



DIRETORIA DE ENGENHARIA E QUALIDADE AMBIENTAL

DEPARTAMENTO DE QUALIDADE AMBIENTAL

DIVISÃO DE QUALIDADE DO AR

SETOR DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DO AR

**Avaliação de Benzeno; Tolueno; o-Xileno; m, p-Xileno e
Etilbenzeno na Atmosfera da Estação de Monitoramento de
Pinheiros - Município de São
Paulo – SP 2013 - 2014**

NOVEMBRO/2016

RESUMO

Os compostos orgânicos voláteis (COV) representam um grupo de poluentes importantes na atmosfera urbana. Entre os COV, destacam-se os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, denominados BTEX. A avaliação e o controle desses compostos na atmosfera são importantes, por sua contribuição na formação do ozônio troposférico, poluente nocivo à saúde humana e ao meio ambiente. Acrescente-se que os compostos que compõem o BTEX são classificados como perigosos à saúde humana, com destaque para o benzeno, que é classificado como carcinogênico.

As concentrações de BTEX em 2013 e 2014 foram medidas na atmosfera da estação Pinheiros que dista 250 m da Av. Nações Unidas (Marginal do Rio Pinheiros) e 7 metros da Av. Prof. Frederico Hermann Jr. e sofre influência significativa das emissões veiculares. As coletas foram efetuadas nos períodos de fevereiro a agosto de 2013, por 24 horas, e de fevereiro a outubro de 2014, por 12 horas. Em 2013, foram analisadas 21 amostras, e em 2014, 27 amostras.

As médias aritméticas de concentração de BTEX em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ foram, em 2013: benzeno: 2,9; tolueno: 12,6; etilbenzeno: 2,7; m,p-xilenos: 5,7 e o-xileno: 2,8; e em 2014: 1,6; 7,1; 1,6; 3,1 e 1,2, respectivamente.

As médias aritméticas das concentrações do benzeno foram inferiores ao valor de referência da União Europeia - 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



LISTAS DE ILUSTRAÇÕES E TABELAS

MAPAS

Mapa 1 – Localização da Estação Pinheiros.....	10
Mapa 2 – Vista dos arredores da Estação Pinheiros.....	11

FIGURAS

Figura 1 – Evolução das concentrações de BETX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) em 2013 e 2014	12
Figura 2 – Correlação entre tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno, o-xileno com o benzeno – 2013/2014.....	13
Figura 3 – Correlação entre benzeno, etilbenzeno, tolueno, m,p-xileno, o-xileno com o monóxido de carbono – 2013/2014.....	13

TABELAS

Tabela 1 – Média Aritmética ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 2013 e 2014	12
Tabela 2 – Correlação entre BTEX (ppb) e CO (ppm) no túnel J. Quadros, Rodoanel trecho oeste e atmosferas externas aos túneis.....	14
Tabela 3 –_Níveis de concentração de BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) em São Paulo e em outras cidades do exterior	15

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	5
2. PROPRIEDADES, ORIGEM, EFEITOS À SAÚDE E VALORES DE REFERÊNCIA	6
2.1 Benzeno	6
2.2 Tolueno.....	6
2.3 Etilbenzeno	7
2.4 Orto-, meta- e para -xileno	7
3. OBJETIVO	8
4. METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE	8
4.1 Amostragem	8
4.2 Análise.....	8
4.3 Período de amostragem.....	9
5. REPRESENTATIVIDADE, ÁREA DE ABRANGÊNCIA E LOCAIS DE MONITORAMENTO	9
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	11
6.1 Médias Anuais	11
6.2 Análise do comportamento do benzeno, tolueno, etilbenzeno, m, p-xileno e o-xileno	12
6.3 Análise do comportamento de BTEX dentro e fora dos túneis	14
6.4 Comparação com dados ambientais de outros locais	15
7. CONCLUSÃO	16
BIBLIOGRAFIA	16
EQUIPE DE TRABALHO.....	17
ANEXO	18

1. INTRODUÇÃO

A Região Metropolitana de São Paulo – RMSP, como todos os grandes centros urbanos, possui uma atmosfera complexa, na qual estão presentes gases orgânicos e inorgânicos, bem como aerossóis emitidos principalmente pelos veículos automotores e indústrias. Os poluentes atmosféricos provenientes do intenso tráfego de veículos são lançados numa altura próxima à zona de respiração e podem ser inalados antes mesmo que se complete a sua diluição. Além disso, a dinâmica do tráfego, com os engarrafamentos constantes e a consequente redução de velocidade dos veículos, favorece a emissão de maiores quantidades de poluentes. Poluentes presentes nessa atmosfera podem, ainda, ser resultantes de reações químicas que, somados aos emitidos diretamente pelas fontes, contribuem para a degradação da qualidade do ar¹.

Dentre os poluentes presentes na atmosfera, além dos regulamentados na legislação, como o material particulado, ozônio, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre e monóxido de carbono, destacam-se os compostos orgânicos voláteis (COV). A importância dos compostos orgânicos voláteis na atmosfera, devido à atividade antropogênica, já era conhecida há cerca de 60 anos² em estudos sobre poluição atmosférica em Los Angeles. A literatura descreve que os COV, principal grupo de hidrocarbonetos na atmosfera, desempenham também um papel importante na formação de ozônio e de outros oxidantes fotoquímicos. Segundo a literatura, o grupo de COV aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), coletivamente denominados BTEX, pode constituir até 30% de COV não-metano na atmosfera urbana de Paris³ e 10% na de Los Angeles e de Boston⁴. Vários COV têm efeitos nos processos de formação e destruição do ozônio troposférico, bem como efeitos tóxicos e carcinogênicos à saúde humana. Entre estes compostos orgânicos voláteis, o benzeno é um representante importante dos hidrocarbonetos aromáticos e possui, em função de sua toxicidade, prioridade na avaliação da poluição atmosférica urbana causada por esta classe de compostos⁴.

Além do benzeno, outros compostos orgânicos voláteis como tolueno, etilbenzeno e xilenos constam da lista de poluentes atmosféricos classificados como perigosos pelo Clean Air Act dos EUA. Inicialmente, nesta lista, foram identificados como perigosos 188 compostos químicos específicos ou classes de compostos (*HAPs – hazardous air pollutants*). A lista que foi modificada ao longo do tempo⁵ inclui um grande número de poluentes atmosféricos, cujos efeitos adversos podem ser razoavelmente esperados ou que reconhecidamente podem causar efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente.

A gasolina nacional segue um processo de controle de qualidade monitorado no Brasil pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), de acordo com a Portaria nº 309, de 28 de dezembro de 2001, que determina as características que a gasolina deve apresentar para ser comercializada, além dos limites máximos e mínimos de seus componentes. Em relação ao teor de benzeno, esta portaria especifica como 1% em volume máximo para a gasolina C.

Conforme informações obtidas junto à área técnica da Petrobrás, o BTEX presente é proveniente dos processos de refino do petróleo. Foram reportados⁶ os seguintes valores médios (%v/v) encontrados em 6 amostras de gasolina da REPLAN: benzeno – 0,41; tolueno – 2,37; etilbenzeno – 0,80; o-xileno – 0,90; m-xileno – 2,06; p-xileno – 0,77.

Os primeiros estudos sobre os COV realizados no Estado de São Paulo ocorreram nas décadas de 1990/2000^{7, 8, 9}. Em 1998, em um estudo sobre a atmosfera do município de São Paulo, efetuado pela CETESB e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), foram avaliados diversos COV em cinco estações urbanas⁹. Em 2013, a CETESB iniciou, rotineiramente, o monitoramento manual de benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno, na atmosfera da Estação de Monitoramento em Pinheiros, município de São Paulo, com a

instalação de coletores constituídos por recipientes especiais (“canisters”) dotados de controladores de vazão.

2. PROPRIEDADES, ORIGEM, EFEITOS À SAÚDE E VALORES DE REFERÊNCIA

2.1 Benzeno

O benzeno (C_6H_6) é um composto volátil, incolor, com densidade de $0,87 \text{ g/cm}^3$ e inflamável, com ponto de ebulição $80,1^\circ\text{C}$. É formado em processos naturais e antropogênicos.

Fontes naturais de benzeno incluem emissões gasosas de vulcões e incêndios florestais e contribuem para a presença de benzeno no meio ambiente. O benzeno também pode ser emitido em atividades industriais e é utilizado na manufatura de alguns produtos químicos como detergentes, explosivos, tintas, pigmentos, etc.¹⁰ O benzeno é um componente de produtos do petróleo, incluindo gasolina. As emissões provenientes dos processos na indústria petroquímica, as emissões evaporativas no armazenamento e nos processos de transferência de combustíveis, bem como nos postos de abastecimento, além das emissões veiculares, estão entre as principais fontes de emissão de benzeno para a atmosfera.

Em ambientes internos, a fumaça do cigarro pode ser uma fonte importante de benzeno. Dependendo das fontes presentes, as concentrações de benzeno podem, neste tipo de ambiente, alcançar níveis elevados, de dezenas de partes por bilhão (ppb). Quanto à toxicidade dos BTEX, a literatura¹¹ destaca o benzeno como o mais agressivo à saúde humana. O benzeno é rapidamente absorvido nos pulmões e imediatamente distribuído pelo corpo, tendendo a se acumular nos tecidos gordurosos.

Segundo a Agência Ambiental dos EUA (USEPA), o benzeno está classificado no grupo A, como carcinogênico para pessoas. A exposição crônica a este poluente pode causar danos ao sistema imunológico (alterações nos níveis de anticorpos e perda de células brancas do sangue), e exposições de curto prazo, a determinadas concentrações, podem causar sonolência, tontura, dores de cabeça e perda da consciência em humanos^{12, 13}. De acordo com a Organização Mundial da Saúde – OMS¹¹, o benzeno é cancerígeno para os seres humanos e nenhum nível seguro de exposição pode ser recomendado. A média geométrica do intervalo de estimativas de excesso de risco à vida humana por leucemia, em uma concentração de ar de $1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, é de 6×10^{-6} . As concentrações de benzeno no ar associadas com um risco de vida superior a 1/10.000, 1/100.000 e 1/1.000.000 são, respectivamente, 17, 1,7 e $0,17 \text{ } \mu\text{g/m}^3$.

O Brasil não possui padrão de qualidade do ar para o benzeno. A União Européia – UE adota o valor de referência de $5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ - média anual¹⁴.

2.2 Tolueno

O tolueno (C_7H_8) é um líquido volátil, incolor e inflamável, com densidade $0,86 \text{ g/cm}^3$ e ponto de ebulição 111°C . As principais fontes de emissão de tolueno para o ambiente são os combustíveis fósseis. O tolueno está presente na gasolina, é utilizado na produção de benzeno, além de ser usado como solvente. Também pode ser emitido durante a produção, uso e descarte de produtos industrializados que contenham tolueno. As concentrações em ambientes internos podem ser elevadas em decorrência do uso de produtos domésticos, como tintas, thinners, adesivos e esmalte de unha, além de fumaça de cigarro¹⁵.

A exposição ao tolueno pode afetar o sistema nervoso central de humanos e animais. Exposição aguda a elevados níveis de tolueno provoca fadiga, sonolência, dor de cabeça e náusea. Exposição crônica ao tolueno também pode causar irritação nos olhos e no trato respiratório superior, além de dor de garganta, vertigem e dor de cabeça. Quanto ao seu potencial carcinogênico, a USEPA, a partir dos estudos realizados, concluiu que não há informações suficientes para determinar o potencial carcinogênico do tolueno¹⁵.

A OMS¹⁶ indica como valor guia para a população, 260 µg/m³ como média semanal. Este valor tem como objetivo a proteção para efeitos no sistema nervoso central e efeitos na reprodução humana (aborto espontâneo).

Segundo a OMS¹⁶, um valor guia poderá ser adotado com base no limiar de odor. Neste caso, as concentrações de tolueno, para uma média de 30 minutos, deverão manter-se abaixo de 1.000 µg/m³

2.3 Etilbenzeno

O etilbenzeno (C₈H₁₀) é um líquido incolor, volátil, com densidade de 0,867 g/cm³ e ponto de ebulição 136°C, com odor semelhante ao da gasolina. Cerca de 95% do etilbenzeno produzido é empregado na produção de estireno¹⁷. É encontrado no petróleo e em produtos manufaturados como tintas, tintas de impressão e inseticidas. Também é utilizado na fabricação de acetato de celulose e borracha sintética. O etilbenzeno é um constituinte (15-20%) de xileno comercial ("xileno misto"), utilizado como solvente da borracha e como diluente de tintas e vernizes, e como solvente na indústria da borracha e químicos. O etilbenzeno também pode ser adicionado aos carburantes. Um conteúdo de etilbenzeno típico de um combustível reformado é de cerca de 4% (em volume). Pode ser produzido também por combustão incompleta de materiais naturais, emitido em incêndios florestais e presente na fumaça de cigarro.

Exposição aguda ao etilbenzeno resulta em efeitos respiratórios bem como irritação dos olhos e garganta e efeitos neurológicos como vertigem. Estudos conduzidos em animais reportaram efeitos no sangue, fígado e rins por exposição crônica. A USEPA classifica o etilbenzeno no Grupo D, como não carcinogênico para humanos¹⁷.

2.4 Orto-, meta- e para-xileno

O termo xileno (C₈H₁₀) refere-se ao conjunto de três isômeros orto-xileno, meta-xileno e para-xileno que diferem em função da posição relativa dos grupos metila. Esse conjunto de compostos também é conhecido como xilol. O isômero predominantemente encontrado no xileno comercial é o meta-xileno, na ordem de 40% a 65%, com orto e para-xileno presentes em até 20%. É um líquido incolor, inflamável, praticamente insolúvel em água e com odor adocicado⁷.

Os xilenos são encontrados no petróleo e têm sido amplamente utilizados em fragrâncias sintéticas e na fabricação de tintas, vernizes e borracha. Também é utilizado como solvente e matéria prima para produção de ácido benzoico, anidrido ftálico e ácido tereftálico.

São também lançados na atmosfera em emissões fugitivas de fontes industriais, emissão veicular, volatilização de solventes⁷ e incêndios florestais.

A inalação por exposição aguda a misturas de xilenos resulta em irritação dos olhos, nariz e garganta, efeitos gastrointestinais e neurológicos. A exposição crônica, dependendo das concentrações, pode afetar o sistema nervoso central, provocando dores de cabeça,

vertigens, fadiga e tremores. Também foram relatados problemas respiratórios, cardiovasculares e renais. A USEPA classifica os xilenos no Grupo D, como não carcinogênico para humanos¹⁸.

3. OBJETIVO

Considerando-se a relevância das fontes veiculares de emissão de BTEX para a atmosfera urbana, foram realizadas campanhas de monitoramento de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, para avaliar as concentrações destes compostos na atmosfera e iniciar, na RMSP, a obtenção de uma base de dados que permita acompanhar a evolução destes poluentes em função das alterações na frota circulante, modificações na composição dos combustíveis e avanços tecnológicos resultantes de programas de controle, como o PROCONVE, entre outros.

Neste relatório, são apresentados os resultados do monitoramento realizado na estação Pinheiros, em 2013 a 2014.

4. METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE

O monitoramento do BTEX seguiu o método TO-15 da Agência de Proteção Ambiental Americana – USEPA¹⁹.

4.1 AMOSTRAGEM

O ar atmosférico foi coletado em um recipiente de aço inox evacuado, denominado canister, com capacidade de 6 litros, previamente limpo em um sistema de limpeza Entech, modelo 3600. O canister possui sua parede interna submetida a um tratamento especial para torná-la inerte. Foi utilizado neste estudo o método de amostragem com pressão sub atmosférica, onde a amostra de ar é aspirada através de válvula reguladora de vazão durante determinado tempo de amostragem. Para coleta de 24 horas contínua, a vazão foi de 3 mL/min para coleta, e 6 mL/min para 12 horas. Após a amostragem, a válvula do recipiente foi fechada e o dispositivo encaminhado ao laboratório para análise.

4.2 ANÁLISE

O canister foi conectado ao sistema de injeção/concentração de amostra denominado “AutoCan”, da Tekmar. Um volume conhecido de amostra foi pré-concentrado em uma resina adsorvente e foi realizada uma purga com gás hélio, no sentido contrário ao fluxo, para retirada do vapor d’água e monóxido de carbono.

A resina foi então aquecida e os COV, dessorvidos termicamente, foram arrastados por gás hélio a um dispositivo criogênico com temperatura de -185 °C, onde a amostra foi condensada e seu volume significativamente reduzido. Após esta etapa, a amostra foi novamente liberada pelo aumento balístico da temperatura e carreada a uma coluna cromatográfica para separação dos COV.

A amostra foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa. Os espectros de massa dos picos no cromatograma foram comparados com padrões de fragmentação correspondentes aos vários COV, incluindo a intensidade dos íons primário e secundário. O padrão de fragmentação foi comparado com o espectro da biblioteca sob condições similares, para identificação do componente. Para quantificação de qualquer

componente da amostra, a intensidade do fragmento primário é comparada com a resposta do sistema para o fragmento primário do padrão. Empregou-se um cromatógrafo a gás da marca Thermo Trace GC Ultra com coluna cromatográfica Thermo TR-1, acoplado a um espectrômetro de massa DSQII.

Para o controle de possíveis alterações no processo de análise, de modo a compensar erros aleatórios e sistemáticos e efeitos de matriz, foi adicionado um volume fixo de padrão interno, constituído de bromoclorometano, 1,4-difluorobenzeno e clorobenzeno-d5, em todos os padrões, amostras e provas em branco.

Para construção da curva de calibração, um volume de padrão gasoso de BTEX fornecido pela Restek, com rastreabilidade NIST, foi diluído em um sistema de diluição dinâmico Entech – modelo 4600A e recolhido em canister. A concentração final do padrão era 10 ppb de cada composto BTEX. Em seguida, o canister foi transferido ao sistema AutoCan, onde diferentes volumes do padrão foram submetidos ao mesmo procedimento de análise das amostras, produzindo concentrações de 0,5 a 10 ppb. Na quantificação dos compostos de BTEX o meta-xileno e para-xileno não foram quantificados individualmente devido à não separação dos mesmos na coluna cromatográfica.

4.3 PERÍODO DE AMOSTRAGEM

As campanhas de monitoramento de BTEX, empregando o método TO-15, ocorreram em 2013, de fevereiro a agosto, com coletas contínuas de 24 h (00 – 25 h) e em 2014, de fevereiro a outubro, com coletas contínuas de 12 h (07-19 h), conforme tabela anexa.

5. REPRESENTATIVIDADE, ÁREA DE ABRANGÊNCIA E LOCAIS DE MONITORAMENTO

A área de abrangência de uma estação, ou sua escala espacial de representatividade, define a área no entorno em que os valores medidos podem ser considerados similares. Para áreas urbanas, as escalas de maior interesse para atendimento dos objetivos típicos de uma rede de monitoramento estão apresentadas a seguir.

Microescala: Concentrações abrangendo áreas de dimensão de poucos metros até 100 metros;

Média escala: Concentrações para blocos de áreas urbanas (poucos quarteirões com características semelhantes), com dimensões entre 100 e 500 metros;

Escala de bairro: Concentrações para áreas da cidade (bairros), com atividade uniforme, com dimensões de 500 a 4.000 metros;

Escala urbana: Concentrações de cidades ou regiões metropolitanas, da ordem de 4 a 50 km.

Obviamente, as classificações apresentadas são genéricas e consideram uma rede completa de monitoramento. Todavia, cada poluente medido apresenta características próprias em termos de distribuição espacial e fontes que o originam. Tais características determinam os locais e escalas de representatividade mais adequadas ao monitoramento. Assim, nem sempre um mesmo local é adequado para medir todos os tipos de poluentes. Por exemplo: estações próximas de vias de tráfego são importantes para monitoramento de poluentes emitidos pelos veículos, mas não para o monitoramento de ozônio.

A estação Pinheiros localiza-se a 7 metros da Av. Prof. Frederico Hermann Júnior, 345 e sofre o impacto das emissões do tráfego dessa avenida. Além disso, a cerca de 300 m está a marginal do Rio Pinheiros, uma das vias expressas mais importantes do município. Esta marginal dá acesso a várias rodovias e, por conta disso, recebe em seu trajeto grande fluxo de veículos. Os caminhões têm seu tráfego proibido ao longo da Marginal Pinheiros de segunda a sexta-feira, das 5h às 21h, e aos sábados das 10h às 14h, exceto nos feriados.

No caso dessa estação, para efeito de classificação, foram efetuadas simultaneamente coletas de monóxido de carbono (CO) em sacos apropriados, a diferentes distâncias da estação de monitoramento. As concentrações de CO nas diferentes distâncias da estação Pinheiros foram comparadas com as medidas na estação. Os resultados obtidos de CO em relação às distâncias corroborou sua classificação como microescala.

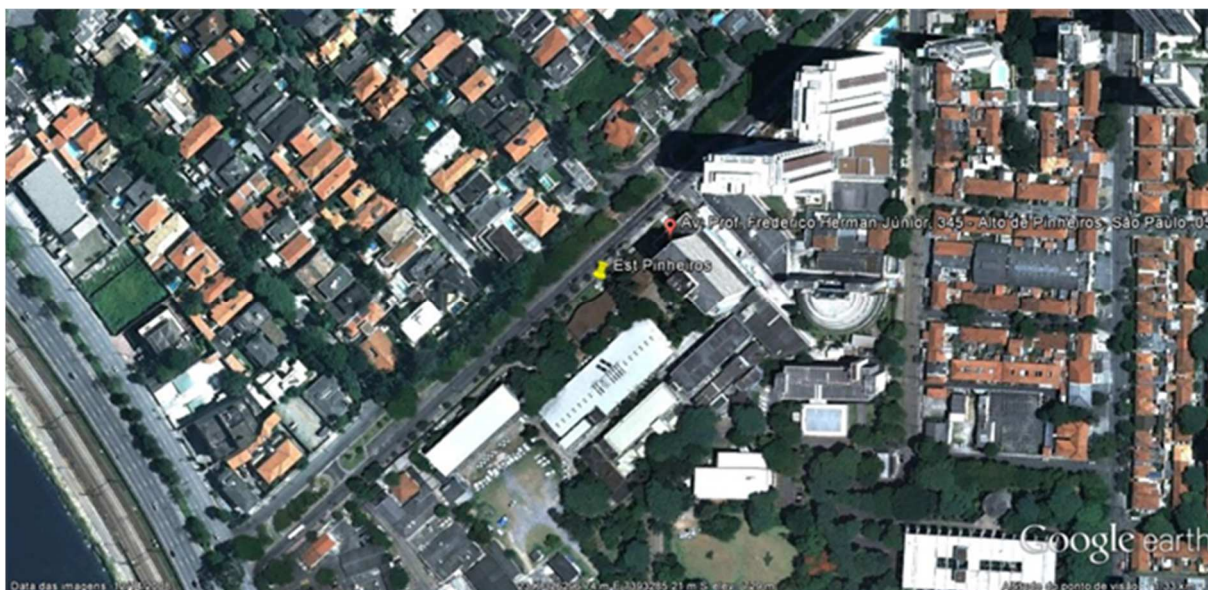
Os mapas 1 e 2 mostram a localização da estação e seus arredores.

Estação Pinheiros (CETESB):

Localizada à Av. Prof. Frederico Hermann Jr, 345 - Alto de Pinheiros

Coordenadas UTM (Sirgas 2000): 23K 326287W – 7393293N.

Mapa 1 - Localização da estação Pinheiros



Mapa 2 – Vista dos arredores da estação Pinheiros



6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Concentrações Médias

A tabela 1 mostra que o tolueno foi o poluente que apresentou maiores valores, seguido por m,p-xileno e benzeno. Quanto à relação entre a concentração média dos compostos em cada ano, os valores observados de tolueno / benzeno foi da ordem de 4, enquanto que as de etilbenzeno / benzeno e o-xileno / benzeno foram da ordem de 1.

Como o Brasil não possui padrão de qualidade do ar para esses compostos, fez-se uma comparação com o valor de referência para benzeno adotado pela União Europeia (UE) - 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - média aritmética anual. Embora os dados de 2013 e 2014 não atendam ao critério de representatividade anual (metade das médias diárias válidas em cada quadrimestre), pode-se inferir com base nas médias calculadas, 2,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em 2013 e 1,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em 2014, considerando-se que as medições abrangeram também o período do ano menos favorável à dispersão dos poluentes atmosféricos (maio-setembro), que as médias anuais de benzeno seriam inferiores ao padrão da UE.

Quanto ao tolueno, não há possibilidade de comparação com o valor guia da OMS - 260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, média semanal, pois os valores obtidos pela CETESB não representam essa média. Entretanto, baseado nos dados disponíveis de tolueno, cuja máxima diária foi de 39,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, é possível inferir que os valores são, provavelmente, inferiores ao valor guia.

Tabela 1 – Média Aritmética das Concentrações ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 2013 e 2014

	Nº de dados	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p-xileno	o-xileno
2013 22/02 a 22/08	24*	2,9	12,6	2,7	5,7	2,8
2014 13/02 a 26/10	28*	1,6	7,1	1,6	3,1	1,2
Intervalo de concentração 2013	24*	(0,9 - 7,5)	(3,3 - 39,8)	(0,7 - 6,0)	(2,1 - 12,6)	(0,8 - 6,0)
Intervalo de concentração 2014	28*	(0,3 - 4,4)	(2,4 - 17,8)	(0,6 - 3,7)	(1,1 - 7,6)	(0,5 - 3,0)

* não atenderam ao critério de representatividade anual.

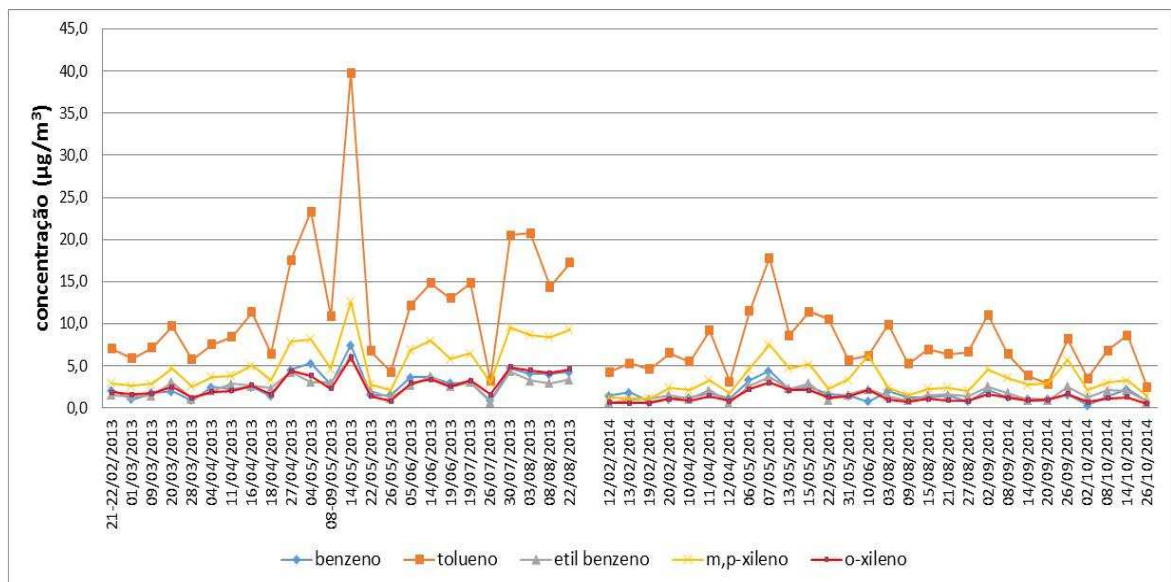
2013 – tempo de coleta de 24 h

2014 - tempo de coleta de 12 h

6.2 Análise do comportamento do benzeno, tolueno, etilbenzeno, m, p-xileno e o-xileno

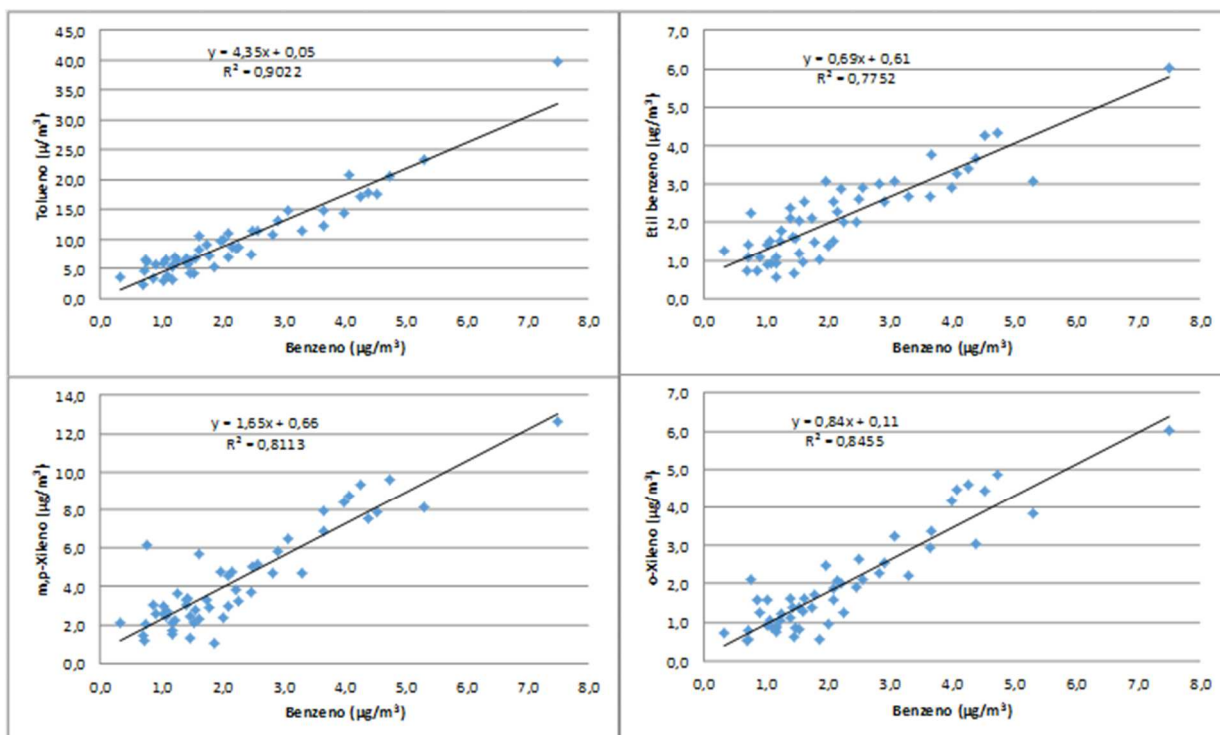
Conforme pode ser observado na Figura 1, as concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos apresentaram comportamentos similares nos diferentes períodos do ano, sendo que as maiores concentrações foram detectadas no inverno.

Figura 1 – Evolução das concentrações de BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) em 2013 e 2014



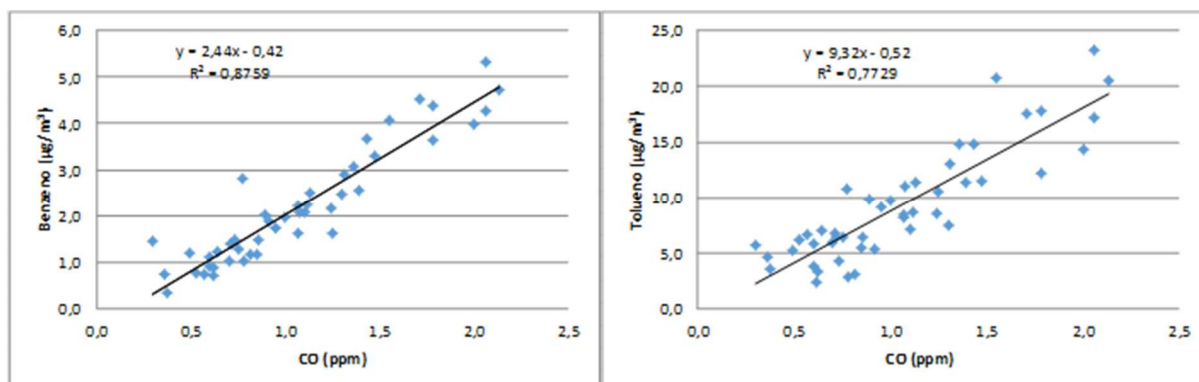
A Figura 2 ilustra as correlações entre os poluentes orgânicos estudados e o benzeno. Segundo Bisquerra²⁰, coeficientes de correlação (r) superiores a 0,80 e menores que 1 são classificados como muito altos, enquanto que correlações superiores a 0,60 e inferiores a 0,80, são classificadas como altas. Considerando que todas as correlações são muito altas, ou seja, superiores a 0,80, há forte indicação da existência de um mesmo tipo de fonte emissora dos poluentes orgânicos BTEX.

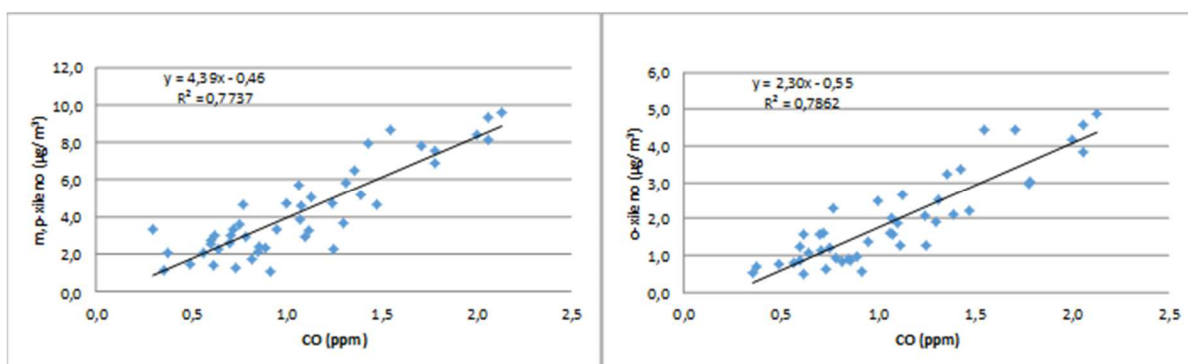
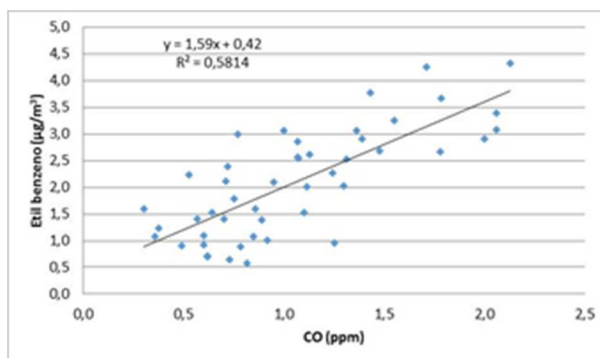
Figura 2 – Correlação entre tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno, o-xileno com o benzeno – 2013/2014



A Figura 3 ilustra as correlações entre os compostos estudados e monóxido de carbono. Com exceção do etilbenzeno, os outros compostos possuem alto coeficiente de correlação, o que indica uma consistência forte com a emissão veicular.

Figura 3 – Correlação entre benzeno, etilbenzeno, tolueno, m,p-xileno, o-xileno com o monóxido de carbono – 2013/2014





Levando-se em conta que a estação Pinheiros está classificada como representativa de microescala para CO, e que nesta escala de representatividade as concentrações de BTEX são afetadas principalmente, assim como CO, por processos físicos (por exemplo, dispersão e convecção), pode-se considerar que os dados de benzeno, tolueno, e xilenos medidos têm a mesma representatividade espacial do CO.

6.3 Análise do Comportamento de BTEX dentro e fora dos túneis

Os resultados de relação entre BTEX e CO obtidos em 2 túneis em São Paulo, a saber, túnel Jânio Quadros, cuja passagem é permitida somente para veículos leves, ou seja, carros e motocicletas, e túnel do Rodoanel Mário Covas, setor oeste, com passagem de veículos pesados e leves, mostraram relações próximas às obtidas na atmosfera da estação Pinheiros, confirmando assim a contribuição predominante das emissões veiculares para estes parâmetros na estação. Na Tabela 2, são apresentados os resultados.

Tabela 2 – Relação entre BTEX (ppb) e CO (ppm) no túnel J. Quadros, Rodoanel trecho Oeste e atmosferas externas aos túneis

Locais de coleta	Túnel do Rodoanel <i>Dentro</i>	Túnel Jânio Quadros <i>Dentro</i>	Túnel Jânio Quadros <i>Fora</i> (Parque do Povo)	Estação Pinheiros
Benzeno / CO	0,8	0,7	0,4	0,8
Tolueno / CO	1,5	1,4	2,6	2,5
Etilbenzeno / CO	0,3	0,2	0,4	0,4
m,p-xileno / CO	0,6	0,6	0,7	0,8
o-xileno / CO	0,1	0,1	0,1	0,5

6.4 Comparação com dados ambientais de outros locais

Como citado anteriormente, alguns estudos sobre os COV no Estado de São Paulo foram realizados nas décadas anteriores. Em 1998, em trabalho sobre a atmosfera do município de São Paulo, efetuado pela CETESB e EPA⁸, os COV foram coletados e avaliados por curtos períodos de tempo em cinco estações urbanas, com escalas espaciais de representatividade diferentes. Embora os períodos de coleta sejam diferentes, observa-se, conforme tabela 3, redução dos níveis de BTEX medidos em 2013/2014, em relação a 1998. Nessa mesma tabela, também é possível comparar as medições em áreas urbanas de diferentes cidades do mundo, em que pese a comparação dos resultados ser complexa, uma vez que os valores apresentados resultaram de diferentes situações como métodos de amostragem e análise, período de coleta, característica espacial da estação.

Tabela 3 - Níveis de concentração de BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) em São Paulo e em outras cidades do exterior

LOCAL	benzeno	tolueno	m,p-xileno	o-xileno	etilbenzeno	tolueno / benzeno
S.Paulo CETESB/EPA ⁸ 1998	8,3	33,9	20,0	6,5	8,7	4,1
S. Paulo, Pinheiros (tráfego) 2013	2,9	12,6	2,7	5,6	3,0	4,3
S. Paulo, Pinheiros (tráfego) 2014	1,6	7,2	1,6	3,0	1,3	4,5
Hong Kong, China (tráfego) ¹⁹ (Publ. 1998)	4,9	28,8				5,9
Shizuoka, Japão (industrial) ¹⁹ verão (Publ. 2006)	0,5	4,3				9,1
Shizuoka, Japão (industrial) ¹⁹ Inverno (Publ. 2006)	0,9	6,4				6,8
Hong Kong, China (urbana) ¹⁹ (Publ. 2007)	1,3	10,4				8,0
EUA (urbanas) ¹⁹ (Publ. 2007)	1,03	2,38				2,3
Nova Delhi, Índia (metropolitana) ¹⁹ (Publ. 2008)	48	85				1,8
Nova Delhi, Índia (urbana) ¹⁹ (Publ. 2008)	110	204				1,8
Kolkata, Índia ¹⁹ (2003-2005)	29,2	45,4				1,6
Chicago (urbana) ²⁰ (2003-2005)	1,1	4,7	0,95	0,34	0,22	4,3
Paris, Place Victor Basch (tráfego) 2014 ²³	2,8					
Los Angeles - EUA (Main St, 1630) (2015) ²²	0,9					
Nova York – EUA Bronx (2014) ²²	0,6					
Chicago – EUA (2014) ²²	0,5					
Houston – EUA (2014) ²²	1,1					

7. CONCLUSÃO

As principais conclusões das medições de BTEX na estação Pinheiros, são apresentadas a seguir:

- em que pese as médias das concentrações de BTEX em 2014 terem sido bem inferiores às de 2013, não é possível concluir que houve uma redução uma vez que os períodos de coleta foram diferentes: 0-24 h em 2013 e 07-19 h em 2014;
- as relações tolueno/benzeno em São Paulo, tanto em 2013/2014 quanto 1988, foram similares;
- as concentrações de tolueno foram bem superiores às de benzeno;
- as maiores concentrações de BTEX ocorreram no período do inverno, decorrentes das condições desfavoráveis à dispersão dos poluentes;
- há alta correlação entre benzeno, tolueno e xileno e CO, indicando influência predominante das fontes veiculares na emissão destes poluentes no local amostrado.
- as médias das concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e m,p-xilenos em 2013 e 2014 foram bem inferiores às do estudo de 1988 realizado pela CETESB e EPA⁸ na RMSP, embora os locais e períodos de amostragem tenham sido diferentes;
- as médias de benzeno foram inferiores ao padrão de qualidade do ar estabelecido pela União Européia – 5 µg/m³ (anual), em que pese os dados não possuírem representatividade anual;

BIBLIOGRAFIA

- 1- Temporal and spatial distribution of BTEX pollutants in the atmosphere of metropolitan areas and neighbouring towns – Pasquale Iovino, Roberta Polverino, Stefano Silvestrini, Sante Capasso – *Environ Monit Assess* (2009) 150: 437-444)
- 2- Haagen-Smit. A. J. *Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog. Ind. Eng. Chem.*, 44(6), 1342-1346, 1952.
Disponível em http://cires1.colorado.edu/jimenez/AtmChem/2013/Haagen-Smit_1952_IndEngChem_LA_smog_paper.pdf
- 3- Les composés organiques.
Disponível em: www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/COV.pdf
- 4- Atkinson R. *Atmospheric chemistry of VOCx and NOx. Atmos. Environ.* 34: 34-2063, 2000
- 5- EPA-Technology Transfer Network – AirToxics Website
disponível em : www.epa.gov/ttn/atw/188polls.html
- 6- Flamys Lena do N. Silva et al. Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí. *Química Nova*, vol.32 nº 1, 2009
- 7- Kelly R. de Palma Sousa. *Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar no município de Paulínia*. Tese de doutorado. Univ. Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 2002.

- 8- Tassia L. Junqueira, et al. *Estudo sobre compostos orgânicos voláteis em Campinas-SP*. Anais da 58ª Reunião Anual da SBPC, Julho/2006
- 9- M. Còlon et al. *Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil*. *Atmos. Env.* 35: (2001) – 4017-4031
- 10- U.S. Environmental Protection Agency ATSDR – Agency for Toxic Substances & Disease Registry – Toxics Substances Portal – Benzene
disponível em: www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=37&tid=14
- 11- World Health Organization-WHO. Air Quality Guidelines for Europe. 2nd Edition, Copenhagen, 2000
- 12- Weisel, C. P; Benzene exposure: An overview of monitoring methods and their findings, *Chemico-Biological Interactions* vol. 184, issues 1-2, 19 March 2010, Pages 58–66).
- 13- Benzene TEACH Chemical Summary
disponível em: www3.epa.gov/airtoxics/hlthef/benzene.html
- 14- Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de maio de 2008, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa
- 15- Toluene | Technology Transfer Network Air Toxics Web site | US EPA
disponível em: www3.epa.gov/airtoxics/hlthef/toluene.html
- 16- Updating and revision of the air quality guidelines for Europe : report on a WHO Working Group on Volatile Organic Compounds, Brussels, Belgium, 2-6 October 1995
- 17- Ethylbenzene - US Environmental Protection Agency
disponível em: www3.epa.gov/ttn/atw/hlthef/ethylben.html
- 18- U.S. Dep. of Health and Humann Services. ToxiGuide for Xylenes. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- 19- Air Method, Toxic Organics - 15 (TO-15): Determination of Volatile Organic Compounds in Air Collected in Specially-Prepared Canister and Analysed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)
disponível em:
- 20- Bisquerra R., Sarriera J.C., martinez F. *Introdução à Estatística: enfoque informático com o pacote estatístico SPSS*. Porto Alegre: Artmed, 2004
- 21- D. Majumdar, A.K. Mukherjee, S. Sem. BTEX in Ambient Air of a Metropolitan City. *Journal of Environmental Protection*, 2011, 2, 11-20
- 22- USEPA / Air – Trends – Report - GitHub
disponível em: gispub.epa.gov/air/trendsreport/2016/23
- 23- Surveillance et information sur la qualité de l'air à Paris en 2014
disponível em: www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/Rbilan75_2014.pdf

EQUIPE DE TRABALHO

Setor de Amostragem e Análise do Ar – EQQA
Relatório elaborado por: Químico Jesuíno Romano

ANEXO - Dados diários de BTEX – 2013

amostragens de 24 h

PERÍODO: 00 h - 24 h

2013		Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		m,p-xileno		o-xileno	
Data	Período	(ppb)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(ppb)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(ppb)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(ppb)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(ppb)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
22/02	00-00	0,65	2,09	1,89	7,05	0,35	1,53	0,68	2,96	0,43	1,87
01/03	00-24	0,32	1,03	1,57	5,86	0,33	1,41	0,60	2,60	0,36	1,58
09/03	00-24	0,56	1,78	1,91	7,12	0,34	1,47	0,67	2,90	0,39	1,70
20/03	00-24	0,62	1,96	2,62	9,73	0,71	3,06	1,09	4,74	0,57	2,49
28/03	00-24	0,28	0,90	1,55	5,77	0,25	1,10	0,59	2,56	0,29	1,24
04/04	00-24	0,77	2,47	2,02	7,50	0,47	2,03	0,85	3,68	0,44	1,91
11/04	00-24	0,70	2,22	2,27	8,44	0,66	2,86	0,88	3,83	0,46	2,01
16/04	00-24	0,78	2,50	3,06	11,38	0,61	2,62	1,17	5,05	0,61	2,65
18/04	00-24	0,44	1,40	1,73	6,45	0,55	2,39	0,77	3,32	0,37	1,62
27/04	00-24	1,42	4,54	4,72	17,56	0,98	4,26	1,81	7,84	1,02	4,43
04/05	00-24	1,67	5,31	6,26	23,29	0,71	3,09	1,88	8,15	0,89	3,84
09/05	9:30-09:30	0,89	2,83	2,91	10,83	0,69	3,00	1,08	4,66	0,52	2,27
14/05	00-24	2,35	7,50	10,69	39,80	1,39	6,02	2,92	12,64	1,39	6,03
22/05	00-24	0,48	1,54	1,82	6,78	0,47	2,04	0,64	2,78	0,32	1,37
26/05	00-24	0,48	1,54	1,15	4,27	0,27	1,18	0,49	2,12	0,19	0,83
05/06	00-24	1,15	3,66	3,28	12,20	0,61	2,66	1,59	6,90	0,68	2,95
14/06	00-24	1,15	3,67	3,98	14,82	0,87	3,78	1,84	7,96	0,78	3,36
19/06	00-24	0,91	2,92	3,51	13,05	0,58	2,53	1,34	5,83	0,58	2,53
19/07	00-24	0,96	3,07	3,98	14,82	0,71	3,07	1,49	6,47	0,75	3,24
26/07	00-24	0,27	0,87	0,88	3,27	0,16	0,71	0,70	3,02	0,37	1,58
30/07	00-24	1,49	4,74	5,52	20,53	1,00	4,33	2,21	9,57	1,12	4,87
03/08	00-24	1,28	4,08	5,57	20,73	0,75	3,26	2,01	8,70	1,03	4,45
08/08	00-24	1,25	3,99	3,86	14,37	0,67	2,90	1,94	8,40	0,96	4,16
22/08	00-24	1,34	4,26	4,63	17,22	0,78	3,40	2,16	9,35	1,06	4,58

ANEXO - Dados de BTEX – 2014
amostragens de 12h
PERÍODO: 07 h – 19 h

2014		Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		m,p-xileno		o-xileno	
Data	Período	(ppb)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(ppb)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(ppb)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(ppb)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(ppb)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
12/02	07-19	0,46	1,46	1,15	4,28	0,15	0,65	0,30	1,29	0,14	0,62
13/02	07-19	0,59	1,87	1,41	5,27	0,23	1,01	0,25	1,07	0,13	0,55
19/02	07-19	0,23	0,73	1,24	4,62	0,25	1,07	0,27	1,15	0,13	0,54
20/02	07-19	0,33	1,07	1,74	6,48	0,35	1,52	0,56	2,44	0,24	1,06
10/04	07-19	0,37	1,18	1,47	5,46	0,25	1,09	0,49	2,13	0,21	0,90
11/04	07-19	0,55	1,74	2,46	9,16	0,49	2,11	0,77	3,33	0,32	1,38
12/04	07-19	0,37	1,17	0,83	3,10	0,13	0,57	0,40	1,74	0,20	0,85
06/05	07-19	1,03	3,30	3,10	11,52	0,62	2,69	1,08	4,67	0,51	2,22
07/05	07-19	1,38	4,39	4,78	17,79	0,85	3,68	1,74	7,56	0,70	3,02
13/05	07-19	0,68	2,16	2,31	8,59	0,52	2,27	1,09	4,72	0,48	2,08
15/05	07-19	0,80	2,57	3,07	11,41	0,67	2,91	1,19	5,16	0,49	2,12
22/05	07-19	0,50	1,61	2,83	10,54	0,22	0,96	0,53	2,30	0,29	1,27
31/05	07-19	0,45	1,44	1,52	5,66	0,37	1,60	0,77	3,36	0,32	1,38
10/06	07-19	0,24	0,77	1,66	6,19	0,52	2,23	1,42	6,17	0,49	2,12
03/08	07-19	0,63	2,02	2,65	9,87	0,32	1,39	0,54	2,36	0,22	0,97
09/08	07-19	0,37	1,18	1,41	5,26	0,21	0,90	0,35	1,51	0,17	0,76
15/08	07-19	0,39	1,23	1,87	6,97	0,35	1,53	0,52	2,27	0,24	1,06
21/08	07-19	0,46	1,47	1,71	6,36	0,37	1,60	0,56	2,42	0,20	0,86
27/08	07-19	0,23	0,73	1,79	6,64	0,32	1,41	0,47	2,05	0,18	0,80
02/09	07-19	0,65	2,09	2,97	11,04	0,59	2,54	1,06	4,58	0,36	1,57
08/09	07-19	0,40	1,26	1,72	6,40	0,41	1,78	0,83	3,60	0,28	1,22
14/09	07-19	0,34	1,10	1,03	3,82	0,21	0,93	0,63	2,73	0,20	0,88
20/09	07-19	0,32	1,02	0,76	2,84	0,20	0,88	0,68	2,94	0,21	0,93
26/09	07-19	0,51	1,62	2,20	8,19	0,59	2,56	1,32	5,71	0,37	1,63
02/10	07-19	0,10	0,33	0,95	3,53	0,29	1,24	0,49	2,11	0,17	0,72
08/10	07-19	0,44	1,40	1,83	6,81	0,49	2,11	0,70	3,01	0,26	1,13
14/10	07-19	0,71	2,25	2,32	8,65	0,46	2,01	0,75	3,25	0,29	1,26
26/10	07-19	0,22	0,70	0,64	2,40	0,17	0,72	0,33	1,42	0,12	0,51