



VI-155 – MONITORAMENTO PASSIVO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV) NA REGIÃO METROPOLITANA DE CAMPINAS – SP

Ana Cláudia Ueda⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Doutoranda em Engenharia Química na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Edson Tomaz

Professor Assistente Doutor do Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química.

Endereço⁽¹⁾: Av. Albert Einstein, 500, Campinas – SP – CEP: 13083-852 - Brasil - Tel: (19) 3521-3900 - e-mail: ana.ueda@gmail.com

RESUMO

Os grandes centros urbanos tem sido alvo de pesquisas a respeito da poluição do ar nos últimos anos, devido à ligação de poluentes presentes na atmosfera a efeitos diversos no organismo humano, como doenças do sistema respiratório, cardiovascular, nervoso e reprodutório (CURTIS *et. al*, 2006). A Região Metropolitana de Campinas (RMC) é uma região de grande interesse, pois é altamente urbanizada, possui um aeroporto de grande movimentação, tem rodovias movimentadas e um parque industrial denso e diversificado, sendo que já foi apontada como local crítico para ozônio troposférico (CETESB, 2007). A formação do ozônio troposférico depende da presença de seus precursores na atmosfera e da incidência de raios ultravioleta. Os principais precursores do ozônio na baixa atmosfera são os óxidos de nitrogênio (NO_x) e os compostos orgânicos voláteis (COV). Os compostos orgânicos voláteis são predominantemente hidrocarbonetos gasosos em condições normais de temperatura e pressão (EEA, 2008) e participam de reações fotoquímicas na atmosfera (U.S. EPA, 2008). Em regiões urbanas estes compostos são oriundos de emissões evaporativas de combustíveis (automóveis, tanques de armazenamento e postos de abastecimento) e do uso de solventes orgânicos. O interesse no estudo destes compostos vem justamente de suas grandes emissões. No entanto, como não há controle desta classe de poluentes pela legislação, as concentrações emitidas e suas fontes não são conhecidas. Desta forma, o principal objetivo deste trabalho é identificar os COV e verificar sua dispersão e transporte na região de estudo.

PALAVRAS-CHAVE: compostos orgânicos voláteis (COV), dispersão, monitoramento, amostragem passiva.

INTRODUÇÃO

A degradação da qualidade do ar tem se mostrado um dos mais preocupantes problemas dos últimos anos, principalmente em países em desenvolvimento, que apresentam aumento na taxa de crescimento urbano e industrial. Grande parte deste problema está relacionada à geração de energia pela queima de combustíveis fósseis para transporte e nas indústrias.

No Brasil, apesar de ainda não existir legislação específica para o controle desta classe de compostos, seu conhecimento e estudo é de grande relevância, pois se sabe que, juntamente com os óxidos de nitrogênio, eles são precursores fotoquímicos do ozônio troposférico e provocam o aumento do efeito estufa (RAS-MALLORQUÍ *et. al*, 2007). Além disso, alguns destes compostos provocam efeitos adversos à saúde humana e também apresentam carcinogenicidade, como o benzeno, e associados a óxidos de nitrogênio e raios ultravioletas originam o fenômeno denominado *smog* fotoquímico, que provoca severa irritação ocular e irritação das vias respiratórias (DEWULF & LANGENHOVE, 1999).

Desta forma, esta situação tem se tornado muito importante, pois afeta a qualidade de vida e o bem-estar dos habitantes. Algumas indústrias, como: refinarias de petróleo, centrais termelétricas, siderúrgicas e fábricas de cimento, emitem grande quantidade de gases na atmosfera, além das emissões fugitivas que ocorrem em processos e em locais de armazenamento. Nas áreas urbanas, as emissões veiculares têm tido um papel importante nessa contribuição, pois também descarregam na atmosfera substâncias nocivas aos organismos vivos de forma geral e prejudica a saúde humana. O Estado de São Paulo em particular apresenta uma situação preocupante, pois representa 33% da frota automotiva nacional (IBGE, 2008).

Os COV apresentam-se como misturas complexas de diversas classes de compostos químicos. A coleta destes compostos exige técnicas especiais para que se consiga capturá-los de forma adequada. Existem duas formas básicas para a coleta de compostos em fase gasosa: o gás é coletado em um recipiente ou é bombeado para um filtro ou solução.

- *Whole-air sampling* - esta técnica utiliza recipientes nos quais são coletadas as amostras de ar contendo os compostos de interesse. Os recipientes mais comumente utilizados neste tipo de amostragem são os *canisters* e sacos feitos de material inerte, como por exemplo de fluoreto de polivinila (Tedlar® ou Teflon®). A amostragem por *canisters* é feita de forma passiva (inicialmente fazendo vácuo no recipiente). Após ser atingido o tempo de coleta o recipiente é lacrado e enviado para análise. Este tipo de amostragem é adequado para amostragem de compostos em ar ambiente e ambientes fechados, de solo e fontes fixas da ordem de ppbv. A utilização de *canisters* apresenta desvantagens muito importantes, como: alto custo inicial, alto custo de transporte e armazenamento, inconveniência em laboratórios, necessita de equipamentos específicos. Já a utilização de *bags* é feita para a coleta de forma ativa (bomba) ou passiva (amostrador tipo pulmão) de compostos encontrados no ar ambiente, no solo e de fontes fixas da ordem de ppmv.



Canisters



Tedlar Bags

Fonte: SKC (<http://www.skcinco.com/prod/228-761.asp>).

Fonte: Environmental Supply Company Inc.

Figura 1 – Amostradores tipo *whole-air*.

- Tubos Adsorventes - esta técnica consiste na utilização de tubos de material inerte (vidro ou aço inoxidável) preenchido com resinas adsorventes e é compatível tanto com compostos polares quanto apolares, podem ser coletados a temperatura ambiente. A escolha da(s) resina(s), o empacotamento da mesma e a montagem do tubo têm um papel muito importante na eficácia do método. A escolha da resina a ser utilizada baseia-se no fato de conhecer ou não a atmosfera a ser estudada. A técnica de tubos adsorventes apresenta vantagens com relação à anterior, como: menor custo, limpeza simples, fácil transporte e acondicionamento das amostras; pode ser utilizada a amostragem passiva ou ativa, além da possibilidade de diversificação de compostos a serem coletados com a escolha da resina adequada ou de uma composição delas.

No caso da utilização de tubos adsorventes, a amostragem pode ser passiva ou ativa.

- Amostragem Ativa - é realizada com auxílio de bombas de diafragma, que succionam o ar ambiente e é feita a adsorção dos compostos contidos nesta amostra em um tubo contendo uma resina específica. O tempo de coleta é de minutos a horas. Como a amostragem é realizada por bomba, pode-se determinar o volume de ar amostrado pela vazão da bomba e, assim, calcular a concentração do poluente amostrado.
- Amostragem Passiva - é aquela na qual o tubo adsorvente é deixado exposto ao ar ambiente e os compostos se transferem para a resina através de difusão molecular. O tempo ideal de coleta é de cerca de 12 dias. Pelo método passivo não é possível determinar diretamente a concentração do poluente amostrado, devendo-se então fazer uma correlação para poder ser determinada a concentração dos compostos-alvo na amostra (*uptake rate*).



MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Para a amostragem de COV foram utilizados tubos adsorventes de aço inoxidável preenchidos com resina Tenax TA (óxido de 2,6-difenil-p-fenileno, Perkin Elmer), que tem características hidrofóbicas e adsorve principalmente hidrocarbonetos de 7 a 26 carbonos, aromáticos e compostos apolares. Um esquema do tubo utilizado é mostrado na Figura 2.

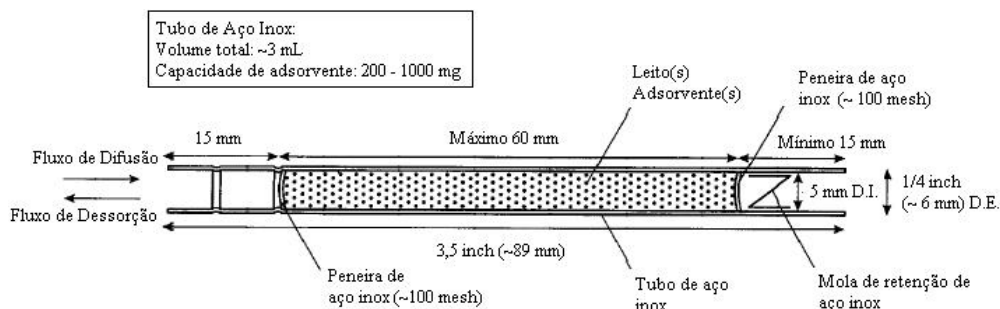


Figura 2 – Esquema do tubo adsorvente utilizado na amostragem de COV.

METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM

Neste trabalho foi utilizado o método passivo para a coleta de COV, de forma que o princípio deste método é a exposição do tubo no local de amostragem e a adsorção dos compostos ocorre por difusão molecular. Um exemplo do aparato de amostragem é mostrado na Figura 3.



Figura 3 – Amostrador passivo.

Os locais de amostragem foram escolhidos de acordo com resultados de trabalho anterior (UEDA & TOMAZ, 2009), no qual foi estudada a dispersão dos poluentes na região de estudo. A Tabela 1 mostra a descrição dos locais estudados e a Figura 4 mostra a localização dos pontos de monitoramento.

Tabela 1 – Descrição dos Locais de Monitoramento de COV.

Ponto	Tipo de Área	Local	Município
VOC 01	Rural	Residência – Joaquim Egídio	Campinas – SP
VOC 02	Urbana	Residência – Abolição	Campinas – SP
VOC 03	Urbana	Residência – Vila União	Campinas – SP
VOC 04	Urbana	Residência – Centro	Campinas – SP
VOC 05	Urbana	Residência – Parque São Quirino	Campinas – SP
VOC 06	Urbana	Instituto Agrônomo de Campinas (IAC)	Campinas – SP
VOC 07	Urbana	Parque Brasil 500	Paulínia – SP
VOC 08	Rural	Escola – Bairro dos Lopes	Limeira – SP
VOC 09	Industrial	Refinaria de Paulínia (REPLAN)	Paulínia – SP
VOC 10	Mista	Condomínio residencial – Betel	Paulínia – SP



Fonte: Google Earth.

Figura 4 – Locais de monitoramento de COV e localização das Estações de Monitoramento da Qualidade do Ar da CETESB.

ANÁLISE DE COV

Os tubos amostrados foram submetidos à dessorção térmica e posterior análise por cromatografia gasosa. A etapa de dessorção térmica foi realizada no equipamento ATD 400 (Perkin Elmer) e a análise, em cromatógrafo gasoso com detector tipo FID (ionização de chama), modelo Auto System XL (Perkin Elmer) com coluna capilar de sílica fundida de 60 m, modelo NST-01 (NST). As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

O método de dessorção térmica em duas etapas consiste em: 1) dessorção primária – o tubo de amostragem é aquecido e a passagem do gás de arraste (neste caso, o hélio) dessorve a amostra e a leva até um tubo de quartzo contendo outra resina, resfriada a -30°C , denominado *cold trap*; 2) dessorção secundária – ocorre uma mudança no sentido do fluxo no *cold trap* e então a amostra concentrada é rapidamente aquecida e permanece por um tempo determinado (*trap hold*) e é arrastada para a coluna cromatográfica. Os esquemas são mostrados na Figura 5.

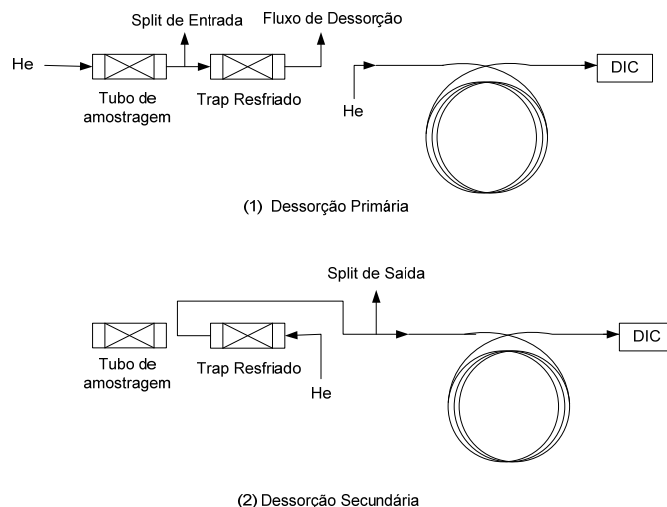


Figura 5: Esquemas de Dessorção em Duas Etapas.



Os resultados são fornecidos na forma de cromatogramas. Analisando estes gráficos são identificados os compostos de interesse por meio de seu tempo de retenção. O relatório de picos fornece a área de cada um deles (em $\mu\text{V.s}$), que são transformados em massa do composto correspondente (em ng) de acordo com o seu fator de calibração. A massa, por sua vez, é transformada em concentração (em ppm) utilizando o *uptake rate*. A Tabela 2 mostra os compostos estudados neste trabalho, seus respectivos fatores de calibração e *uptake rates*.

Tabela 2 – Compostos de interesse deste trabalho, fatores de calibração e *uptake rates*.

Composto	Fator de Calibração ($\mu\text{V.s.ng}^{-1}$)	<i>Uptake Rate</i> ($\text{ng.min}^{-1}.\text{ppm}^{-1}$)
Benzeno	873,51	2,3
Tolueno	914,87	0,9
Etilbenzeno	927,10	1,6
m,p-Xilenos	845,35	1,4
o-Xileno	832,77	1,1

DADOS METEOROLÓGICOS

Foram consultados dados meteorológicos e de qualidade do ar das Estações de Monitoramento da Qualidade do Ar da CETESB, fornecidos como médias horárias. Foram utilizados dados das estações de Americana, Paulínia (Paulínia e Paulínia-Sul) e Campinas. Para cada local foram agrupados os dados meteorológicos da estação de monitoramento mais próxima, exceto para o dado de concentração de ozônio e radiação global, já que estes dois parâmetros foram considerados regionais e foram utilizados dados da Estação Paulínia-Sul.

Os dados de médias horárias para o período de cada campanha foram transformados em dados de médias do período ou média das máximas diárias do período, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados e forma de cálculo para o período.

Parâmetro Meteorológico / Qualidade do Ar	Forma de Cálculo
Velocidade do vento – WS (m/s)	Média do período
Direção do vento – WD (°)	Histograma de frequência
Umidade Relativa – UR (%)	Média do período
Radiação Global (GR) (W/m^2)	Média das máximas diárias do período
Concentração de Dióxido de Nitrogênio – $[\text{NO}_2]$ ($\mu\text{g/m}^3$)	Média das máximas diárias do período
Concentração de Ozônio – $[\text{O}_3]$ ($\mu\text{g/m}^3$)	Média das máximas diárias do período

A Tabela 4 mostra a origem dos dados meteorológicos utilizados para cada local.

Tabela 4 – Origem dos dados meteorológicos para cada local de monitoramento de COV.

Tabela 4 – Origem dos dados meteorológicos para cada local de monitoramento de C						
Local	Parâmetros Meteorológicos / Qualidade do Ar					
	WS	WD	UR	GR	[NO ₂]	[O ₃]
VOC_01	Média Paulínia-Sul e Americana	Campinas	Paulínia-Sul	-	-	Paulínia-Sul
VOC_02						
VOC_03						
VOC_04						
VOC_05						
VOC_06						
VOC_07	Paulínia-Sul			Paulínia-Sul	Paulínia-Sul	
VOC_08	Americana			-		
VOC_09	Paulínia-Sul			Paulínia-Sul		
VOC_10	Paulínia-Sul			Paulínia-Sul		



ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para melhor interpretação dos dados e resultados obtidos foi utilizada a análise estatística através da matriz de correlação, que fornece os coeficientes de correlação de Pearson e os p-valores para cada par i, j correlacionado, tendo a seguinte forma:

$j = 2, \dots, n+1$ \ $i = 1, \dots, n$	$i = 1$	$i = \dots$	$i = n$
$j = 2$	$R^2_{1,2}$ p-valor $_{1,2}$		
$j = \dots$	R^2_{ij} p-valor $_{i,j}$	R^2_{ij} p-valor $_{i,j}$	
$j = n+1$	R^2_{ij} p-valor $_{i,j}$	R^2_{ij} p-valor $_{i,j}$	$R^2_{n,n+1}$ p-valor $_{n,n+1}$

Adotando o critério de intervalo de 95% de confiança, se p-valor é menor que 0,05 rejeita-se a hipótese de que os coeficientes da correlação sejam zero e a correlação é considerada significativa. Já o coeficiente de correlação de Pearson fornece uma dimensão de quanto as variáveis estão correlacionadas linearmente. 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.

A Tabela 5 mostra os valores de i e j e os parâmetros correspondentes utilizados na análise estatística.

Tabela 5 – Valores i e j e variáveis correspondentes da Matriz de Correlação.

Parâmetro i ou j	Variável correspondente
1	[Benzeno]
2	[Tolueno]
3	[Etilbenzeno]
4	[Xilenos]
5	WS
6	WD
7	UR
8	GR
9	[O ₃]
10	[NO ₂]

RESULTADOS

Para cada local foram obtidos dados de concentrações dos compostos de interesse (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) e dados meteorológicos e de qualidade do ar (velocidade e direção de vento, umidade relativa do ar, radiação global, concentração de dióxido de nitrogênio e concentração de ozônio). A Tabela 6 mostra os dados obtidos neste trabalho.



Tabela 6 – Dados de monitoramento de COV, meteorológicos e de qualidade do ar obtidos neste trabalho.

Local	Campanha	Concentração (ppm)				WS (m/s)	WD (°)	UR (%)	GR (W/m ²)	[NO ₂] (µg/m ³)	[O ₃] (µg/m ³)
		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos						
VOC 01	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	2,73E-04	5,61E-04	1,19E-04	1,36E-04	2,3	146,3	75,2	654,9	-	78,2
	3	4,20E-04	4,69E-04	7,34E-05	1,28E-04	2,4	157,5	54,3	778,8	-	107,2
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	6	-	-	-	-	2,5	146,3	68,6	882,5	-	76,9
	7	1,69E-03	3,50E-03	3,53E-03	5,20E-04	2,4	146,3	62,4	812,5	-	92,9
	8	0,00E+00	5,38E-05	2,84E-05	1,13E-04	1,7	146,3	74,6	770,6	-	78,1
	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	10	8,98E-04	1,61E-03	4,24E-04	1,14E-03	1,9	146,3	69,3	771,1	-	113,3
	11	2,89E-04	1,61E-03	3,47E-04	1,11E-03	1,9	157,5	70,8	668,7	-	78,8
VOC 02	1	6,73E-04	5,46E-03	2,39E-03	2,27E-04	1,6	-	56,8	507,7	-	57,4
	2	5,91E-04	3,47E-03	7,07E-04	2,21E-03	2,3	-	75,5	654,9	-	78,2
	3	5,10E-04	2,97E-03	5,67E-04	7,56E-04	2,4	-	-	771,2	-	95,3
	4	9,29E-04	2,75E-03	6,24E-04	1,52E-03	2,1	-	66,3	744,1	-	118,9
	5	6,70E-04	3,39E-03	8,51E-05	5,10E-04	2,3	-	68,4	734,1	-	99,7
	6	1,29E-03	1,12E-02	1,49E-03	2,77E-03	2,7	-	71,2	867,5	-	73,8
	7	5,83E-04	2,01E-03	3,26E-04	9,81E-04	2,3	-	59,7	882,7	-	104,1
	8	8,18E-04	4,83E-03	6,24E-04	1,93E-03	2,0	-	80,2	729,3	-	62,3
	9	6,45E-04	2,64E-03	5,31E-04	1,60E-03	1,6	-	69,4	772,8	-	92,5
	10	2,57E-04	5,00E-04	1,45E-04	1,66E-04	1,8	-	70,9	738,4	-	106,2
	11	2,04E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,8	-	69,5	673,0	-	80,5
VOC 03	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	5,31E-04	4,23E-03	2,02E-04	4,61E-04	2,3	-	75,4	654,9	-	78,2
	3	5,32E-04	1,42E-03	1,21E-04	5,32E-04	2,4	-	-	771,2	-	95,3
	4	5,25E-04	2,54E-03	1,60E-04	2,72E-04	2,1	-	66,3	748,1	-	118,9
	5	-	-	-	-	2,3	-	68,2	741,7	-	99,7
	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	8	8,47E-04	3,31E-04	1,52E-04	1,93E-04	2,0	-	80,2	729,3	-	62,3
	9	5,90E-04	3,41E-04	1,94E-04	4,01E-04	1,6	-	69,3	772,8	-	92,5
	10	4,52E-04	1,91E-04	1,99E-04	3,92E-04	1,8	-	70,7	744,0	-	106,2
	11	3,19E-04	2,73E-04	1,02E-04	5,15E-05	1,9	-	69,4	687,4	-	80,5
VOC 04	1	4,25E-04	2,54E-03	8,89E-04	1,01E-04	1,5	-	57,0	506,1	-	55,9
	2	5,03E-04	3,35E-03	2,46E-04	7,99E-04	2,4	-	75,3	687,8	-	79,9
	3	6,90E-04	2,03E-03	2,36E-04	3,34E-04	2,2	-	-	756,0	-	99,2
	4	1,72E-03	1,39E-03	1,99E-04	5,30E-04	2,2	-	66,4	740,1	-	117,2
	5	6,11E-04	1,09E-03	1,68E-04	4,83E-04	2,2	-	68,4	684,1	-	94,5
	6	1,17E-03	1,12E-03	2,42E-04	7,56E-04	2,7	-	71,2	867,5	-	73,8
	7	1,53E-03	2,62E-03	4,73E-04	1,90E-03	2,4	-	59,4	963,9	-	113,8
	8	4,63E-04	1,11E-03	2,85E-04	4,35E-04	2,0	-	80,2	729,3	-	62,3
	9	1,93E-04	1,10E-03	1,69E-04	7,68E-04	1,5	-	69,4	761,7	-	88,4
	10	7,68E-04	9,59E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,9	-	69,3	771,1	-	113,3
	11	2,01E-04	7,69E-04	1,59E-04	4,32E-04	1,9	-	70,8	668,7	-	78,8



Cont.

Local	Campanha	Concentração (ppm)				WS (m/s)	WD (°)	UR (%)	GR (W/m²)	[NO ₂] (µg/m³)	[O ₃] (µg/m³)
		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos						
VOC 05	1	3,64E-04	1,61E-03	3,92E-04	2,90E-04	1,6	-	57,8	505,1	-	54,6
	2	5,42E-04	7,46E-04	1,38E-04	3,11E-04	2,3	-	75,4	654,9	-	78,2
	3	1,43E-03	6,92E-04	1,34E-04	1,90E-04	2,3	-	-	772,7	-	99,3
	4	4,52E-04	6,50E-04	1,89E-04	1,73E-04	2,1	-	66,0	744,1	-	118,9
	5	5,61E-04	1,74E-03	2,95E-04	2,82E-04	2,3	-	68,4	734,1	-	99,7
	6	1,11E-03	5,41E-04	1,73E-04	3,32E-04	2,7	-	71,2	867,5	-	73,8
	7	9,55E-04	1,14E-03	1,83E-04	6,84E-04	2,4	-	59,3	889,8	-	105,0
	8	3,77E-04	5,80E-04	1,41E-04	2,81E-04	2,0	-	80,2	729,3	-	62,3
	9	1,39E-04	6,23E-04	1,07E-04	2,97E-04	1,5	-	69,3	754,2	-	88,3
	10	-	-	-	-	1,9	-	69,3	771,8	-	113,3
	11	1,96E-04	7,70E-04	1,28E-04	2,26E-04	1,9	-	70,8	668,7	-	78,8
VOC 06	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	3,56E-04	1,62E-03	1,42E-03	0,00E+00	2,4	-	71,7	693,1	-	89,6
	3	4,13E-04	1,30E-04	3,38E-05	1,31E-04	2,4	-	-	825,3	-	110,9
	4	4,96E-04	5,47E-04	1,04E-04	2,06E-04	2,0	-	71,5	723,0	-	113,1
	5	2,07E-03	1,17E-03	2,29E-04	3,49E-04	2,8	-	65,4	826,8	-	107,3
	6	8,26E-04	5,42E-04	7,87E-05	3,10E-04	2,6	-	70,6	864,1	-	83,8
	7	1,14E-03	1,62E-03	8,60E-04	9,40E-04	2,4	-	60,1	826,2	-	88,0
	8	7,23E-04	3,09E-03	1,69E-03	6,92E-03	2,4	-	60,1	826,2	-	88,0
	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	2,0	-	71,6	704,5	-	100,8
	11	5,82E-04	7,93E-04	1,69E-04	2,36E-04	2,0	-	70,4	712,1	-	71,4
VOC 07	1	6,78E-04	2,36E-03	5,56E-04	1,59E-04	1,7	22,5	58,4	551,3	37,4	57,3
	2	5,26E-04	8,77E-04	1,93E-04	4,36E-04	2,4	157,5	74,3	695,6	29,0	80,7
	3	3,06E-04	1,23E-03	3,37E-04	3,53E-04	2,3	157,5	64,0	816,0	34,3	99,3
	4	5,77E-04	8,52E-04	2,83E-04	1,60E-04	2,3	157,5	60,2	791,5	31,3	119,8
	5	2,11E-04	1,11E-03	1,75E-04	2,52E-04	2,2	157,5	69,7	773,1	25,8	100,3
	6	9,35E-04	4,14E-04	1,08E-04	2,57E-04	2,7	157,5	68,8	933,2	21,3	80,8
	7	1,07E-03	8,74E-04	2,45E-04	5,45E-04	2,4	157,5	60,1	926,6	27,4	106,8
	8	5,74E-04	1,19E-03	4,38E-04	3,25E-04	2,0	157,5	79,1	800,6	23,3	65,3
	9	1,72E-04	9,79E-04	2,08E-04	3,95E-04	1,4	22,5	71,1	768,4	25,2	88,6
	10	-	-	-	-	1,8	157,5	70,8	792,6	24,6	113,3
	11	2,37E-04	7,24E-04	1,84E-04	5,90E-04	1,9	157,5	73,4	681,8	22,1	78,8



Cont.

Local	Campanha	Concentração (ppm)				WS (m/s)	WD (°)	UR (%)	GR (W/m²)	[NO ₂] (µg/m³)	[O ₃] (µg/m³)
		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos						
VOC 08	1	3,47E-04	1,69E-03	2,20E-04	1,39E-04	-	-	60	527,3	-	55
	2	4,86E-04	9,19E-04	1,33E-04	2,55E-04	2,3	135,0	74	672,8	-	80
	3	3,55E-04	1,05E-03	6,43E-04	3,11E-04	2,4	135,0	64	826,8	-	101
	4	5,29E-04	9,09E-04	1,65E-04	2,10E-04	2,0	135,0	55	769,4	-	119
	5	6,45E-04	9,94E-04	1,50E-04	1,73E-04	2,3	135,0	71	773,1	-	100
	6	1,60E-03	8,96E-04	1,83E-04	4,36E-04	2,7	135,0	67	933,2	-	81
	7	5,65E-04	9,27E-04	1,18E-04	3,20E-04	2,4	135,0	61	901,5	-	105
	8	6,59E-04	6,36E-04	1,55E-04	3,62E-04	2,1	135,0	78	800,6	-	65
	9	1,18E-04	1,70E-03	9,10E-05	2,85E-04	1,6	135,0	73	784,3	-	91
	10	9,49E-04	1,24E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,0	123,8	73	792,6	-	113
	11	1,42E-04	7,93E-05	2,96E-05	0,00E+00	1,9	135,0	76	668,7	-	79
VOC 09	1	5,98E-04	2,55E-03	8,54E-04	1,99E-04	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	5,82E-04	1,28E-03	2,36E-04	3,04E-04	2,3	157,5	64,2	816	34,3	99
	4	9,37E-04	3,77E-03	4,70E-04	1,80E-03	2,3	157,5	60,3	791	31,3	120
	5	9,63E-04	3,85E-03	4,23E-04	1,80E-03	2,2	157,5	69,6	784	25,8	101
	6	-	-	-	-	2,7	157,5	68,9	933	21,3	79
	7	-	-	-	-	2,4	157,5	60,1	927	27,4	107
	8	7,26E-04	3,05E-03	4,50E-04	7,74E-04	2,0	157,5	79,3	784	23,3	64
	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VOC 10	1	2,31E-03	2,26E-03	7,25E-04	5,76E-04	1,4	22,5	58,5	521,1	37,0	60,1
	2	-	-	-	-	2,4	157,5	73,2	690,1	30,9	80,5
	3	2,98E-04	5,48E-04	9,95E-05	2,54E-04	2,4	157,5	61,1	833,9	35,2	112,3
	4	5,72E-04	1,16E-03	2,99E-04	2,84E-04	2,3	157,5	66,0	648,8	28,9	106,8
	5	5,93E-04	2,52E-03	7,79E-04	1,39E-03	2,7	157,5	67,3	839,9	23,3	105,6
	6	7,24E-04	1,34E-03	1,37E-04	2,23E-04	2,3	157,5	69,0	872,7	19,4	79,3
	7	2,24E-03	6,43E-03	3,47E-03	3,47E-03	-	157,5	61,9	758,7	27,5	83,8
	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

A partir deste banco de dados foi realizada a análise estatística utilizando matriz de correlação. Os resultados que se mostraram significativos são mostrados na Tabela 7.



Tabela 7 – Resultados Significativos da Matriz de Correlação obtidos para os Locais 1 a 10.

Local	Variáveis Codificadas		Variáveis não Codificadas		R^2_{ij}	p-valor $_{ij}$
	i	j	i	j		
VOC 01	1	2	[Benzeno]	[Tolueno]	0,923	0,009
	1	3	[Benzeno]	[Etilbenzeno]	0,912	0,011
	2	3	[Tolueno]	[Etilbenzeno]	0,913	0,011
VOC 02	1	2	[Benzeno]	[Tolueno]	0,857	0,002
	1	4	[Benzeno]	[Xilenos]	0,723	0,018
	2	3	[Tolueno]	[Etilbenzeno]	0,640	0,045
	3	8	[Etilbenzeno]	[O ₃]	-0,706	0,022
VOC 03	6	8	UR	[O ₃]	-0,842	0,035
VOC 04	1	5	[Benzeno]	WS	0,610	0,046
	1	7	[Benzeno]	GR	0,600	0,051
	1	8	[Benzeno]	[O ₃]	0,618	0,043
	3	6	[Etilbenzeno]	UR	-0,634	0,049
	4	7	[Xilenos]	GR	0,718	0,013
VOC 05	1	5	[Benzeno]	WS	0,756	0,011
	2	3	[Tolueno]	[Etilbenzeno]	0,866	0,001
	5	7	WS	GR	0,644	0,045
VOC 06	2	3	[Tolueno]	[Etilbenzeno]	0,916	0,001
	2	4	[Tolueno]	[Xilenos]	0,845	0,008
	5	7	WS	GR	0,741	0,022
VOC 07	2	3	[Tolueno]	[Etilbenzeno]	0,877	0,001
	2	6	[Tolueno]	UR	-0,623	0,054
	2	8	[Tolueno]	[O ₃]	-0,700	0,024
	2	10	[Tolueno]	[NO ₂]	0,075	0,013
	3	10	[Etilbenzeno]	[NO ₂]	0,656	0,039
	5	6	WS	WD	0,73	0,011
	7	10	GR	[NO ₂]	-0,704	0,016
VOC 08	1	5	[Benzeno]	WS	0,657	0,039
VOC 09	1	2	[Benzeno]	[Tolueno]	0,900	0,038
	1	4	[Benzeno]	[Xilenos]	0,995	0,000
	7	9	GR	[O ₃]	-0,900	0,014
VOC 10	1	5	[Benzeno]	WS	-0,916	0,029
	1	9	[Benzeno]	[O ₃]	-0,807	0,052
	2	3	[Tolueno]	[Etilbenzeno]	0,988	0,000
	2	4	[Tolueno]	[Xilenos]	0,978	0,001
	3	4	[Etilbenzeno]	[Xilenos]	0,979	0,001
	5	6	WS	WD	0,939	0,006
	5	8	WS	[O ₃]	0,817	0,047
	6	8	WD	[O ₃]	0,758	0,048

O local VOC 01 apresentou significância para as correlações: [Benzeno] e [Tolueno], [Benzeno] e [Etilbenzeno] e [Tolueno] e [Etilbenzeno]. Como os coeficientes de correlação são positivos, isso significa que a relação deles é direta, ou seja, estes três componentes possuem a mesma fonte, que é provavelmente de



emissões veiculares. Apesar deste local não se situar na grande concentração da área urbana da cidade, ele fica próximo (~100m) a uma via de grande movimento.

Da mesma forma, o local VOC 02 mostrou significância para as correlações: [Benzeno] e [Tolueno], [Tolueno] e [Etilbenzeno] e [Benzeno] e [Xilenos], mostrando novamente a influência de emissões veiculares. Este é um local de grande movimento na área urbana, próximo a uma grande avenida. Além disso, também mostrou uma relação inversa entre [Etilbenzeno] e $[O_3]$, o que pode indicar que o decaimento do Etilbenzeno na atmosfera influenciou no aumento da concentração de ozônio da região. Sabe-se que na região o vento predominante é de sudeste, ou seja, a poluição gerada na região urbana de Campinas (localização de VOC 02) é levada pelo vento, e vai se degradando na atmosfera, até chegar na região de Paulínia, onde foi realizada a medida do Ozônio.

Para o local VOC 03, ocorreu uma boa correlação entre UR e $[O_3]$, sendo a relação entre os dois inversa como esperado.

O local VOC 04 mostrou uma importante correlação entre [Benzeno] e WS, mostrando que quanto maior a velocidade do vento, maior a concentração de Benzeno neste local. Isto pode indicar que o aumento da concentração de benzeno neste local pode ser proveniente de outras regiões, como Jundiá ou da própria área urbana de Campinas que se localizam à jusante desta, de acordo com a direção predominante do vento, que é de sudeste.

Para o local VOC 05 também ocorreu a mesma correlação significativa entre [Benzeno] e WS que ocorreu em VOC 04, tendo a mesma interpretação. Sendo esta ainda mais importante, pois é um bairro residencial e tem a concentração de benzeno aumentada devido à poluição vinda de outras regiões. Mas também tem a influência de emissões veiculares, como mostra a correlação entre [Tolueno] e [Etilbenzeno].

O local VOC 06 é uma região bem arborizada dentro da área urbana e próximo a uma avenida de grande movimento da cidade. Desta forma, apresenta correlações que mostram a significância das emissões veiculares: [Tolueno] e [Etilbenzeno], e [Tolueno] e [Xilenos].

A correlação entre [Tolueno] e [Etilbenzeno] também se mostrou significativa para o local VOC 07. Esta região é próximo a uma grande avenida, mas está localizado praticamente fora do centro urbano de Paulínia. No entanto, sabe-se que esta região recebe grande parte da poluição de Campinas e de outras regiões e das indústrias próximas a esta região. Também a concentração de NO_2 se mostrou significativa nas correlações com [Tolueno] e [Etilbenzeno], indicando que este local tem bastante contribuição na formação do ozônio troposférico da região.

O local VOC 08 apresentou um importante resultado para este trabalho, pois seria uma região que representaria o transporte da poluição da pluma que vem das regiões urbanas. A única correlação que se mostrou significativa foi [Benzeno] e WS, indicando que a concentração de benzeno aumenta com o aumento da velocidade do vento. E como esta região é rural e é mais distante das áreas urbanas, de indústrias e da rodovia, então o benzeno encontrado ali vem de outras regiões.

O local VOC 09 é uma área industrial e as correlações [Benzeno] e [Tolueno], e [Benzeno] e [Xilenos] representam as emissões de compostos orgânicos voláteis originados na refinaria, principalmente a concentração de xilenos, que por serem mais reativos que o benzeno e o tolueno na atmosfera são encontrados em maiores concentrações em locais bem próximas à fonte de emissão.

As maiores concentrações de compostos orgânicos voláteis foram encontradas neste local, pois recebe uma parte da pluma de poluição que vem da região urbana de Campinas e ainda fica localizado muito próximo a grandes indústrias da região. Com relação às emissões veiculares e industriais, as correlações que se mostraram mais significativas foram: [Tolueno] e [Etilbenzeno], [Tolueno] e [Xilenos] e [Etilbenzeno] e [Xilenos]. Um resultado importante foi a correlação significativa entre [Benzeno] e WS. No entanto, para este local, a relação foi inversa, ou seja, quanto maior a direção do vento, menor a concentração de benzeno, indicando que uma parte do benzeno foi transportada para outra região com o vento, sendo que este local representa a origem deste poluente. Outra correlação que se mostrou significativa foi [Benzeno] e $[O_3]$. Estes dois poluentes mostraram uma relação inversa para este local, indicando que o decaimento do benzeno na atmosfera está relacionado ao aumento da concentração de ozônio. Isto indica também que o aumento da



concentração de ozônio pode ser resultado de uma pluma mais envelhecida, pois está associado à reação do benzeno, sendo que este é o que apresenta menor reatividade fotoquímica entre os poluentes estudados.

CONCLUSÕES

A maioria dos locais estudados mostrou correlações significativas entre os compostos orgânicos voláteis estudados, sendo a maior parte das correlações linear e com bom coeficiente de correlação, indicando que as regiões de forma geral apresentam grande influência de emissões veiculares, exceto para o local VOC 10 que apresenta grande expressão das emissões industriais locais.

O estudo anterior mostrou um bom resultado no estudo da região e na escolha dos locais de monitoramento utilizados neste trabalho, pois forneceram um importante detalhamento das características da Região Metropolitana de Campinas.

A continuidade deste estudo poderá fornecer ainda mais informações sobre esta complexa região e poderá indicar formas de mitigar as emissões veiculares e industriais e melhorar a qualidade do ar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Qualidade do Ar. 2007. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/publicacoes.asp>>. Acesso em: 13/08/2008.
2. CURTIS, L., REA, W., SMITH-WILLIS, P., FENYVES, E., PAN, Y. Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environment International*, v. 32, p. 815-830, 2006.
3. DEWULF, J., LANGENHOVE, H. V. Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements. *Journal of Chromatography A*, v. 843, p. 163-177, 1999.
4. EEA - European Environment Agency. 2008. Environmental Terminology Discovery Service. Disponível em: http://glossary.eea.europa.eu/terminology/concept_html?term=VOC. Acesso em: 16/10/2008.
5. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2009. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/estadosat>>. Acesso em: 16/05/2008.
6. RAS-MALLORQUÍ, M.R., MARCÉ-RECANES, R.M., BORRULL-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, p. 941-950, 2007.
7. UEDA, A.C., TOMAZ, E. Inventário de Emissões e Estudo de Dispersão de Fontes Fixas e Móveis da Região de Campinas – SP. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2009. Anais. Recife, PE, 2009.
8. U.S. EPA – United States Environmental Protection Agency. 2008. Definition of Volatile Organic Compounds (VOC). Disponível em: http://www.epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozonetech/def_voc.htm. Acesso em: 16/10/2008.