

X-015 – AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO POR AMOSTRAGEM PASSIVA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NO AR DE POSTOS DE GASOLINA DO MUNICÍPIO DE ESPÍRITO SANTO DO PINHAL - SP

Danielle Gonçalves Rodrigues⁽¹⁾

Engenheira Ambiental. Mestre em Engenharia Agrícola. Doutoranda em Engenharia Agrícola – Tratamento de Água pela FEAGRI – UNICAMP.

Ana Claudia Camargo de Lima Tresmondi

Engenheira Química. Doutora. Docente dos cursos de Engenharia Ambiental - UNISAL e Engenharia Ambiental - UNIPINHAL. Pesquisadora colaboradora da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Edson Tomaz

Engenheiro Químico. Doutor. Docente da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP e coordenador do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Tecnologias Ambientais (LPDTA-FEQ-UNICAMP).

Édler Lins de Albuquerque

Engenheiro Químico. Doutor. Docente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia- IFBA

Endereço⁽¹⁾:Av. Cândido Rondon, 501 - Cidade Universitária Zeferino Vaz - Barão Geraldo - Campinas -SP - CEP 13083-875. Brasil. e-mail: dannyambiental@gmail.com

RESUMO

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2011), o consumo de gasolina automotiva no Brasil no ano de 2010 foi aproximadamente 30 bilhões de litros. Os combustíveis derivados do petróleo, como a gasolina, em diversas etapas de sua cadeia produtiva, distribuição, como o transporte e comercialização, e na combustão emitem diversos poluentes atmosféricos como os compostos orgânicos voláteis (COV). Alguns COV apresentam efeito toxicológico à saúde humana, sendo que em determinadas concentrações podem provocar lesões degenerativas no sistema nervoso e em órgãos vitais, além de câncer e incômodos odoríferos. Este trabalho teve como meta o estudo dos COV presentes na atmosfera de oito postos de gasolina do município de Espírito Santo do Pinhal- SP, contribuindo assim para o conhecimento dos níveis médios de concentrações locais, possibilitando o planejamento de ações que promovam a melhoria da qualidade do ar no município, além da minimização de perdas. A amostragem foi realizada por meio de amostradores passivos através da adsorção em tubos de aço empacotados com a resina TENAX TA, os quais ficaram expostos na atmosfera por 12 dias, no período de 12 a 24 de maio de 2006. A análise dos compostos foi feita por dessorção térmica (ATD 400 – Perkin Elmer) acoplada a cromatógrafo gasoso com detecção por ionização em chama. Os resultados demonstram que as concentrações de poluentes encontradas na atmosfera dos postos não apresentaram relação com o volume de combustível comercializado. Os valores são indicativos de quanto os funcionários, em especial os frentistas estão expostos a essas substâncias. Foram encontradas concentrações máximas de 51,88 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para benzeno e 69,54 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para tolueno.

PALAVRAS-CHAVE: poluição do ar, exposição ocupacional, amostragem passiva, COV.

INTRODUÇÃO

Os Compostos Orgânicos Voláteis (COV) são uma classe de poluentes atmosféricos importantes encontrados em centros urbanos e industriais originados de fontes biogênicas e antropogênicas, sendo esta última a principal fonte de emissão em centros urbanos.

Compostos orgânicos voláteis constituem uma classe de poluentes do ar que são predominantemente emitidos na atmosfera pela frota veicular (combustão de combustíveis fósseis e perdas evaporativas) e por processos industriais, mas que também podem ser gerados naturalmente por processos metabólicos de certos tipos de vegetais (DERWENT, 1995).

Algumas atividades emissoras de COV, como postos de comercialização de combustíveis, merecem atenção especial, uma vez que se encontram presente em praticamente todos os municípios do Brasil e emitem COV em

grande quantidade. Dados da ANP (ANP, 2011) indicam que 118 milhões de m³ de combustíveis derivados do petróleo foram comercializados no ano de 2010 no Brasil.

Nos postos de gasolina as concentrações podem apresentar-se bastante elevadas. As emissões totais em postos de comercialização de combustíveis são constituídas pelas emissões veiculares, uma vez que há grande número de veículos em circulação e pelas atividades de abastecimento dos tanques dos postos (transferência do caminhão ao tanque) e abastecimento dos veículos. Em relação às emissões de hidrocarbonetos a CETESB estima em 12.800 ton.ano⁻¹ as emissões de gasolina e em 3.300 ton.ano⁻¹ as emissões de álcool provenientes das operações de transferência de combustível no ano de 2009 na Região Metropolitana de São Paulo (CETESB, 2010).

As perdas do abastecimento ocorrem enquanto os vapores orgânicos nos tanques são deslocados à atmosfera pelo líquido que está sendo carregado nos tanques (veículos e de armazenamento). Estes vapores são compostos pelas substâncias presentes no tanque vazio, originados da evaporação do produto residual das cargas precedentes e são emitidos do tanque enquanto o produto novo está sendo carregado (U.S EPA, 1995). Pela queima incompleta dos combustíveis nos veículos automotivos obtêm-se como poluentes atmosféricos, compostos cujas emissões estão regulamentadas pelo PROCONVE (Programa de Controle da Poluição Veicular) como o CO (monóxido de carbono), NO_x (óxidos de nitrogênio), THC (hidrocarbonetos totais), hidrocarbonetos não metano (NMHC) e material particulado (MP), as quais variam em função do tipo de veículo e combustível utilizado. Porém, em função do aumento da frota no país e consequente aumento na comercialização de combustíveis, em especial em regiões metropolitanas, a diminuição da concentração dos compostos na atmosfera não tem apresentado melhorias significativas nos últimos anos, apesar dos limites mais rígidos de emissão, como pode ser observado na Região Metropolitana de São Paulo (CETESB, 2010).

Um estudo para a identificação e quantificação de COV presentes na atmosfera dos postos de comercialização de combustíveis pode contribuir para um futuro entendimento dos efeitos toxicológicos à saúde humana decorrentes dessas concentrações. Além disso, COV são precursores do ozônio troposférico (SEINFELD E PANDIS, 1998), um problema de qualidade do ar no estado de São Paulo (CETESB, 2010). É necessário ressaltar que não existe na legislação brasileira um padrão de qualidade do ar em relação aos COV, apenas quando se refere à saúde do trabalhador em ambientes internos.

O município de Espírito Santo do Pinhal, localizado no estado de São Paulo, possui uma população de 41.907 habitantes (IBGE, 2010), sendo 88,8% na área urbana. Há no município atividades ligadas à agropecuária, em especial café, e indústrias e comércio. A qualidade do ar no município é afetada pelas diversas atividades, e as emissões de COV provenientes dos postos de comercialização de gasolina, diesel e álcool também contribuem para a alteração na qualidade.

MATERIAL E MÉTODOS

A amostragem dos COV foi realizada por meio de amostradores passivos, nos quais o adsorvente, acondicionado dentro do tubo amostrador é exposto ao ar ambiente, sem o bombeamento do ar. A adsorção dos COV foi feita em tubos de aço empacotados com a resina TENAX-TA (óxido de 2,6-difenil-p-fenileno), utilizada para adsorção de compostos na faixa de C₆-C₂₆, apropriada principalmente para coleta de compostos orgânicos apolares. Compostos oxigenados não são adsorvidos nesta resina. Os tubos ficaram expostos na atmosfera de cada posto por 12 dias, no período de 12 de maio a 24 de maio de 2006.

A amostragem se deu simultaneamente em oito postos de gasolina diferentes do município sendo estes postos localizados em regiões diferentes do município. A figura 1 representa uma imagem do município de Espírito Santo do Pinhal - SP, no qual são apresentados os postos utilizados para a amostragem dos COV (círculos verdes).



Figura 1 – Postos utilizados para a amostragem de COV em Espírito Santo do Pinhal - SP

Fonte: Google Earth. Acesso em maio de 2011.

A identificação e quantificação dos compostos foram feitas por dessorção térmica (ATD 400 – Perkin Elmer) e análise por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama.

Os compostos presentes nas amostras são injetados automaticamente no cromatógrafo por aquecimento controlado e injeção de gás de arraste (JUNQUEIRA et al, 2005). No cromatógrafo foi utilizada uma coluna CIOLA 1 (fase estacionária 100% poli-dimetilsiloxano, com dimensões 60 m × 0,25 mm × 0,2 µm). A tabela 1 apresenta as condições usadas na análise.

Tabela 1: Condições da análise cromatográfica

Condições no dessorvedor térmico	Programação de temperatura no cromatógrafo	Condições no detector
Temperatura. de forno: 300°C Tempo de dessorção: 30 min Fluxo de dessorção: 60 mL.min ⁻¹	35 °C por 10 min; 35 - 100°C (5°C.min ⁻¹); 100°C por 7 min.	Fluxo H ₂ : 45 mL.min ⁻¹ Fluxo ar sintético: 420 mL.min ⁻¹ Temperatura: 250°C

As desvantagens da coleta passiva advêm do fato de as taxas de acúmulo dos poluentes nos dispositivos de coleta serem dependentes do material adsorvente empregado e de fatores externos, como a velocidade do vento, a temperatura e a umidade do ar. Deste modo, o emprego destes amostradores é de certa forma limitado às características de cada local amostrado exigindo um processo de validação, onde uma outra técnica de coleta é empregada para fornecer as taxas de acúmulo (“uptake rates”) dos poluentes no amostrador difusivo (ALBUQUERQUE, 2007).

As taxas de amostragem (“uptakes rates”) empregadas nos cálculos para os diversos compostos foram validadas anteriormente na atmosfera da cidade de São Paulo (ALBUQUERQUE, 2007). A validação permitiu relacionar a massa obtida para cada composto através da amostragem passiva com a obtida por amostragem ativa (realizadas simultaneamente). A equação 1 foi então utilizada para determinação das concentrações:

$$C_i = \frac{(m_{pi} - m_{bi})}{t U_{ti}} \quad \text{equação (1)}$$

Na equação (1) tem-se:

C_i = concentração de cada composto i ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

m_{Bi} = massa obtida no branco de campo (ng)

m_{Pi} = massa adsorvida na amostragem passiva (ng)

t = tempo de amostragem (min)

U_{ti} = taxa de amostragem de cada composto i ($\text{ng} \cdot [(\mu\text{g.m}^{-3}) (\text{min})]^{-1}$)

Os valores de branco de campo foram obtidos a partir da análise de um tubo que não foi deixado em campo, e sim foi condicionado no mesmo período que os demais, e levado ao local de amostragem, aberto e fechado rapidamente, sem ser usado na monitorização. Dessa forma são descontadas possíveis interferências de alguns compostos, que possam ser adsorvidos por difusão molecular entre as etapas de condicionamento e amostragem.

RESULTADOS

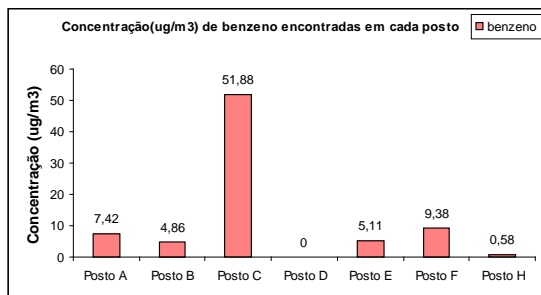
Após a amostragem passiva para COV na atmosfera de 8 postos de comercialização de combustíveis de Espírito Santo do Pinhal – SP no período de 12 de maio a 24 de maio de 2006, identificou-se e quantificou-se 19 diferentes COV na atmosfera dos postos amostrados. É importante ressaltar que outros COV podem estar presentes na atmosfera do mesmo, porém, por restrição da resina TENAX-TA, compostos mais voláteis que o benzeno não são adsorvidos na mesma.

Na figura 2 estão apresentadas as concentrações de benzeno, tolueno, n-hexano, o-xileno, m,p- xileno, metilciclopentano, n-heptano e ciclohexano nos postos A, B, C, D, E, F e H. Conforme pode ser observado na figura 2, houve uma variação na concentração de COV entre os postos amostrados. Esta variação pode ser explicada uma vez que são diversas as fontes de emissão de COV próximas e no próprio posto de comercialização de combustível, tais como número de veículos que usam o serviço do mesmo. A influência da movimentação de veículos e a consequente emissão por processos de combustão e perdas evaporativas pode ser observada quando são avaliadas as concentrações no posto D, que encontrava-se fechado no período da campanha de amostragem e apresentou os menores valores de concentração para todas as substâncias.

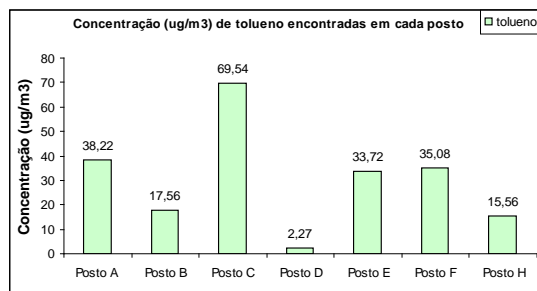
As demais concentrações de COV encontradas nos postos A, B, C, E, F e H podem estar associadas não apenas às emissões dos derivados de petróleo, como às condições meteorológicas predominantes, como velocidade e direção do vento, e proximidade às avenidas de maior circulação, assim como a presença de fontes industriais, gráficas, tinturarias ou outras potenciais emissoras de COV nas imediações.

O posto C foi o que apresentou maiores concentrações para todos os compostos, o que pode também estar associado a um maior volume comercializado no período avaliado, informação não obtida para o período específico, e sim fornecida pelos funcionários como média mensal. Segundo dados obtidos, o posto G era o que mais comercializava gasolina na época, com um volume mensal de 480.000 L, seguidos pelo posto H (80.000 L) e A (60.000 L). O posto C apresentava volume médio de 41.000 L. mês⁻¹.

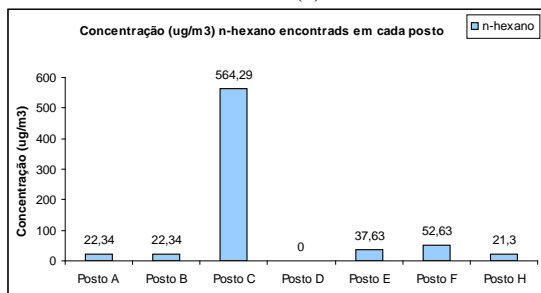
As concentrações de COV encontradas no posto G não foram apresentadas em conjunto uma vez que foram atípicas. No momento da instalação do amostrador houve o descarregamento da gasolina para abastecimento do tanque no posto em questão, o que resultou em uma elevada taxa de transferência de massa do ar ambiente para a resina do amostrador e saturação da mesma. Concentrações de 27.000 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para benzeno e aproximadamente 50.000 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para tolueno foram obtidas como resultado, conforme pode ser observado na figura 3. Em situações como essa, o uso de amostragem ativa permitiria a obtenção de resultados em menores intervalos, e problemas como esse não impediriam a caracterização do ponto no período.



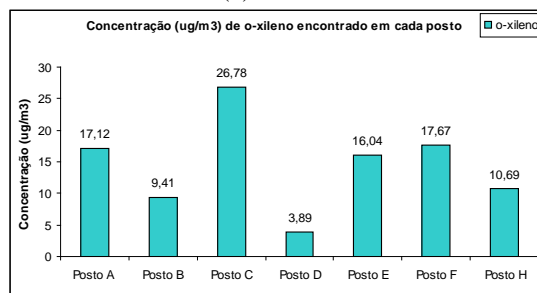
(a)



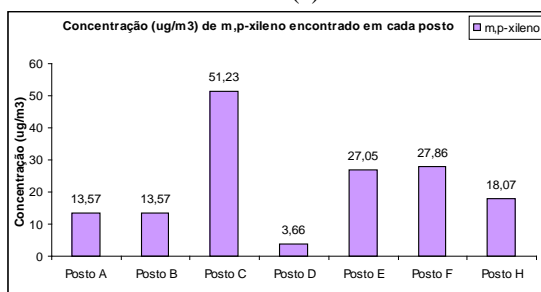
(b)



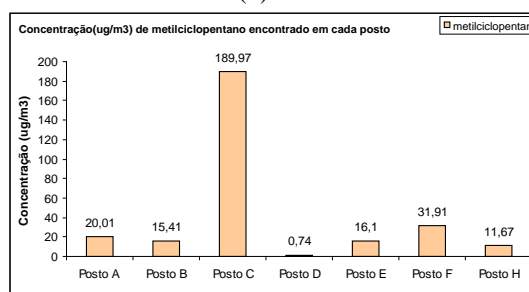
(c)



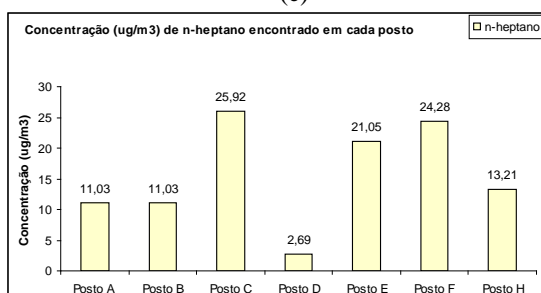
(d)



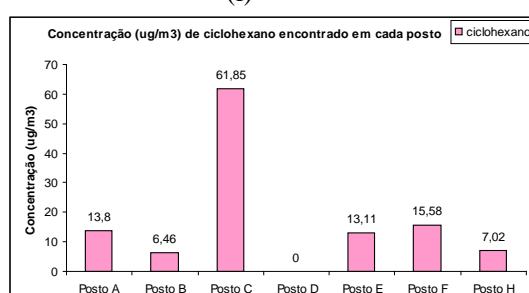
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 2: Concentrações (µg.m⁻³) de COV encontradas em cada posto
(a)benzeno; (b) tolueno; (c) n-hexano; (d) o-xileno; (e) m,p-xileno; (f) metilciclopentano; (g) n-heptano; (h) ciclohexano

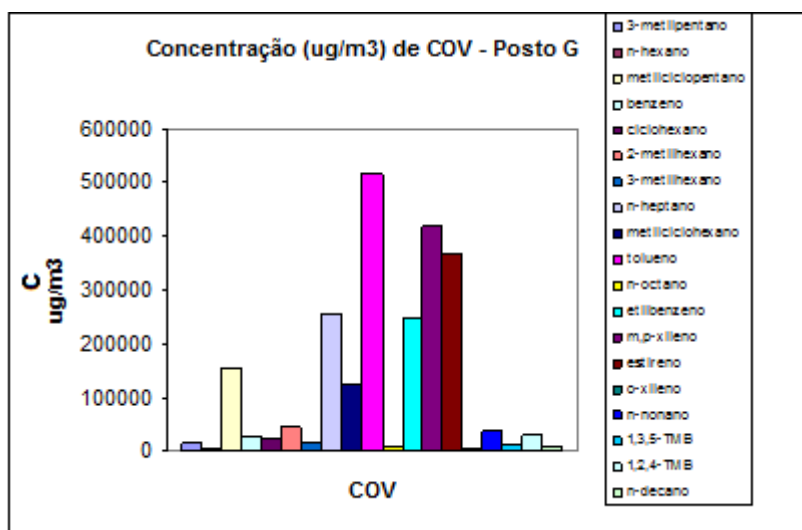


Figura 3: Concentração de COV ($\mu\text{g.m}^{-3}$) encontradas no posto G devido ao descarregamento de gasolina do caminhão para o tanque

Soares et al. (2005) estudaram as concentrações de COV através da amostragem ativa em locais próximos a postos de comercialização de combustíveis. As distâncias entre os pontos amostrados e o posto variaram de 87 a 167 m. No estudo foram encontrados níveis máximos de concentração de tolueno igual a $64 \mu\text{g.m}^{-3}$ e igual a $62 \mu\text{g.m}^{-3}$ para benzeno em duas campanhas realizadas. Os demais compostos apresentaram concentrações inferiores a $40 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Os valores das concentrações encontradas no estudo foram comparados com as concentrações de COV obtidas nos postos de Espírito Santo do Pinhal e são apresentados na tabela 2. Observa-se que as concentrações máximas de benzeno, tolueno e n-heptano são bem próximas dos valores obtidos nos postos em Espírito Santo do Pinhal. Para os outros compostos houve maior variação dos resultados.

Dessa forma, pode-se ressaltar que as concentrações associadas às atividades de postos de combustíveis não se restringem apenas à atmosfera dos postos, sendo transportadas para outros locais próximos, podendo em certos casos causar incômodos à população do entorno, e aproximam-se muito, para alguns compostos, dos valores da própria atmosfera do posto.

Tabela 2: Comparação das concentrações encontradas nos postos de Espírito Santo do Pinhal– SP e imediações de um posto de abastecimento de combustíveis em Campinas-SP

COV	Postos de abastecimento amostrados nesse trabalho*		Proximidades de um posto de abastecimento**	
	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)		Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	
	Máxima	Mínima	Máxima	Mínima
benzeno	51,88	0,58	62	27
tolueno	69,54	13,21	64	45
m,p-xileno	51,23	13,57	25	3
etilbenzeno	11,82	2,98	21	2
n-decano	2,92	1,1	19	4
1,3,5-TMB	5,5	2,75	12	3
n-heptano	25,92	11,03	28	4
o-xileno	26,78	9,41	9	2

* Não foram consideradas as concentrações dos postos D e G

**Fonte: Soares et al. (2005)

A média das concentrações encontradas nos postos A, B, E, F e H para benzeno, composto carcinogênico, foi igual a $5,5 \mu\text{g.m}^{-3}$, para tolueno foi igual a $28 \mu\text{g.m}^{-3}$ e para n-hexano foi igual a $31,3 \mu\text{g.m}^{-3}$. Excluem-se desses valores o posto G, que devido ao enchimento do tanque do posto no início da amostragem os dados não representam um valor médio do período; o posto D, que permaneceu fechado durante a campanha e o posto C, que apresentou as maiores concentrações para todos os compostos, com valor igual a $51,88 \mu\text{g.m}^{-3}$ para benzeno, $69,54 \mu\text{g.m}^{-3}$ para tolueno e $564 \mu\text{g.m}^{-3}$ para n-hexano.

CONCLUSÕES

A amostragem passiva mostrou-se ser um método eficiente para monitoramento da qualidade do ar de postos de comercialização de combustível, mas atenção deve ser dada ao início do monitoramento, de forma a evitar a saturação da resina em situações de descarregamento de combustível.

O estudo desenvolvido demonstra que postos de comercialização de combustível são uma potencial fonte de poluição atmosférica ao se analisar as concentrações presentes nos mesmos, fato que pode ser comprovado pelos baixos valores obtidos em um posto que não se encontrava em operação e foi monitorado no mesmo período.

Faz-se necessário um programa de controle das emissões de COV de forma a promover a melhoria da qualidade do ar dos municípios e do país, uma vez que são precursores do ozônio troposférico, um problema nacional de qualidade do ar.

Apesar de não existir na legislação brasileira padrões de qualidade do ar exterior para COV, suas concentrações devem ser conhecidas devido aos potenciais danos ao ambiente à saúde humana, dentre os quais os incômodos odoríferos que causam à população.

AGRADECIMENTOS

A Moreira Rocha – FEAGRI- UNICAMP pela colaboração na elaboração do mapa e aos funcionários dos postos de comercialização de combustíveis pelo auxílio na campanha de monitoramento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBUQUERQUE, E. L. Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo. Campinas. Universidade Estadual de Campinas. 2007. Tese (Doutorado). 2v.
2. ANP. Agência Nacional de Petróleo. Disponível na internet em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 17/05/2011.
3. CETESB. Relatório de Qualidade de Ar no Estado de São Paulo 2009. 290 p. [recurso eletrônico] / CETESB-- São Paulo: CETESB, 2010. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/publicacoes.asp>>. Acesso em 03/08/2010.
4. DERWENT, R. G., "Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere", p. 1-15, In: HESTER, R. E. AND HARRISON, R. M. "Volatile Organic Compounds in the Atmosphere", Issues in Environmental Science and Technology, vol. 4, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1995.
5. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Demográfico 2010. Disponível em <http://www.censo2010.ibge.gov.br>. Acesso em 17/05/2011.
6. JUNQUEIRA, T.L. ; ALBUQUERQUE, E. L. ; TOMAZ, E.. Estudo sobre compostos orgânicos em Campinas-SP. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005, Campinas. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005. v. 1.
7. SEINFELD, J. H; PANDIS, S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate changes. New York: John Wiley & Sons, 1998. 1326 p.
8. SOARES, F. M. ; ALBUQUERQUE, E. L. ; TOMAZ, E. . Estudo preliminar de COV selecionados na atmosfera próxima a postos de abastecimento de combustíveis. In: Anais do V Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2003, Rio de Janeiro. V Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2003. v. 1.
9. U.S.EPA – U.S. Environmental Protection Agency – Transportation and marketing of petroleum liquids, 1995. Capturado em 01/03/2006. Disponível na internet: <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch05/final/c05s02.pdf>