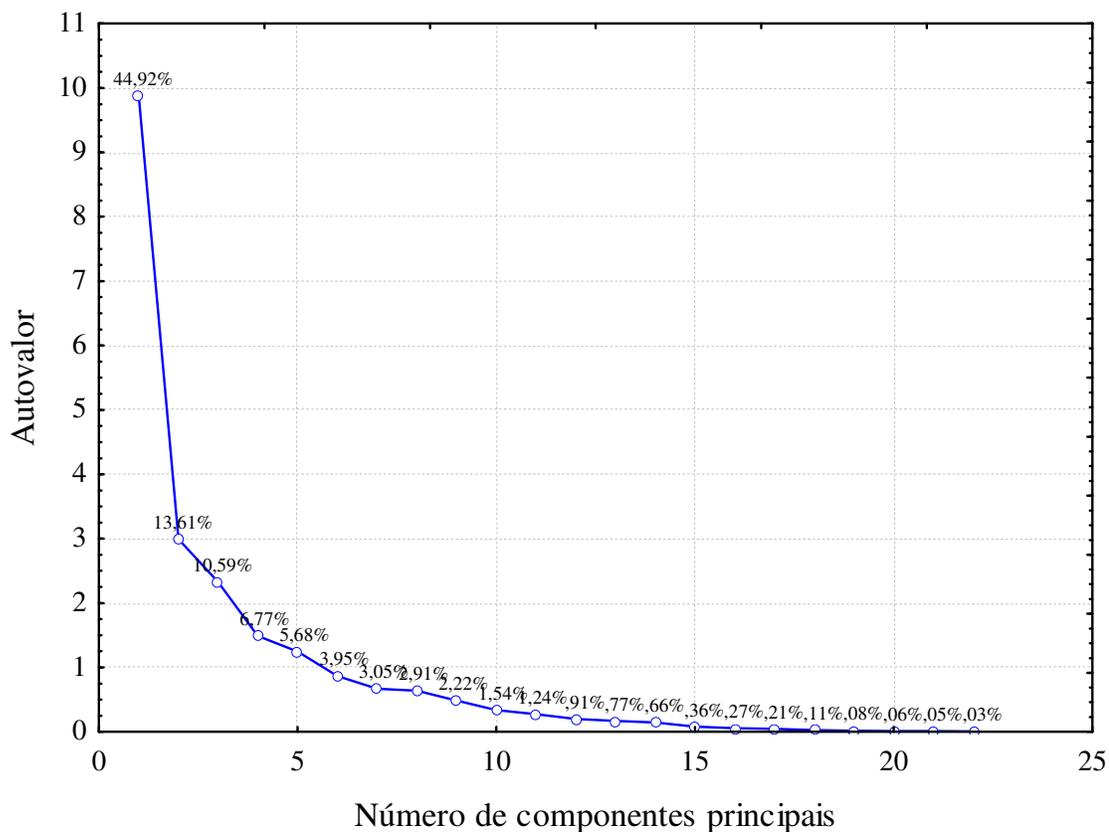


Figura 5.26 – Teste *Scree* para análise de componentes principais do local CT.

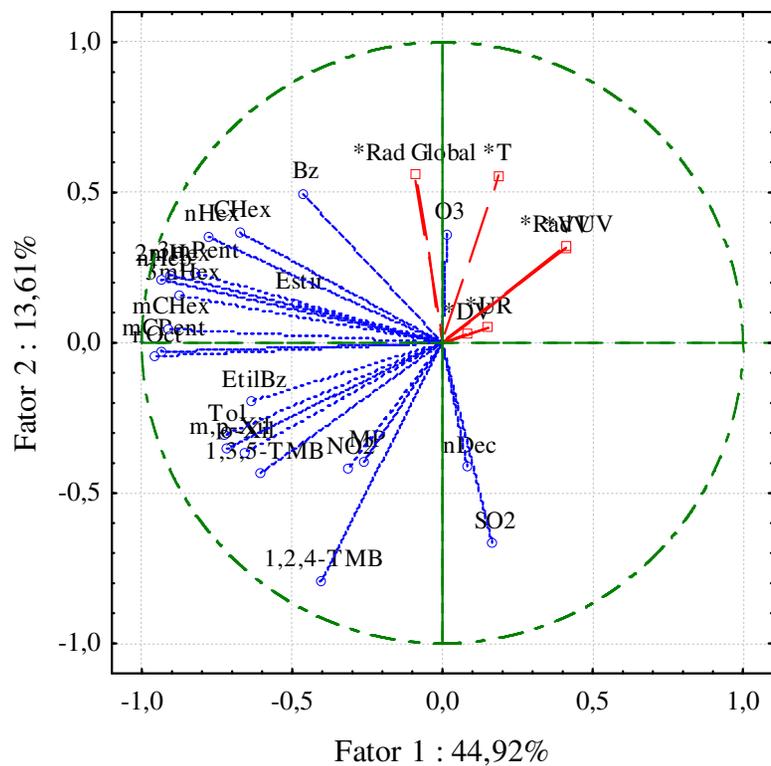
Para as cinco componentes principais foi aplicado o método de rotação *varimax*, que forneceu os seguintes valores dos *loadings* apresentados na Tabela 5.32.

Tabela 5.32 – *Loadings* das variáveis para cinco componentes principais (rotação *varimax* normalizada) – Local CT.

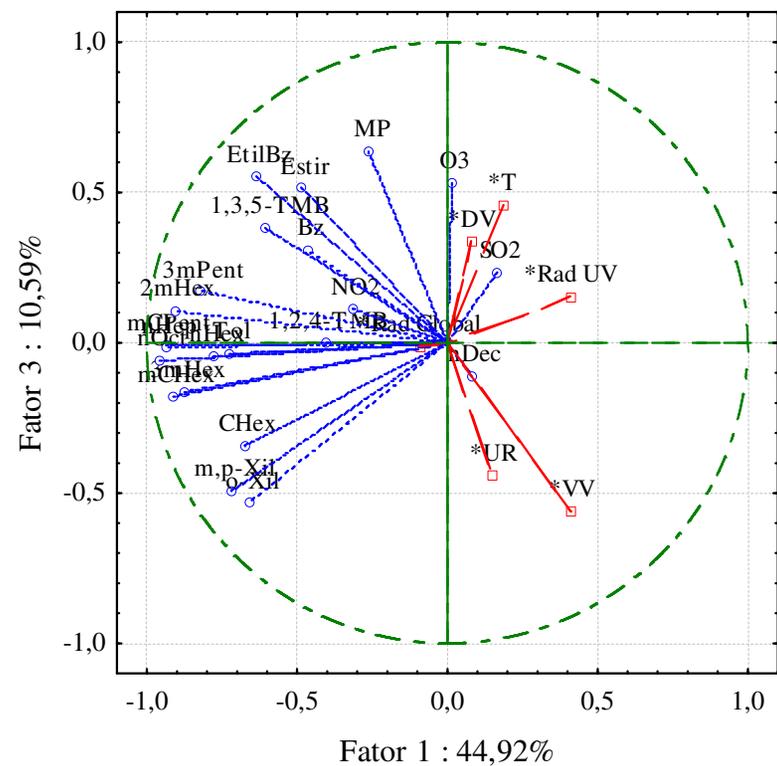
Variável	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5
3mPent	0,722811	0,081071	0,531799	-0,015911	0,155499
nHex	0,668247	0,011082	0,329008	0,191119	0,260269
mCPent	0,830888	-0,190645	0,331584	0,084511	0,246437
Bz	0,293592	0,184431	0,111330	0,008245	0,841454
CHex	0,814871	0,089220	-0,124188	0,235786	0,055381
2mHex	0,815198	0,120532	0,350186	0,027566	0,267834
3mHex	0,906155	0,119715	0,156892	0,018941	-0,004912
nHep	0,892638	0,038035	0,252116	-0,000266	0,238880
mCHex	0,882188	-0,189255	0,118336	-0,065112	0,271725
Tol	0,503304	-0,210691	0,411713	0,102587	-0,050895
nOct	0,899305	-0,035452	0,313752	0,042193	0,095704
EtilBz	0,347523	0,097031	0,867199	0,087963	0,033472
m,p-Xil	0,769937	-0,414887	-0,143486	0,157176	-0,068493
Estir	0,245934	0,161883	0,086764	0,004707	0,756982
o-Xil	0,719277	-0,402764	-0,215232	0,167303	-0,071570
1,3,5-TMB	0,257375	-0,243007	0,728786	0,078873	0,178170
1,2,4-TMB	0,216909	-0,455080	0,188536	0,079165	-0,048637
nDec	-0,073165	0,060869	-0,042033	0,121791	-0,012815
SO2	-0,190131	0,009892	0,244929	0,312733	-0,242588
MP	-0,031648	0,204537	0,289473	0,150103	0,136177
NO2	0,178766	0,019650	0,106653	0,930127	0,015699
O3	0,011115	0,925947	-0,048811	0,052969	0,227258

Para este local, os resultados dos *loadings* das variáveis indicam que a maior parte dos COV apresenta forte influência sobre a componente 1, mostrando que estes COV são provenientes da mesma fonte, provavelmente veicular, devido à característica urbana deste local (centro de Campinas). Alguns outros COV apresentam também maior influência sobre as componentes 3 e 5. Pode-se observar na Tabela 5.32 que existe uma influência da concentração de NO₂ na CP 4.

Estes resultados também podem ser observados nos gráficos dos *loadings* apresentados nas figuras a seguir.

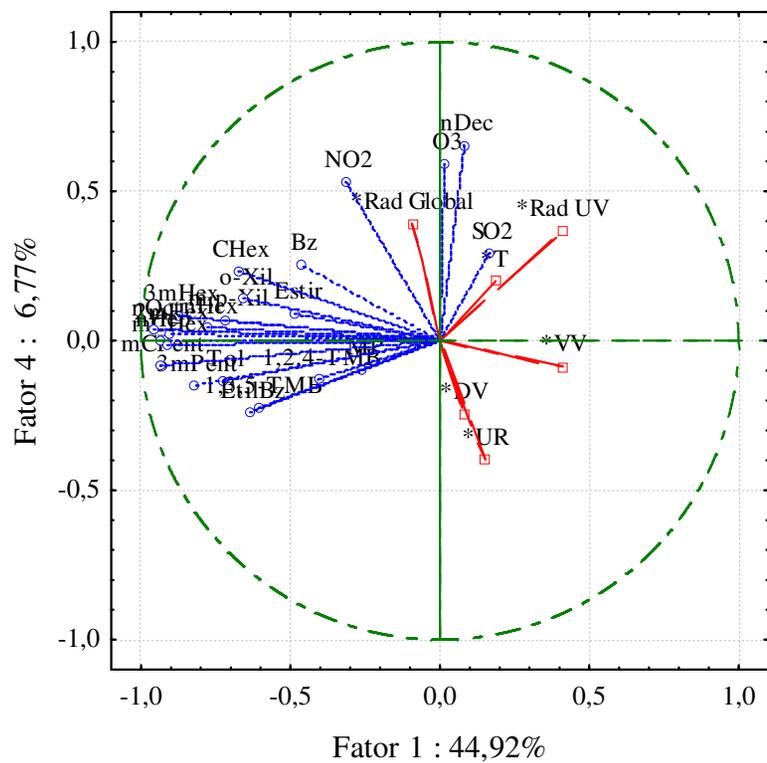


(a)

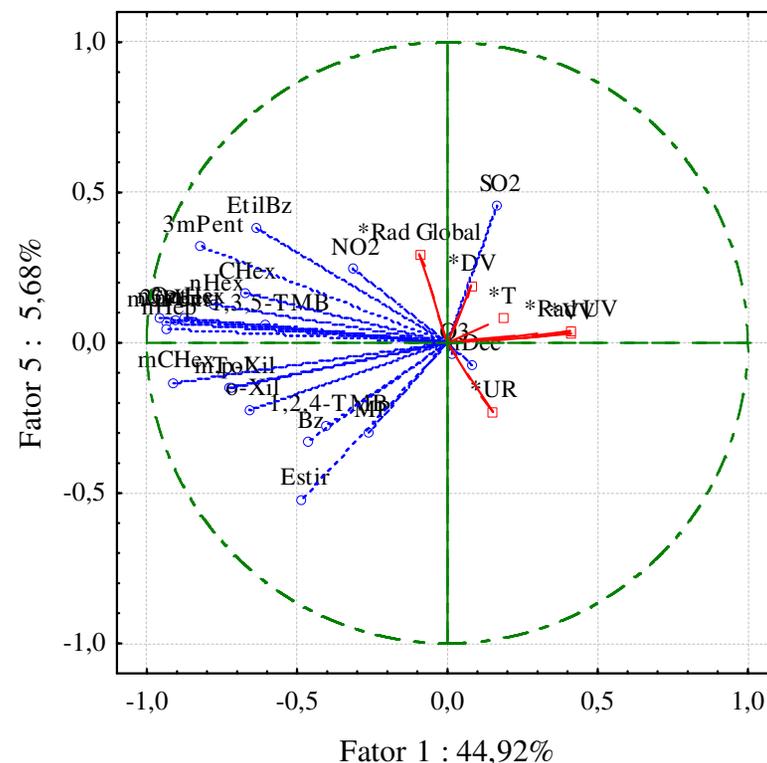


(b)

Figura 5.27 – Gráfico dos *loadings* para as componentes principais (a) 1 x 2 e (b) 1 x 3 – Local CT.



(a)



(b)

Figura 5.28 – Gráfico dos *loadings* para as componentes principais: (a) 1x 4 e (b) 1 x 5 – Local CT.

O gráfico dos *loadings* para as componentes principais 1 e 2 (Figura 5.27a) mostra que para o fator 1, as variáveis mais significativas são COV, principalmente os não aromáticos e para o fator 2, COV e O₃. Pode-se observar a oposição principalmente entre os COV e a radiação, indicando que estes compostos participam das reações fotoquímicas.

O dendrograma das variáveis para o local CT (Figura 5.29) mostra novamente os parâmetros meteorológicos agrupados, indicando que estes possuem o mesmo comportamento. Os poluentes NO₂ e SO₂ estão agrupados com os COV aromáticos. A relação destes dois poluentes principalmente com os xilenos, que são compostos muito reativos, indica que este local sofre influência direta de fontes de emissão. Como está localizado no centro da cidade de Campinas, indica-se que estas fontes sejam veiculares. Os demais COV apresentam-se em outro grupo com bastante similaridade, mostrando que também são provenientes das mesmas fontes de emissão.

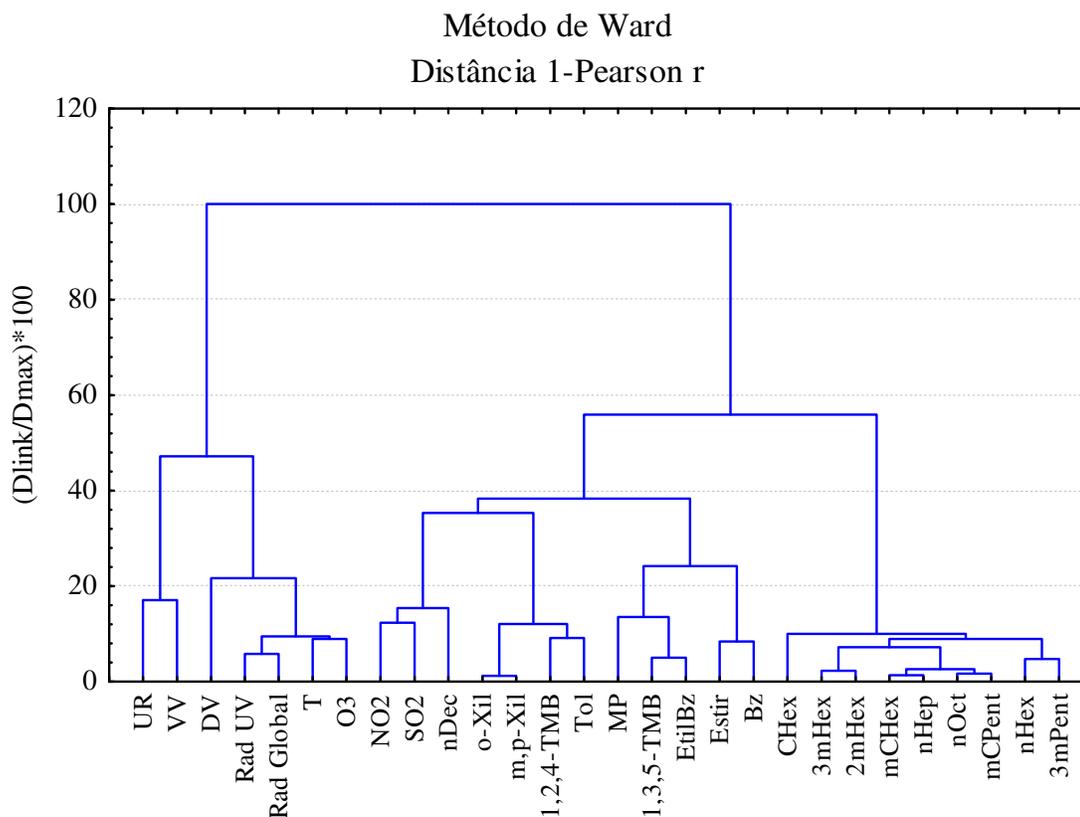


Figura 5.29 – Dendrograma das variáveis para o local CT.

Os resultados apresentados a seguir referem-se à análise de componentes principais e análise de agrupamentos dos dados das campanhas realizadas no local SQ. Na Tabela 5.33 são apresentados os autovalores e a variância explicada resultantes da análise de componentes principais. Utilizando o critério do autovalor igual a 1, vê-se que apenas as cinco primeiras componentes principais são significativas e explicam aproximadamente 74% da variância total dos dados. O teste *Scree* (Figura 5.30) mostra este resultado graficamente.

Tabela 5.33 – Autovalores e variância explicada das componentes principais – Local SQ.

	Autovalor	Variância explicada (%)	Variância acumulada (%)
1	8,325770	37,84441	37,8444
2	2,752095	12,50952	50,3539
3	2,118903	9,63138	59,9853
4	1,839891	8,36314	68,3485
5	1,305851	5,93569	74,2841
6	1,105430	5,02468	79,3088
7	1,057834	4,80834	84,1172
8	0,682164	3,10074	87,2179
9	0,648138	2,94608	90,1640
10	0,537057	2,44117	92,6051
11	0,414539	1,88427	94,4894
12	0,261872	1,19033	95,6797
13	0,233172	1,05987	96,7396
14	0,180207	0,81912	97,5587
15	0,132196	0,60089	98,1596
16	0,114200	0,51909	98,6787
17	0,086332	0,39242	99,0711
18	0,071025	0,32284	99,3940
19	0,056521	0,25691	99,6509
20	0,028998	0,13181	99,7827
21	0,025491	0,11587	99,8986
22	0,022314	0,10143	100,0000

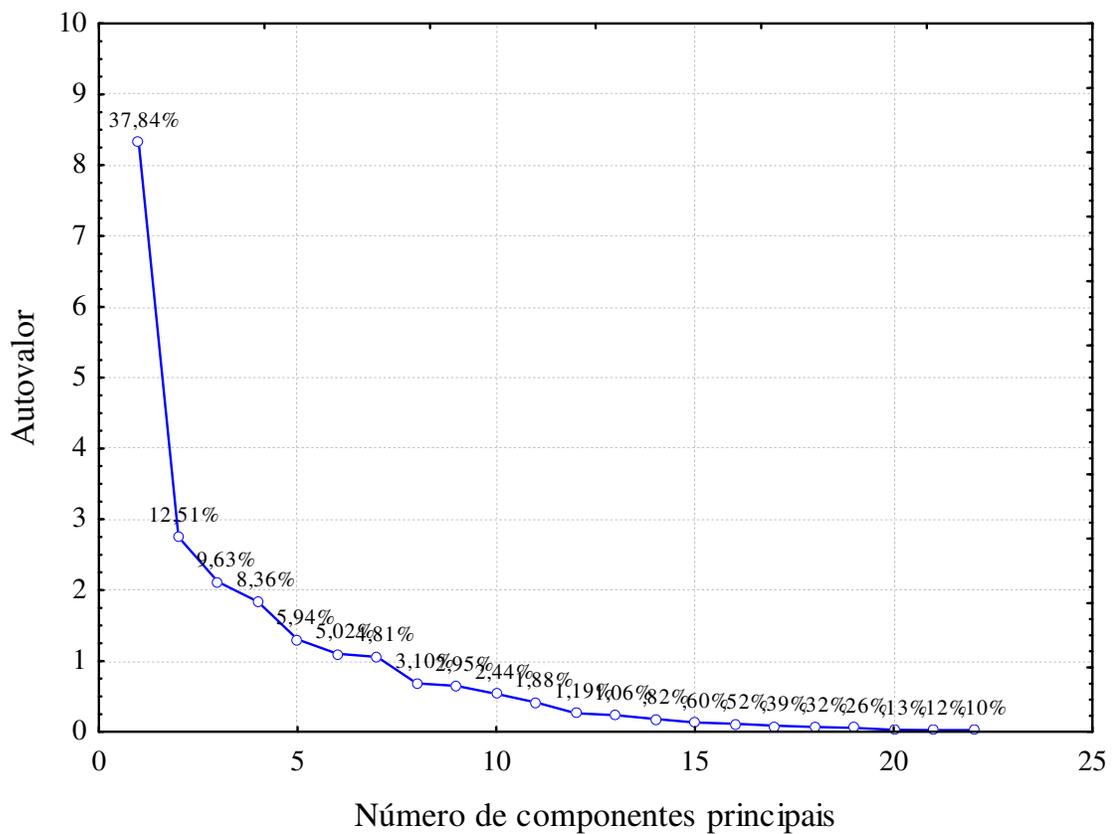


Figura 5.30 – Teste scree para análise de componentes principais do local SQ.

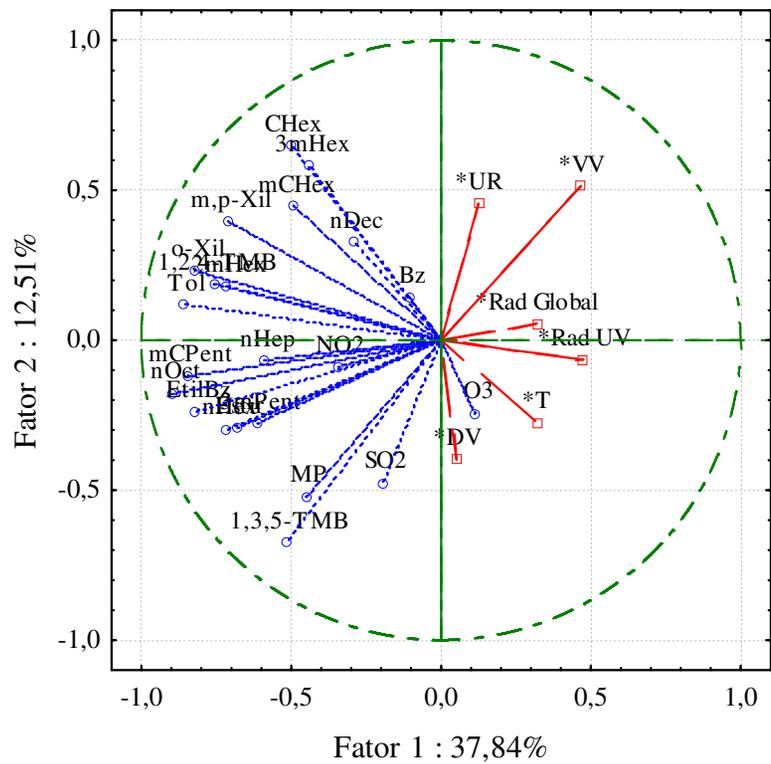
Os *loadings* das variáveis utilizando a rotação *varimax* normalizada para estas componentes escolhidas são apresentados na Tabela 5.34.

Tabela 5.34 – *Loadings* das variáveis para cinco componentes principais (rotação *varimax* normalizada) – Local SQ.

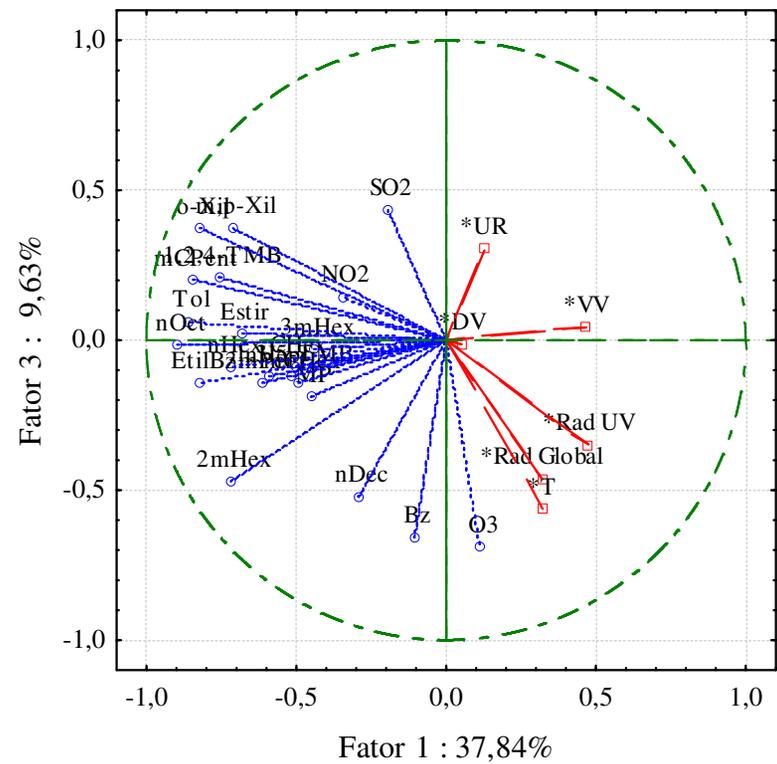
Variável	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5
3mPent	0,240222	0,170230	0,071632	0,120808	-0,133005
nHex	0,660987	0,021507	0,040005	-0,021944	-0,008744
mCPent	0,382136	0,488322	0,026344	-0,052481	-0,006652
Bz	0,069135	-0,094485	0,952351	-0,003512	-0,008565
CHex	0,086656	0,257883	0,209732	0,311592	0,073726
2mHex	0,349469	0,127316	0,687943	0,127114	0,073763
3mHex	0,035933	0,173538	-0,069300	0,398690	-0,131318
nHep	0,274749	0,133246	0,159791	0,097128	-0,120991
mCHex	0,117376	0,211495	0,022785	0,796859	0,212911
Tol	0,721182	0,343699	0,069963	0,144207	0,152411
nOct	0,695962	0,307965	0,119684	0,085149	0,115373
EtilBz	0,880475	0,173146	0,170548	0,149732	0,117673
m,p-Xil	0,127330	0,768497	0,103363	0,186247	0,231668
Estir	0,378400	0,099353	-0,119544	0,186782	0,273107
o-Xil	0,347519	0,739616	0,057873	0,093783	0,217521
1,3,5-TMB	0,839369	-0,066422	-0,056642	0,025352	0,029138
1,2,4-TMB	0,197252	0,497823	0,046014	0,035807	0,170816
nDec	0,102835	-0,169598	0,059490	0,910949	-0,034764
SO ₂	0,305984	-0,047927	-0,528626	-0,125826	0,574594
MP	0,274722	-0,082657	0,032539	0,002297	0,156056
NO ₂	0,094735	0,096276	0,041684	0,108045	0,924579
O ₃	-0,006885	-0,834000	0,170836	0,183686	0,176492

Diferentemente dos casos anteriores, para este local não podem ser visualizadas influências significativas de vários COV no mesmo fator. Isto pode ser devido à localização deste ponto de amostragem, que não apresenta influências diretas de emissão, seja veicular ou industrial. Para o fator 2 é mostrada uma correlação inversa com o ozônio.

Estes comportamentos pode ser observado nos gráficos dos *loadings* das variáveis, mostrados nas figuras a seguir. Pode-se observar que os *loadings* dos COV não aparecem tão agrupados, bem como foi identificado para o local Joaquim Egídio (JE), indicando que também neste local as emissões são difusas. Ainda é possível identificar a oposição entre as concentrações de COV e os parâmetros meteorológicos, principalmente radiação indicando que os COV participam de reações fotoquímicas. Também pode ser observada a oposição entre a concentração de ozônio e a umidade relativa. A concentração de ozônio é mais dependente dos parâmetros meteorológicos, o que pode ser percebido pelas correlações mais significativas.

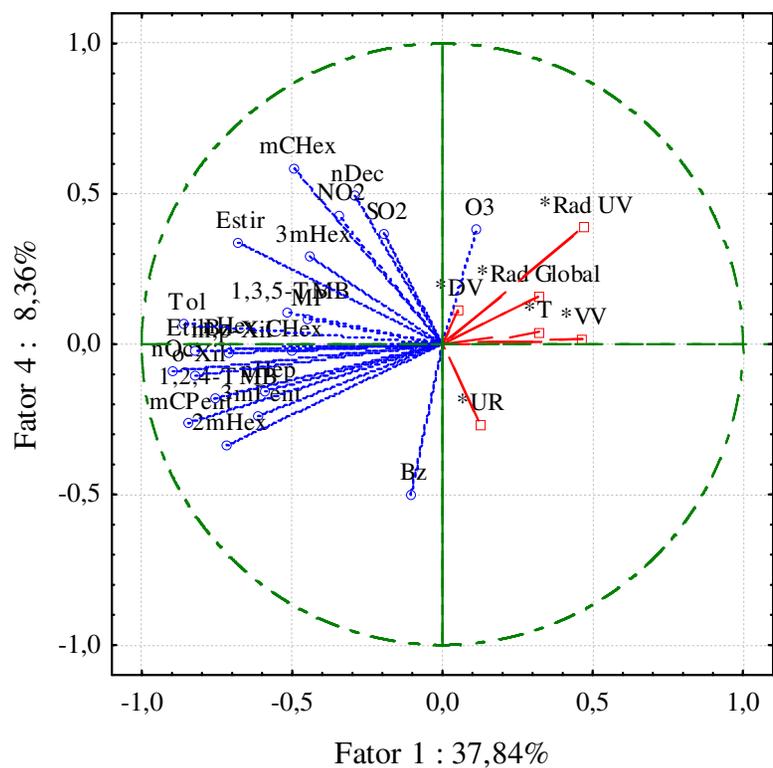


(a)

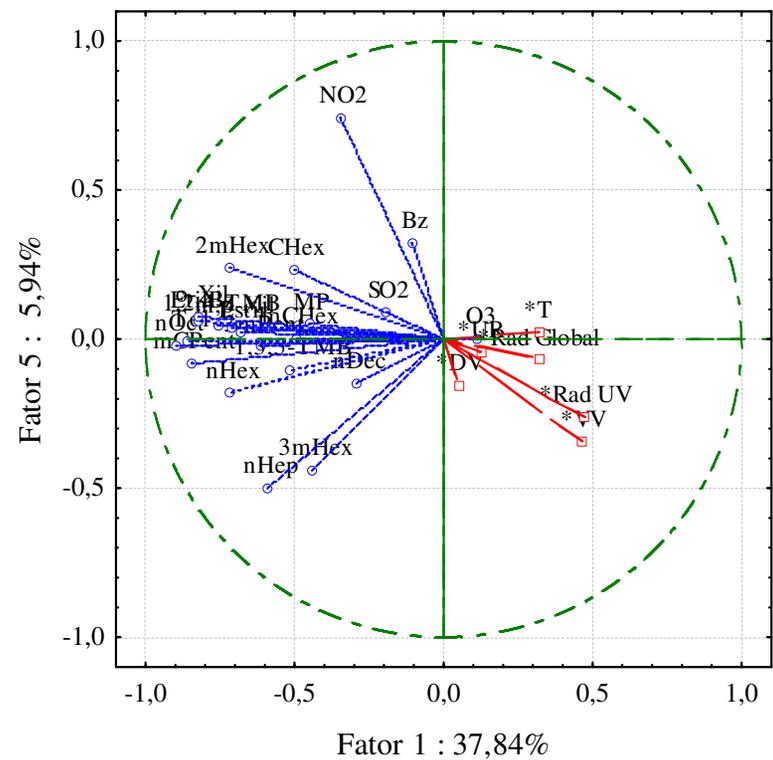


(b)

Figura 5.31 – Gráficos dos *loadings* para as componentes principais: (a) 1 x 2 e (b) 1 x 3 – Local SQ.



(a)



(b)

Figura 5.32 – Gráficos dos *loadings* para as componentes principais: (a) 1 x 4 e (b) 1 x 5 – Local SQ.

A análise de agrupamentos pelo método de Ward e distância tipo 1 – Pearson r apresentou o melhor resultado entre as técnicas disponíveis. O dendrograma apresentado na Figura 5.33 mostra que os COV estão dispostos em um grande grupo, mostrando que não existe influência direta de fontes, e outro grupo com os parâmetros meteorológicos e o ozônio. Estes resultados corroboram os resultados obtidos pela técnica de análise de componentes principais, mostrando que neste local as concentrações de COV encontradas podem ser provenientes de diversas fontes e até mesmo de outras regiões, uma vez que está situada à montante da região urbana de Campinas.

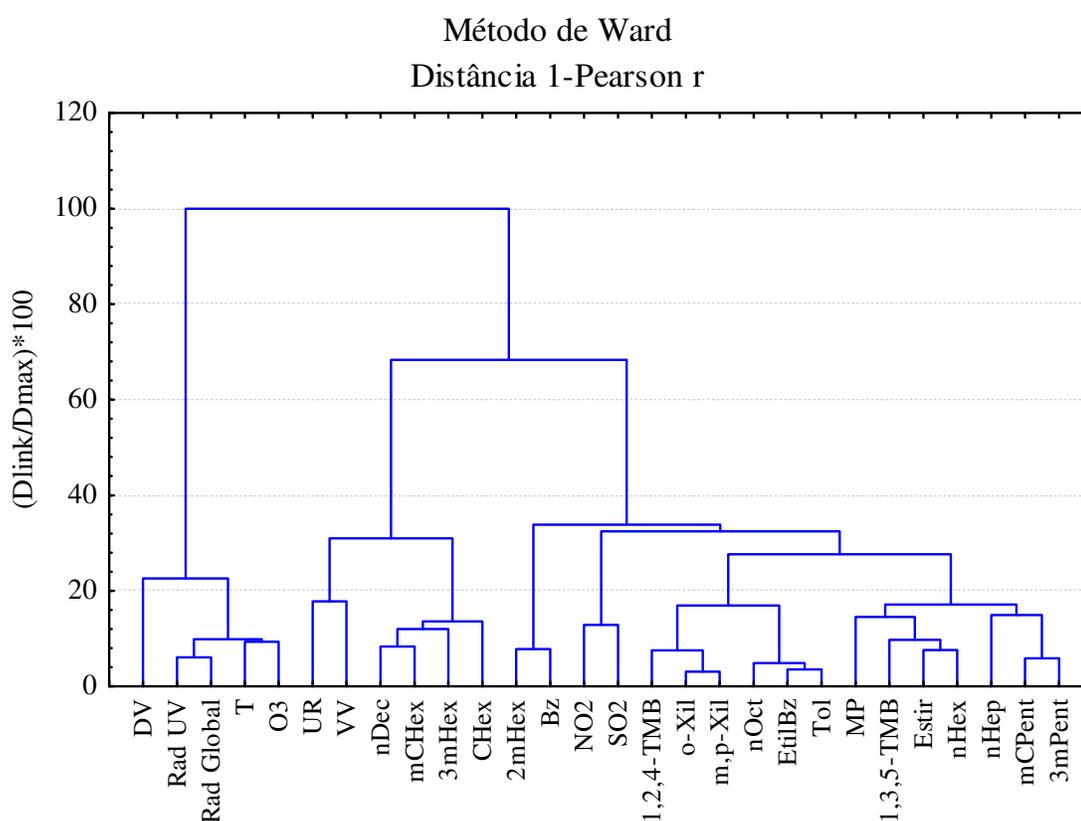


Figura 5.33 – Dendrograma das variáveis para o local SQ.

A seguir são apresentados os resultados obtidos a partir da análise de componentes principais e análise de agrupamento para os resultados das campanhas do local BR.

Na Tabela 5.35 são apresentados os resultados dos autovalores e da variância explicada pelas componentes principais, mostrando que apenas as seis primeiras componentes são significativas e explicam aproximadamente 76% da variância total dos dados.

Tabela 5.35 – Autovalores e variância explicada das componentes principais – Local BR.

	Autovalor	Variância explicada (%)	Variância acumulada (%)
1	9,613809	43,69913	43,6991
2	2,614089	11,88222	55,5814
3	2,079190	9,45087	65,0322
4	1,354731	6,15787	71,1901
5	1,163695	5,28952	76,4796
6	0,984247	4,47385	80,9535
7	0,896818	4,07645	85,0299
8	0,796274	3,61943	88,6493
9	0,604912	2,74960	91,3989
10	0,462749	2,10341	93,5023
11	0,336451	1,52932	95,0317
12	0,251210	1,14186	96,1735
13	0,221704	1,00775	97,1813
14	0,196056	0,89116	98,0724
15	0,180071	0,81851	98,8909
16	0,097160	0,44163	99,3326
17	0,057702	0,26228	99,5949
18	0,036010	0,16368	99,7585
19	0,028603	0,13001	99,8886
20	0,011826	0,05375	99,9423
21	0,009866	0,04485	99,9872
22	0,002826	0,01285	100,0000

Este resultado é apresentado graficamente pelo teste *Scree* na Figura 5.34.

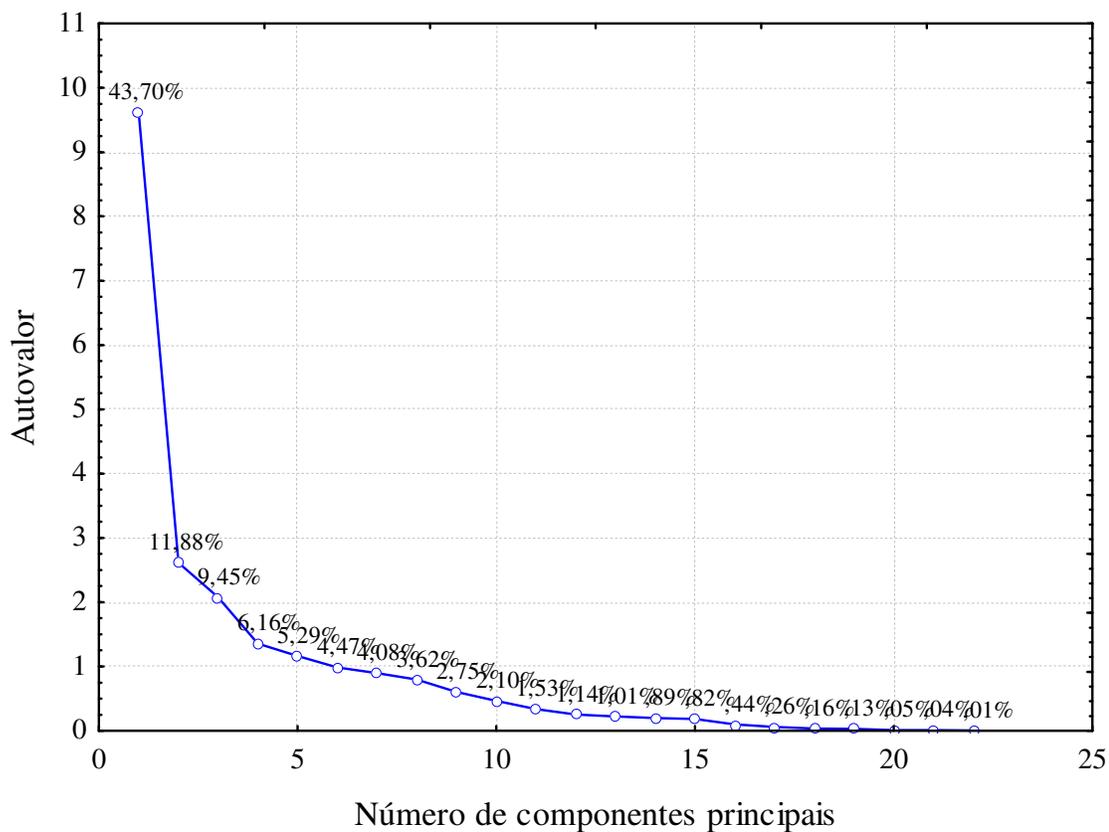


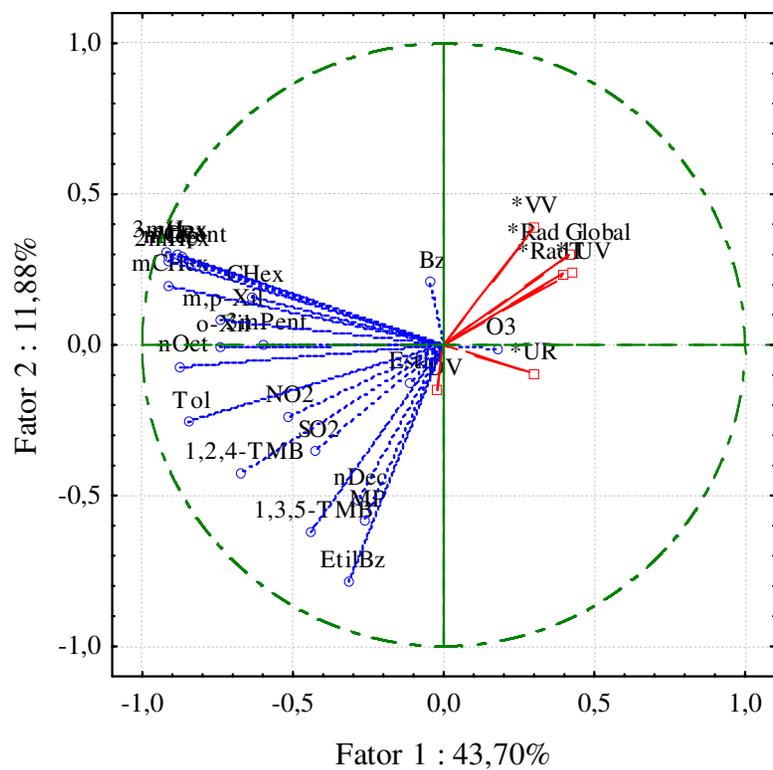
Figura 5.34 – Teste scree para análise de componentes principais do local BR.

Os *loadings* das variáveis apresentados na Tabela 5.36 mostram que este local apresenta influência da maioria dos COV nas cinco primeiras componentes principais. Também apresenta influência de material particulado na componente 2 e do ozônio na CP 4.

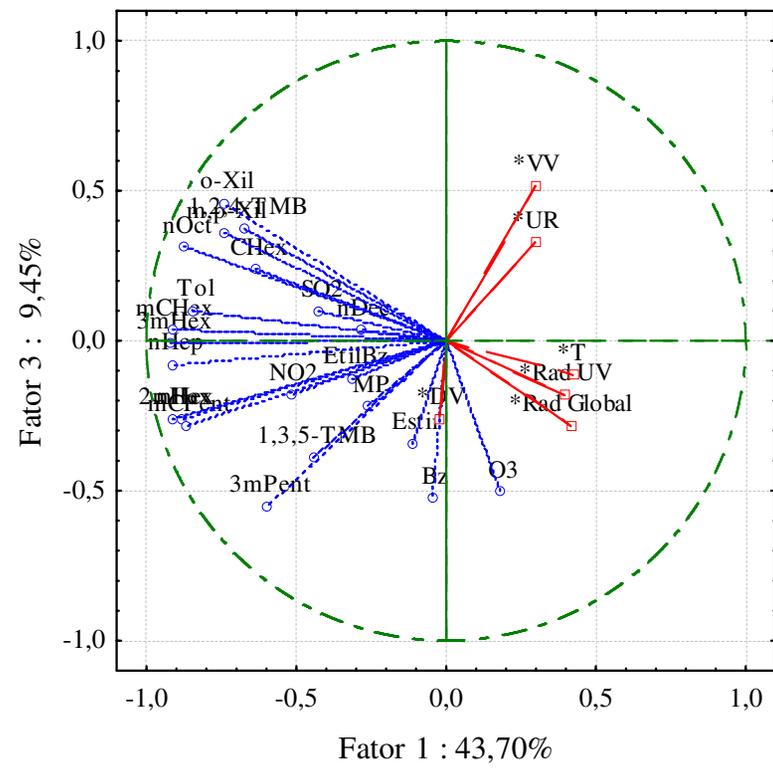
Tabela 5.36 – *Loadings* das variáveis para cinco primeiras componentes principais (rotação *varimax* normalizada) – Local BR.

Variável	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5
3mPent	0,537295	0,239015	0,513570	0,180430	0,219557
nHex	0,928418	0,073016	0,260729	0,092423	0,053928
mCPent	0,906548	0,124375	0,278595	0,063686	-0,030965
Bz	0,100375	-0,054419	0,566970	0,110070	-0,057861
CHex	0,677162	0,136178	-0,379256	0,109798	-0,191029
2mHex	0,940551	0,095586	0,271695	0,060410	0,077348
3mHex	0,968545	0,014892	0,014298	0,033900	0,073285
nHep	0,948753	0,038868	0,125150	-0,029513	0,097799
mCHex	0,918112	0,044083	0,030329	-0,080226	0,228988
Tol	0,698829	0,553718	-0,148912	-0,207073	0,075062
nOct	0,788026	0,230671	-0,273838	-0,221018	0,261590
EtilBz	0,001708	0,823279	-0,011403	-0,102032	0,278191
m,p-Xil	0,718448	0,053852	-0,244291	-0,306714	0,185592
Estir	0,024757	0,297203	0,507708	-0,386425	-0,068549
o-Xil	0,703060	0,238084	-0,440851	-0,296610	-0,042335
1,3,5-TMB	0,174715	0,742207	0,270602	0,007724	0,309691
1,2,4-TMB	0,470965	0,390360	-0,361480	-0,249003	0,481444
nDec	0,053931	0,178467	0,058389	-0,123942	0,886254
SO ₂	0,286341	0,209805	-0,335884	0,429934	0,559145
MP	0,044910	0,790054	-0,052112	0,140016	-0,075374
NO ₂	0,416896	0,467098	-0,085925	0,340849	0,036717
O ₃	-0,149069	0,082061	0,152664	0,770290	-0,110861

Este comportamento também pode ser observado nos gráficos dos *loadings* das variáveis (Figura 5.35), como descrito anteriormente.

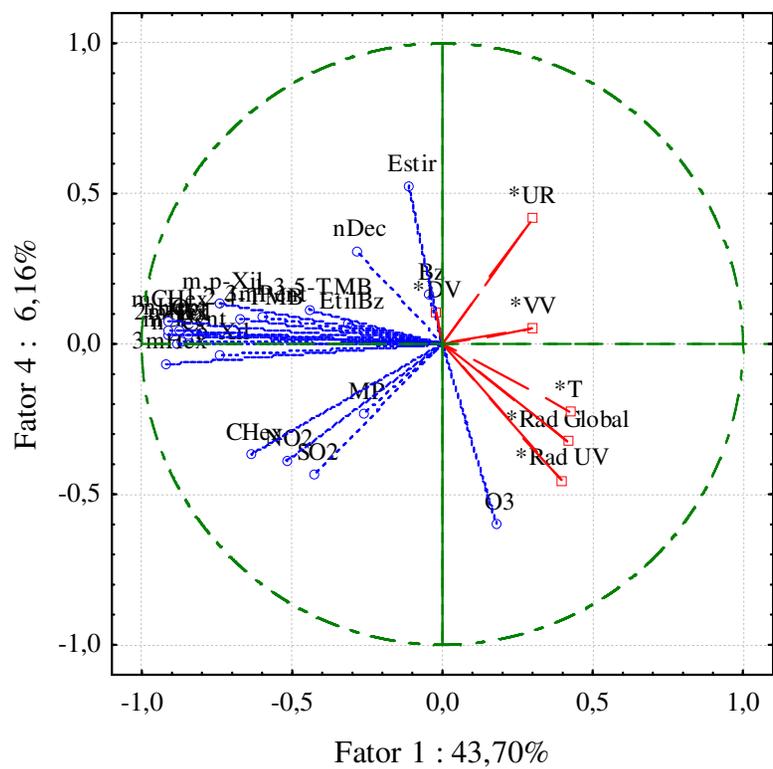


(a)

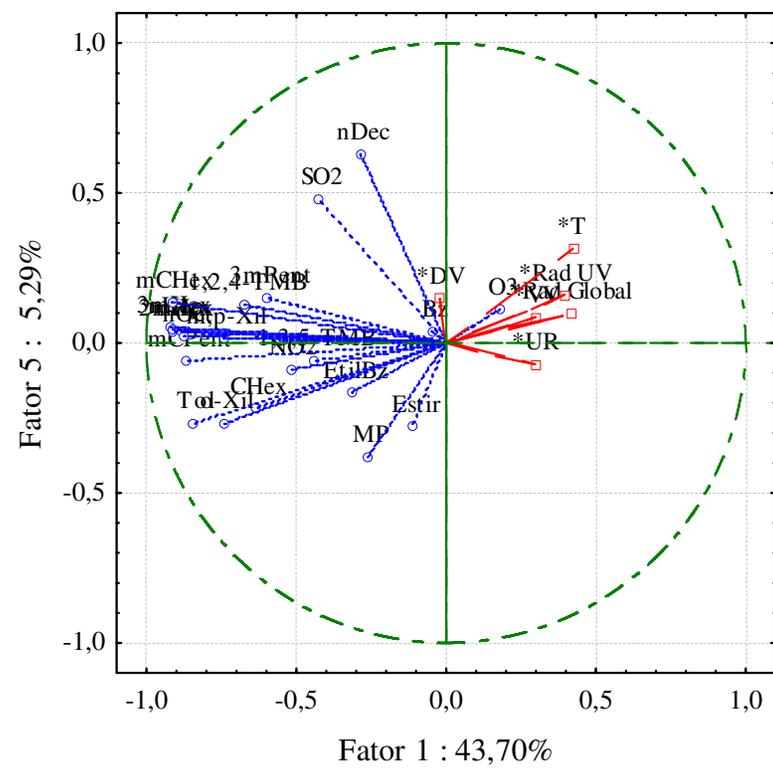


(b)

Figura 5.35 – Gráficos dos *loadings* para as componentes principais: (a) 1 x 2 e (b) 1 x 3 – Local BR.



(a)



(b)

Figura 5.36 – Gráficos dos *loadings* para as componentes principais: (a) 1 x 4 e (b) 1 x 5 – Local BR.

Para as cinco primeiras componentes principais pode-se observar que existe um agrupamento entre os COV, embora ainda meio disperso nos gráficos dos *loadings* para as componentes 1 e 2, e 1 e 3 (Figura 5.35). Também é possível observar o agrupamento dos parâmetros meteorológicos, incluindo o ozônio, e a correlação inversa com os COV. Este comportamento pode indicar que as concentrações de COV são reduzidas com fatores, como radiação, umidade e temperatura, e podem favorecer a formação do ozônio troposférico.

O dendrograma das variáveis para o local BR é mostrado na Figura 5.37.

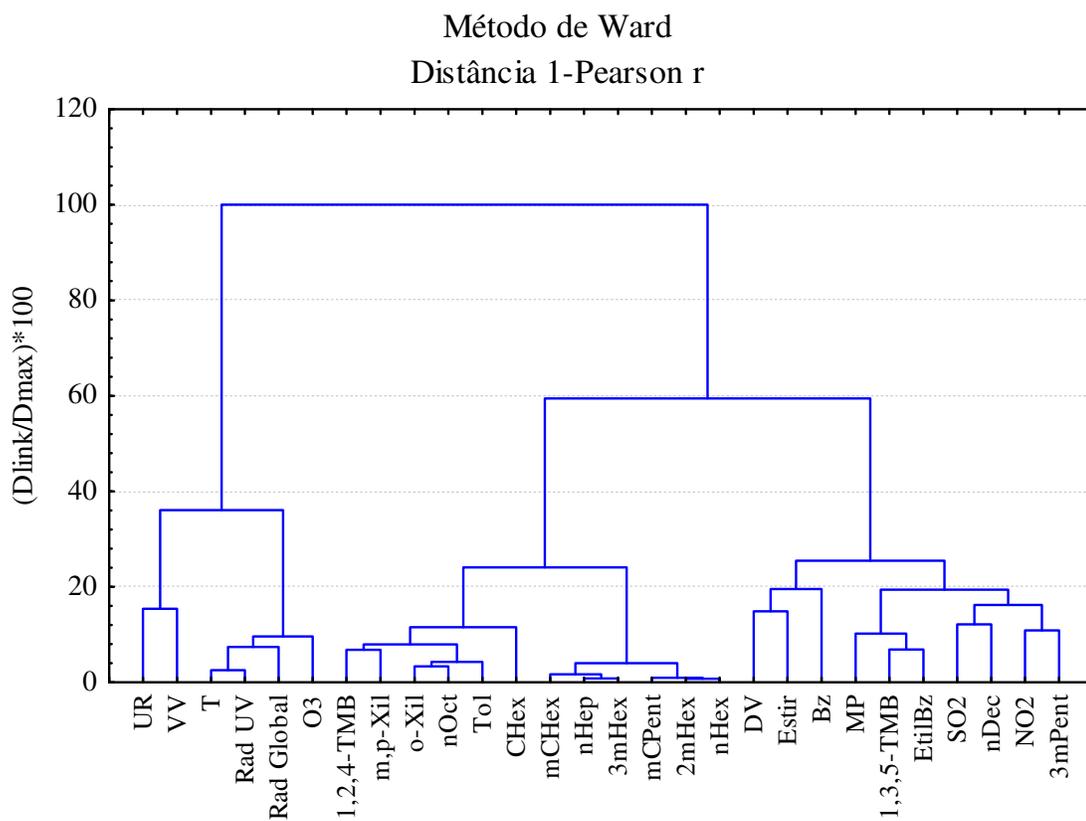


Figura 5.37 – Dendrograma das variáveis para o local BR.

Os COV e os demais poluentes encontram-se aglomerados em um grande grupo. O outro grupo é composto pelos parâmetros meteorológicos e o ozônio, repetindo o comportamento encontrado nos outros locais. Dentro do grupo dos poluentes destaca-se um grupo com alguns COV aromáticos, NO₂, SO₂ e material particulado. Estes compostos indicam produtos de combustão e podem representar também as emissões industriais que influenciam este local, principalmente com relação à evaporação de produtos de refino de petróleo.

De forma geral, os resultados obtidos na segunda fase do monitoramento passivo confirmaram os resultados anteriores da primeira fase para estes locais.

Nesta etapa, o local que apresentou a menor concentração média de todo o período foi JE ($10,8 \mu\text{g m}^{-3}$), como esperado, pois a situação deste local é à montante à região urbana de Campinas com relação à direção predominante do vento na região. O local RF apresentou a maior concentração média do período, igual a $45,6 \mu\text{g m}^{-3}$, porém estas emissões são predominantemente industriais e se referem às emissões diretas de fontes. Para os demais locais monitorados com predominância urbana, o local CT apresentou a maior concentração média ($23,8 \mu\text{g m}^{-3}$). Para o local BR foi encontrada concentração média de COV igual a $19,8 \mu\text{g m}^{-3}$, que foi um pouco abaixo da concentração encontrada no centro de Campinas. Embora este local aparentemente não tenha emissões diretas de fontes, a concentração não se apresenta tão baixa, pois possivelmente este local receba poluentes de transporte da região urbana de Campinas. O local SQ apresentou concentração média igual a $13,4 \mu\text{g m}^{-3}$, que foi relativamente baixa quando comparada à concentração de JE, por sua maior proximidade da região urbana. No entanto, o local JE também pode estar sujeito a emissões de outras regiões, que não da RMC. Estes resultados corroboram os resultados obtidos no estudo de dispersão, no qual a pluma de hidrocarbonetos está mais concentrada sobre a região urbana, principalmente no centro de Campinas e também apresenta concentrações mais elevadas na região da refinaria.

Para uma análise mais profunda dos resultados obtidos nesta etapa do monitoramento foram utilizados métodos quimiométricos, como análise de componentes principais e análise de agrupamento aglomerativo. Estas análises mostraram que os COV apresentam correlações significativas uns com os outros, indicando que são provenientes das mesmas fontes de emissão. Também foi observado que os poluentes NO_2 e MP apresentam boa correlação e são provenientes das mesmas fontes de emissão que, por sua vez, são diferentes das fontes de emissão de COV. Isto indica que ocorre também a contribuição de emissões evaporativas de COV, que foram detectadas nos dados de monitoramento, mas que não foram computadas no inventário de emissões, mostrando que estas emissões não podem ser desprezadas. Outra correlação significativa observada foi da concentração de ozônio com radiação solar, temperatura e velocidade do vento, mostrando que a formação do ozônio troposférico nos locais estudados é mais dependente de condições meteorológicas do que das concentrações dos seus precursores, COV e NO_2 .

5.5 CONCLUSÕES

Com relação à etapa de monitoramento passivo de COV foram obtidas as seguintes conclusões:

- A utilização da técnica de monitoramento passivo com tubos adsorventes mostrou-se vantajosa, do ponto de vista logístico e de operação, no estudo de uma região extensa, como a RMC.
- A primeira fase do monitoramento foi realizada em dez locais e mostrou que as emissões predominantes em todos os locais amostrados é veicular, exceto para o local RF (refinaria de petróleo), no qual a predominância é de emissões industriais e onde foi encontrada a maior concentração média dos COV estudados. Dos locais de influência veicular, a maior concentração média foi encontrada no local AB, situado próximo de uma avenida de tráfego intenso de Campinas. A menor concentração média encontrada foi no local LM, o mais distante da região urbana de Campinas. Em todos os locais o composto encontrado em maior abundância foi o tolueno e os BTEX corresponderam a, no mínimo, 39% dos COV estudados (valor encontrado no local BL).
- Também foram observadas características similares com relação ao perfil de COV e a influência de fontes de emissões entre alguns locais. Os locais AB, VU, CT, IAC e BL apresentaram concentrações elevadas e foi observado um caráter típico de emissões veiculares e locais próximos às fontes de emissão. Os locais JE, SQ e LM, ao contrário, apresentaram concentrações mais baixas e locais mais afastados de fontes de emissão.
- Para análise estatística dos resultados desta primeira fase do monitoramento foi aplicada a técnica de matrizes de correlação para as variáveis: concentrações de COV, NO₂, SO₂, MP e O₃, velocidade do vento, temperatura e umidade do ar, radiação global e radiação UV. Para todos os locais foram observadas correlações significativas dos COV entre si, indicando que eles são provenientes das mesmas fontes de emissão. Também foram observadas algumas correlações entre COV e parâmetros meteorológicos, como radiação e velocidade do vento.
- Foram escolhidos cinco locais com diferentes características, como localização e concentrações e perfil de COV, para dar continuidade ao trabalho de monitoramento: JE, CT, SQ, BR e RF.

- A segunda fase do monitoramento passivo mostrou que o local RF continuou apresentando a maior concentração média de COV. Dentre os demais locais, a concentração média mais elevada foi encontrada no local CT, correspondente ao centro de Campinas, e a menor no local JE. Novamente o composto encontrado em maior abundância foi o tolueno (no mínimo 21%) e os BTEX corresponderam a, pelo menos, 41% do total de COV estudados.
- Para análise estatística dos resultados da segunda fase foram utilizadas as técnicas de análise de componentes principais e análise de agrupamento aglomerativo. De forma geral, os locais JE, CT, SQ e BR tiveram os COV como variáveis com correlações mais significativas, indicando que eles são provenientes da mesma fonte de emissão. Além disso, a concentração de ozônio apresenta mais similaridade com os parâmetros meteorológicos, indicando que a formação do ozônio é mais dependente destas condições, principalmente da radiação solar. A velocidade do vento também é outro fator que favorece a formação do ozônio: quanto menor a velocidade favorece-se as condições de maior estabilidade atmosférica, aumentando as reações fotoquímicas.

6. ANÁLISE GERAL DOS RESULTADOS

Nesta seção são apresentadas as análises de todas as etapas constituintes deste trabalho.

A etapa do inventário de emissões mostrou que o tipo de veículo predominante na região é de automóveis, principalmente movidos a gasolina, que são os maiores contribuintes para as emissões veiculares de CO e HC. Para as emissões de NO_x e MP a maior participação é de veículos pesados. A comparação dos resultados deste trabalho com o inventário de emissões da CETESB mostra que a metodologia utilizada neste trabalho não é tão conservadora e fornece resultados mais realistas. Verificou-se ainda que as emissões veiculares são responsáveis por mais de 80% das emissões totais de CO, HC e NO_x da Região Metropolitana de Campinas, o que está de acordo com resultados obtidos em outras regiões metropolitanas do país. Na Região Metropolitana de São Paulo as emissões veiculares são responsáveis por 97% das emissões de CO e de HC, 96% das emissões de NO_x e 40% das emissões de MP (CETESB, 2009). Segundo a Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente – FEEMA (2004), na Região Metropolitana do Rio de Janeiro, as fontes móveis são responsáveis por 77% das emissões totais dos principais poluentes atmosféricos (CO, HC, NO_x, MP₁₀ e SO₂). Finalmente, os resultados do inventário servem como base para medidas de mitigação de emissões em regiões urbanas, além de planejamento de programas de inspeção e manutenção periódica de veículos. Neste estudo, as estimativas de emissões foram utilizadas como dados para a realização do estudo de dispersão dos poluentes na atmosfera.

A partir das emissões estimadas no inventário foi possível realizar o estudo de dispersão dos poluentes atmosféricos na região de estudo. Foram levadas em consideração as emissões de fontes fixas (industriais) e de fontes móveis (veiculares). As emissões veiculares totais calculadas no inventário foram distribuídas nas principais vias públicas da região urbana de Campinas na forma de fontes linha. O estudo de dispersão mostrou que a pluma de CO apresenta maiores concentrações sobre a região urbana, mas se difunde sobre toda a região, indicando a própria característica de emissão deste poluente. Para material particulado as simulações mostram que existe uma pluma concentrada sobre a região urbana, bem como sobre determinadas fontes industriais localizadas à noroeste de Campinas. As concentrações de HC e NO_x por sua vez são maiores na região próxima à refinaria de petróleo, indicando que para estes poluentes as maiores contribuições são desta atividade industrial. A dispersão da pluma de hidrocarbonetos auxiliou a

seleção dos locais de monitoramento passivo de COV, levando em consideração também a direção predominante de vento na região (sudeste-noroeste). Inicialmente foram escolhidos dez locais para a realização da etapa de monitoramento.

Os resultados obtidos no inventário de emissões e no estudo de dispersão foram corroborados pelos dados obtidos no monitoramento, mostrando que estas técnicas podem ser utilizadas nas estimativas de emissões e na predição da dispersão das plumas de poluentes atmosféricos.

Os resultados do monitoramento passivo apontaram boas correlações diretas entre os COV e dos parâmetros meteorológicos com a concentração de ozônio. Para todos os locais monitorados, tanto na primeira quanto na segunda fase, o COV encontrado em maior abundância foi o tolueno e os BTEX correspondem a, no mínimo, 36% do total de COV estudados. A maioria dos locais está situada em região urbana; por esta razão, as principais fontes de emissão de COV são os veículos.

Na primeira fase do monitoramento de COV, os locais apresentaram concentrações médias dos COV entre 10,6 e 45,7 $\mu\text{g m}^{-3}$, sendo que a maioria destes possui característica urbana, ou seja, as principais fontes de emissão são veiculares. Um parâmetro que pode ser utilizado para estimar se as fontes predominantes são ou não veiculares é a razão entre benzeno e tolueno. Se as razões B:T estiverem entre 0,2 e 0,5, as amostras podem ser consideradas predominantemente de emissões veiculares (GEE e SOLARS, 1998). Neste trabalho, as razões B:T obtidas ficaram entre 0,2 e 0,6, exceto para o local Abolição (AB), que apresentou razão igual a 0,14 indicando que para todos os demais locais a poluição referente a COV é devida predominantemente a emissões veiculares (Tabela 6.1). Para o local AB a menor razão encontrada para B:T pode confirmar a presença de outras fontes de emissão de COV, como postos de abastecimento de veículos. O valor B:T para o local RF foi igual a 0,47, o que pode ser considerado como emissões predominantemente veiculares. No entanto, devido às características do local, sabe-se que as emissões predominantes são de origem industrial, porém com um perfil de COV semelhante às emissões veiculares por tratar-se de uma refinaria de petróleo. O local LM apresentou a menor concentração dos COV estudados e razão B:T igual a 0,44 indica que, mesmo sendo uma região mais distante de centros urbanos, a característica da poluição no local é veicular.

Tabela 6.1 – Razões entre benzeno e tolueno (B:T) e entre xilenos e etilbenzeno (X:E) para os locais monitorados na 1ª fase.

Razão	JE	AB	VU	CT	SQ
B:T	0,35	0,14	0,29	0,37	0,55
X:E	1,10	1,56	1,95	2,01	1,48
	IAC	BR	LM	RF	BL
B:T	0,56	0,42	0,44	0,47	0,41
X:E	1,77	1,17	1,20	2,71	1,45

A razão entre xilenos e etilbenzeno pode ser um indicativo do envelhecimento fotoquímico da pluma (GEE e SOLARS, 1998). Quanto maior esta razão, ou seja, quanto maior a concentração de xilenos, menor será a idade da pluma e o local estará próximo às fontes de emissão. Isto se deve à maior reatividade fotoquímica dos xilenos com relação ao etilbenzeno. Para todos os locais estudados a razão X:E encontrada foi maior que 1,0, indicando que os locais estão relativamente próximos às fontes de emissão, como mostrado na Tabela 6.1. Alguns locais, como JE, SQ, BR, LM e BL apresentaram razões entre 1,0 e 1,5, confirmando as características destes locais, que não estão sob influência direta de fontes de emissão, mas sofrem influência de transporte de poluentes de outras regiões. Outros locais, como AB, VU, CT e IAC apresentaram razões superiores a 1,5, indicando que estão mais próximos das fontes de emissão, ou seja, apresentam pluma pouco envelhecida. No local RF foi encontrado o maior valor da razão X:E (2,71), confirmando a influência direta das fontes de emissões industriais. O local JE apresentou a menor razão X:E (1,10), sugerindo que este local está mais afastado das fontes de emissão. Como este local apresentou baixa concentração média de COV, isto pode indicar que este local sofre influência de transporte de regiões mais distantes, como Jundiaí e São Paulo (distância superiores a 30 km).

A Tabela 6.2 apresenta todas as correlações entre os BTEX. Para a maioria dos locais as correlações entre tolueno e etilbenzeno (T:E) e entre tolueno e xilenos (T:X) mostraram-se significativas a um nível de 85% de confiança, indicando que estes três compostos são provenientes das mesmas fontes de emissão. Para a maioria dos locais, as correlações de tolueno, etilbenzeno e xilenos com o benzeno não se mostrou significativa, indicando que o benzeno encontrado na maioria dos locais pode ser predominantemente de transporte, pois devido à sua menor reatividade fotoquímica pode ser transportado para regiões mais distantes. Outra hipótese é da formação do benzeno como artefato da degradação da resina utilizada na amostragem, que

gera dúvidas sobre as reais concentrações de benzeno presentes na atmosfera. Os locais VU e CT não apresentaram nenhuma correlação significativa entre os BTEX, indicando que estas localidades sofrem influência de fontes diversas, não podendo ser identificada nenhuma fonte comum entre estes compostos. Os locais SQ e LM apresentaram apenas uma correlação significativa (T:E e B:X, respectivamente), indicando que estas duas localizações sofrem influências de fontes diversas. Isto pode ocorrer devido à maior distância destes locais das fontes de emissão, de forma que a pluma de poluentes é mais envelhecida e está bem mais misturada, não podendo ser identificada uma fonte comum dos BTEX.

Tabela 6.2 – Correlações entre BTEX para os locais monitorados na 1ª fase.

	Estadística	JE	AB	VU	CT	SQ
B:T	R ²	0,5903	0,7490	0,0226	0,0138	0,0114
	p-valor	0,1291	0,0012	0,7761	0,7463	0,7686
B:E	R ²	0,8792	0,2157	0,1827	0,0000	0,0097
	p-valor	0,0185	0,1763	0,3979	0,9991	0,7863
B:X	R ²	0,6747	0,5475	0,0052	0,2529	0,0385
	p-valor	0,0882	0,0144	0,8917	0,1385	0,5867
T:E	R ²	0,6655	0,4268	0,1934	0,2676	0,7252
	p-valor	0,0922	0,0405	0,3829	0,1257	0,0018
T:X	R ²	0,9154	0,3884	0,2061	0,1015	0,0458
	p-valor	0,0107	0,0542	0,3658	0,3696	0,5528
E:X	R ²	0,8487	0,0194	0,2210	0,0014	0,0001
	p-valor	0,0262	0,7014	0,3468	0,9170	0,9810
	Estadística	IAC	BR	LM	RF	BL
B:T	R ²	0,0264	0,0215	0,0210	0,4470	0,2869
	p-valor	0,7006	0,6858	0,6897	0,2173	0,2733
B:E	R ²	0,0103	0,0000	0,0000	0,6992	0,2449
	p-valor	0,8113	0,9983	0,9994	0,0776	0,3183
B:X	R ²	0,0000	0,0014	0,3974	0,2875	0,1047
	p-valor	0,9885	0,9182	0,0507	0,3516	0,5316
T:E	R ²	0,8493	0,7386	0,0315	0,8959	0,9125
	p-valor	0,0011	0,0014	0,6239	0,0147	0,0030
T:X	R ²	0,6954	0,2905	0,0600	0,8902	0,8507
	p-valor	0,0101	0,1079	0,4953	0,0160	0,0088
E:X	R ²	0,4517	0,2570	0,0798	0,6680	0,9586
	p-valor	0,0679	0,1348	0,4290	0,0911	0,0007

Durante a segunda etapa do monitoramento o local RF também apresentou a maior concentração média dos COV estudados e o local JE, a menor. Foi possível observar que existem diferenças nas concentrações de COV das campanhas realizadas em meses frios (junho a setembro) e meses quentes (outubro a dezembro). As concentrações médias dos meses frios foram maiores para todos os locais, exceto JE, conforme mostrado na Tabela 6.3. Isto mostra que para os outros quatro locais, as condições de maior estabilidade atmosférica prejudicam a dispersão dos poluentes, fazendo com que as concentrações encontradas sejam maiores. Durante os meses frios a menor concentração encontrada foi no local JE. No período de meses quentes a menor concentração média foi encontrada no local SQ. De todos os locais, RF apresentou as maiores concentrações médias tanto para meses quentes quanto para meses frios, como esperado. Em áreas predominantemente urbanas, o local CT apresentou as maiores concentrações médias de COV.

Tabela 6.3 – Concentrações médias dos COV estudados, em $\mu\text{g m}^{-3}$, dos locais monitorados na segunda fase.

Período	Local				
	JE	CT	SQ	BR	RF
	c ($\mu\text{g m}^{-3}$)				
Todo	10,8	23,8	13,4	19,8	45,6
Meses Frios (jun-set)	10,7	28,6	17,0	27,1	51,4
Meses Quentes (out-dez)	10,9	20,1	10,5	14,0	39,8

Em todos os locais estudados o composto encontrado em maior abundância foi o tolueno, correspondendo a, no mínimo, 22% do total de COV (local JE). Além disso, os BTEX representam a maior parte dos COV encontrados em todos os locais: JE – 50%; CT – 53,5%; SQ – 54%; BR – 52% e RF – 41%.

Também foram observadas a razão entre benzeno e tolueno, que indica se as emissões da pluma são predominantemente veiculares (tipicamente para valores entre 0,2 e 0,5) e entre xilenos e etilbenzeno, que indica o envelhecimento da pluma. Os resultados são mostrados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Razões entre benzeno e tolueno (B:T) e entre xilenos e etilbenzeno (X:E) para os locais monitorados na segunda fase.

Razão	Local				
	JE	CT	SQ	BR	RF
B:T	0,37	0,22	0,35	0,25	0,20
X:E	2,00	3,23	2,40	1,99	4,01

A razão B:T mostra que a maioria dos locais apresenta características de emissões predominantemente veiculares. Os valores de B:T obtidos para JE e SQ são um pouco maiores que dos demais locais, sendo que eles também apresentaram as menores concentrações médias de COV e não possuem influência direta de fontes, de forma que os poluentes encontrados são basicamente provenientes de transporte. Os outros locais apresentam razão B:T menor ou igual a 0,25, indicando que nestes locais existem outras fontes de emissões além das veiculares, como emissões evaporativas de combustíveis e de solventes. Também tem relevância a formação do benzeno como artefato de degradação da resina. O local BR fica próximo de grandes indústrias, inclusive da refinaria de petróleo, e de pontos de distribuição de combustível, mas apresenta o perfil característico de emissões veiculares. Novamente o local RF apresentou B:T que indica predominância veicular, mas isto pode ser explicado pela similaridade entre as emissões de veículos com as emissões da refinaria.

Com relação à razão X:E, os locais JE e BR apresentaram o menor valor (aproximadamente 2,0), ou seja, ambos apresentam pluma mais envelhecida, como esperado, sendo que JE é o mais distante de fontes de emissão. Este comportamento também era esperado para o local BR, uma vez que ele também está mais afastado das fontes de emissão. O local SQ apresenta-se mais próximo de fontes de emissão (X:E = 2,40) do que o local BR (X:E = 2,00), mas apresentou concentrações menores. Isto pode ser devido a diferentes fontes que influenciam cada local. O local SQ recebe predominantemente emissões da região urbana de Campinas. O local BR, por sua vez, recebe as emissões de Campinas mais as emissões de fontes industriais de Paulínia, resultando em maiores concentrações médias de COV. Os locais CT e RF estão localizados muito próximos às fontes de emissão, como mostra a razão X:E igual a 3,23 e 4,01, respectivamente, apresentando pluma muito pouco envelhecida. Nestes locais também foram encontradas as maiores concentrações médias de COV dos locais monitorados.

As concentrações obtidas neste trabalho também foram comparadas com dados da literatura para outros locais (Tabela 6.5 e Tabela 6.6), mostrando que os resultados obtidos estão coerentes

com valores encontrados em outros trabalhos. Além disso, as concentrações encontradas na RMC são menores que as encontradas em São Paulo e são mais parecidas com cidades com menos habitantes ou com características suburbanas. Isto pode ser devido à menor quantidade de fontes de emissão (veiculares e industriais) e também ao regime favorável de ventos na região, que auxilia a melhor dispersão dos poluentes atmosféricos. No Brasil, a frota veicular tem grande participação de veículos movidos a etanol, o que também reduz as emissões de COV.

Tabela 6.5 – Comparação das concentrações de COV, em $\mu\text{g m}^{-3}$, deste trabalho com referências da literatura.

Composto	JE	CT	SQ	BR	RF	Fives (FR) ¹	Caracas (VE) ²	Quito (EQ) ²	Santiago (CH) ²	Tarragona	Tarragona	Tarragona	Tarragona	Tarragona	
										(ES) Centro ³	(ES) Comercial ³	(ES) Centro histórico ³	(ES) Industrial ³	(ES) Refinaria ³	
3mPent	0,493	0,529	0,256	0,441	1,944	0,58									
nHex	0,727	1,232	0,569	1,013	3,628	0,88	18,8		23						
mCPent	0,499	0,769	0,315	0,598	2,766										
Bz	0,571	0,788	0,638	0,746	1,491	2,72	14,2	5	14,8	14,3	7,1	2,2	3,0	3,3	
CHex	0,548	0,333	0,167	0,864	1,955										
2mHex	0,478	0,662	0,312	0,540	2,183										
3mHex	0,342	0,596	0,290	0,523	2,093										
nHep	0,482	1,084	0,530	1,011	4,435	0,63	10,5	3,3	13,3						
mCHex	0,156	0,548	0,484	0,566	2,636										
Tol	2,187	6,635	3,315	5,609	12,758	9,53	28,9	15,2	29,8	90,0	19,3	9,6	7,8	8,3	
nOct	0,337	0,751	0,440	0,740	1,823	0,25									
EtilBz	0,662	0,822	0,512	0,914	1,167	1,23	5	2,2	6,5	13,9	3,5	2,9	6,0	7,0	
m,p-Xil	0,879	2,401	1,110	1,487	3,127	3,36	16,4	6,4	25,2	40,2	9,9	7,3	3,6	4,8	
Estir	0,300	0,479	0,257	0,499	0,935					2,9	0,5	0,7	4,7	8,2	
o-Xil	0,385	0,996	0,432	0,624	1,539	1,18	5,7	2	8,9	14,6	3,3	1,9	1,4	8,2	
1,3,5- TMB	0,216	0,396	0,168	0,238	0,402	0,38	3,3		4,7	2,6	0,6	0,6	0,2	0,3	
1,2,4- TMB	0,787	1,809	0,639	1,011	2,184	1,07				8,8	2,3	1,7	0,8	1,8	
nDec	0,350	0,362	0,392	0,307	0,537										

¹BORBON *et al.*, 2003.

²GEE e SOLARS, 1998.

³RAS *et al.*, 2007.

Tabela 6.6 – Comparação das concentrações de COV, em ppbv, deste trabalho com referências da literatura.

Composto	JE	CT	SQ	BR	RF	São Paulo Canisters ¹	São Paulo Tubos ¹	Research Triangle Park ¹	Nashville ¹	Hong Kong (Rural) ²	Hong Kong (Urbano) ²	Hong Kong (Suburbano 1) ²	Hong Kong (Suburbano 2) ²
3mPent	0,103	0,166	0,091	0,139	0,603								
nHex	0,147	0,370	0,169	0,318	1,071	2,0		0,2	0,2				
mCPent	0,110	0,255	0,109	0,216	0,971								
Bz	0,171	0,302	0,249	0,262	0,500	2,6	2,5	0,4	0,5	0,402	0,417	0,464	0,731
CHex	0,114	0,103	0,045	0,269	0,620								
2mHex	0,080	0,173	0,082	0,146	0,588								
3mHex	0,097	0,153	0,073	0,140	0,571								
nHep	0,099	0,284	0,143	0,276	1,060	1,2		0,1	0,0				
mCHex	0,060	0,150	0,168	0,169	0,672								
Tol	0,540	1,876	0,923	1,555	3,300	9,0	15,1	0,4	0,7	1,033	2,765	2,265	4,34
nOct	0,061	0,172	0,100	0,168	0,400	1,0		0,0	0,0				
EtilBz	0,139	0,232	0,143	0,248	0,312	2,0	3,5	0,1	0,1	0,123	0,395	0,346	0,545
m,p-Xil	0,215	0,658	0,302	0,408	0,918	4,6	7,8	0,2	0,3	0,157	0,703	0,489	0,93
Estir	0,074	0,135	0,074	0,136	0,264	0,7	1,6	0,1	0,0				
o-Xil	0,120	0,267	0,120	0,173	0,420	1,5	2,4	0,1	0,1	0,057	0,222	0,163	0,306
1,3,5-TMB	0,052	0,090	0,040	0,052	0,093		0,7	0,0	0,1				
1,2,4-TMB	0,169	0,404	0,143	0,228	0,447		2,3	1,6	0,2				
nDec	0,059	0,067	0,048	0,063	0,109	0,3		0,1	0,0				

¹COLÓN *et al.*, 2001.

²GUO *et al.*, 2007.

³BADOL *et al.*, 2008.

7. CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado na análise dos resultados deste trabalho foi possível obter as seguintes conclusões:

- O inventário de emissões e o estudo de dispersão constituíram etapas importantes do trabalho que possibilitaram o conhecimento prévio da região a partir de estimativas e simulações, que foram posteriormente corroboradas pelos resultados do monitoramento de COV.
- O monitoramento de COV utilizando a técnica de amostragem passiva possibilitou o conhecimento das concentrações deste tipo de poluente na Região Metropolitana de Campinas. Dentre as técnicas de amostragem disponíveis, optou-se pela utilização de tubos preenchidos com resina Tenax TA e exposição passiva, a qual se mostrou uma técnica adequada para a amostragem de COV, além de ser de fácil manutenção, utilização, preparação e portabilidade, o que também facilita a logística de amostragem, permitindo a abrangência de maior área de monitoramento.
- A utilização da técnica de dessorção térmica acoplada a cromatografia gasosa para análise das amostras e obtenção das curvas analíticas forneceu bons resultados, alta reprodutibilidade e baixos limites de detecção, fatores muito importantes, principalmente no caso deste estudo, nos quais as concentrações são muito baixas (na faixa de ppb).
- O monitoramento de COV mostrou que os principais compostos encontrados em atmosferas urbanas correspondem àqueles típicos de emissões de combustíveis, principalmente por emissões veiculares, como n-hexano, metilciclopentano, n-heptano, metilcicloexano, tolueno, m,p-xileno, e produtos de combustão, como NO_x, SO₂ e MP.
- Os locais amostrados na primeira fase do monitoramento apresentaram características semelhantes entre si, principalmente relacionadas ao perfil de tráfego de veículos de cada local e da distância das fontes de emissão. Foi possível observar que os locais mais distantes de regiões urbanizadas, como Limeira (LM), Joaquim Egídio (JE), São Quirino (SQ) e Parque Brasil 500 (BR) apresentaram as menores concentrações de COV, bem como características de poluentes de transporte (apontado pelo parâmetro X:E). O local de monitoramento da refinaria de petróleo (RF) apresentou as maiores concentrações de todos os locais amostrados e pluma muito pouco envelhecida (elevada razão X:E) por apresentar influência direta de fontes de emissão.

- Os dados desta primeira fase de monitoramento foram analisados estatisticamente pelo método de matrizes de correlação. Esta técnica é simples, de fácil execução e interpretação, e pode ser utilizada como análise estatística preliminar. Os resultados mostraram que, de forma geral, em todos os locais existem correlações significativas dos COV entre si, indicando que eles são provenientes da mesma fonte de emissão. Também foram apresentadas algumas correlações importantes de COV com parâmetros meteorológicos, como radiação e velocidade do vento.
- Outra conclusão obtida a partir da análise dos resultados da primeira fase do monitoramento foi com relação às similaridades das concentrações e dos perfis de COV apresentados por alguns locais de monitoramento, de forma que foram selecionados os locais JE, CT, SQ, BR e RF para a continuidade do trabalho de monitoramento.
- A segunda fase do monitoramento foi realizada em 5 locais da RMC, dos quais o local RF, situado na Refinaria de Paulínia (REPLAN), apresentou as maiores concentrações de COV, confirmando o resultado obtido na primeira fase. Dentre os outros quatro locais, o local que apresentou maiores concentrações de COV de influência urbana foi CT, situado no centro de Campinas. Nesta etapa, a menor concentração de COV foi encontrada no local Joaquim Egídio (JE).
- A utilização de métodos quimiométricos para analisar os dados das campanhas de monitoramento de COV se mostrou de grande utilidade para avaliar estatisticamente dados com muitas variáveis. Neste estudo foram utilizadas as técnicas de análise de componentes principais e análise de agrupamento aglomerativo.
- O local JE, situado em Joaquim Egídio, representa uma região mais afastada do centro urbano de Campinas, na qual foram observadas as menores concentrações médias de COV. Observou-se também que o parâmetro B:T indica que as emissões são predominantemente veiculares e o parâmetro X:E indica que a pluma é envelhecida. Isto é devido à localização deste ponto à montante da região urbana de Campinas, mostrando que este local não apresenta grande influência da poluição desta cidade. Porém, recebe emissões de locais mais distantes, como Jundiaí e São Paulo.
- Os locais SQ e BR, situados no bairro São Quirino e Parque Brasil 500, respectivamente, são locais que também apresentam concentrações mais baixas de COV, devido à menor presença

de fontes de emissão. O local SQ apresenta-se mais próximo das fontes de emissão (maior razão X:E), representando a menor distância da região urbana, mas apresentou concentrações menores de COV. O local BR apresenta pluma mais envelhecida e, apesar da proximidade das fontes industriais, apresenta maior influência das emissões de transporte de Campinas, indicado pela predominância veicular.

- O local CT, situado no centro de Campinas, possui forte influência de emissões veiculares, representando um local tipicamente urbano, e mostrou a maior concentração média de COV dentre os locais com esta característica. A pluma de poluentes é muito pouco envelhecida (elevada razão X:E), indicando maior proximidade das fontes de emissão.
- O local de monitoramento da refinaria (RF) apresentou as concentrações mais elevadas de COV de todos os locais monitorados, como era esperado. As razões B:T e X:E confirmam a característica do local, que não apresenta predominância de emissões veiculares e a pluma é muito pouco envelhecida.
- A aplicação de métodos quimiométricos para a análise dos resultados da segunda fase do monitoramento levou em consideração os locais JE, CT, SQ e BR. O local RF foi excluído deste análise, pois as características de emissões são bem diversas dos demais locais. De forma geral, os COV apresentaram correlações muito significativas entre si, indicando que eles são provenientes de fontes com as mesmas características. Além disso, a concentração de ozônio apresenta maiores correlações com os parâmetros meteorológicos, principalmente da radiação solar, indicando a dependência da formação do ozônio com estes fatores.
- Com a realização deste trabalho foram determinadas as concentrações de COV na atmosfera da RMC e foram obtidas importantes informações sobre a dispersão destes poluentes. Este tipo de estudo foi realizado poucas vezes no Brasil.

Como propostas para trabalhos futuros sugere-se:

- Realização do monitoramento e análise de outros COV, como aldeídos, cetonas, alcoóis, hidrocarbonetos de origem biogênica, para melhor compreensão da composição da atmosfera da região. O monitoramento de aldeídos e cetonas poderá fornecer informações a respeito da atividade fotoquímica da região.
- Realização conjunta do monitoramento de COV com outros parâmetros de qualidade do ar, como CO, NO₂, SO₂ e O₃, também utilizando a técnica de amostragem passiva, que possibilitará melhor análise dos dados de cada micro-região.
- Realização deste tipo de estudo em outras localidades do país, incluindo cidades de médio porte, para obter mais informações com relação às concentrações de COV. Em cidades ainda em desenvolvimento, este tipo de trabalho é importante na avaliação da degradação da qualidade do ar em vista do aumento de fontes de emissões tanto veiculares quanto industriais. A criação de um banco de dados, quanto mais extenso possível, é importante para que seja possível a criação de parâmetros legais de emissão de COV na atmosfera.

PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO

Artigo em periódico (submetido)

UEDA, A.C.; TOMAZ, E. Inventário de emissões de fontes veiculares da Região Metropolitana de Campinas, São Paulo. **Química Nova**.

Artigos completos publicados em congresso

UEDA, A.C.; SOARES, S.T.; MARQUI, E.A.H.; TOMAZ, E. Avaliação das condições de dessorção térmica na análise de compostos orgânicos voláteis (COV's) de atmosfera urbana. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XVII, 2008, Recife – PE.

UEDA, A.C.; TOMAZ, E. Inventário de emissões e estudo de dispersão de fontes fixas e móveis da região de Campinas – SP. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 25º, 2009, Recife – PE.

UEDA, A.C., TOMAZ, E. Monitoramento passivo de compostos orgânicos voláteis (COV) na Região Metropolitana de Campinas – SP. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 25º, 2009, Recife – PE.

TRESMONDI, A.C.C.L.; UEDA, A.C.; TOMAZ, E.; MARQUI, E.A.H.; BEPPU, L. Concentrações interior e exterior de compostos orgânicos voláteis em uma residência em Americana – SP. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XVIII, 2010, Foz do Iguaçu – PR.

REFERÊNCIAS

- ADAMI, G., LARESE, F., VENIER, M., BARBIERI, P., LO COCO, F., REISENHOFER, E. Penetration of benzene, toluene and xylenes contained in gasolines through human abdominal skin in vitro. *Toxicology in Vitro*, v. 20, n. 8, p. 1321-1330, dezembro 2006.
- ALBUQUERQUE, ÉDLER LINS DE Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera Urbana da Região Metropolitana de São Paulo. Campinas: Faculdade da Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 499 p. Tese (Doutorado).
- ALVES, C., PIO, C., GOMES, P. Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera. *Química Nova*, v. 29, n. 3, p. 477-488, june 2006.
- ANDRADE, M.V.A.S., PINHEIRO, H.L.C., PEREIRA P.A.P., ANDRADE, J.B. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1117-1131, novembro-dezembro 2002.
- AUER, J. A. H. Correlation of Land Use and Cover with Meteorological Anomalies. *Journal of Applied Meteorology*, v.17, n. 5, p.636-643, may 1978.
- BADOL, C., LOCOGE, N., LÉONARDIS, T., GALLOO, J. Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions – Part I: Study area description, data set acquisition and qualitative data analysis of the data set. *Science of the Total Environment*, v. 389, n. 2-3, p. 441-452, january 2008.
- BAIRD, C. *Química ambiental*. Porto Alegre: Bookman, 2002, 624 p.
- BOÇON, FERNANDO TADEU Modelagem matemática do escoamento e da dispersão de poluentes na microescala atmosférica. Florianópolis: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998. 290 p. Tese (Doutorado).
- BORBON, A., FONTAINE H., LOCOGE, N., VEILLEROT, M., GALLOO, J.C. Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterization in urban air – Part I: source identification. *Atmospheric Environment*, v. 37, n. 29, p. 4051-4064, september 2003.
- BRASIL. Resolução CONAMA n° 003 de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. *Diário Oficial da União*, Brasília, 22 de agosto de 1990, Seção 1, p. 15937-15939.
- BRASIL. Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores – ANFAVEA. Disponível em: <http://www.anfavea.com.br/anuario.html> Acesso em: 10 de junho de 2009.
- CARVALHO-OLIVEIRA, R., POZO, R.M.K., LOBO, D.J.A., LICHTENFELS, A.J.F.C., MARTINS-JUNIOR, H.A., BUSTILHO, J.O.W.V., SAIKI, M., SATO, I.M., SALDIVA, P.H.N. Diesel emissions significantly influence composition and mutagenicity of ambient particles: a case study in São Paulo, Brazil. *Environmental Research*, v. 98, n. 1, p. 1-7, may 2005.

CASTRO, S.E.P. Modelagem matemática e aproximação numérica do estudo de poluentes no ar. Campinas: Instituto de Matemática, Estatística e Ciência da Computação, Universidade Estadual de Campinas, 1993. 133 p. Dissertação (Mestrado).

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade do ar do Estado de São Paulo 2001. São Paulo: CETESB, 2002. 124 p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2002. São Paulo: CETESB, 2003. 131 p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2003. São Paulo: CETESB, 2004. 137 p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2004. São Paulo: CETESB, 2005. 128 p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2005. São Paulo: CETESB, 2006. 140 p.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade do ar no estado de São Paulo 2009. São Paulo: CETESB, 2010. 290 p.

CETIN, E.; ODABASI, M.; SEYFIOGLU, R. Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. *The Science of the Total Environment*, v. 312, n. 1-3, p. 103-112, august 2003.

COLÓN, M.; PLEIL, J.D.; HARTLAGE, T.A., GUARDANI, M.L.; MARTINS, M.H. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 35, n. 23, p. 4017-4031, august 2001.

COSTA NETO, P.L.O. Estatística. São Paulo: Edgard Blücher, 1977, 264 p.

DE MELO LISBOA, H. Capítulo VIII – Meteorologia e Dispersão Atmosférica. Florianópolis: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 2007. 54 p. Notas de aula. Disponível em: www.lcqa.ufsc.br/aula_livro.php .

DERWENT, R.G. Sources, distributions and fates of VOCs in the atmosphere. *Environmental Science and Technology*, v. 4, p. 1–15, 1995.

DETRAN – SP – Departamento Estadual de Trânsito de São Paulo. Disponível em: http://www.detran.sp.gov.br/frota/frota_ano.asp. Acesso em: 10 de maio de 2008.

EEA – European Environment Agency. Atmospheric Emission Inventory Guidebook, 3^a ed. 2003.

EINAX, J.W.; ZWANZIGER, H.W.; GEIß, S. Chemometrics in Environmental Analysis. Weinheim: VCH, 1997, 384 p.

EMEP – European Monitoring and Evaluation Programme. EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook. 2007.

Estado de Nova Iorque. Departamento de Conservação Ambiental. *Regulations – Chapter III, Subchapter B: Air Quality Classifications and Standards. Part 257: Air Quality Standards, Subpart 257-6: Ambient Air Quality Standard – Hydrocarbons (Non-methane)*. Disponível em: <http://www.dec.ny.gov/regs/4148.html#14276>. Acesso em: 14 de novembro de 2010.

FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Governo do Estado do Rio de Janeiro. Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, maio de 2004.

GEE, I.L.; SOLARS, C.J. Ambient air levels of volatile organic compounds in latin american and asian cities. *Chesmophere*, v. 36, n. 11, p. 2497-2506, may 1998.

GONÇALVES, F.L.T.; CARVALHO, L.M.V.; CONDE, F.C.; LATORRE, M.R.D.O.; SALDIVA, P.H.N.; BRAGA A.L.F. The effects of air pollution and meteorological parameters on respiratory morbidity during the summer in São Paulo City. *Environment International*, v. 31, n. 3, p. 343-349, april 2005.

GUO, H.; SO, K.L.; SIMPSON, I.J.; BARLETTA, B.; MEINARDI, S.; BLAKE, D.R. 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, march 2007.

HAIR, Jr., J.F.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L., BLACK, W.C. *Análise Multivariada de Dados*. 5ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2005, 593 p.

HARPER, M. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A*, v. 885, n. 1-2, p. 129-151, july 2000.

HO, K.F.; LEE, S.C.; GUO, H.; TSAI, W.Y. Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong. *Science of the Total Environment*, v. 322, n. 1-3, p. 155-166, april 2004.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/default.php>. Acesso em: 10 de julho de 2009.

IRWIN, J. S. Proposed Criteria for Selection of Urban Versus Rural Dispersion Coefficients. Research Triangle Park: Meteorology and Assessment Division, 1978. Relatório.

ISSRC – International Sustainable Systems Research Center. Disponível em: <http://www.issrc.org/ive/>. Acesso em: 10 de maio 2008.

JIA, C.; BATTERMAN, S.; GODWIN, C. VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods – Part 2: Factors affecting indoor and outdoor concentrations. *Atmospheric Environment*, v. 42, n. 9, p. 2101-2116, march 2008.

JOHNSON, R.A.; BHATTACHARYYA, G.K. *Statistics: principles and methods*. 3ª edição. Nova Iorque: John Wiley and Sons, Inc., 1996, 720 p.

JOSEPH, P.M. Can fine particulate matter explain the paradoxical ozone associations? *Environment International*, v. 34, p. 1185-1191, march 2008.

KAUS, R. Detection limits and quantitation limits in the view of international harmonization and the consequences for analytical laboratories. *Accreditation and Quality Assurance*, v. 3, p. 150-154, January 1998.

LEE, S.C., CHIU, M.Y., HO, K.F., ZOU, S.C., WANG, X. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, v. 48, n. 3, p. 375-382, july 2002.

LUCON, OSWALDO DOS SANTOS Modelo Horus – Inventário de emissões de poluentes atmosféricos pela queima de combustíveis em indústrias no Estado de São Paulo. São Paulo: Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo (Escola Politécnica, Faculdade de Economia e Administração, Instituto de Eletrotécnica e Energia e Instituto de Física), Universidade de São Paulo, 2003. 244 p. Tese (Doutorado).

MALLORQUÍ, M.R.; MARCÉ-RECASENS, R.M.; BORRUL-BALLARÍN, F. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, v. 72, n. 3, p. 941-950, may 2007.

MARTINS, L.D. ANDRADE, M.F., YNOUE, R.Y., ALBUQUERQUE, E.D., TOMAZ, E., VASCONCELLOS, P.C. Ambiental volatile organic compounds in the megacity of São Paulo. *Química Nova*, v. 31, n. 9, p. 2009-2013, 2008.

MOITA NETO, J.M.; MOITA, G.C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Química Nova*, v. 21, n. 4, p. 467-469, july-august 1998.

MONOD, A., SIVE, B.C., AVINO, P., CHEN, T., BLAKE, D.R., ROWLAND, F.S. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmospheric Environment*, v. 35, n. 1, p. 135-149, 2001.

MONTERO, L.; VASCONCELLOS, P.C.; SOUZA, S.R.; PIRES, M.A.F.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.R.; ANDRADE, M.F.; CARVALHO, L.R.F. Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo City, Brazil. *Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 15, p. 3071-3081, june 2001.

MOREIRA, D.; TIRABASSI, T. Modelo matemático de dispersão de poluentes na atmosfera: um instrumento técnico para a gestão ambiental. *Ambiente e Sociedade*, v. VII, n. 2, p.159-171, July-december 2004.

MURGEL, E.M.; SZWARC, A.; SANTOS, M.D.S.R.; BRANCO, G.M.; CARVALHO, H. Inventário de Emissão Veicular – Metodologia de Cálculo. *Engenharia Sanitária*, v. 26, n. 3, p. 292-296, july-september 1987.

NOVAES, P.; SALDIVA, P.H.N.; MATSUDA, M.; MACCHIONE, M.; RANGEL, M.P.; KARA-JOSÉ, N.; BERRA, A. The effects of chronic exposure to traffic derived air pollution on the ocular surface. *Environmental Research*, v. 110, n. 4, p. 372-374, may 2010.

Official Journal of the European Communities. Council Directive 1999/13/EC of 11 March 1999 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations. 1999. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1999:085:0001:0022:EN:PDF>. Acesso em: 22 de outubro de 2010.

Official Journal of the European Communities. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. 2008. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EN:PDF>. Acesso em: 13 de novembro de 2010.

OTTO, M. Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, 314 p.

PARRA, M.A., ELUSTONDO, D., BERMEJO, R., SANTAMARÍA, J.M. Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO₂) in a medium size city in Northern Spain. Science of the Total Environment, v. 407, n. 3, p. 999-1009, January 2009.

PIRES, DILSON OJEDA Inventário de Emissões Atmosféricas de Fontes Estacionárias e sua Contribuição para a poluição do ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. 2005. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005. 188 p. Dissertação (Mestrado).

PIRES-NETO, R.C.; LICHTENFELS A.J.; SOARES, S.R.; MACCHIONE, M., SALDIVA, P.H.N.; DOLHNIKOFF, M. Effects of São Paulo air pollution on the upper airways of mice. Environmental Research, v. 101, n. 3, p. 356-361, July 2006.

RAS, M.R.; BORRULL, F.; MARCÉ, R.M. Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. Trends in Analytical Chemistry, v. 28, n. 3, p. 347-360, March 2009.

RÉ-POPPI, N., ALMEIDA, F.F.P., CARDOSO, C.A.L., RAPOSO Jr., J.L., VIANA, L.H., SILVA, T.Q., SOUZA, J.L.C., FERREIRA, V.S. Screening analysis of type C Brazilian gasoline by gas chromatography – Flame ionization detector. Fuel, v. 88, n. 3, p. 418-423, March 2009.

SANTOS, F.J.; GALCERAN, M.T. The application of gas chromatography to environmental analysis. Trends in Analytical Chemistry, v. 21, n. 9-10, p. 672-685, September 2002.

SÃO PAULO. Secretaria de Economia e Planejamento – Região Administrativa de Campinas. São Paulo: 2007.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. New York: John Wiley, Sons, 1997, 1326 p.

SILLMAN, S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. Atmospheric Environment, v. 33, n. 12, p. 1821-1845, June 1999.

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

SOUSA, KELLY ROBERTA PALMA Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia. 2002. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002. 203 p. Dissertação (Mestrado).

STATSOFT, Inc. Electronic Statistics Textbook. Disponível em: <http://www.statsoft.com/textbook/>. Acesso em: 21 de junho de 2010.

TOMAZ, E. Introdução à Engenharia Ambiental – Poluição do Ar. Campinas: Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, 2008. 197 p. Notas de aula.

TURNER, D.B. Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates. Environmental Health Series – Air Pollution. U.S. Department of Health, Education and Welfare. 84 p. 1970.

UEDA, A.C.; SOARES, S.T.; MARQUI, E.A.H.; TOMAZ, E. Avaliação das Condições de Dessorção Térmica na Análise de Compostos Orgânicos Voláteis (COV's) de Atmosfera Urbana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, XVII, 2008, Recife. Anais. Recife: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2008.

U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) SCREEN3 Model User's Guide. North Carolina: Office of Air Quality Planning and Standards Emissions, Monitoring, and Analysis Division, 1995. 68 p. Relatório.

U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) Handbook for criteria pollutant inventory development: a beginners's guide for point and area sources. 1999.

U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) Compendium Method TO-17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. 1999b.

U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) Meteorological Monitoring Guidance for Regulatory Modeling Applications. 2000.

U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) Introduction to stationary point source emission inventory development. 2001.

U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) Support Center for Regulatory Atmospheric Modeling – Preferred/Recommended Models. Disponível em: http://www.epa.gov/ttn/scram/dispersion_prefrec.htm Acesso em: 13 de setembro de 2010a.

U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) Definition of Volatile Organic Compounds (VOC). Disponível em: http://www.epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozonetech/def_voc.htm. Acesso em: 12 de outubro de 2010b.

U.S. GS (U.S. Geological Survey) The National Map Seamless Server. Disponível em: <http://seamless.usgs.gov>. Acesso em: 16 de abril de 2009.

WIDEQVIST, U.; VESELY, V.; JOHANSSON, C.; POTTER, A., BRORSTRÖM-LUNDÉN, E.; SJÖBERG, K.; JONSSON, T. Comparison of measurement methods for benzene and toluene. Atmospheric Environment, v. 37, n. 14, p. 1963-1973, may 2003.

WOOLFENDEN, E. Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption-capillary CG analysis: summary of data and practical guidelines. *Journal of Air e Waste Management Association*, v. 47, n.1, p. 20-36, 1997.

ZANETTI, P. *Air Pollution Modeling: Theories, Computational Methods and Available Software*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990, 444p.

ANEXO A

Memória de cálculo e tabelas referentes ao inventário de emissões veiculares da Região Metropolitana de Campinas (RMC).

A seguir é apresentada a memória de cálculo para o cálculo da estimativa de emissões. Toma-se como exemplo o cálculo das emissões de CO para automóveis movidos a gasolina do ano de 2008.

Para este ano, o número de automóveis é igual a 18.739 (Tabela A.3). Aplicando a distribuição etária e por tipo de combustível, obtém-se o número de automóveis movido a gasolina igual a 1.087 (Tabela A.4). Os automóveis deste ano têm idade igual a 1 ano e quilometragem média percorrida igual a 20.000 km/ano. O fator de emissão médio para veículos novos é igual a 0,37 (CETESB, 2009). A correção do fator de emissão é feita através do fator de deterioração (Equação 3.4):

$$FD_{CO} = \frac{56,34 + 2,55 Y}{56,34}$$

Na qual:

$$Y = \frac{z}{1,61 \times 10^4} \quad (3.6)$$

e

$$z = 367,87 v^2 + 13644 v \quad (3.3)$$

Sendo z , a quilometragem acumulada (km), e v , a idade do veículo (ano).

Substituindo $v = 1$ ano na Equação (3.3), obtém-se

$$z = (367,87 \times 1^2) + (13644 \times 1) = 14011,87 \text{ km}$$

e calculando Y pela Equação (3.6):

$$Y = \frac{14011,87}{1,61 \times 10^4} = 0,87$$

Assim, o fator de deterioração para emissão de CO é dado por:

$$FD_{CO} = \frac{56,34 + 2,55(0,87)}{56,34} = 1,04$$

Com o fator de deterioração calcula-se o fator de emissão corrigido, através da equação:

$$FE^* = FE \times FD$$

fornecendo

$$FE^* = 0,37 \times 1,04 = 0,38$$

Finalmente, calcula-se a taxa de emissão de CO para automóveis movidos a gasolina do ano de 2008, pela Equação (3.7):

Taxa de emissão = n° de veículos × km média percorrida × fator de emissão corrigido

$$\text{Taxa de emissão} = 1.087 \times 20.000 \times 0,38 = 8,36 \times \frac{10^6 \text{ g}}{\text{ano}} \text{ ou } 8,36 \text{ t/ano}$$

Para obter a taxa de emissão de CO para todos os automóveis movidos a gasolina são somadas as taxas de emissão de CO para os automóveis de cada ano, como o exemplo mostrado.

As tabelas apresentadas a seguir são referentes à etapa de inventário de emissões veiculares da RMC e mostram a distribuição etária, a distribuição por categoria de veículo e por tipo de combustível da frota desta região. Também são mostradas como exemplo duas tabelas que contêm a memória de cálculo das estimativas de emissões realizadas neste trabalho.

Tabela A.1 – Distribuição etária da Frota da RMSP.

Ano	nº de veículos	%	Ano	nº de veículos	%
pré-1957	5.670	0,09	1983	102.437	1,70
1957	474	0,01	1984	93.003	1,55
1958	629	0,01	1985	107.429	1,79
1959	982	0,02	1986	127.745	2,12
1960	1.169	0,02	1987	92.863	1,54
1961	2.497	0,04	1988	112.749	1,87
1962	2.557	0,04	1989	119.949	1,99
1963	2.726	0,05	1990	109.961	1,83
1964	3.770	0,06	1991	120.005	1,99
1965	4.941	0,08	1992	112.056	1,86
1966	7.642	0,13	1993	167.794	2,79
1967	6.813	0,11	1994	211.495	3,52
1968	11.343	0,19	1995	270.476	4,50
1969	11.375	0,19	1996	260.067	4,32
1970	14.790	0,25	1997	317.396	5,28
1971	20.451	0,34	1998	244.354	4,06
1972	31.445	0,52	1999	192.963	3,21
1973	36.067	0,60	2000	246.348	4,10
1974	54.422	0,90	2001	249.590	4,15
1975	56.121	0,93	2002	232.392	3,86
1976	70.913	1,18	2003	220.421	3,66
1977	69.007	1,15	2004	264.245	4,39
1978	88.940	1,48	2005	299.867	4,98
1979	99.795	1,66	2006	340.933	5,67
1980	99.180	1,65	2007	412.560	6,86
1981	72.273	1,20	2008	121.164	2,01
1982	89.202	1,48	TOTAL	6.015.456	100,00

Tabela A.2 – Distribuição etária da Frota da RMC.

Ano	nº de veículos	%	Ano	nº de veículos	%
pré-1957	1.260	0,09	1983	22.761	1,70
1957	105	0,01	1984	20.665	1,55
1958	140	0,01	1985	23.870	1,79
1959	218	0,02	1986	28.384	2,12
1960	260	0,02	1987	20.634	1,54
1961	555	0,04	1988	25.052	1,87
1962	568	0,04	1989	26.652	1,99
1963	606	0,05	1990	24.433	1,83
1964	838	0,06	1991	26.664	1,99
1965	1.098	0,08	1992	24.898	1,86
1966	1.698	0,13	1993	37.283	2,79
1967	1.514	0,11	1994	46.993	3,52
1968	2.520	0,19	1995	60.098	4,50
1969	2.527	0,19	1996	57.786	4,32
1970	3.286	0,25	1997	70.524	5,28
1971	4.544	0,34	1998	54.294	4,06
1972	6.987	0,52	1999	42.875	3,21
1973	8.014	0,60	2000	54.737	4,10
1974	12.092	0,90	2001	55.458	4,15
1975	12.470	0,93	2002	51.636	3,86
1976	15.756	1,18	2003	48.976	3,66
1977	15.333	1,15	2004	58.714	4,39
1978	19.762	1,48	2005	66.629	4,98
1979	22.174	1,66	2006	75.754	5,67
1980	22.037	1,65	2007	91.669	6,86
1981	16.059	1,20	2008	26.922	2,01
1982	19.820	1,48	TOTAL	1.336.603	100,00

Tabela A.3 – Número de veículos de acordo com o tipo e a distribuição etária para a RMC.

Ano	Tipo de veículo				Ano	Tipo de veículo			
	AUTO*	CL**	VP***	MO****		AUTO*	CL**	VP***	MO****
pré-1957	877	85	50	247	1983	15.843	1.539	908	4.471
1957	73	7	4	21	1984	14.384	1.397	825	4.059
1958	97	9	6	27	1985	16.615	1.614	953	4.688
1959	152	15	9	43	1986	19.757	1.919	1.133	5.575
1960	181	18	10	51	1987	14.362	1.395	823	4.053
1961	386	38	22	109	1988	17.438	1.694	1.000	4.921
1962	395	38	23	112	1989	18.552	1.802	1.064	5.235
1963	422	41	24	119	1990	17.007	1.652	975	4.799
1964	583	57	33	165	1991	18.560	1.803	1.064	5.237
1965	764	74	44	216	1992	17.331	1.683	994	4.890
1966	1.182	115	68	334	1993	25.951	2.521	1.488	7.323
1967	1.054	102	60	297	1994	32.710	3.177	1.875	9.230
1968	1.754	170	101	495	1995	41.832	4.063	2.398	11.804
1969	1.759	171	101	496	1996	40.223	3.907	2.306	11.350
1970	2.287	222	131	645	1997	49.089	4.768	2.814	13.852
1971	3.163	307	181	893	1998	37.792	3.671	2.167	10.664
1972	4.863	472	279	1.372	1999	29.844	2.899	1.711	8.421
1973	5.578	542	320	1.574	2000	38.101	3.701	2.184	10.751
1974	8.417	818	483	2.375	2001	38.602	3.750	2.213	10.893
1975	8.680	843	498	2.449	2002	35.942	3.491	2.061	10.142
1976	10.968	1.065	629	3.095	2003	34.091	3.311	1.954	9.620
1977	10.673	1.037	612	3.012	2004	40.869	3.970	2.343	11.532
1978	13.756	1.336	789	3.882	2005	46.378	4.505	2.659	13.087
1979	15.435	1.499	885	4.355	2006	52.729	5.122	3.023	14.879
1980	15.339	1.490	879	4.328	2007	63.807	6.198	3.658	18.005
1981	11.178	1.086	641	3.154	2008	18.739	1.820	1.074	5.288
1982	13.796	1.340	791	3.893	TOTAL	930.364	90.373	53.339	262.527

*AUTO = automóveis; **CL = comerciais leves; ***VP = veículos pesados; ****MO = motocicletas.

Tabela A.4 – Distribuição etária e por tipo de combustível para Automóveis.

Ano	Gasolina		Etanol		Bicombustível	
	%	nº de veículos	%	nº de veículos	%	nº de veículos
pré-1957	100,0	877	0,0	0	0,0	0
1957	100,0	73	0,0	0	0,0	0
1958	100,0	97	0,0	0	0,0	0
1959	100,0	152	0,0	0	0,0	0
1960	100,0	181	0,0	0	0,0	0
1961	100,0	386	0,0	0	0,0	0
1962	100,0	395	0,0	0	0,0	0
1963	100,0	422	0,0	0	0,0	0
1964	100,0	583	0,0	0	0,0	0
1965	100,0	764	0,0	0	0,0	0
1966	100,0	1.182	0,0	0	0,0	0
1967	100,0	1.054	0,0	0	0,0	0
1968	100,0	1.754	0,0	0	0,0	0
1969	100,0	1.759	0,0	0	0,0	0
1970	100,0	2.287	0,0	0	0,0	0
1971	100,0	3.163	0,0	0	0,0	0
1972	100,0	4.863	0,0	0	0,0	0
1973	100,0	5.578	0,0	0	0,0	0
1974	100,0	8.417	0,0	0	0,0	0
1975	100,0	8.680	0,0	0	0,0	0
1976	100,0	10.968	0,0	0	0,0	0
1977	100,0	10.673	0,0	0	0,0	0
1978	100,0	13.756	0,0	0	0,0	0
1979	99,7	15.388	0,3	46	0,0	0
1980	71,5	10.968	28,5	4.372	0,0	0
1981	71,3	7.970	28,7	3.208	0,0	0
1982	61,9	8.540	38,1	5.256	0,0	0
1983	11,5	1.822	88,5	14.021	0,0	0
1984	5,4	777	94,6	13.607	0,0	0
1985	4,0	665	96,0	15.951	0,0	0
1986	7,9	1.561	92,1	18.197	0,0	0
1987	5,6	804	94,4	13.558	0,0	0
1988	11,6	2.023	88,4	15.415	0,0	0
1989	39,0	7.235	61,0	11.316	0,0	0
1990	86,8	14.762	13,2	2.245	0,0	0
1991	78,4	14.551	21,6	4.009	0,0	0
1992	72,4	12.548	27,6	4.783	0,0	0
1993	74,8	19.412	25,2	6.540	0,0	0
1994	89,4	29.243	10,6	3.467	0,0	0
1995	97,7	40.870	2,3	962	0,0	0
1996	99,5	40.021	0,5	201	0,0	0
1997	99,9	49.040	0,1	49	0,0	0
1998	99,9	37.755	0,1	38	0,0	0

1999	99,0	29.546	1,0	298	0,0	0
2000	99,2	37.796	0,8	305	0,0	0
2001	98,8	38.139	1,2	463	0,0	0
2002	96,1	34.541	3,9	1.402	0,0	0
2003	93,5	31.875	3,0	1.023	3,5	1.193
2004	74,7	30.529	3,8	1.553	21,5	8.787
2005	44,5	20.638	2,3	1.067	53,2	24.673
2006	16,8	8.859	0,1	53	83,1	43.818
2007	9,4	5.998	0,0	0	90,6	57.810
2008	5,8	1.087	0,0	0	94,2	17.653
TOTAL		633.025		143.406		153.933

Tabela A.5 – Distribuição etária e por tipo de combustível para Comerciais Leves.

Ano	Gasolina		Etanol		Bicombustível		Diesel	
	%	nº de veículos	%	nº de veículos	%	nº de veículos	%	nº de veículos
pré-1957	100,0	85	0,0	0	0,0	0	0,0	0
1957	100,0	7	0,0	0	0,0	0	0,0	0
1958	100,0	9	0,0	0	0,0	0	0,0	0
1959	98,9	15	0,0	0	0,0	0	1,1	0
1960	99,4	17	0,0	0	0,0	0	0,6	0
1961	100,0	38	0,0	0	0,0	0	0,0	0
1962	99,2	38	0,0	0	0,0	0	0,8	0
1963	97,3	40	0,0	0	0,0	0	2,7	1
1964	95,9	54	0,0	0	0,0	0	4,1	2
1965	98,0	73	0,0	0	0,0	0	2,0	1
1966	98,6	113	0,0	0	0,0	0	1,4	2
1967	98,8	101	0,0	0	0,0	0	1,2	1
1968	98,6	168	0,0	0	0,0	0	1,4	2
1969	98,5	168	0,0	0	0,0	0	1,5	3
1970	99,1	220	0,0	0	0,0	0	0,9	2
1971	99,3	305	0,0	0	0,0	0	0,7	2
1972	99,3	469	0,0	0	0,0	0	0,7	3
1973	99,5	539	0,0	0	0,0	0	0,5	3
1974	99,5	814	0,0	0	0,0	0	0,5	4
1975	99,4	838	0,0	0	0,0	0	0,6	5
1976	98,7	1.052	0,0	0	0,0	0	1,3	14
1977	96,4	999	0,0	0	0,0	0	3,6	37
1978	94,8	1.267	0,0	0	0,0	0	5,2	69
1979	82,6	1.238	0,9	13	0,0	0	16,5	247
1980	63,8	951	15,2	226	0,0	0	21,0	313
1981	37,6	408	11,1	121	0,0	0	51,3	557
1982	24,4	327	24,3	326	0,0	0	51,3	687
1983	10,9	168	52,4	806	0,0	0	36,7	565
1984	5,0	70	64,6	903	0,0	0	30,4	425
1985	4,8	77	68,6	1.107	0,0	0	26,6	429
1986	7,7	148	68,2	1.309	0,0	0	24,1	463
1987	7,8	109	69,2	965	0,0	0	23,0	321
1988	10,2	173	60,5	1.025	0,0	0	29,3	496
1989	29,0	523	39,3	708	0,0	0	31,7	571
1990	62,5	1.032	9,1	150	0,0	0	28,4	469
1991	57,8	1.042	16,3	294	0,0	0	25,9	467
1992	52,7	887	24,0	404	0,0	0	23,3	392
1993	50,2	1.265	20,8	524	0,0	0	29,0	731
1994	59,2	1.881	11,2	356	0,0	0	29,6	941
1995	74,8	3.039	3,2	130	0,0	0	22,0	894
1996	83,2	3.251	0,5	20	0,0	0	16,3	637
1997	76,6	3.653	0,1	5	0,0	0	23,3	1.111
1998	69,9	2.566	0,1	4	0,0	0	30,0	1.101

1999	65,4	1.896	0,6	17	0,0	0	34,0	986
2000	63,1	2.335	0,3	11	0,0	0	36,6	1.355
2001	61,2	2.295	1,6	60	0,0	0	37,2	1.395
2002	58,4	2.039	4,9	171	0,0	0	36,7	1.281
2003	61,2	2.027	1,9	63	5,2	172	31,7	1.050
2004	48,6	1.929	0,5	20	21,8	865	29,1	1.155
2005	34,9	1.572	0,6	27	33,5	1.509	31,0	1.397
2006	20,2	1.035	0,1	5	49,6	2.541	30,1	1.542
2007	16,2	1.004	0,0	0	58,6	3.632	25,2	1.562
2008	18,7	340	0,0	0	55,2	1.005	26,1	475
TOTAL		46.711		9.771		9.724		24.168

Tabela A.6 – Fator de Emissão Corrigido para Emissões de CO para automóveis movidos a gasolina.

Ano	Idade	FE ¹ (g/km)	km acumulada (km) ²	Y ³	FD ⁴	FE* (g/km)
pré-1957	> 51	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1957	51	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1958	50	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1959	49	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1960	48	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1961	47	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1962	46	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1963	45	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1964	44	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1965	43	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1966	42	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1967	41	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1968	40	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1969	39	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1970	38	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1971	37	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1972	36	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1973	35	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1974	34	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1975	33	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1976	32	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1977	31	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1978	30	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1979	29	54,00	100.276,38	6,27	1,284	69,32
1980	28	33,00	100.276,38	6,27	1,284	42,36
1981	27	33,00	100.276,38	6,27	1,284	42,36
1982	26	33,00	106.124,72	6,27	1,284	42,36
1983	25	33,00	111.237,50	6,27	1,284	42,36
1984	24	28,00	115.614,72	6,27	1,284	35,95
1985	23	28,00	119.256,38	6,27	1,284	35,95
1986	22	22,00	122.162,48	6,27	1,284	28,24
1987	21	22,00	124.333,02	6,27	1,284	28,24
1988	20	18,50	125.768,00	6,27	1,284	23,75
1989	19	15,20	126.467,42	6,27	1,284	19,51
1990	18	13,30	126.431,28	6,27	1,284	17,07
1991	17	11,50	125.659,58	6,27	1,284	14,76
1992	16	6,20	124.152,32	6,27	1,284	7,96
1993	15	6,30	121.909,50	6,27	1,284	8,09
1994	14	6,00	118.931,12	6,27	1,284	7,70
1995	13	4,70	115.217,18	6,27	1,284	6,03
1996	12	3,80	110.767,68	6,27	1,284	4,88
1997	11	1,20	105.582,62	6,27	1,284	1,54
1998	10	0,79	99.662,00	6,19	1,280	1,01

1999	9	0,74	93.005,82	5,78	1,261	0,93
2000	8	0,73	85.614,08	5,32	1,241	0,91
2001	7	0,48	77.486,78	4,81	1,218	0,58
2002	6	0,43	68.623,92	4,26	1,193	0,51
2003	5	0,40	59.025,50	3,67	1,166	0,47
2004	4	0,35	48.691,52	3,02	1,137	0,40
2005	3	0,34	37.621,98	2,34	1,106	0,38
2006	2	0,33	25.816,88	1,60	1,073	0,35
2007	1	0,33	13.276,22	0,82	1,037	0,34
2008	0	0,37	0,00	0,00	1,000	0,37

¹FE = fator de emissão médio para veículos novos (CETESB, 2009); ²Equação (3.3); ³Equação (3.6); ⁴FD = fator de deterioração.

Tabela A.7 – Taxas de emissão de CO para automóveis a gasolina da RMC.

Ano	FE* (g/km)	km média/ano/veículo	nº de veículos	Taxa de emissão (t/ano)
pré-1957	69,32	6.995,0	877	425,25
1957	69,32	7.137,7	73	36,28
1958	69,32	7.283,4	97	49,12
1959	69,32	7.432,0	152	78,25
1960	69,32	7.583,7	181	95,05
1961	69,32	7.738,5	386	207,18
1962	69,32	7.896,4	395	216,49
1963	69,32	8.057,6	422	235,50
1964	69,32	8.222,0	583	332,35
1965	69,32	8.389,8	764	444,46
1966	69,32	8.561,0	1.182	701,46
1967	69,32	8.735,7	1.054	638,13
1968	69,32	8.914,0	1.754	1.084,11
1969	69,32	9.095,9	1.759	1.109,35
1970	69,32	9.281,6	2.287	1.471,84
1971	69,32	9.471,0	3.163	2.076,73
1972	69,32	9.664,3	4.863	3.258,30
1973	69,32	9.861,5	5.578	3.813,50
1974	69,32	10.062,7	8.417	5.871,67
1975	69,32	10.268,1	8.680	6.178,55
1976	69,32	10.477,7	10.968	7.966,38
1977	69,32	10.691,5	10.673	7.910,47
1978	69,32	10.909,7	13.756	10.403,52
1979	69,32	11.132,3	15.388	11.875,74
1980	42,36	11.359,5	10.968	5.278,14
1981	42,36	11.591,4	7.970	3.913,73
1982	42,36	11.827,9	8.540	4.279,21
1983	42,36	12.069,3	1.822	931,60
1984	35,95	12.315,6	777	343,86
1985	35,95	12.566,9	665	300,22
1986	28,24	12.823,4	1.561	565,29
1987	28,24	13.085,1	804	297,24
1988	23,75	13.352,2	2.023	641,46
1989	19,51	13.624,7	7.235	1.923,57
1990	17,07	13.902,7	14.762	3.504,18
1991	14,76	14.186,4	14.551	3.047,64
1992	7,96	14.476,0	12.548	1.445,74
1993	8,09	14.771,4	19.412	2.319,08
1994	7,70	15.072,8	29.243	3.395,17
1995	6,03	15.380,4	40.870	3.792,86
1996	4,88	15.694,3	40.021	3.064,16
1997	1,54	16.014,6	49.040	1.209,88
1998	1,01	16.341,5	37.755	623,96
1999	0,93	16.675,0	29.546	459,90

2000	0,91	17.015,3	37.796	582,46
2001	0,58	17.362,5	38.139	387,09
2002	0,51	17.716,8	34.541	313,90
2003	0,47	18.078,4	31.875	268,75
2004	0,40	18.447,4	30.529	224,09
2005	0,38	18.823,8	20.638	146,06
2006	0,35	19.208,0	8.859	60,23
2007	0,34	19.600,0	5.998	40,24
2008	0,37	20.000,0	1.087	8,04
		<hr/>		
		TOTAL	633.025	109.847,42
			<hr/>	<hr/>

ANEXO B

Curvas analíticas de cromatografia gasosa para análise dos compostos orgânicos voláteis monitorados neste trabalho. Nos gráficos são mostrados os pontos experimentais, a curva de ajuste e o coeficiente de correlação. Os pontos experimentais representam a média dos ensaios em triplicata.

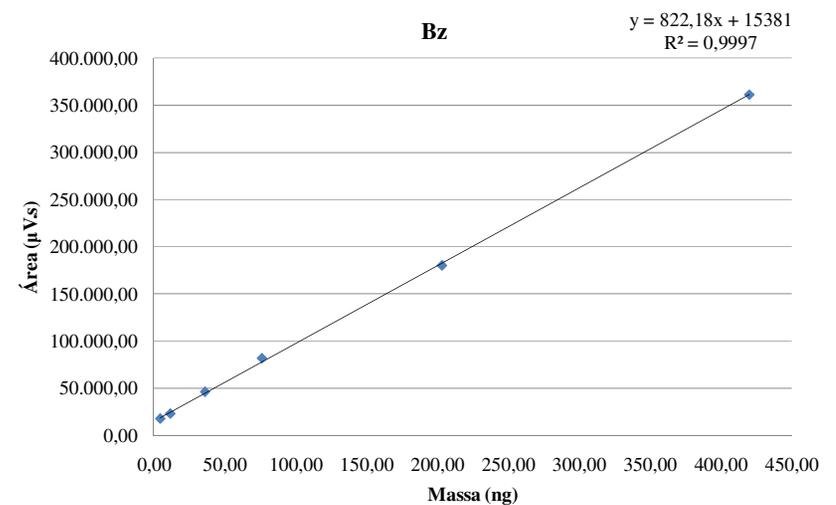
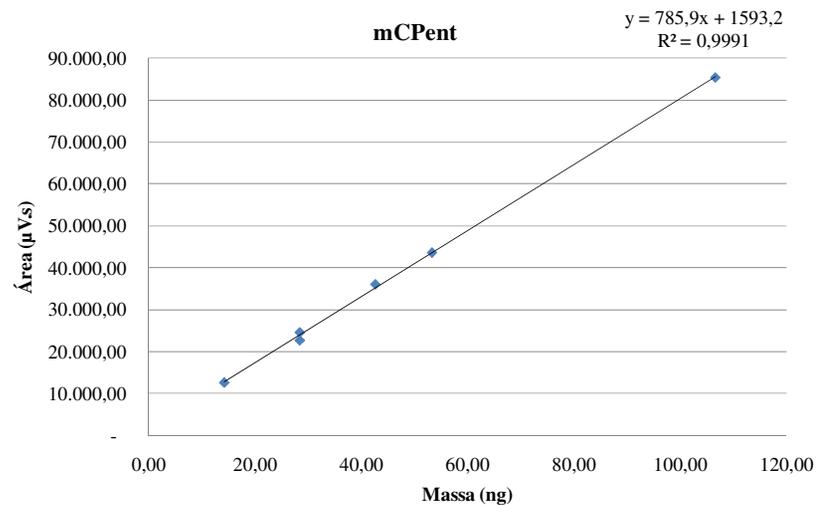
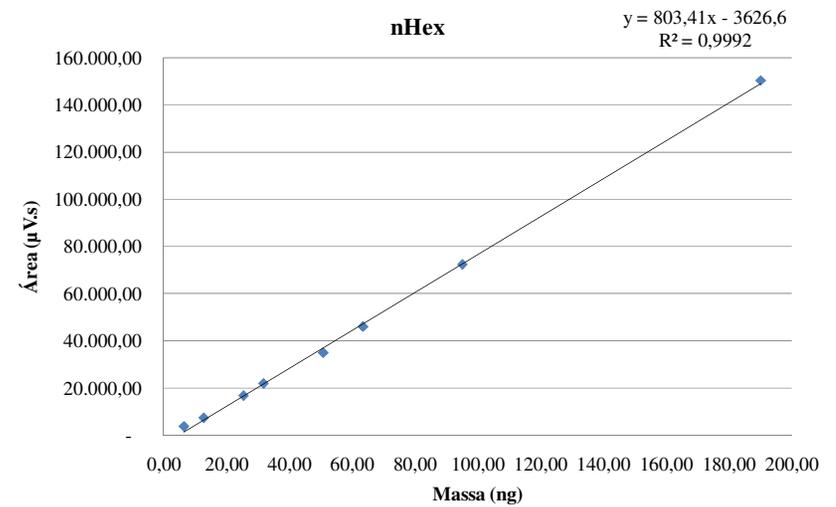
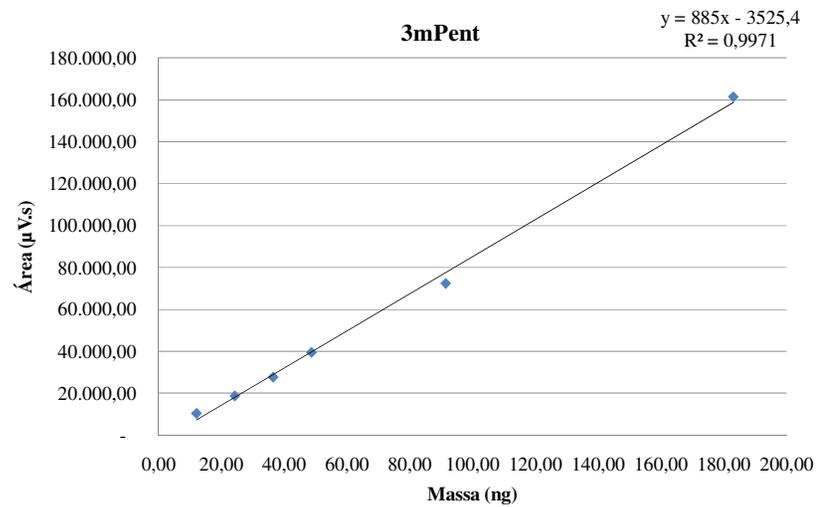


Figura B.1 – Curvas analíticas obtidas para o seguintes COV (no sentido horário): n-hexano, benzeno, metilciclo-pentano e 3-metilpentano.

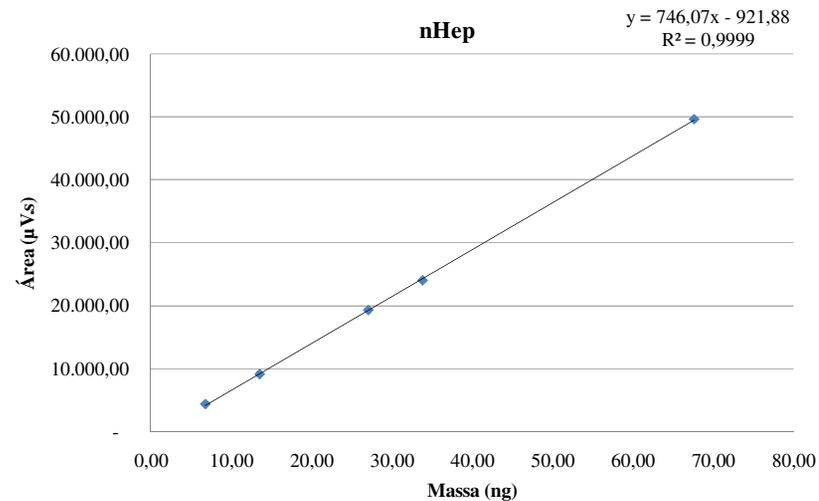
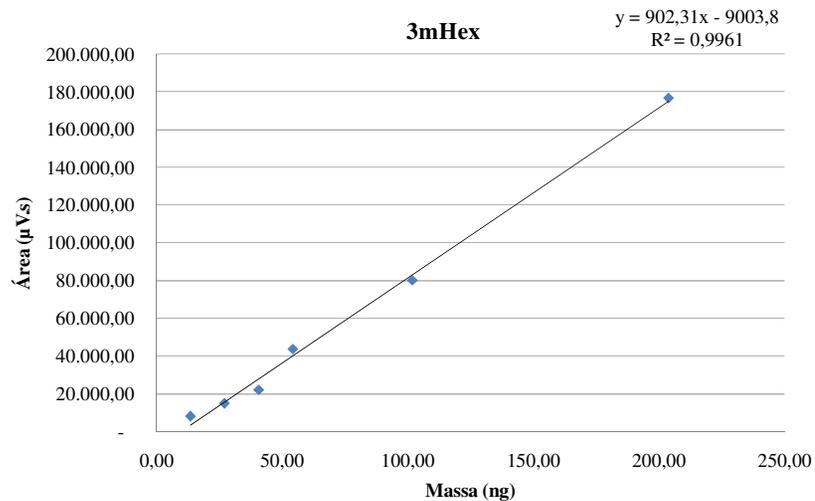
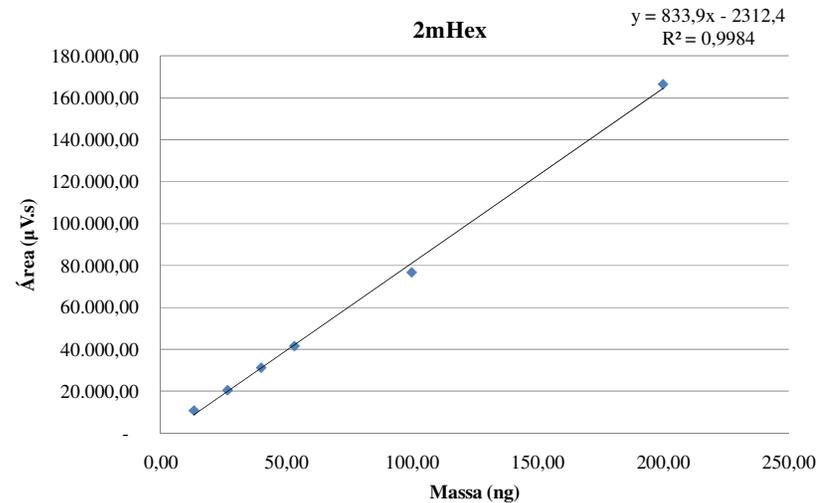
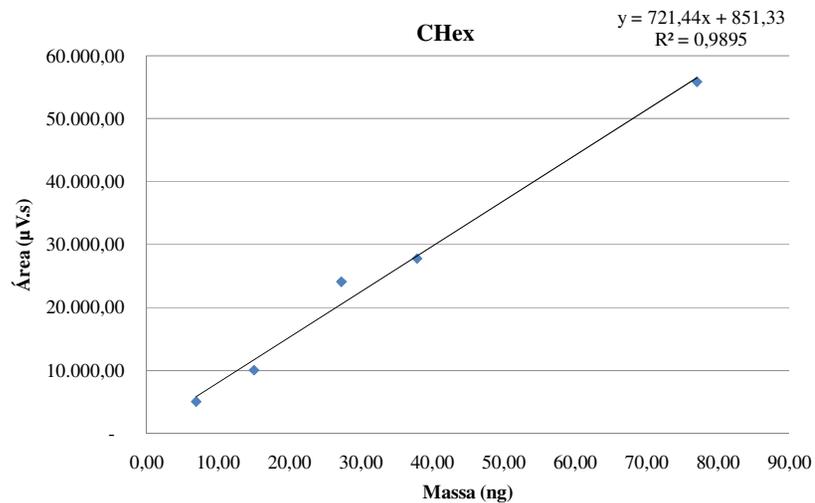


Figura B.2 – Curvas analíticas obtidas para o seguintes COV (no sentido horário): 2-metilhexano, n-heptano, 3-metilhexano e cicloexano.

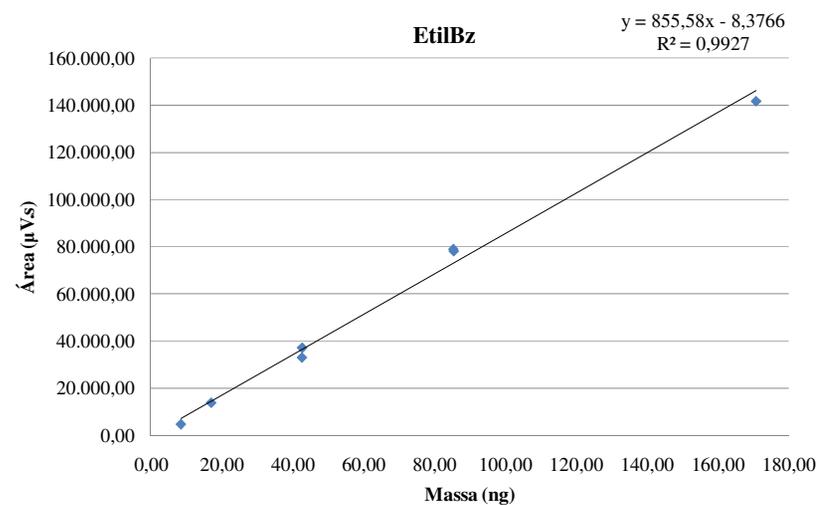
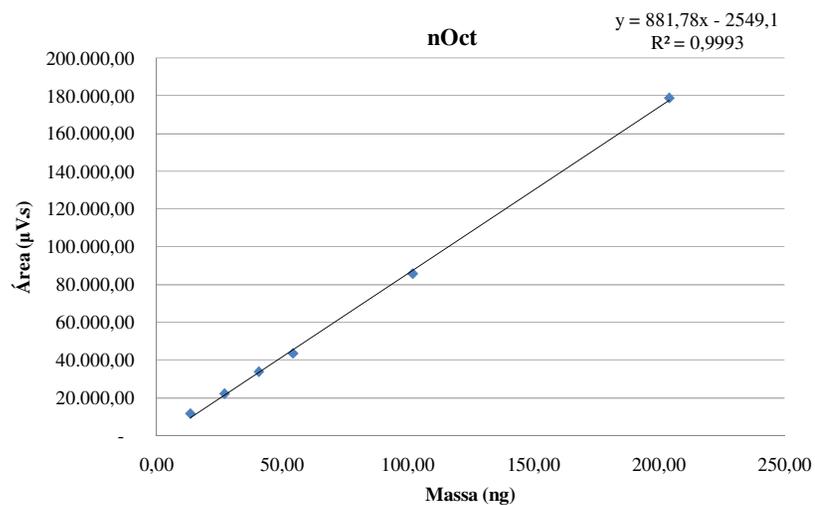
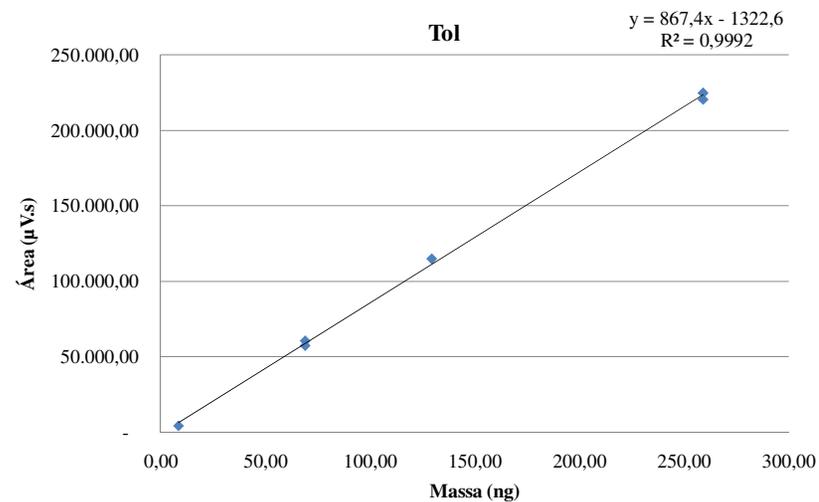
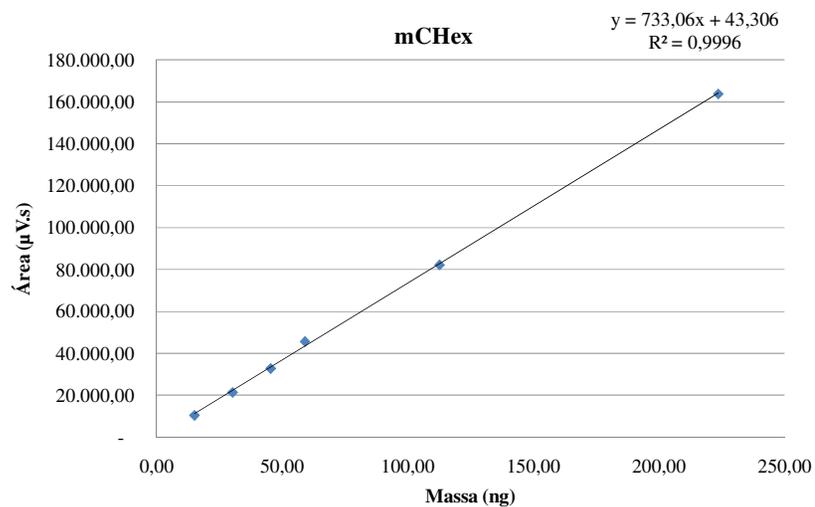


Figura B.3 – Curvas analíticas obtidas para o seguintes COV (no sentido horário): tolueno, etilbenzeno, n-octano e metilciclohexano.

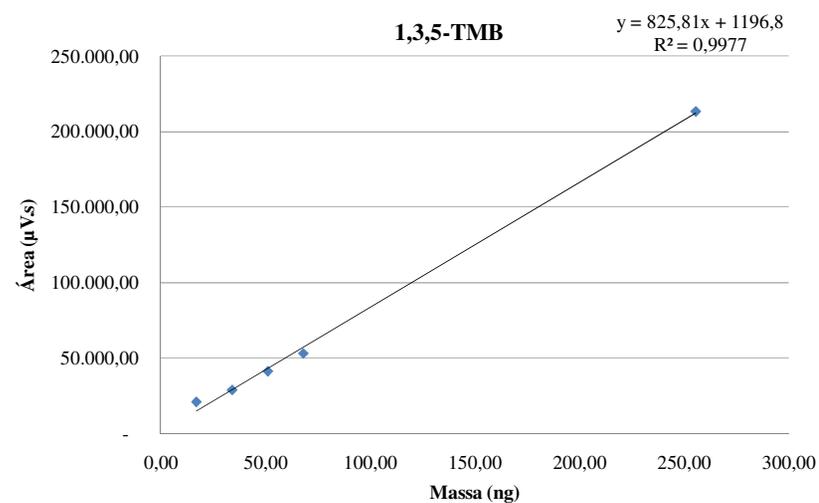
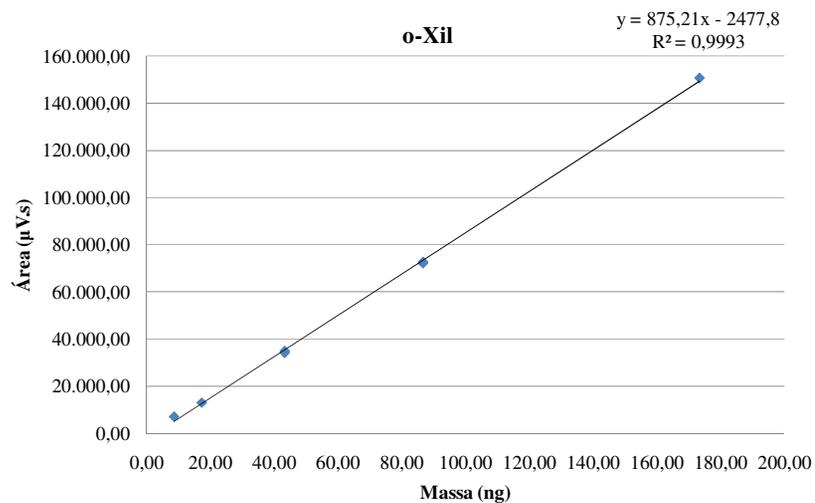
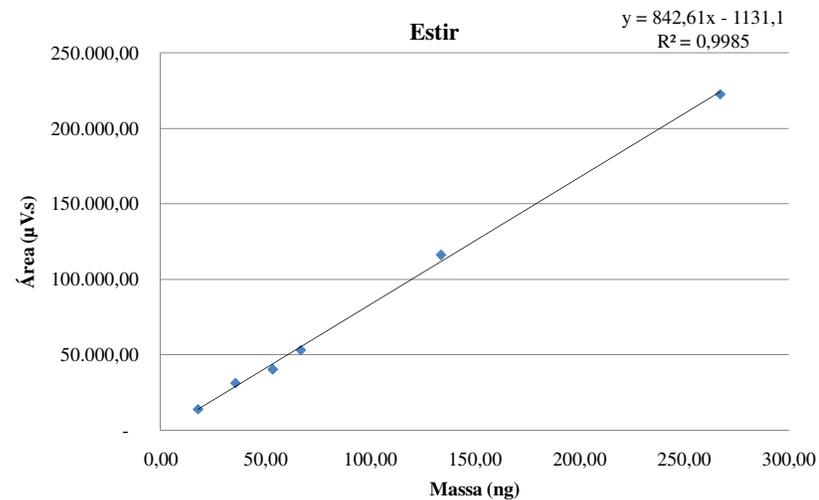
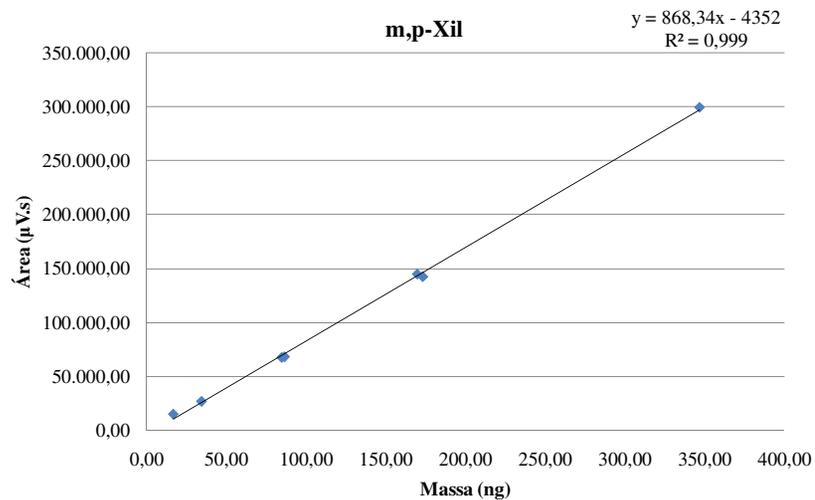


Figura B.4 – Curvas analíticas obtidas para o seguintes COV (no sentido horário): estireno, 1,3,5-trimetilbenzeno, o-xileno e m,p-xilenos.

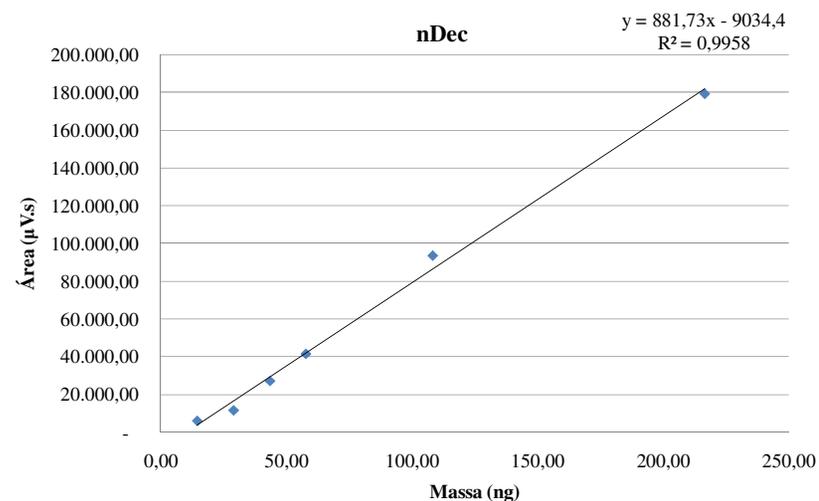
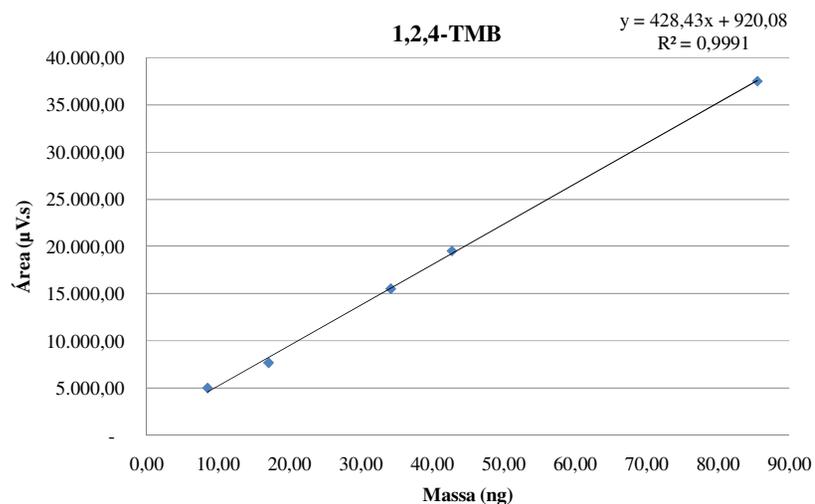


Figura B.5 – Curvas analíticas obtidas para os seguintes COV: 1,2,4-trimetilbenzeno (à esquerda) e n-decano (à direita).

Observa-se pelas curvas analíticas obtidas que alguns compostos apresentaram coeficientes lineares positivos, sendo os principais: benzeno, metilciclopentano e 1,3,5-trimetilbenzeno. O coeficiente linear positivo indica a presença de uma massa do composto superior àquela que foi injetada, ou seja, uma contaminação. No caso do benzeno, isto pode ter ocorrido em decorrência da presença de produtos de degradação da resina. Para os outros compostos também não foram detectadas outras fontes de contaminação que não fosse a própria resina e a contaminação ocorreu principalmente devido a compostos não dessorvidos.

ANEXO C

Dados de qualidade do ar e parâmetros meteorológicos das estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB utilizados na etapa de monitoramento passivo de Compostos Orgânicos Voláteis (COV).

Tabela C.1 – Dados de qualidade do ar e parâmetros meteorológicos – 1ª Fase.

Campanha	Estação Paulínia										
	[SO ₂] (µg m ⁻³)	[MP] (µg m ⁻³)	[NO ₂] (µg m ⁻³)	[O ₃] (µg m ⁻³)	VV (m s ⁻¹)	DV (°)	Rad Global (W m ⁻²)	Rad UV (W m ⁻²)	UR (%)	T (°C)	
1	46,1	113,1	50,4	111,8	0,8	337,5	634,4	30,3	66,5	20,1	
2	11,1	63,8	50,4	91,1	1,7	135,0	634,4	30,3	66,5	20,1	
3	17,8	84,1	50,4	107,3	1,9	135,0	634,4	30,3	66,5	20,1	
4	21,6	97,1	50,4	130,0	1,0	135,0	457,0	30,3	66,5	20,1	
5	38,4	40,3	50,4	112,9	1,9	135,0	746,0	30,3	66,5	20,1	
6	19,4	40,4	50,4	83,1	1,9	135,0	876,8	30,3	66,5	20,1	
7	8,8	46,9	50,4	119,4	1,9	135,0	1127,0	30,3	66,5	20,1	
8	32,0	51,8	50,4	70,1	1,9	135,0	676,3	30,3	66,5	20,1	
9	23,1	61,6	50,4	106,8	1,6	315,0	735,6	30,3	66,5	20,1	
10	34,1	54,3	50,4	132,5	1,8	135,0	761,0	30,3	66,3	25,1	
11	27,8	44,5	50,4	69,8	2,0	135,0	547,0	38,1	70,2	22,2	
Campanha	Estação Americana					Estação Replan				Estação Campinas	
	[O ₃] (µg m ⁻³)	VV (m s ⁻¹)	DV (°)	UR (%)	T (°C)	VV (m s ⁻¹)	DV (°)	UR (%)	T (°C)	UR (%)	T (°C)
1	97,00	2,16	135,00	59,93	22,58	1,8	67,5	53,6	21,1	53,0	25,0
2	83,36	2,30	135,00	73,63	21,95	2,6	135,0	78,3	19,7	77,0	22,9
3	110,58	2,38	135,00	63,87	25,52	2,5	135,0	71,0	23,0	65,4	25,6
4	116,00	1,97	135,00	54,66	22,65	2,5	135,0	74,9	23,3	71,2	25,8
5	99,07	2,31	135,00	71,43	24,28	2,1	135,0	72,9	23,0	68,3	25,5
6	98,27	2,71	135,00	67,27	22,85	2,5	135,0	68,2	20,8	69,9	23,6
7	101,17	2,43	135,00	60,75	24,58	2,5	135,0	61,0	22,5	61,9	25,2
8	8,45	2,05	135,00	78,37	24,02	1,8	135,0	85,4	22,6	82,2	25,2
9	88,83	1,58	135,00	72,77	25,85	1,5	112,5	81,2	24,2	73,0	26,8
10	93,73	1,98	135,00	72,67	26,14	1,9	112,5	74,8	25,7	65,7	28,1
11	80,67	1,89	135,00	76,17	23,89	1,8	135,0	79,5	23,0	68,3	25,7

Tabela C.2 – Dados de qualidade do ar e parâmetros meteorológicos – 2ª Fase.

Campanha	Estação Paulínia									Estação Campinas		Estação Replan			
	[SO ₂] (µg.m ⁻³)	[MP] (µg.m ⁻³)	[NO ₂] (µg.m ⁻³)	[O ₃] (µg.m ⁻³)	VV (m.s ⁻¹)	UR (%)	T (°C)	Rad Glob (W.m ⁻²)	Rad UV (W.m ⁻²)	UR (%)	T (°C)	T (°C)	UR (%)	VV (m.s ⁻¹)	DV (°)
1	46,1	113,1	50,4	111,8	0,8	66,5	20,1	634,4	30,3	53,0	25,0	21,1	53,6	1,8	67,5
2	11,1	63,8	50,4	91,1	1,7	66,5	20,1	634,4	30,3	77,0	22,9	19,7	78,3	2,6	135,0
3	17,8	84,1	50,4	107,3	1,9	66,5	20,1	634,4	30,3	65,4	25,6	23,0	71,0	2,5	135,0
4	21,6	97,1	50,4	130,0	1,0	66,5	20,1	457,0	30,3	71,2	25,8	23,3	74,9	2,5	135,0
5	38,4	40,3	50,4	112,9	1,9	66,5	20,1	746,0	30,3	68,3	25,5	23,0	72,9	2,1	135,0
6	19,4	40,4	50,4	83,1	1,9	66,5	20,1	876,8	30,3	69,9	23,6	20,8	68,2	2,5	135,0
7	8,8	46,9	50,4	119,4	1,9	66,5	20,1	1127,0	30,3	61,9	25,2	22,5	61,0	2,5	135,0
8	32,0	51,8	50,4	70,1	1,9	66,5	20,1	676,3	30,3	82,2	25,2	22,6	85,4	1,8	135,0
9	23,1	61,6	50,4	106,8	1,6	66,5	20,1	735,6	38,1	73,0	26,8	24,2	81,2	1,5	112,5
10	34,1	54,3	50,4	132,5	1,8	66,3	25,1	761,0	37,6	65,7	28,1	25,7	74,8	1,9	112,5
11	2,0	44,5	50,4	69,8	2,0	70,2	22,2	547,0	29,5	68,3	25,7	23,0	79,5	1,8	135,0
12	28,6	55,9	44,5	53,6	1,5	75,8	14,7	398,6	21,1	82,1	19,6	15,9	84,0	1,9	135,0
13	48,4	117,8	83,4	92,1	1,2	61,9	15,3	555,6	26,1	61,7	20,9	16,6	68,1	1,6	67,5
14	36,1	69,0	53,4	67,0	1,5	70,5	16,8	459,5	23,1	76,8	21,5	18,0	83,0	1,8	112,5
15	26,0	101,5	51,9	64,5	1,5	74,5	16,8	463,5	23,6	75,3	21,3	18,0	90,4	2,0	135,0
16	30,3	102,6	51,6	66,5	1,4	73,0	17,0	491,6	24,7	73,2	21,6	18,1	89,4	1,8	135,0
17	48,9	57,5	57,5	69,8	1,7	68,2	16,2	482,9	24,3	69,5	20,4	17,4	77,1	2,1	45,0
18	34,0	63,6	59,9	85,5	1,7	65,4	16,6	528,5	26,1	64,9	18,1	17,8	76,6	1,9	135,0
19	28,3	53,4	48,1	57,3	1,8	73,2	16,3	398,8	21,0	77,0	17,7	17,5	82,4	2,1	135,0
20	28,3	60,3	46,5	55,1	1,5	77,6	18,3	349,6	19,1	84,4	19,2	19,6	90,6	1,7	90,0
21	23,6	61,4	48,8	71,4	1,6	74,1	18,0	511,4	24,7	73,6	19,2	19,5	94,2	1,8	135,0
22	24,4	117,3	55,9	86,1	2,0	56,7	19,1	653,6	30,8	56,9	20,5	20,4	72,4	2,3	135,0
23	29,6	106,5	59,3	89,3	2,0	52,5	18,2	675,0	31,6	52,5	20,1	19,5	67,3	2,3	135,0
24	16,0	50,1	44,1	58,1	2,5	69,2	17,2	490,3	24,5	76,8	18,6	18,4	85,2	2,3	135,0

Campanha	Estação Paulínia									Estação Campinas		Estação Replan			
	[SO ₂] (µg.m ⁻³)	[MP] (µg.m ⁻³)	[NO ₂] (µg.m ⁻³)	[O ₃] (µg.m ⁻³)	VV (m.s ⁻¹)	UR (%)	T (°C)	Rad Glob (W.m ⁻²)	Rad UV (W.m ⁻²)	UR (%)	T (°C)	T (°C)	UR (%)	VV (m.s ⁻¹)	DV (°)
25	15,8	55,6	37,4	52,0	2,5	78,1	15,7	394,6	20,4	84,9	17,2	16,9	98,2	2,3	135,0
26	56,0	63,3	66,8	103,6	1,4	50,6	20,3	751,8	35,1	51,5	21,5	21,4	90,3	1,8	90,0
27	33,4	74,6	66,6	97,9	1,5	38,5	21,5	610,0	29,5	61,6	22,4	22,7	79,2	1,9	67,5
28	37,5	59,5	57,1	80,8	1,8	66,5	20,2	566,3	27,4	80,4	20,8	21,6	79,2	2,0	45,0
29	26,3	65,6	62,5	93,9	2,0	66,5	20,8	699,3	33,4	74,1	21,2	22,1	74,5	2,2	135,0
30	37,5	98,3	53,4	104,0	1,9	66,5	20,7	559,5	27,3	72,3	21,1	22,0	78,1	1,9	135,0
31	33,9	65,4	42,3	87,4	2,2	66,5	19,4	596,6	29,6	73,3	20,0	20,7	79,6	2,1	135,0
32	37,8	69,5	56,4	111,5	2,4	66,5	21,3	673,8	32,3	64,5	21,9	22,6	72,0	2,4	135,0
33	31,4	65,0	61,8	116,4	2,3	66,5	20,9	671,1	32,1	64,0	21,5	22,1	72,9	2,5	135,0
34	16,6	60,9	41,9	89,9	2,6	66,5	19,4	656,4	32,5	69,1	20,1	20,7	76,1	2,9	135,0
35	24,0	57,4	47,6	102,0	2,0	66,5	21,2	672,9	32,7	67,8	21,7	22,4	75,4	2,2	135,0
36	24,9	59,6	52,0	126,0	1,8	66,5	22,4	760,5	36,9	67,4	22,8	23,6	75,5	2,0	135,0
37	22,5	71,6	49,8	136,1	2,4	66,5	22,5	808,4	38,3	64,2	23,0	23,8	72,8	2,6	135,0
38	32,0	67,5	28,0	122,0	2,3	66,5	24,6	878,3	41,5	56,5	24,8	25,8	63,0	2,5	135,0
39	34,3	68,5	50,4	98,8	2,1	66,5	24,8	860,4	40,7	60,3	24,8	26,0	64,5	2,2	135,0
40	17,1	60,8	41,3	100,6	2,0	66,5	24,1	616,4	31,2	71,6	24,1	25,4	76,8	2,0	135,0
41	20,3	48,3	40,3	110,3	2,2	66,5	24,8	743,4	37,4	62,9	24,9	26,2	70,2	2,2	135,0
42	26,3	54,4	45,0	86,8	1,9	66,5	24,0	711,3	35,6	69,0	24,2	25,1	78,1	1,8	0,0
43	21,9	51,0	43,1	93,9	1,9	66,5	23,4	682,9	34,6	75,4	23,5	25,0	79,3	1,9	112,5
44	19,3	56,3	36,6	74,6	2,5	66,5	21,9	689,8	33,9	76,7	22,4	23,6	82,2	2,4	67,5
45	27,8	45,1	36,5	64,8	2,2	66,5	22,1	584,6	29,0	82,4	22,2	23,1	85,2	2,2	0,0
46	27,8	42,4	43,6	72,5	1,9	66,5	21,7	705,0	34,6	82,9	21,9	23,3	82,2	2,0	45,0