

## Compostos Orgânicos Voláteis: principais precursores de ozônio na Cidade de São Paulo

Débora Souza Alvim<sup>\*1</sup>, Luciana Vanni Gatti<sup>1</sup>, Sergio Machado Correa<sup>2</sup>, Angélica Pretto<sup>1</sup>, Carlos de Souza Rossatti<sup>1</sup>, João Paulo Orlando<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Centro de Química e Meio Ambiente. Laboratório de Química Atmosférica. São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Resende, Brasil.

### Resumo

O ozônio é o principal problema de poluição do ar na Cidade de São Paulo. Este estudo foi realizado em uma estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada na cidade universitária, USP e enfoca a elucidação dos principais compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na atmosfera paulistana entre janeiro à dezembro de 2006. Foram coletadas 78 amostras durante o período em estudo, onde os 10 compostos mais importantes na formação de O<sub>3</sub> foram: but-1-eno (12%), propeno (10%), eteno (8%), p-xileno (7%), buta-1,3-dieno (6%), 1-etil-4-metilbenzeno (4%), isopreno (4%), trans-but-2-eno (4%), 2-metil-but-2-eno (4%) e cis-but-2-eno (3%). As classes mais abundantes em concentração no ar foram os alcanos (45%), alcenos (26%), os aromáticos (14%), aldeídos (13%) e alcadienos 2%.

**Palavras-chave:** Compostos Orgânicos Voláteis, Potencial de formação de Ozônio, Poluição do Ar na cidade de São Paulo.

### Abstract

The main air quality problems registered in the in the city of São Paulo are caused by ozone (O<sub>3</sub>) concentrations. This study, which was carried out in the Brazilian Basic Sanitation Engineering Company (CETESB) monitoring station of air quality located in the University of Sao Paulo - USP, focused on the elucidation of the main volatile organic compounds (VOCs) ozone precursors in São Paulo atmosphere between January to December 2006. Seventy-eight samples of air were collected during the study period, which the ten most important compounds in the formation of O<sub>3</sub> were but-1-ene (12%), propene (10%), ethylene (8%), p-xylene (7%) buta-1,3-diene (6%), 1-ethyl-4-methylbenzene (4%), isoprene (4%), trans-but-2-ene (4%), 2-methyl-but-2-ene (4%) and cis-but-2-ene (3%). The most abundant classes concentration in the air were alkanes (45%), alkenes (26%), and aromatics (14%), aldehydes (13%) and alkadienes 2%.

**Keywords:** Volatile Organic Compounds, Ozone Production Potential, Air Pollution in São Paulo City.

\*deborasalvim@gmail.com

Recebido: 12/03/2014 Aceito: 14/04/2014

## 1 Introdução

Os padrões de qualidade do ar na cidade de São Paulo, a sexta maior cidade do mundo, com mais de 11 milhões de habitantes, são violados, principalmente, pelos gases provenientes dos veículos e pelos poluentes secundários formados a partir da emissão veicular, motivo pelo qual tem se dado grande ênfase ao controle das emissões veiculares.

A região metropolitana de São Paulo (RMSP) possui uma área de 8.051 km<sup>2</sup> com uma população superior a 19 milhões de habitantes, distribuída em uma área urbanizada e de maneira desordenada em 1.521 km<sup>2</sup> (IBGE, 2011). A frota veicular é de 9,7 milhões de veículos, sendo composta por 7,9 milhões de veículos do ciclo Otto, 515 mil veículos a diesel e 1,3 milhão de motos. Os veículos são responsáveis pela emissão para a atmosfera de 1,52 milhões de toneladas por ano de monóxido de carbono (CO), representando 97% do total da emissão de 370,5 mil t.ano<sup>-1</sup> de hidrocarbonetos, representando 97% (CETESB, 2010).

Na RMSP são realizadas mais de 30,5 milhões de viagens por dia, constituídas por 12 milhões de transportes coletivos e 8,1 milhões de transportes individuais. Nas ruas, praças e avenidas da capital, circulam em torno de três milhões de veículos por dia (CETESB, 2012).

O ozônio (O<sub>3</sub>) é produto das reações de fotólise entre óxidos de nitrogênio (Nox) e compostos orgânicos voláteis (COV) (Ying ET al., 2009). Na RMSP, o padrão de qualidade do ar para o O<sub>3</sub> é de 160 µg. M-3(1h) e o nível de atenção é de 200 µg. M-3 (1h) (CONAMA, 1990), que são ultrapassados diversos dias no ano, principalmente naqueles dias de alta incidência de radiação solar (CETESB, 2012). O O<sub>3</sub> um potente oxidante, citotóxico (provoca lesão das células), atinge a porções mais distais das vias aéreas, é capaz de modificar o equilíbrio ambiental de ecossistemas e alterar a bioquímica das plantas. Pode, inclusive, afetar a produção agrícola, reduzindo a safra de forma discreta, mas economicamente significativa (Olszyk ET al., 1988; CETESB, 2010).

Para diminuir as concentrações de O<sub>3</sub> na RMSP é necessário reduzir e controlar seus precursores que são os COV, formadores desse poluente por processos fotoquímicos (Orlando, 2010).

Os COV como o benzeno, o tolueno, e o m, p, o-xileno atraíram a atenção do ponto de vista da saúde humana e da formação de O<sub>3</sub> (Cox e Ricci, 1992; Carter, 1994; Na, 2003). A incidência aumentada de leucemia foi observada nos seres humanos ocupacionalmente expostos ao benzeno (U. S. EPA, 1993).

A combustão da gasolina, motores diesel, álcool, a evaporação da gasolina, o uso solvente, e a bio-decomposição de matéria orgânica são as principais fontes de emissões de COV ao ar livre. (Kim e Kim, 2002; Na e Kim, 2004, Baek e Jenkins, 2004). As emissões evaporativas como derramamentos da gasolina, transferência

de gasolina no abastecimento e o uso dos solventes (por exemplo, na pintura, em impressão e na limpeza seca) são afetadas fortemente por alterações na temperatura ambiente (Na e Kim, 2001; Na, 2004; Ho, 2004).

O objetivo deste trabalho foi investigar os principais COV na atmosfera da Cidade de São Paulo que são precursores de O<sub>3</sub> para os dados coletados entre janeiro a dezembro de 2006 utilizando o modelo de trajetórias OZIPR (Ozone Isopleth Package for Research) (Gery e Crouse, 1990) em conjunto com o modelo químico SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center), desenvolvido pela agência de proteção ambiental dos EUA (United States Environmental Protection Agency) (Carter, 2003; Carter, 2000; Carter, 1990).

## 2 Material e Método

A metodologia de amostragem dos COV utilizada neste trabalho foi baseada nos métodos do TO-14A e TO-15 da U.S. EPA (1999). As amostragens foram realizadas utilizando globos de aço inox de 6 litros (canister), eletropolidos internamente. Os canisters foram limpos e preparados por um sistema comercial da Xontech, que utiliza como ferramentas de limpeza o aquecimento (120°C), alto vácuo e vapor d'água com ciclos alternados.

O processo de amostragem foi realizado na estação de monitoramento da qualidade do ar IPEN/CETESB cidade universitária, USP, 23° 33' 59"S, 46° 44' 14" O, a 800 m de altitude, representando um ar já misturado da cidade. As coletas foram realizadas entre janeiro e dezembro de 2006, em dias da semana, correspondendo há 78 dias, durante o horário das 07h00min às 09h00min h, pelo fato de que, neste horário, o trânsito é intenso e a radiação solar é baixa, sendo registrados picos de concentrações de COV neste período do dia (Pretto, 2005). O procedimento de amostragem foi realizado integrando duas horas em cada amostra, utilizando controladores de fluxo de massa fixados em 50 Mlmin<sup>-1</sup>, coletando 6 litros em 2 horas.

As amostragens foram realizadas em dias ensolarados ou com poucas nuvens e não foram realizadas coletas após dias em que ocorreu precipitação.

## 3 Identificação e Quantificação dos COVNM.

Foram utilizados dois equipamentos para a análise dos COV. Um cromatógrafo gasoso (VARIAN 3800) com detecção simultânea de espectrometria de massas (DEM) (SATURN 2000) para realizar a identificação e detecção de ionização de chama (DIC) para a quantificação dos COV iguais ou maiores de 4 carbonos (C4) e, outro cromatógrafo gasoso (VARIAN 3800) com detecção de ionização de chama (DIC) para a identificação e quantificação dos COV leves, de C2 a C3.

As amostras foram analisadas diretamente na fase ga-

sosa, utilizando a técnica de pré-concentração criogênica, com temperatura de  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , no qual foram concentrados 200 mL de amostra nos dois equipamentos.

Na quantificação dos COV maiores de C4, utilizaram-se uma coluna apolar de 60 m de comprimento, com um de espessura de fase estacionária e 0,32 mm de diâmetro interno (DI). Utilizou-se na programação do forno cromatográfico a rampa de temperatura de seis  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , variando de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ . No final da coluna cromatográfica, a amostra foi dividida, seguindo parte para o DEM e outra para o DIC.

No método para a quantificação dos COV leves, utilizou-se uma coluna PLOT de sílica fundida de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (polar) com 50 m de comprimento, 0,53 mm de DI e  $10\text{ }\mu\text{m}$  de espessura de fase estacionária. A faixa de temperatura utilizada foi de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $180^{\circ}\text{C}$ , com uma rampa de temperatura no forno cromatográfico de  $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ .

A quantificação dos hidrocarbonetos foi realizada utilizando-se quatro misturas de padrões gasosos produzidos e certificados pela Scott Specialisty com a utilização de curvas analíticas de padrões certificados. As misturas padrões gasosas utilizadas foram de alcanos, alcemos aromáticos e TO-14, preparadas na concentração de 1,0 ppmv e balanceadas em nitrogênio. As concentrações das curvas foram produzidas utilizando um multicalibrador da Thermo Environmental Instruments Inc, modelo 146C diluindo os padrões certificados em nitrogênio 5.0. Para a quantificação de compostos não contidos nos padrões, foram utilizados os fatores de resposta da mesma classe dos compostos como alcanos, alcemos e aromáticos.

O fator de resposta (FR) é a razão entre a área obtida no cromatograma, dividido pela concentração, multiplicada pelo número de carbonos do composto em questão, segundo a equação 01. As amostras foram analisadas em triplicata e os valores de concentração obtidos são referentes às médias de três resultados mais ou menos o valor das incertezas associadas à incerteza padrão de um resultado de medição que foi obtida pelo agrupamento de desvios-padrão relativos de reprodutibilidade das misturas de padrões gasosos (Thompson, 2005; Oliveira e Aguiar, 2009).

$$FR = \frac{\text{Área}}{\text{concentração} \times \text{número de carbonos}} \quad (1)$$

Para a determinação da contribuição cada espécie de COV na formação de  $\text{O}_3$ , foi realizado o cálculo do produto da concentração de COV em  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pelo valor do OZIPR. O modelo OZIPR considera os parâmetros meteorológicos que influenciam na formação do  $\text{O}_3$  e determina o potencial de formação de  $\text{O}_3$  para cada COV, denominado incremento de reatividade (IR). O IR calculado é a média dos IR positivo (IR+) e negativo (IR-), os quais são calculados pelo acréscimo e decréscimo, respectivamente, de 0,2% da concentração total

( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) dos COV a cada espécie COV. A variação da concentração do  $\text{O}_3$  é calculada utilizando a concentração máxima de  $\text{O}_3$  atingida após o acréscimo ou decréscimo de 0,2% de COV e subtraída do  $\text{O}_3$  base do referente composto orgânico.

$$IR = \frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta[\text{COVs}]} = \frac{\text{O}_{3+ou-} - \text{O}_{3base}}{\text{COVs}_{+ou-} - \text{COVs}_{real}}$$

Para determinação das concentrações de CO, realizadas pela rede telemétrica da CETESB, utilizou-se o analisador Gas Filter Correlation da Thermo Environmental Instruments Inc, modelo 48 C, que mede a absorção da radiação infravermelha ( $\lambda = 4,6\text{ }\mu\text{m}$ ) absorvida pelo CO durante 24 horas, e a média horária é calculado de uma em uma hora (Pretto, 2005; CETESB, 2007; 2010).

## 4 Resultados e Discussão

Foram identificados e quantificados 73 COV a partir de dois carbonos. Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações médias em PPB destes compostos e suas incertezas associadas referentes às 78 amostragens realizadas neste estudo, na Cidade Universitária, separadas pelas estações do ano referente ao período de janeiro a dezembro de 2006.

A coluna utilizada no cromatógrafo com detecção simultânea com DEM e com DIC para a quantificação dos COV durante as estações do verão e outono não possibilitava a identificação dos compostos 1,3-butadieno, 1-etil-4-metilbenzeno, um, 3,5-trimetilbenzeno, naftaleno, 1-etil-2-metilbenzeno e propilbenzeno devido a problemas de coluição. Com a troca da coluna por uma coluna do mesmo modelo, porém nova, foi possível realizar a identificação destes compostos nas estações seguintes, inverno e primavera.

Verificam-se na Tabela 1 que os COV de maior concentração são também os compostos de maior porcentagem tipicamente encontrados nos gases de exaustão de automóveis, verificados em amostras coletadas no Túnel Jânio Quadros, que são: m, p-xileno, pentano, tolueno, butano, benzeno, but-1-eno, butano e pentano (Pretto, 2005). Estes compostos são representativos não somente na exaustão veicular, mas também na evaporação da gasolina (Na e Kim, 2001). O isopreno apresenta concentração maior durante a estação do verão, porém não é possível afirmar que este aumento seja devido à evaporação da gasolina, já que no estudo dentro Túnel Jânio Quadros, o isopreno representou 0,5% e na atmosfera 1,16% dos 33 compostos utilizados para fazer esta relação. Este valor provavelmente está relacionado à maior emissão deste composto pelas plantas durante a estação do verão, devido ao aumento temperatura, além da sua emissão por fonte antropogênica, também tem a contribuição de emissão por fonte biogênica (Hewitt, 1999).

Na Tabela 2 é apresentada a comparação entre valores

Tabela 1. Concentração média (PPB) dos COV durante as estações do ano e média de 2006 referentes às amostras coletadas na Cidade Universitária.

COV	Conc	Conc	Conc	Conc	Conc
	(PPB) Verão	(PPB) Outono	(PPB) Inverno	(PPB) Primavera	(PPB) Média
Eteno	4,89±0,13	5,2±0,14	10,75±0,29	4,17±0,11	6,25±0,17
Propano	3,56±0,05	3,92±0,05	9,14±0,12	3,40±0,04	5,00±0,07
Butano	3,72±0,01	3,41±0,01	6,37±0,03	2,93±0,01	4,11±0,02
Etano	3,09±0,16	2,92±0,15	6,37±0,34	2,78±0,15	3,79±0,20
Isobutano	4,88±0,03	4,67±0,03	2,99±0,02	1,48±0,01	3,51±0,02
2-metilbutano	3,48±0,05	3,1±0,05	5,58±0,08	1,29±0,02	3,36±0,05
But-1-eno	2,7±0,06	2,28±0,05	5,25±0,13	3,43±0,08	3,42±0,08
Propano	2,94±0,02	2,26±0,01	5,88±0,04	1,46±0,01	3,14±0,02
Tolueno	2,62±0,11	2,35±0,1	4,84±0,2	2,27±0,09	3,02±0,12
Hexano	2,78±0,08	4,72±0,14	1,37±0,04	1,96±0,06	2,71±0,08
Pentano	2,29±0,05	1,65±0,03	2,57±0,05	1,52±0,03	2,01±0,04
1,3-butadieno	-	-	1,02±0,02	2,17±0,05	1,60±0,04
2-metilpentano	1,48±0,04	1,17±0,03	1,95±0,05	1,03±0,03	1,41±0,04
3-metilpentano	1,36±0,04	1,29±0,04	1,36±0,04	1,22±0,03	1,31±0,04
Metilciclopentano	0,62±0,02	1,57±0,05	0,89±0,03	1,55±0,05	1,16±0,04
p-xileno	0,68±0,06	0,82±0,07	1,84±0,17	0,98±0,09	1,08±0,10
2-metilbut-2-eno	0,83±0,02	0,82±0,02	1,18±0,03	0,86±0,02	0,92±0,03
Etilbenzeno	0,61±0,02	0,64±0,02	1,4±0,04	1,01±0,03	0,91±0,02
1,1-dimetilciclopropa no	0,76±0,02	0,78±0,02	1,33±0,03	0,72±0,02	0,90±0,02
Trans-but-2-eno	0,79±0,02	0,73±0,02	1,52±0,04	0,55±0,01	0,90±0,02
Benzeno	0,68±0,02	0,63±0,02	1,2±0,03	0,9±0,03	0,85±0,02
1-etil-4-metilbenzeno	-	-	0,86±0,03	0,71±0,03	0,79±0,03
Cis-but-2-eno	0,72±0,02	0,61±0,02	1,33±0,03	0,48±0,01	0,78±0,02
Trans-pent-2-eno	0,59±0,02	0,69±0,02	1,12±0,03	0,66±0,02	0,76±0,02
Pent-1-eno	1,13±0,03	0,66±0,02	0,76±0,02	0,43±0,01	0,74±0,02
Isopreno	0,84±0,02	0,54±0,01	0,64±0,02	0,64±0,02	0,67±0,02
Cicloexano	0,48±0,02	0,64±0,02	0,88±0,03	0,57±0,02	0,64±0,02
Heptano	0,62±0,02	0,47±0,02	0,90±0,03	0,48±0,02	0,62±0,02
1,3,5-trimetilbenzeno	-	-	0,57±0,02	0,58±0,02	0,57±0,02
O-xileno	0,33±0,01	0,36±0,01	0,83±0,02	0,52±0,01	0,51±0,01
1-metilciclopenteno	0,42±0,01	0,39±0,01	0,71±0,02	0,42±0,01	0,48±0,01
Metilcicloexano	0,41±0,02	0,39±0,02	0,71±0,03	0,36±0,01	0,47±0,02
Hex-1-eno	0,51±0,01	0,42±0,01	0,5±0,01	0,42±0,01	0,46±0,01
Cis-pent-2-eno	0,38±0,01	0,34±0,01	0,69±0,02	0,45±0,01	0,47±0,01
2,3-dimetilbutano	0,48±0,01	0,43±0,01	0,49±0,01	0,42±0,01	0,46±0,01
Ciclopenteno	0,38±0,01	0,45±0,01	0,6±0,01	0,34±0,01	0,44±0,01
2-metilpent-1-eno	0,42±0,01	0,4±0,01	0,43±0,01	0,52±0,01	0,44±0,01
M-xileno	0,28±0,01	0,34±0,02	0,69±0,03	0,42±0,02	0,43±0,02
2-hexeno	0,42±0,01	0,39±0,01	0,5±0,01	0,4±0,01	0,42±0,01
3-metil hexano	0,3±0,01	0,33±0,01	0,63±0,02	0,36±0,01	0,41±0,01
1,2,3-trimetilbenzeno	0,47±0,03	0,20±0,01	0,44±0,03	0,48±0,03	0,4±0,02
Naftaleno	-	-	0,28±0,01	0,47±0,02	0,37±0,02
Ciclo pentano	0,34±0,01	0,31±0,01	0,54±0,01	0,36±0,01	0,39±0,01

médios em porcentagem de 18 dos 33 compostos encontrados dentro do Túnel Jânio Quadros (Pretto, 2005), nos dias 23 e 24 de março de 2004, no horário das 8h às 18h, com os mesmos 33 primeiros compostos encontrados durante este estudo para COV a partir de C4, na Cidade Universitária, IPEN, durante o ano de 2006.

Tabela 2 – Porcentagem média dos COV referentes às amostras coletadas dentro do Túnel Jânio Quadros, março de 2004 e na Cidade Universitária, durante o ano de 2006

Compostos Túnel Jânio Quadros		Compostos Cid. Universitária	
	%		%
m, p-Xileno	12,26	m, p-Xileno	9,29
Pentano	9,21	Pentano	3,56
Tolueno	8,89	Tolueno	8,78
Butano	8,16	Butano	7,31
Benzeno	7,43	Benzeno	3,34
But-1-eno	7,02	But-1-eno	6,36
Hexano	4,56	Hexano	4,12
Etilbenzeno	4,15	Etilbenzeno	4,57
O-Xileno	4,10	O-Xileno	4,02
Etano	2,96	Etano	1,09
1-Etil-4-metilbenzeno	2,37	1-Etil-4-metilbenzeno	2,83
Isobutano	2,19	Isobutano	5,95
Pent-1-eno	1,69	Pent-1-eno	1,25
1-Etil-3-metilbenzeno	1,50	1-Etil-3-metilbenzeno	2,02
Estireno	1,46	Estireno	1,64
1-Etil-2-metilbenzeno	1,46	1-Etil-2-metilbenzeno	2,03
1,3,5-Trimetilbenzeno	1,19	1,3,5-Trimetilbenzeno	1,61
Isopreno	0,50	Isopreno	1,16

Comparando os valores da Tabela 2 entre o percentual encontrado no túnel, exclusivamente fonte veicular e na atmosfera da Cidade Universitária de alguns compostos como m, p-xileno, tolueno, butano, but-1-eno, hexano, etilbenzeno, o-xileno, 1-etil-4-metil-benzeno e estireno. Verifica-se que a maior fonte emissora desses compostos para a atmosfera da cidade de São Paulo é a queima incompleta de combustíveis fósseis provenientes da exaustão veicular.

Compostos como benzeno e heptano que são mais representativos dentro do Túnel quando comparando a seus valores na atmosfera, devem ser considerados processos como a reatividade que afetam suas concentrações na atmosfera. O isobutano representa 5,95% na atmosfera da Cidade Universitária e 2,19% dentro do Túnel, sua maior contribuição na atmosfera pode estar relacionada às emissões evaporativas de combustível do cárter e no abastecimento.

Para verificar os valores percentuais das emissões dos compostos apresentados na Cidade de São Paulo, é necessário fazer outros estudos como: análises de COV emitidos diretamente da exaustão veicular do motor, da evaporação do cárter e do abastecimento, além de estudos para determinar fatores de emissão por fontes biogênicas e antropogênicas de compostos como isopreno, que está entre os 5 principais precursores de O<sub>3</sub>.

Como podem ser observadas na Tabela 1, as con-

centrações dos diferentes COV durante as estações do ano correspondem a uma relação de proporcionalidade nos diferentes dias de amostragem verificando que são gases emitidos primariamente pela fonte veicular. Verifica-se também na Tabela 1 que a concentração de todos os compostos com exceção de alguns como: hexano, isobutano, metilciclopentano, pent-1-eno, isopreno, decano e isopropilbenzeno, são maiores no inverno do que no verão. Durante o inverno, o clima na RMSP é predominantemente influenciado pela passagem rápida de frentes frias provenientes do sul do continente, sendo essa estação caracterizada não só pela diminuição da precipitação, mas também pela diminuição das temperaturas e ocorrência de períodos de grande estabilidade atmosférica, proporcionando com isso condições extremamente desfavoráveis à dispersão dos poluentes na atmosfera, como CO e COV (CETESB, 2010, 2012).

Relacionando as diferentes estações do ano, observa-se que houve variabilidade significativa nas concentrações dos COV durante as estações do inverno quando comparada as demais estações do ano de 2006, observando a média de alguns compostos durante as estações do verão, outono e primavera e comparando com o inverno, verifica-se um aumento de 72,3% de estireno, 70,3% de 2-metil-heptano, 67,8% de 3-metilheptano, 62,2% de propano e 60,3% de propano.

Nas Figuras 1 são apresentadas às concentrações médias mensais de COV totais (PPB) na cidade universitária e a precipitação acumulada durante o ano de 2006 e na Figura 2 a concentração média dos três COV (PPB) mais abundantes encontrados neste estudo e de CO (PPM) medidos na estação Pinheiros da CETESB.

Observa-se na Figura 1 que as concentrações de COV totais sofreram mudanças significativas ao longo do ano de 2006, obtendo a menor concentração no mês de março, 47,34PPB, e maior concentração no mês de julho, 114,21PPB, isto mostra um aumento de 141% nas concentrações de COV na atmosfera. No mês de julho de 2006 a maior concentração de COV na atmosfera está diretamente relacionada com parâmetros meteorológicos, pois este mês apresentou a maior porcentagem de calmaria, o maior número de inversões térmicas na altura de 0 a 200 m, 18 inversões e o maior número de dias desfavoráveis à dispersão dos poluentes, 19 dias, quando comparado aos demais meses, conforme apresentado Tabela 3.

Nos meses de julho, agosto e maio observam-se que as maiores concentrações de COV médias totais em PPB, 114,21; 83,61 e 73,30 estão relacionadas com os períodos de mais baixos índices médios de precipitação, maiores números de inversões térmicas, maior incidência de calmaria e maior número de dias desfavoráveis à dispersão dos poluentes na RMSP conforme verifica-se na Tabela 3 e Figura 1.

Verifica-se na Figura 1 que o mês de março foi o período de menor concentração de COV totais, 47,34ppb. Este valor está relacionado com o maior número de

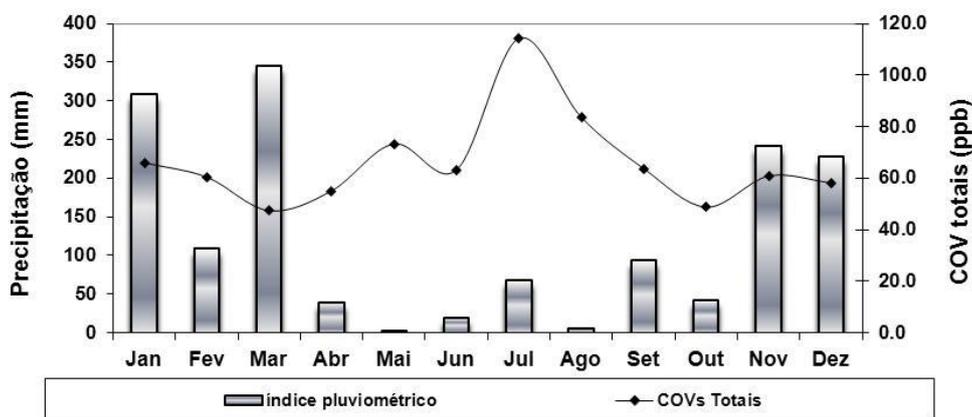


Figura. 1 – Concentração (PPB) de COV totais encontrados na cidade universitária (estação IPEN/USP CETESB) e índice pluviométrico da estação meteorológica do Instituto de Astronomia e Geofísica na cidade universitária durante o ano de 2006.

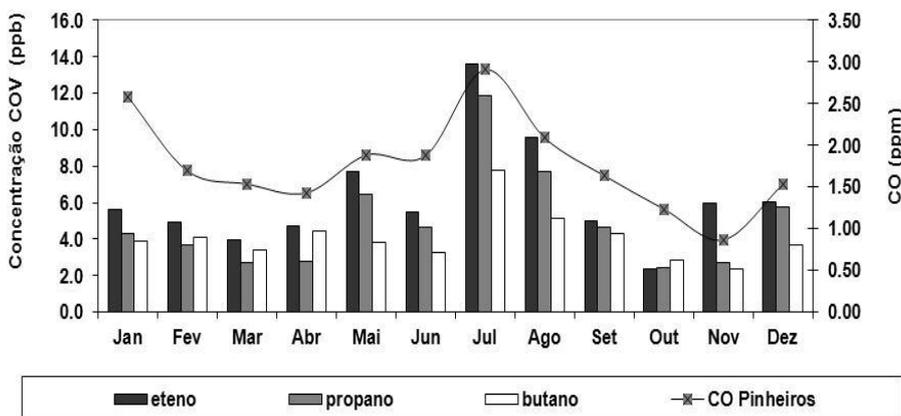


Figura. 2 – Concentração (PPB) de eteno, propano e butano medidos na estação IPEN/USP da CETESB, e CO (PPM) medido na estação Pinheiros da CETESB durante o ano de 2006.

Tabela 3 - Frequência de Inversões Térmicas, por faixa, Aeródromo Campo de Marte, porcentagem média de calmaria e velocidade média do vento (m/s) e distribuição mensal de dias favoráveis e desfavoráveis à dispersão dos poluentes na atmosfera, na RMSP, no ano de 2006 (CETESB, 2007).

Mês	Alt. (m)			Calm Total	Vel. (%)	Vel. (m/s)	Nº dias	
	0-200	201-400	401-600				Fav	Desf**
Jan	-	2	5	7	14	1,7	31	0
Fev	-	5	1	6	11,9	1,7	28	0
Mar	4	4	7	15	9,5	1,7	31	0
Abr	1	9	2	12	11,2	1,8	30	0
Mai	3	4	3	10	14,2	1,6	29	2
Jun	7	5	7	19	17,3	1,7	19	11
Jul	18	9	-	27	26,4	1,5	12	19
Ago	10	9	3	22	16,6	1,8	18	13
Set	5	5	5	15	9,8	2,0	26	4
Out	-	4	8	12	7,2	1,8	31	0
Nov	1	5	1	7	8,4	2,0	30	0
Dez	1	1	4	6	4,5	2,0	31	0

\* Favoráveis  
 \*\* Desfavoráveis

dias com chuva, 21 dias, e o índice médio mais alto de precipitação para o ano de 2006. As nuvens convectivas agem na dispersão dos poluentes, retirando o ar que está abaixo delas e levando-o para cima e em contrapartida trazendo ar de cima (mais puro) para baixo. Outro processo é o da remoção de poluentes pela interação dos gases e partículas com o vapor d'água, quando as substâncias são dissolvidas ou agregadas às gotículas de água das nuvens e/ ou da chuva.

Benzeno, etilbenzeno, n-hexano, tolueno, xileno (meta, para e orto) e 1,3-butadieno-se estão na lista de compostos tóxicos urbanos (Urban Air Toxics) da lei do ar limpo nos Estados Unidos, alterada em 1990. No Brasil, os padrões de qualidade do ar ainda não foram definidos para os poluentes orgânicos. No entanto, a média da concentração do benzeno neste estudo durante um ano foi de 0,85 ppb não excedendo o limite regulamentado em vários países de 3,1 ppb (10  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) máxima (U.S. EPA, 2000).

Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) são grandes constituintes de solventes. O Benzeno é carcinogênico e os demais são mutagênicos, provavelmente carcinogênicos. O tolueno é o 9º composto de maior concentração encontrado neste estudo e o benzeno é o 20º, cuja fonte majoritária é veicular.

Níveis ligeiramente mais elevados do benzeno foram registrados durante a década de 90 na Europa (2-36  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e em Ásia (7-31  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), visto que as concentrações na América do Norte e Oceania eram menores que 8  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Alves e Tomé, 2007).

Harrison (1998) assegurou que seis pessoas em uma população de um milhão podem desenvolver leucemia quando expostas em sua vida a uma concentração do benzeno de 1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . O nível médio de benzeno encontrado na Cidade Universitária durante um ano de amostragem, em 2006, no horário das 07h00min às 09h00min foi de 2,7  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Na estação CETESB Cerqueira César no horário das 06h00min às 18h00min, local que apresenta maior trânsito que a cidade universitária, a concentração média

de benzeno foi de 3,5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , cerca de 29,6% maior que na cidade universitária.

Na Figura 3 são apresentadas as concentrações médias de tolueno e xilenos (TX) (PPB), referentes às amostragens realizadas na Cidade Universitária, durante o ano de 2006.

A Figura 3 mostra que a razão entre as concentrações entre TX não varia durante o período estudado. Em cinco cidades que fizeram estudos sobre a concentração de COV na atmosfera o tolueno apresenta concentração maior que os xilenos, pois o tolueno tem maior tempo de vida na atmosfera e é menos reativa que os xilenos, considerando a escala MIR, ocorrem a seguinte ordem para o índice de reatividade destes compostos na formação de ozônio: tolueno (3,97), p-xileno (4,25), o-xileno (7,49) e m-xileno (10,61), sendo estimado o tempo de vida para estes compostos na atmosfera, de 2,4 dias para tolueno e menos de 24 horas para xilenos (Carter, 2000). Observa-se na figura 3 que quanto maior a reatividade destes compostos na atmosfera menor a concentração (Carter, 2000, Alves e Tomé, 2007).

Na campanha realizada dentro do túnel Jânio Quadros o tolueno foi o terceiro composto de maior abundância para COV maiores que quatro carbonos (Pretto, 2005) e no trabalho realizado no laboratório de química atmosférica (IPEN) e no laboratório de emissão veicular (CETESB) em parceria da CETESB com o IPEN, utilizando um carro modelo 2005, com 18000 km rodados, combustível a gasolina (22% de etanol), o tolueno e os xilenos são os principais compostos emitidos em diferentes fases de rotação do motor para COV maior que quatro carbonos (Alvim, D.S., 2013). O estudo da emissão da exaustão veicular não representa toda a frota veicular, porém no estudo feito nos túneis ocorre uma representação mediana da frota na cidade de São Paulo.

Durante um ano de estudo realizado na Cidade Universitária, as distribuições das massas de COV por classe de compostos mostra que os compostos alcanos representam 54,8% do total dos COV, os alcenos 29,2%, aromáticos 13,6% e alcadienos 2,4 %.

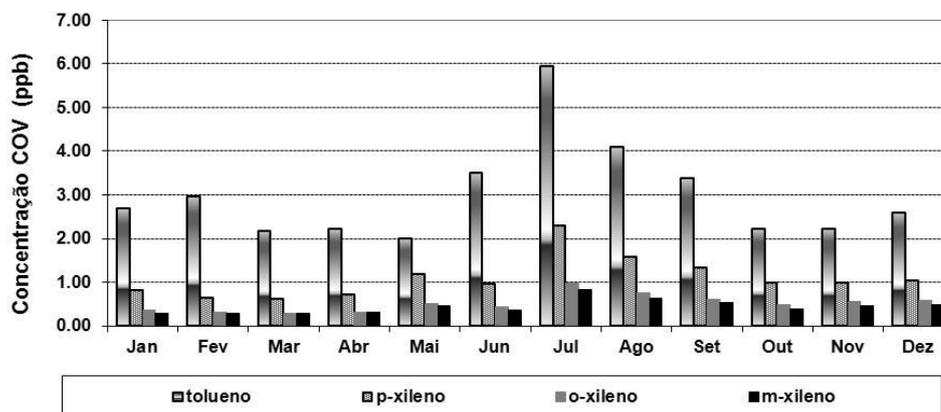


Figura. 3- Concentração (PPB) de tolueno, p-xileno, o-xileno, m-xileno encontrados na cidade universitária, IPEN, durante o ano de 2006.

## 5 Análise dos Principais Precursores de Ozônio

As várias espécies de COV têm diferentes potenciais de formação de O<sub>3</sub>, no entanto, a concentração de cada espécie contribuirá no papel final na formação do ozônio para cada espécie de COV.

Para a realização deste trabalho foi utilizado o modelo de trajetórias OZIPR (Ozone Isopleth Package for Research) em conjunto com o modelo químico SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center) por serem de domínio público e terem grande aceitação no meio acadêmico internacional (Gery, Crouse, 1990).

O modelo de trajetórias OZIPR é um modelo unidimensional que requer dados de concentrações iniciais e emissões de CO, NOX e COV totais, especificação dos COV presentes na mistura e parâmetros meteorológicos, com resolução temporal, sem a necessidade de uma descrição espacial destes parâmetros. Este modelo possibilita a realização de múltiplas simulações para diversas condições de COV e NOX, fornecendo um gráfico de isopletas para O<sub>3</sub> em função destes dois precursores. Além disso, é uma ferramenta muito útil para se determinar escalas de reatividades para COV.

Na Tabela 4 são apresentados a ordem dos COV estudados em função do potencial de formação de ozônio troposférico, onde foi realizado o cálculo do produto da concentração de COV em µg.m<sup>-3</sup> pelo valor do IR obtido através do OZIPR descrito na metodologia.

Comparando as quatro estações do ano, verifica-se que a estação do verão apresentou maior número de compostos precursores de O<sub>3</sub> e que fatores como variação de temperatura, pressão de vapor dos compostos e índice de luz ultravioleta influenciam na formação de O<sub>3</sub> durante o ano. Comparando a tabela 1 e a tabela 4 observa-se que não são todos os compostos que participam na formação do O<sub>3</sub>. Existe uma pequena variação com relação aos compostos que representam estes grupos em função da diferença na especificação e concentração dos COV nas diferentes estações, ou seja, um acréscimo na concentração destes compostos implicaria na redução das concentrações de O<sub>3</sub> na cidade de São Paulo. Isto ocorre pelo fato destes compostos serem saturados e, portanto, pouco reativos. O entendimento do mecanismo SAPRC faz supor que essa diminuição nos níveis de O<sub>3</sub> ocorre não pelo fato dos alcanos interferirem na produção deste poluente, mas sim pelo fato de que um aumento na concentração de um composto faz diminuir a fração relativa aos grupos mais reativos e esta diminuição é que leva à queda nas concentrações de O<sub>3</sub>.

Avaliando a abundância e o potencial de formação de O<sub>3</sub>, dos COV quantificados, os principais precursores de O<sub>3</sub> na cidade de São Paulo são em ordem decrescente: but-1-eno, propano, eteno, p-xileno e isopreno. Dos compostos xilenos, o m-xileno foi o composto que apresentou menor concentração na atmosfera, ficando na 36<sup>o</sup> posição em termos de concentração na atmosfera em relação ao

p-xileno que está na 15<sup>o</sup> posição e o-xileno na 28<sup>o</sup>. Apesar do m-xileno ser encontrado em menor concentração na atmosfera é o composto de maior potencial na formação de ozônio quando comparado ao orto e para, conforme se verifica na Tabela 4.

Algumas das substâncias encontradas neste estudo, como os principais contribuintes para a formação do O<sub>3</sub> na troposfera, também são os principais COV encontrados na cidade de São Paulo, consideradas nocivas à saúde das pessoas, como os compostos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno)

Compostos de benzeno tri-substituídos como 1,2,3-trimetilbenzeno, 1-etil-4-metil-benzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno e 1-etil-3-metilbenzeno não são encontrados entre os primeiros compostos de maior concentração encontrados neste estudo, mas estão em posição importante como principais precursores de O<sub>3</sub>, pois seu potencial de formação e reatividade são altos e compensam a baixa concentração deles na atmosfera. Já os alcanos, que representam 58,8% dos compostos analisados em abundância na atmosfera, são menos reativos na formação de O<sub>3</sub> quando comparados aos alcenos e aromáticos.

Compostos como o isopreno, proveniente de plantas e de fontes veicular, apresenta baixa concentração na cidade de São Paulo, porém é o quinto composto mais importante para formação de O<sub>3</sub>, conforme se verifica na Tabela 4.

Altos níveis de O<sub>3</sub> troposférico têm efeitos na função respiratória de crianças e de adultos, aumento na frequência de ataques de asma, redução do desempenho de atletas, estresse adicional em pacientes com doenças pulmonares obstrutivas crônicas, inflamação dos pulmões. Não se tem certeza sobre exposições constantes ao O<sub>3</sub> causarem lesões irreversíveis aos pulmões. Estão sendo desenvolvidos estudos para avaliar se os efeitos de exposições repetidas e intermitentes ao O<sub>3</sub> nos índices de lesão pulmonar, inflamação e fibrose (Committee of the Environmental and Occupational Health Assembly of the American Thoracic Society, 1996).

## 6 Conclusão

Considerando os valores médios de concentração do período estudado, os 10 compostos orgânicos mais abundantes encontrados na área urbana da cidade de São Paulo foram: Eteno, propano, butano, etano, isobutano, 2-metilbutano, but-1-eno, propeno, tolueno e hexano.

As distribuições das concentrações de COV por classe de compostos mostra que os alcanos representam 54,8%, alcenos 29,2%, aromáticos 13,6% e alcadienos 2,4 %.

Os principais precursores de ozônio pertencem a classe de compostos alcenos e aromáticos, entre eles: but-1-eno, propano, eteno, p-xileno, isopreno, trans-but-2-eno, 2-metilbut-2-eno, cis-but-2-eno, trans-pent-2-eno e o-xileno.

Os compostos alcenos representam 56,1% dos prin-

Tabela 4. COV ordenados a partir do potencial de formação do ozônio, durante as estações do ano de 2006, na Cidade Universitária.

Compostos	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\mu\text{g.m}^{-3}$
	*IR Verão	*IR Outono	*IR Inverno	*IR Primavera
But-1-eno	4.58	1.91	3.30	3.47
Propano	4.35	1.86	3.95	1.41
Eteno	3.44	1.57	2.40	1.54
p-xileno	1.69	1.48	2.75	1.58
Isopreno	1.91	0.81	0.80	0.99
Trans-but-2-eno	1.46	0.82	1.49	0.63
2-metil-but-2-eno	1.50	0.91	1.09	0.89
Cis-but-2-eno	1.34	0.68	1.30	0.55
Trans-pent-2-eno	1.07	0.77	1.03	0.68
O-xileno	0.82	0.65	1.24	0.84
1,3-butadieno	-	-	0.96	2.24
etilbenzeno	0.33	0.15	2.42	0.15
M-xileno	0.70	0.61	1.03	0.68
Pent-1-eno	1.74	0.50	0.35	0.40
1,2,3-trimetilbenzeno	1.07	0.32	0.63	0.76
1-etil-4-metilbenzeno	-	-	1.23	1.12
Tolueno	1.23	0.69	-	0.46
1,3,5-trimetilbenzeno	-	-	0.81	0.92
1-etil-3-metilbenzeno	0.39	0.27	0.60	0.58
Cis pent-2-eno		0.38	0.64	0.47
2-metil-pent-1-eno	0.13	0.37	0.43	0.49
Naftaleno	-	-	0.36	0.67
2-hexeno	0.13	0.22	0.50	0.37
Estireno	0.23	0.24	0.56	0.19
1-etil-2-metilbenzeno	-	-	0.43	0.43
Ciclopenteno	-	0.46	0.54	-
Hex-1-eno	0.15	0.24	0.19	0.39
Benzeno	0.39	0.17	0.04	0.21
1-metilciclopenteno	-	-	0.63	
Isopropilbenzeno	0.54	0.07	0.01	0.01
Limoneno	0.18	0.06	0.19	0.14
N-heptano	0.44	0.04	-	0.07
ISO-pentano	0.44	-	-	-
Metilcicloexano	0.29	0.03	-	0.05
Propilbenzeno	-	-	0.17	0.03
2-metilexano	0.25	0.01	-	0.04
n-pentano	0.29	-	-	
n-octano	0.21	0.01	-	0.04
3-metilexano	0.18	0.02	-	0.05
N-nonano	0.11	0.01	-	0.04
Cicloexano	-	0.06	-	0.09
Cis-1,2-	0.08	-	-	0.03

principais precursores de O<sub>3</sub> na cidade de São Paulo e os aromáticos representam 32,1%, os alcadienos 8% e os alcanos 3,7%, o que concorda com estudos anteriores e em outras grandes cidades no mundo.

A reprodutibilidade do sistema de análise foi verificada com a repetição de 3 vezes as análises das amostras. Foram encontrados valores pequenos nos desvios padrões dessas análises, indicando uma boa reprodutibilidade do sistema.

A redução e o estabelecimento do limite de emissão para alcenos e aromáticos das fontes veiculares podem contribuir para a diminuição substancial nas concentrações destes compostos na atmosfera da Cidade de São Paulo, considerados os principais precursores de O<sub>3</sub>.

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq, IPEN e CETESB.

## Referências

- ALVES, C., TOMÉ, M. Assessment of Air Quality in Viana do Castelo, Portugal, In the Scope of the Polis Programme. *Química Nova*, v. 30, n.7, Jul 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422007000700011](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000700011)>. Acesso em: 02 de agosto de 2012.
- ALVIM, D.S. Estudo dos Principais Precursores de Ozônio na Região Metropolitana de São Paulo. 2013. 144p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- BAEK, S.O., JENKINS, R.A. Characterization of trace organic compounds associated with aged and diluted sidestream tobacco smoke in a controlled atmosphere volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 38, 6583–6599, 2004.
- CARTER, W. P. L. A detailed mechanism for the gas-phases atmospheric reactions of organic compounds, *Atmospheric Environment*, 24 A, 481-518, 1990.
- CARTER, W.P.L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Journal of Air and Waste Management Association*, 44, 881–899, 1994.
- CARTER, W. P. L. Documentation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment. Final Report to California Air Resources Board Contract, 92-329, and (in part) 95, 2000.
- CARTER, W.P.L., 2003. The Saprc-99 Chemical Mechanism and Updated VOC Reactivity Scales. Disponível em <<http://pah.cert.ucr.edu/~carter/reactdat.htm>> Acesso em: 09 de junho de 2007.
- COMMITTEE OF THE ENVIRONMENTAL AND OCCUPATIONAL HEALTH ASSEMBLY OF THE AMERICAN THORACIC SOCIETY, Health effects of outdoor air pollution: state of the art. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, v. 153, p. 3-50; 477-498, 1996.
- CETESB, Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2006 Companhias Ambientais do Estado de São Paulo, série ISSN 0103-4103, 2007.
- CETESB, Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2009 Companhias Ambientais do Estado de São Paulo, série ISSN 0103-4103, 2010.
- CETESB, Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2011 Companhias Ambientais do Estado de São Paulo, série ISSN 0103-4103, 2012.
- CONAMA 003/1990. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução de 28 de junho de 1990. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.htm>> Acesso em: 09 de Nov de 2010.
- COX, L.A., RICCI, P.F., Reassessing benzene cancer risks using internal doses. *Risk Analysis* 12, 401–410, 1992.
- GERY, M. W., CROUSE, R. R., User's Guide for Executing OZIPR, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N. C., EPA-9D2196 NASA, 1990.
- HARRISON, R.M. In *Air Pollution and Health, Issues in Environmental Science and Technology*. The Royal Society of Chemistry, p. 57-73, 1998.
- HEWITT, C.N. *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*. 1.ed. San Diego: Academic Press, 52-56, 1999.
- 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* 322, 155–166, 2004.
- IBGE. Censo Demográfico 2010, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2011. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/areaterritorial/area>>.

- php?nome=sao+paolo&codigo=3550308&submit.x=42&submit.y=16>Acesso em: 10 e junho de 2013.
- KIM, K.-H., KIM, M.-Y., The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the Nan-Ji-Do abandoned land.II site in Seoul. *Atmospheric Environment*, 36, 2433–2446, 2002.
- NA, K., KIM, Y.P., Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul. *Atmospheric Environment*, 35, 2603–2614, 2001.
- NA, K., KIM, Y.P., Moon, K.C., Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere. *Atmospheric Environment*, 37, 733–742, 2003.
- NA, K., KIM, Y.P., Moon, I., Moon, K.C., Chemical composition of VOC major emission sources in the Seoul atmosphere. *Chemosphere* 55, 585–594, 2004.
- OLIVEIRA, E.C, AGUIAR, P.F., Comparação de diferentes abordagens para avaliação da incerteza na cromatografia gasosa do gás natural. *Química Nova*, v. 32, n. 6, 1655-1660, 2009.
- OLSZYK, D.M.; THOMPSON, C.R.; POE, M.P., Crop Loss Assessment for California: Modeling Losses with Different Ozone Standard Scenarios. *Environmental Pollution*, v. 53, 303-311, 1988.
- ORLANDO, J.P et al. Ozone precursors for the São Paulo Metropolitan Area. *Sci Total Environ.*, v. 408, 1612-1620, 2010.
- PRETTO, A. O estudo do comportamento dos gases-traço O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>2</sub> e de COV na atmosfera da cidade de São Paulo. 2004. 141p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; *Accred. Qual. Assur.*, 10, 82, 2005.
- US EPA, Integrated Risk Information System (IRIS) on Benzene. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH, 1993.
- U.S.EPA, 1999a. Compendium Method TO-14A - Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by Gas Chromatography, Center for Environmental Research Information, 2 ed., Cincinnati, OH 45268, EPA/625/R-96/010b. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to14ar.pdf>>. Acessado em: 20 de jun de 2013.
- U.S.EPA, 1999b. Compendium Method TO-15 - Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters And Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Center for Environmental Research Information, 2 ed., Cincinnati, OH 45268, EPA/625/R-96/010b. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to15r.pdf>>. Acessado em: 20 de jun de 2013.
- U.S. EPA, 2000. The original list of hazardous air pollutants. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/atw/188polls.html>>. Acessado em: 24 de out de 2011.
- YING, Z.M.; TIE, X.X.; Li, G.H., Sensitivity of ozone concentrations to diurnal variations of surface emissions in Mexico City: A WRF/Chem modeling study. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 4, 851-859, 2009.