



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DANIELA FRANÇA DOS SANTOS**

**ESTUDO DOS COMPOSTOS BTEX NA ATMOSFERA DA CIDADE DE  
SALVADOR UTILIZANDO AMOSTRAGEM PASSIVA**

Salvador - BA

2015

**DANIELA FRANÇA DOS SANTOS**

**ESTUDO DOS COMPOSTOS BTEX NA ATMOSFERA DA CIDADE DE  
SALVADOR UTILIZANDO AMOSTRAGEM PASSIVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Lícia Passos dos Santos Cruz

Salvador - BA

2015




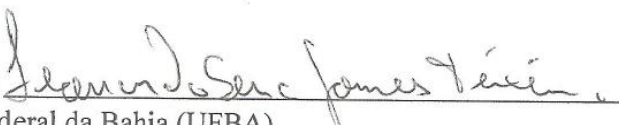
TERMO DE APROVAÇÃO


DANIELA FRANÇA DOS SANTOS

“Estudo dos compostos BTEX na atmosfera da cidade de Salvador utilizando amostragem passiva”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lícia Passos dos Santos Cruz   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Édler Lins de Albuquerque   
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Instituto Federal da Bahia

Salvador, 09 de fevereiro de 2015.

*“Dedico este trabalho à minha família  
pelo incentivo e por todo carinho e  
dedicação durante a minha formação  
pessoal, acadêmica e profissional”*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado sabedoria para enfrentar todas as adversidades que surgiram durante essa jornada.

Obrigada à minha família por toda paciência, carinho e dedicação. Tudo o que sou devo ao empenho de vocês durante a minha criação.

Aos meus amigos por entenderem meus momentos de ausência para dissertar!!!.

À Profa. Dra. Lícia Passos dos Santos Cruz, pela orientação e correções /sugestões para elaboração do trabalho.

À Capes pelo apoio financeiro.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental – LAQUAM.

Ao colega do LAQUAM Elisvan Reis por toda ajuda durante as amostragens e pela confecção dos suportes para os amostradores passivos.

Ao colega Jorge Bispo por toda ajuda na resolução de problemas operacionais ocorridos durante a realização das atividades.

Aos amigos Diego Vasconcellos e Ângela Costa por todo carinho, incentivo e por tornar os dias mais divertidos!!!

Aos alunos de iniciação científica do LAQUAM Ícaro e Akácia pela ajuda durante o desenvolvimento do projeto.

A Ari Andrade, técnico da Agilent, por todo conhecimento compartilhado, ajuda na construção do método e na resolução de problemas do cromatógrafo.

A Fernando Mota por toda ajuda durante a otimização do método cromatográfico.

À Cetrel, representada pela Engenheira Química Elizabeth da Rocha Couto, por disponibilizar os dados meteorológicos e dos poluentes convencionais das estações de monitoramento de ar de Salvador.

Ao Prof. Anderson Souza pelas contribuições no tratamento multivariado dos dados.

*"O homem de sucesso é o que viveu bem, riu muitas vezes e amou bastante; que conquistou o respeito dos homens inteligentes e o amor das crianças; que galgou uma posição respeitada e cumpriu suas tarefas; que deixou este mundo melhor do que encontrou, ao contribuir com uma flor mais bonita, um poema perfeito ou uma alma resgatada; que jamais deixou de apreciar a beleza do mundo ou falhou em expressá-la; que buscou o melhor nos outros e deu o melhor de si."*

*Robert Louis Stevenson*

## RESUMO

As crescentes taxas de urbanização, a deficiência de políticas públicas de transporte coletivo, além dos incentivos à produção e compra de veículos no país têm implicado em um aumento expressivo da motorização individual elevando a demanda pelo consumo de combustíveis, levando, por consequência, ao aumento gradativo na taxa de emissão de poluentes atmosféricos. Benzeno, tolueno, etilbenzeno, e os xilenos (*o+m+p*) - mais conhecidos pela sigla BTEX são poluentes predominantemente emitidos pela frota veicular e apresentam impacto nocivo à saúde humana, pois são bastante tóxicos e, no caso do benzeno, apresenta potencial carcinogênico. Adicionalmente, estes monoaromáticos são considerados importantes precursores na formação do ozônio troposférico. Apesar disso, poucos estudos sobre os níveis de BTEX em atmosferas urbanas têm sido realizados no Brasil. Este trabalho teve como objetivo realizar um estudo sobre os níveis de BTEX em áreas urbanas na cidade de Salvador-BA, utilizando amostragem passiva, visando o diagnóstico da qualidade do ar com baixo custo. Foram utilizados amostradores passivos difusivos da marca Radiello® contendo carvão ativado como adsorvente, que foram expostos durante 14 dias em períodos chuvoso e seco. Os compostos BTEX adsorvidos foram extraídos com 1,0 mL de dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>), em banho de ultrassom com água gelada a 15 °C durante 10 min com agitação manual a cada 2 min, sendo posteriormente determinados por cromatografia a gás com detecção por ionização em chama. O método cromatográfico foi validado através da avaliação dos seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limites de detecção e de quantificação e robustez. As concentrações de BTEX apresentaram pouca variação em função do efeito sazonal e encontraram-se na faixa de 0,46-3,47 µg m<sup>-3</sup> para benzeno, 0,49-4,51 µg m<sup>-3</sup> para tolueno, 0,42-1,72 µg m<sup>-3</sup> para etilbenzeno, 0,25-1,79 µg m<sup>-3</sup> para m,p-xileno e 0,39-1,07 µg m<sup>-3</sup> para o-xileno. Algumas razões de diagnóstico e análises de correlações entre os BTEX foram utilizadas para a identificação da origem das emissões e com base nos resultados, foi possível inferir que as regiões de estudo são influenciadas principalmente pelas emissões veiculares. Através da avaliação do potencial de formação de ozônio, verificou-se que m,p-xileno e tolueno são responsáveis por aproximadamente 75% de todo o ozônio produzido, a partir de reações envolvendo os compostos BTEX, no período chuvoso. Para a avaliação das relações entre as concentrações de BTEX, parâmetros meteorológicos e concentrações de poluentes convencionais foram realizadas análises de componentes principais e de agrupamento hierárquico, além da matriz de correlação linear, as quais demonstraram que, de maneira geral, nos locais de monitoramento existem correlações e similaridades significativas entre as concentrações dos poluentes, indicando que eles são provenientes da mesma fonte de emissão, além de algumas correlações importantes entre BTEX e parâmetros meteorológicos.

**Palavras-chave:** BTEX. Amostragem Passiva. Poluição Atmosférica. Salvador.



## ABSTRACT

The increasing urbanization rates, the public policy deficiency of public transportation, in addition to the incentives for production and purchase of vehicles in the country have been resulting in a significant growth in the individual usage of vehicles, increasing the demand for fuel consumption, consequently leading to a gradual increase in the emission rate of air pollutants. Benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (o + m + p) - better known by the acronym BTEX are pollutants predominantly released by the vehicle fleet and have harmful impact on human health, as they are quite toxic and in, the case of benzene, has carcinogenic potential. Additionally, these monoaromatics are considered important precursors in the formation of tropospheric ozone. Nevertheless, few studies on the BTEX levels in urban atmospheres have been made in Brazil. This work aimed to conduct a study on the BTEX levels in urban areas in the city of Salvador, Bahia, using passive sampling, for the diagnosis of air quality at low cost. Diffusive Passive samplers of Radiello® brand containing activated carbon as adsorbent, which were exposed for 14 days in rainy and dry seasons were used. The adsorbed BTEX compounds were extracted with 1.0 mL of carbon disulfide (CS<sub>2</sub>) in ultrasonic bath with ice water at 15 ° C for 10 min with manual stirring every 2 min, subsequently determined by gas chromatography with flame ionization detection (FID). The chromatographic method was validated by evaluating the following parameters: selectivity, linearity, precision, accuracy, detection and quantification limits and robustness. The BTEX concentrations show little variation due to seasonal effects and were showed in the range of 0.46 to 3.47 µg m<sup>-3</sup> for benzene, 0.49 to 4.51 µg m<sup>-3</sup> for toluene, 0.42 -1.72 µg m<sup>-3</sup> to ethylbenzene, 0.25 to 1.79 µg m<sup>-3</sup> to m, p-xylene and from 0.39 to 1.07 µg m<sup>-3</sup> for o-xylene. Some reasons for diagnosis and analysis of correlations between BTEX were used to identify the source of emissions and based on the results, it was possible to infer that the regions of study are mainly influenced by vehicle emissions. By evaluating the ozone forming potential, it was found that m, p-xylene and toluene are responsible for approximately 75% of all the ozone produced from reactions involving BTEX compounds in the rainy season. For the evaluation of the relationship between the concentrations of BTEX, meteorological parameters and concentrations of conventional pollutants, principal component analysis and hierarchical clustering were carried out, beyond the linear correlation matrix, which showed that, in general, there exist correlations and significant similarities between the concentrations of pollutants at the monitoring sites, indicating that they come from the same emission source, as well as some important correlations between BTEX and meteorological parameters.

**Keywords:** BTEX. Passive Sampling. Atmospheric Pollution. City of Salvador.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Camadas da atmosfera terrestre com perfil de temperatura.....	22
Figura 2	Esquema geral dos processos envolvidos na formação do <i>smog</i> fotoquímico.....	28
Figura 3	Esquema das reações envolvidas na formação do ozônio troposférico envolvendo NO/NO <sub>2</sub> na presença de COV.....	34
Figura 4	Esquema de uma amostragem ativa.....	51
Figura 5	Amostrador passivo difusivo tipo emblema (a) e tipo tubo axial (b).....	54
Figura 6	Processo de difusão em amostradores: a) difusão axial; b) difusão radial.....	56
Figura 7	Esquema do amostrador passivo difusivo utilizado neste trabalho.....	68
Figura 8	Foto do procedimento de dessorção química de BTEX.....	69
Figura 9	Cromatógrafo a gás utilizado na determinação de BTEX.....	72
Figura 10	Mapa com locais de amostragem em áreas urbanas de Salvador.....	79
Figura 11	Exposição dos amostradores passivos em vias de Salvador.....	80
Figura 12	Cromatogramas do metanol (a), dissulfeto de carbono (b) e solução padrão de BTEX 10 µg mL <sup>-1</sup> (c).....	84
Figura 13	Frequência de distribuição da direção dos ventos na estação Paralela: (a) período chuvoso e (b) período seco.....	101

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Evolução da frota de veículos em Salvador (2003 a 2014).....	77
Gráfico 2	Concentrações médias de BTEX ( $\mu\text{g cm}^{-3}$ ) em áreas urbanas de Salvador em período chuvoso (a) e período seco (b).....	92
Gráfico 3	Percentual de contribuição individual de BTEX em 5 locais de amostragem em Salvador em períodos chuvoso (a) e seco (b).....	95
Gráfico 4	Índice de precipitação em Salvador nos períodos de amostragem.....	98
Gráfico 5	Variação da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) em Salvador no ano de 2014.....	100
Gráfico 6	Índice de radiação solar em Salvador nos períodos de amostragem.....	103
Gráfico 7	Correlações obtidas entre as concentrações dos compostos BTEX. (a) tolueno e benzeno, (b) m,p-xileno e benzeno e (c) o-xileno e benzeno.....	106
Gráfico 8	Correlações obtidas entre as concentrações dos compostos m,p-xileno e etilbenzeno em períodos chuvoso e seco.....	110
Gráfico 9	Percentual da contribuição dos BTEX para formação de $\text{O}_3$ em período chuvoso (a) e período seco (b).....	112
Gráfico 10	Teste <i>Scree</i> para análise de componentes principais.....	115
Gráfico 11	Gráfico de pesos (projeção das variáveis no espaço) a) e Gráfico dos <i>scores</i> b) para as duas primeiras componentes principais.....	116
Gráfico 12	Dendrogramas obtidos por HCA: (a) variáveis para 7 locais de monitoramento e (b) 7 locais de estudo (períodos chuvoso e seco).....	121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Efeitos nocivos de alguns poluentes atmosféricos à saúde humana....	26
Tabela 2	Constantes de velocidade e tempos de vida ( $\tau$ ) calculados para os compostos BTX na troposfera para as reações com $\text{OH}^\bullet$ , $\text{O}_3$ e $\text{NO}_3^\bullet$ .....	30
Tabela 3	Reatividade dos compostos BTEX segundo valores da escala MIR....	36
Tabela 4	Principais características físico-químicas dos BTEX.....	37
Tabela 5	Especificações das gasolinas automotivas destinadas ao consumidor final.....	38
Tabela 6	Distribuição de BTEX em diferentes compartimentos ambientais.....	39
Tabela 7	Valores máximos permitidos para BTEX ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) sugeridos por órgãos nacionais e internacionais em ambientes internos e externos.....	49
Tabela 8	Adsorventes mais utilizados na amostragem de COV.....	60
Tabela 9	Tipos de adsorventes, técnicas de recuperação e métodos analíticos utilizados para quantificação de BTEX utilizando amostradores passivos.....	66
Tabela 10	Condições cromatográficas adotadas neste trabalho para determinação de BTEX.....	71
Tabela 11	Preparo dos padrões para a curva analítica para determinação de BTEX por cromatografia a gás.....	73
Tabela 12	Taxas de amostragem para BTEX a temperatura 298 K e pressão 1 atm.....	75
Tabela 13	Ranking de fluxo veicular nas vias de Salvador.....	78
Tabela 14	Locais de instalação dos amostradores passivos.....	81
Tabela 15	Equações das curvas analíticas de calibração, coeficiente de determinação e tempo de retenção ( $T_r$ ) dos compostos BTEX.....	82
Tabela 16	Média das concentrações ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), desvio-padrão e desvio-padrão relativo (RSD) para avaliação da precisão em função da repetibilidade.....	86
Tabela 17	Comparativo dos limites de detecção ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) para determinação cromatográfica de BTEX.....	87

Tabela 18	Comparativo dos limites de quantificação ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) para determinação cromatográfica de BTEX.....	88
Tabela 19	Taxas de recuperação [média (%) $\pm$ desvio padrão] obtidas para os compostos BTEX.....	90
Tabela 20	Avaliação da robustez do método cromatográfico para solução de BTEX $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ .....	91
Tabela 21	Concentração dos compostos BTEX encontrados em Salvador, outras cidades do Brasil e outras partes do mundo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).....	97
Tabela 22	Concentrações de BTEX ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) obtidas em períodos chuvoso e seco em Salvador.....	99
Tabela 23	Razões entre as concentrações de tolueno e benzeno (T/B); m,p-xileno e benzeno (m,p-X/B) e o-xileno e benzeno (o-X/B) para os locais monitorados em Salvador.....	105
Tabela 24	Razões entre as concentrações de m,p-xileno e etilbenzeno obtidas nas áreas de estudo.....	108
Tabela 25	Variações das razões entre as concentrações de m,p-xileno e Etilbenzeno (m,p-X/E), das concentrações de ozônio e da temperatura em período chuvoso e seco em 7 locais de amostragem em Salvador.....	109
Tabela 26	Potenciais de formação de ozônio dos compostos BTEX estimado para as regiões de estudo em Salvador.....	111
Tabela 27	Autovalores e percentual da variância calculados para análise das componentes principais.....	114
Tabela 28	Distribuição de pesos das variáveis para as componentes principais (rotação varimax normalizada).....	119
Tabela 29	Matriz de correlação utilizando o coeficiente de Pearson para BTEX, 5 parâmetros meteorológicos e 6 poluentes convencionais.....	124

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Análise de Componentes Principais
AIP	Área de Influência do Polo Industrial de Camaçari
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos
CEPRAM	Conselho Estadual de Meio Ambiente
CG	Cromatografia Gasosa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Composto Orgânico Volátil
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito
DT	Dessorção Térmica
FID	Detector de Ionização de Chama, do inglês: <i>Flame Ionization Detector</i>
GNV	Gás Natural Veicular
HC	Hidrocarbonetos
HCA	Análise Hierárquica de Agrupamentos
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IMA	Instituto do Meio Ambiente da Bahia
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IR	<i>Incremental Reactivity</i>
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de Quantificação
MIR	<i>Maximum Incremental Reactivity</i>
MP	Material Particulado
MRC	Material de Referência Certificado
MS	Espectrometria de Massas
MTE	Ministério do Trabalho e Emprego

NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
NR	Norma Regulamentadora
OMS	Organização Mundial da Saúde
OSHA	<i>Occupational Safety and Health Administration</i>
PAN	Nitrato de peroxiacetila
PBN	Nitrato de peroxibenzoíla
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
RMS	Região Metropolitana de Salvador
RSD	Desvio padrão relativo
SNC	Sistema Nervoso Central
TRANSALVADOR	Superintendência de Trânsito e Transporte de Salvador
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
VMP	Valores Máximos Permitidos
VRT-MPT	Valor de Referência Tecnológico - Média Ponderada pelo Tempo

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>22</b>
3.1 COMPOSIÇÃO E IMPORTÂNCIA DA ATMOSFERA .....	22
3.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA .....	23
3.2.1 Poluição Atmosférica Urbana .....	24
3.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV) .....	27
3.3.1 Transformações químicas dos COV na atmosfera .....	29
3.3.1.1 Reações dos compostos aromáticos .....	30
3.3.1.2 Formação do ozônio troposférico .....	33
3.3.2 BTEX .....	37
3.3.2.1 Benzeno .....	40
3.3.2.2 Tolueno .....	41
3.3.2.3 Etilbenzeno .....	42
3.3.2.4 Xilenos .....	43
3.3.2.5 Concentrações e razões de BTEX em áreas urbanas .....	45
3.3.2.6 Monitoramento de emissões de BTEX e padrões de qualidade do ar .....	48
3.5 AMOSTRAGEM DE BTEX PRESENTE NO AR .....	50
3.5.1 Amostragem Ativa .....	51
3.5.2 Amostragem passiva .....	52
3.5.2.1 Princípio de funcionamento dos amostradores passivos .....	55
3.5.2.2 Meios de Coleta .....	58
3.5.2.3 Amostradores passivos aplicados à amostragem de BTEX .....	60
3.6 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE BTEX NO AR ATMOSFÉRICO .....	63
3.6.1 Técnicas de recuperação de BTEX .....	63
3.6.2 Métodos para a determinação de BTEX .....	64
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>67</b>
4.1 DESCRIÇÃO DO AMOSTRADOR PASSIVO UTILIZADO .....	67
4.1.1 Limpeza da superfície difusiva .....	68



4.2 MÉTODOS DE ANÁLISE DOS COMPOSTOS BTEX ADSORVIDOS NOS AMOSTRADORES PASSIVOS .....	69
4.2.1 Dessorção Química de BTEX.....	69
4.2.2 Determinação de BTEX por cromatografia a gás .....	70
4.2.3 Construção das curvas analíticas.....	73
4.3 CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES DE BTEX.....	74
4.4 METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM.....	76
4.4.1 Descrição da região de estudo.....	76
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>82</b>
5.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO .....	82
5.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO .....	83
5.2.1 Seletividade.....	83
5.2.2 Linearidade .....	85
5.2.3 Precisão .....	85
5.2.4 Limite de Detecção (LD).....	86
5.2.5 Limite de Quantificação (LQ).....	88
5.2.6 Exatidão .....	89
5.2.7 Robustez.....	90
5.3 CONCENTRAÇÕES DE BTEX EM ÁREAS URBANAS DE SALVADOR .....	92
5.4 INFLUÊNCIA SAZONAL NAS CONCENTRAÇÕES DE BTEX.....	98
5.5 RELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE BTEX E TRÁFEGO VEICULAR .....	104
5.6 POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE OZÔNIO .....	110
5.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	113
5.7.1 Análise Multivariada de Dados .....	113
5.7.2 Matriz de Correlação Linear .....	122
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>127</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>130</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>131</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>149</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>150</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>151</b>
<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>152</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>154</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O avanço econômico, aliado ao progresso científico e industrial, está associado à demanda pelo consumo de combustíveis e aumento do número de veículos automotores, levando por consequência, ao aumento na emissão dos poluentes atmosféricos. Em ambientes externos, os principais responsáveis pelo aumento da poluição do ar são os processos de industrialização e a urbanização, com destaque para a queima de combustíveis fósseis por veículos automotores (combustão, perdas evaporativas na armazenagem e na distribuição de combustíveis), fontes fixas industriais e fumaça de cigarros (BECHER, 1996; HANSEN, 1996).

Compostos orgânicos voláteis (COV) são compostos de carbono gasosos, alifáticos e aromáticos, com pressão de vapor acima de 0,14 mm Hg a 25°C e com número de carbonos na faixa de C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>. Mais de 500 compostos têm sido classificados como compostos orgânicos voláteis (HOSHI *et al.*, 2008). Em geral são alcanos, alcenos, aromáticos, álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, emitidos predominantemente pela frota veicular, postos revendedores de combustíveis e por processos industriais. Os COV vêm sendo intensamente estudados devido aos problemas que eles podem acarretar ao meio ambiente de uma forma geral: toxicidade de vários desses compostos e ação cancerígena nos seres vivos, a exemplo do benzeno. Adicionalmente, os COV são precursores de reações fotoquímicas na troposfera, resultando na formação de ozônio (O<sub>3</sub>) e de outras substâncias oxidantes como nitrato de peroxiacetila (PAN) e nitrato de peroxibenzoíla (PBN), as quais são agressivas aos organismos vivos. A presença destas substâncias na troposfera constitui uma atmosfera oxidante conhecida como *smog* fotoquímico, que tem sido um dos principais problemas de poluição em áreas urbanas (ATKINSON, 2000).

Alguns COV são considerados poluentes ambientais prioritários devido à sua elevada toxicidade e mobilidade com destaque para benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), etilbenzeno (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>), e os isômeros orto, meta e para-xileno (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) – mais conhecidos pela sigla BTEX, que são emitidos para a atmosfera pela queima de combustíveis fósseis e pelo setor produtivo de petróleo e petroquímico, além de fumaça de cigarro, equipamentos de escritório (como fotocopiadoras e impressoras) e evaporação de solventes, os quais estão presentes principalmente na formulação

de materiais para revestimento (tintas, adesivos e vernizes), materiais de limpeza (desembaçadores de vidro, desinfetantes) e outros (KRÓL; ZABIEGAŁA; NAMIEŚNIK, 2010). A exposição constante a BTEX pode levar ao desenvolvimento de problemas de saúde, desde irritação nos olhos, mucosas e pele, enfraquecimento do sistema nervoso central, depressão da medula óssea, inclusive o desenvolvimento de câncer, como no caso do benzeno, composto classificado pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC) como carcinogênico do grupo 1 (IARC, 1987) e pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como potente agente carcinogênico (WHO, 2000).

Para o controle mais efetivo da poluição e avaliação dos efeitos potenciais dos poluentes atmosféricos na saúde humana e no meio ambiente, torna-se necessário desenvolver estratégias de monitoramento alternativas que sejam economicamente viáveis, fáceis de operar, utilizáveis em diferentes tipos de áreas, e ao mesmo tempo forneçam informações confiáveis sobre as concentrações dos poluentes (CRUZ, 2007).

O monitoramento atmosférico pode ser realizado através da aplicação de técnicas de amostragem ativa, onde o ar é succionado para dentro do dispositivo de amostragem com o auxílio de uma bomba a vácuo. O uso dessas bombas apresenta grande dificuldade logística, principalmente em áreas remotas, devido à necessidade de utilização de baterias ou de uma linha de energia elétrica, além dos medidores de fluxo de ar que exigem frequentes calibrações. Adicionalmente, os equipamentos utilizados geralmente são caros, envolvem operações complexas e requerem manutenção constante, tornando difícil a realização do monitoramento da qualidade do ar, principalmente em áreas muito amplas e distantes dos centros urbanos. Embora apresente algumas dificuldades, o método de amostragem ativa é bastante utilizado no monitoramento de constituintes traços atmosféricos, inclusive de BTEX, possibilitando medidas das variações das concentrações dos poluentes em curto período de tempo, além de mostrar-se bastante útil em situações de alerta (CRUZ; CAMPOS, 2005).

A amostragem passiva tem se mostrado uma alternativa viável para a realização do monitoramento atmosférico com baixo custo e alta resolução espacial, especialmente quando o monitoramento pretendido não necessita de resolução temporal significativa (CRUZ; CAMPOS, 2002). Amostradores passivos são

dispositivos capazes de coletar gases ou vapores atmosféricos a uma taxa controlada por um processo físico, como difusão ou permeação, sem a necessidade de bombeamento artificial (BROWN *et al.*, 1984) e têm sido amplamente utilizados no monitoramento da exposição pessoal em ambientes de trabalho. Nos últimos anos estes dispositivos têm sido aprimorados para aplicabilidade no monitoramento de gases e vapores em ambientes externos, onde as concentrações ambientais são geralmente muito menores do que aquelas encontradas em higiene ocupacional (CRUZ, 2007).

Mesmo sendo reconhecida a ação tóxica de BTEX, a Resolução CONAMA nº 003/90, que estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar, não inclui estes compostos. Na Bahia, o Conselho Estadual de Meio Ambiente (CEPRAM) estabeleceu na Resolução 2113/99, padrões de qualidade do ar para 30 poluentes orgânicos (BAHIA, 1999), sendo este número posteriormente aumentado para 40 para a Área de Influência do Polo Industrial de Camaçari (AIP), que possui uma rede de monitoramento da qualidade do ar operada pela CETREL – Empresa de Proteção Ambiental e composta por 10 estações, nas quais BTEX são monitorados em apenas 6 estações utilizando técnicas ativas de amostragem.

Salvador possui cerca de 3 milhões de habitantes e uma frota de aproximadamente 800 mil veículos. Atualmente possui uma rede de monitoramento da qualidade do ar composta por 8 estações, nas quais os compostos BTEX não são monitorados, sendo apenas determinados os poluentes convencionais através de técnicas de amostragem ativa. Adicionalmente, não há registros na literatura de trabalhos realizados em Salvador com o intuito de avaliar os níveis de BTEX na atmosfera desta cidade. Portanto, se faz necessária a determinação das concentrações de BTEX na atmosfera da cidade de Salvador, utilizando amostragem passiva, atendendo à demanda progressiva de monitoramento em decorrência do crescimento das populações urbanas, do aumento da utilização de transporte veicular, contribuindo assim para avaliação da qualidade do ar com baixo custo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar as concentrações de BTEX na atmosfera da cidade de Salvador, utilizando amostragem passiva, visando principalmente o diagnóstico da qualidade do ar com baixo custo.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

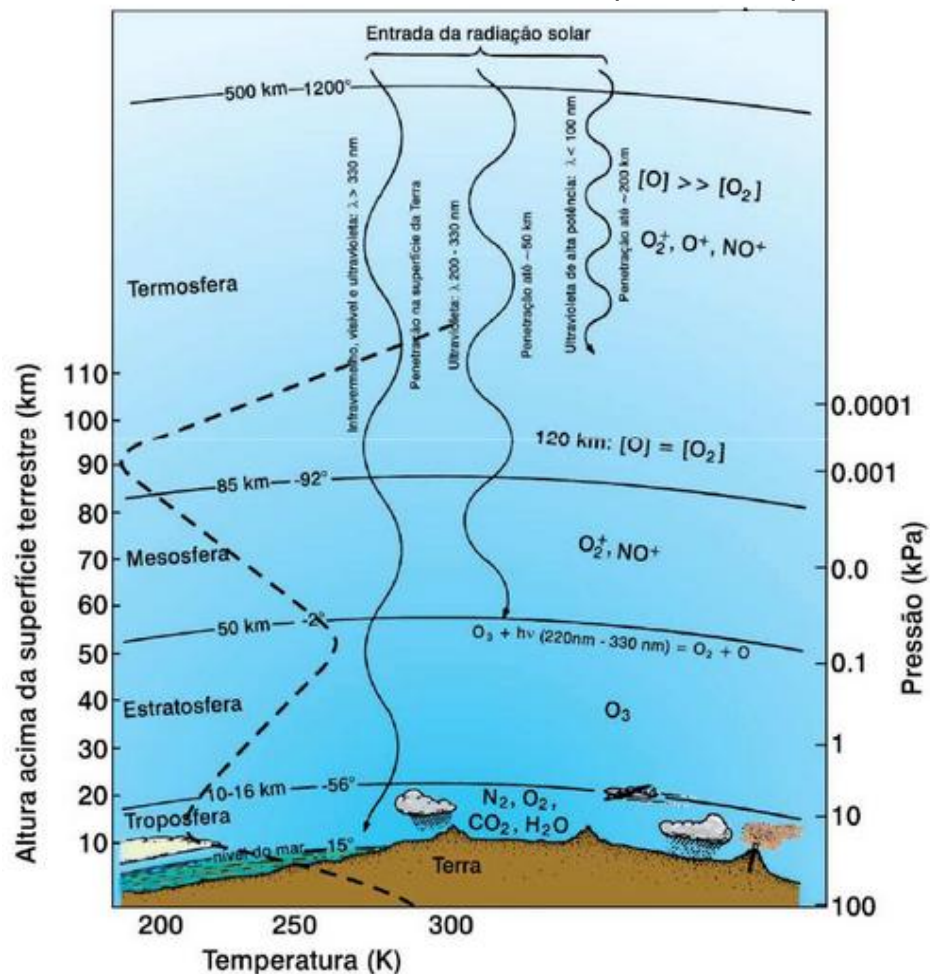
- Determinar os níveis ambientais de BTEX no ar atmosférico em áreas urbanas de Salvador em períodos de tempo seco e chuvoso, utilizando amostradores passivos difusivos Radiello®.
- Validar método analítico para a determinação de BTEX utilizando dessorção química e cromatografia a gás com detector de ionização de chama.
- Identificar, por meio de análises multivariadas, relações entre as concentrações de BTEX no ar atmosférico, localização dos pontos de amostragem, parâmetros meteorológicos e concentrações de poluentes convencionais.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 COMPOSIÇÃO E IMPORTÂNCIA DA ATMOSFERA

A atmosfera terrestre é um reservatório de gases e partículas, estratificado em camadas, responsável por moderar a temperatura da Terra, absorvendo energia e protegendo a superfície. Os componentes desta passam por processos físicos e químicos, sendo a camada mais densa denominada de troposfera, com aproximadamente 15 km de espessura, próxima ao solo (Figura 1). Mais de 99% da composição natural do ar atmosférico seco consiste de nitrogênio, oxigênio e argônio, respectivamente de acordo com a quantidade presente no ar. O restante dessa composição é preenchido com outros gases e partículas, provenientes de emissões naturais e antrópicas, e de reações químicas e fotoquímicas que ocorrem na atmosfera (FINLAYLSON-PITTS; PITTS JR., 1986; MANAHAN, 1994).

**Figura 1** - Camadas da atmosfera terrestre com perfil de temperatura



Fonte: Adaptado de MANAHAN (2000)

### 3.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Entende-se por poluente atmosférico, segundo a Resolução CONAMA nº 003/1990 como “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade ou em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade” (BRASIL, 1990).

Os poluentes atmosféricos podem se encontrar na forma de gases ou partículas líquidas, sólidas ou heterogêneas e, geralmente, são divididos em dois grupos distintos: a) poluentes primários, são aqueles emitidos diretamente de suas fontes para a atmosfera, como o  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , material particulado e COV; b) poluentes secundários, são aqueles originados na atmosfera através de transformações químicas e físicas, como  $\text{O}_3$ , ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), entre outros (SEINFELD, 1986). Uma vez emitidos, os poluentes são distribuídos nos diversos compartimentos ambientais, principalmente o ar, podendo ser degradados, transformados ou acumulados. Estes poluentes podem afetar uma variedade de receptores, plantas, materiais, monumentos, ecossistemas aquáticos e outros. Adicionalmente, estes poluentes afetam as propriedades atmosféricas através da redução da visibilidade, alteração na taxa de formação de neblina e da precipitação, alterações na radiação solar e na distribuição de temperatura (MIGUEL, 1992).

Estes poluentes podem ainda ser classificados, de acordo com a sua reatividade química na atmosfera, como pouco reativos, reativos e mediados bioquimicamente. O primeiro grupo refere-se aos poluentes que, por serem estáveis quimicamente, permanecem na atmosfera por longos períodos se acumulando e transformando as características atmosféricas, como por exemplo, o  $\text{CO}_2$  e o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), que possuem um tempo de residência de 100 e 170 anos, respectivamente, e contribuem para o aumento do efeito estufa (TAVARES; ROCHA, 1991).

Os poluentes reativos são aqueles que, principalmente sob a ação da radiação solar e na presença de substâncias como radicais hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ), hidroperoxila ( $\text{HO}_2\cdot$ ) e peroxila orgânico ( $\text{RO}_2\cdot$ ), transformam-se quimicamente em outras

substâncias gasosas ou particuladas (poluentes secundários) muitas vezes mais perigosas do que seus precursores. Entre os poluentes que fazem parte deste grupo estão SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, os compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis.

Os poluentes mediados bioquimicamente, ou seja, os compostos reativos através da biosfera, são aqueles que independente de reagirem ou não na atmosfera, ao interagirem com o biota são metabolizados a outras espécies químicas, geralmente orgânicas, e eliminados de volta à atmosfera sob novas formas. Entre eles destaca-se o arsênio (TAVARES; ROCHA, 1991).

A qualidade do ar de uma região depende de emissões de poluentes, condições meteorológicas e topográficas, radiação solar, além da deposição e parâmetros de dispersão que influenciarão na capacidade de diluição dos poluentes no ar. A atmosfera absorve uma grande quantidade de compostos sólidos, líquidos ou gasosos provenientes de fontes naturais e/ou antrópicas, que conforme suas características locais podem sofrer dispersão, transporte, transformações químicas e físicas, e, posteriormente, encontrar um destino para deposição (FINLAYLSON-PITTS; PITTS, 2000).

### **3.2.1 Poluição Atmosférica Urbana**

A poluição atmosférica nas regiões urbanas do Brasil tem aumentado devido ao crescimento da frota de veículos motorizados em circulação que é consequência principalmente da falta de transporte público de qualidade, do crescimento desordenado dos centros urbanos e desenvolvimento da atividade industrial, além da estabilidade econômica do país que facilitou e aumentou o crédito para as famílias que agora possuem maior acesso a bens e serviços (CORREA *et al.*, 2012).

Nos grandes centros urbanos, a poluição atmosférica pode ser considerada como um caso de saúde pública, uma vez que estudos epidemiológicos mostram uma estreita relação entre a poluição atmosférica e problemas respiratórios, além do aumento da incidência de certos tipos de câncer (POPE III *et al.*, 2002; SALDIVA *et al.*, 2002; LI *et al.*, 2003) e elevação da mortalidade infantil e de idosos (SALDIVA *et al.*, 1992; SALDIVA *et al.*, 1995). Poluentes de origem veicular, por exemplo, podem provocar efeitos genotóxicos, isto é, induzir alterações no material genético de



organismos a eles expostos, tais como quebras e má formação cromossômica, além de mutações (MA, 1981).

O aumento da motorização individual, decorrente da deficiência dos sistemas de transporte de massa, tem intensificado o tráfego nos grandes centros urbanos brasileiros. Além de causar congestionamentos constantes, o que leva à degradação ambiental, devido à poluição do ar e sonora provocada pelos veículos automotores, a expansão da frota veicular eleva os custos socioeconômicos e provoca sérios danos à saúde humana, fauna e flora devendo ser controlados através da adoção de medidas eficazes de controle da poluição veicular, direta ou indiretamente (BRASIL, 2011a).

As emissões de origem veicular são resultado, principalmente, da queima do combustível ou de sua evaporação. Os tipos mais comuns de combustíveis para utilização em transporte no Brasil são: mistura de gasolina com 25% de etanol para os veículos leves (automóveis) e o diesel para os veículos pesados (ônibus e caminhões). Outros combustíveis são utilizados em veículos leves, como o álcool (etanol hidratado) e gás natural veicular (GNV) (ONURSAL; GAUTAM, 1997).

As emissões veiculares, juntamente com as emissões de fontes estacionárias, são as principais responsáveis pela presença dos mais variados compostos na atmosfera. Tratando-se especificamente da poluição veicular, em função do processo de combustão dos motores dos automóveis, são emitidos diversos poluentes na atmosfera. Os poluentes primários, ou seja, emitidos diretamente pelo escapamento automotivo, incluem o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o monóxido de carbono (CO), os hidrocarbonetos (HC), com destaque para BTEX, o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e o material particulado (MP). Os poluentes secundários associados às emissões dos veículos automotores incluem os oxidantes fotoquímicos (por exemplo, o ozônio), o ácido sulfúrico, o ácido nítrico e seus sais (como os aerossóis de sulfatos e nitratos). Os efeitos adversos de alguns destes poluentes são descritos na Tabela 1.

**Tabela 1 - Efeitos nocivos de alguns poluentes atmosféricos à saúde humana**

<b>Poluente</b>	<b>Efeito sobre a saúde humana</b>
Monóxido de carbono (CO)	Atua no sangue, reduzindo sua oxigenação, e pode causar morte após determinado período de exposição à determinada concentração.
Óxidos de nitrogênio (NOx)	Provoca mudanças na função pulmonar em asmáticos. Aumento da susceptibilidade a infecções bacteriana e viral dos pulmões. Redução do transporte normal de gases entre o sangue e os pulmões em adultos saudáveis
Compostos Orgânicos Voláteis	Compostos tóxicos e carcinogênicos, no caso do benzeno que pode causar leucemia. Causam irritação da mucosa e problemas renais, hepáticos, neurológicos e hematológicos. Afetam o sistema nervoso central.
Material particulado (MP)	Pode penetrar nas defesas do organismo, atingir os alvéolos pulmonares e causar irritações, asma, bronquite e câncer de pulmão.
Óxidos de enxofre (SOx)	Aumento dos sintomas respiratórios da população em geral e da frequência de doenças respiratórias em crianças. Aumento da mortalidade entre idosos. Espasmos dos bronquíolos.

Fonte: BRASIL (2011b); WHO (2000)

Os veículos podem poluir mesmo sem estar em funcionamento, uma vez que com o motor desligado ocorre evaporação de combustível pelo suspiro do tanque e no sistema de carburação do motor, e a maior parte destes vapores é lançada para a atmosfera. Individualmente, as emissões de um veículo são pequenas, no entanto, a concentração de milhares de veículos, fato que ocorre nas grandes cidades, gera toneladas de poluentes diariamente (TEIXEIRA *et al.*, 2008).

A taxa de emissão dos desses poluentes gasosos varia de acordo com o tipo de veículo, tipo de motor e sua regulação, combustível utilizado, estado de manutenção do veículo e a maneira de dirigir. O veículo desregulado aumenta consideravelmente o consumo de combustível e, conseqüentemente, a emissão de poluentes. No caso de veículo a diesel, que leva à formação de fuligem, quanto mais negra for a tonalidade da fumaça emitida, maior será a quantidade de poluentes emitidos (BRASIL, 2011a).

É importante destacar que, mesmo mantidas constantes as emissões, a qualidade do ar pode mudar de acordo com as condições meteorológicas que

determinam uma maior ou menor diluição dos poluentes. Por este motivo, a qualidade do ar piora com relação aos poluentes monóxido de carbono, material particulado e dióxido de enxofre especialmente durante os meses de inverno, quando as condições meteorológicas são mais desfavoráveis à dispersão dos poluentes. Já o ozônio apresenta maiores concentrações na primavera e verão, por ser um poluente secundário que depende da intensidade de luz solar para ser formado (BRAGA *et al.*, 2001).

### 3.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV)

Os Compostos Orgânicos Voláteis (COV) são predominantemente emitidos pela frota veicular (queima de combustíveis fósseis e perdas evaporativas), postos revendedores de combustíveis e por processos industriais. Mais de 500 compostos têm sido classificados como compostos orgânicos voláteis (HOSHI *et al.*, 2008).

Geralmente, os COV são classificados de acordo com as suas propriedades físico-químicas como, por exemplo, o ponto de ebulição e a pressão de vapor (KRÓL *et al.*, 2010). Quimicamente, incluem-se na categoria de COV, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, hidrocarbonetos halogenados, álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos (MING-HO, 2005).

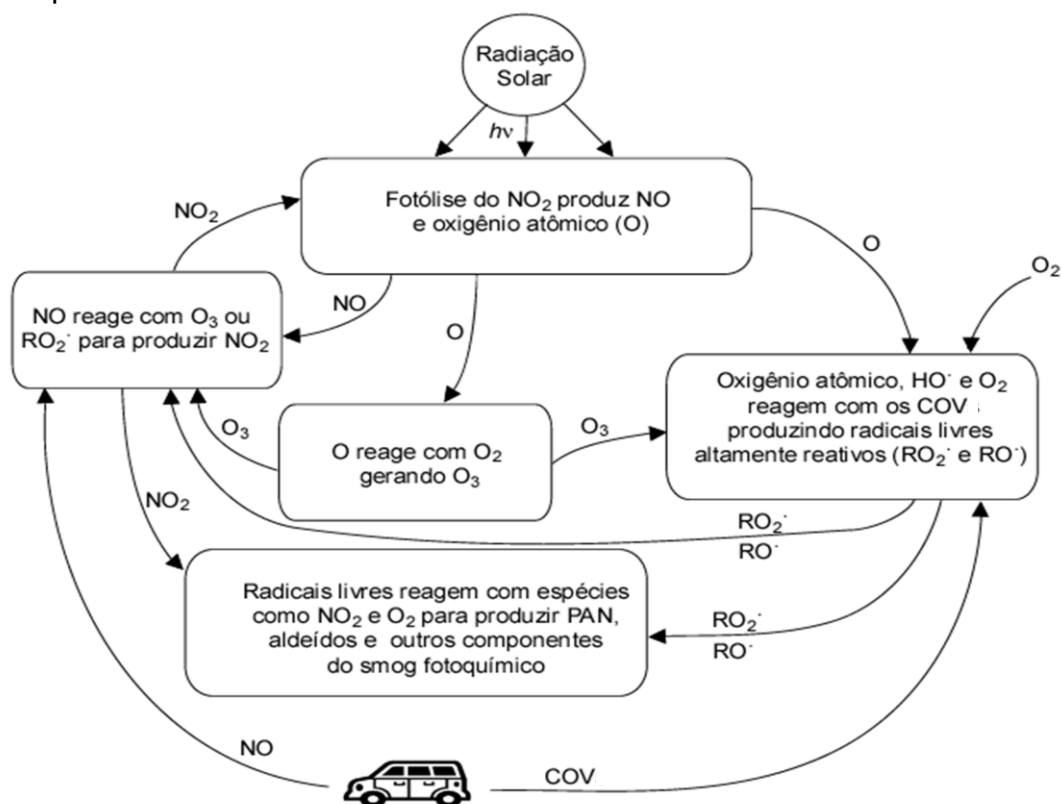
Para a Organização Mundial da Saúde (OMS), o termo, “compostos orgânicos voláteis” deve ser utilizado apenas para compostos adsorvidos em um adsorvente sólido, com ponto de ebulição entre 50 e 260 °C e que se encontram no estado gasoso nas condições normais de temperatura e pressão (KRÓL *et al.*, 2010). Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), os COV compreendem “quaisquer compostos que contenham carbono (excluindo-se o monóxido de carbono, dióxido de carbono, o ácido carbônico, carbonetos metálicos ou carbonatos e carbonato de amônio), que participam de reações fotoquímicas na atmosfera” (USEPA, 2010). A definição da USEPA inclui compostos polares e não polares de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, cuja pressão de vapor a 25 °C seja superior a 13,33 Pa (WANG; AUSTIN, 2006).

Os COV vêm sendo mais intensamente estudados por causa dos problemas que eles podem acarretar ao meio ambiente de uma forma geral: formação do ozônio troposférico através de reações fotoquímicas com óxidos de nitrogênio, além

de causar diversos efeitos negativos à saúde humana, pela toxicidade de vários desses compostos (DEWULF; VAN LANGENHOVE; WITTMANN, 2002).

Em áreas urbanas populosas no mundo inteiro, as emissões de COV por veículos desempenham um importante papel na formação do *smog* fotoquímico, a qual está geralmente associado à ocorrência simultânea de várias reações envolvendo  $\text{NO}_x$  e COV emitidos por veículos, gerando poluentes como  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ , PAN, nitrato e sulfato particulados, aldeídos e outros produtos de oxidação de hidrocarbonetos, constituindo-se assim um aerossol contendo material particulado e vários gases (MANAHAN, 1994). Cidades de clima tropical normalmente apresentam um grande número de horas de radiação solar, que, aliado às elevadas quantidades de emissões de COV, levam a episódios frequentes de *smog* fotoquímico (BORREGO *et al.*, 2000). A Figura 2 apresenta um resumo dos processos envolvidos na formação do *smog* fotoquímico.

**Figura 2** - Esquema geral dos processos envolvidos na formação do *smog* fotoquímico

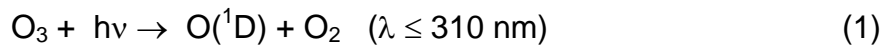


Fonte: MANAHAN (1994)

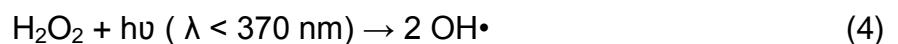
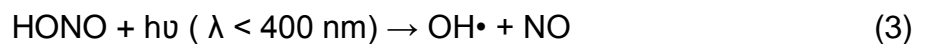
### 3.3.1 Transformações químicas dos COV na atmosfera

Compostos orgânicos voláteis presentes em fase gasosa são degradados principalmente por fotólise e/ou reações químicas com espécies reativas como radical hidroxila - OH• e ozônio (reações diurnas), além do radical nitrato - NO<sub>3</sub>• (reações noturnas). Tais reações de oxidação continuam até que o composto original seja decomposto a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, ou removido por deposição úmida ou seca, onde pode ter havido conversão de gás para partícula (condensação de vapores e coagulação de partículas), aumentando a possibilidade da deposição física (ATKINSON, 1995).

Na troposfera, a maior fonte do radical OH• é a fotólise do O<sub>3</sub> gerando oxigênio singlete O (<sup>1</sup>D), seguida pela sua reação com vapor d'água:



Em áreas poluídas, o radical OH• também pode ser gerado a partir da fotólise do ácido nitroso (HONO) e do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):



Como a maioria das reações que geram o OH• são fotolíticas, ele é o mais importante oxidante durante o dia. Durante a noite, as concentrações dos radicais OH• tornam-se insignificantes, e o radical NO<sub>3</sub>• resultante da reação entre o dióxido de nitrogênio e o ozônio (reação 5), passa a ser o principal responsável pela oxidação dos COV.



A Tabela 2 apresenta as constantes de velocidade (k) para as reações de OH•, O<sub>3</sub> e NO<sub>3</sub>• com alguns compostos BTX, e os tempos de vida (τ) desses compostos sob determinadas condições. Ao considerar concentrações atmosféricas típicas

desses oxidantes atmosféricos em combinação com as constantes de velocidade, é evidente que o principal processo de perda atmosférica dos compostos aromáticos é através de reações com o radical OH• (ANDINO; VIVIER-BUNGE, 2008).

**Tabela 2** – Constantes de velocidade e tempos de vida ( $\tau$ ) calculados para os compostos BTX na troposfera para as reações com OH•, O<sub>3</sub> e NO<sub>3</sub>•

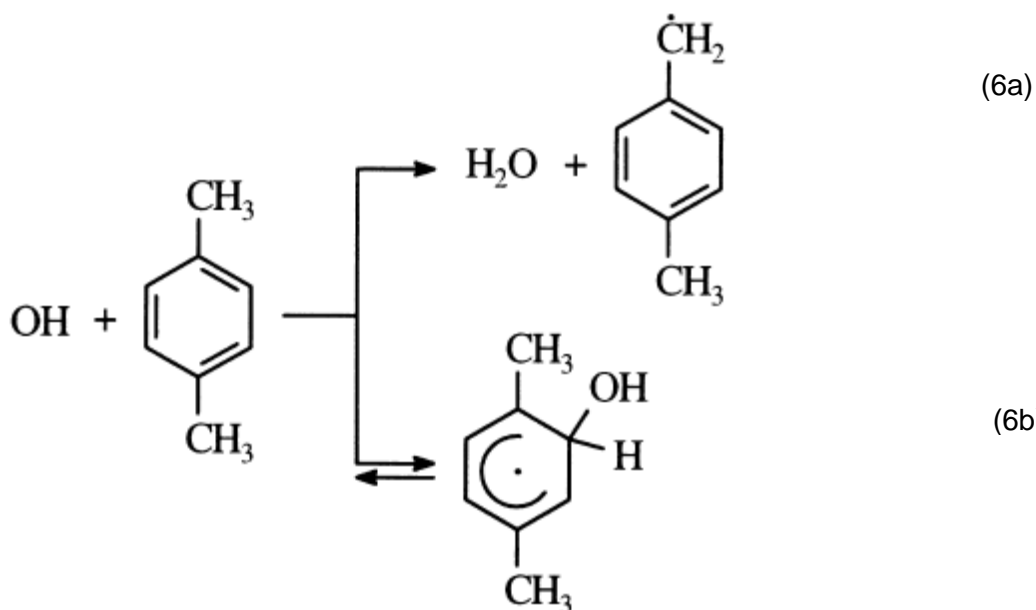
Composto	OH• (dia)		NO <sub>3</sub> • (noite)		O <sub>3</sub>	
	k a 298K (moléculas cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	$\tau$ (dias)	k a 298K (moléculas cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	$\tau$	k a 298K (moléculas cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	$\tau$
Benzeno	8,0 x 10 <sup>5</sup>	12,0	5,0 x 10 <sup>8</sup>	> 4 anos	7,0 x 10 <sup>11</sup>	> 4,5 anos
Tolueno	5,63 x 10 <sup>-12</sup>	1,37	< 1 x 10 <sup>-20</sup>	>1653 dias	7,0 x 10 <sup>-17</sup>	344 dias
m-Xileno	23,1 x 10 <sup>-12</sup>	0,33			2,6 x 10 <sup>-16</sup>	93 dias
p-Xileno	14,4 x 10 <sup>-12</sup>	0,54			5,0 x 10 <sup>-16</sup>	48 dias

Fonte: Adaptado de Andino e Vivier-Bunge (2008); Atkinson (1995)

### 3.3.1.1 Reações dos compostos aromáticos

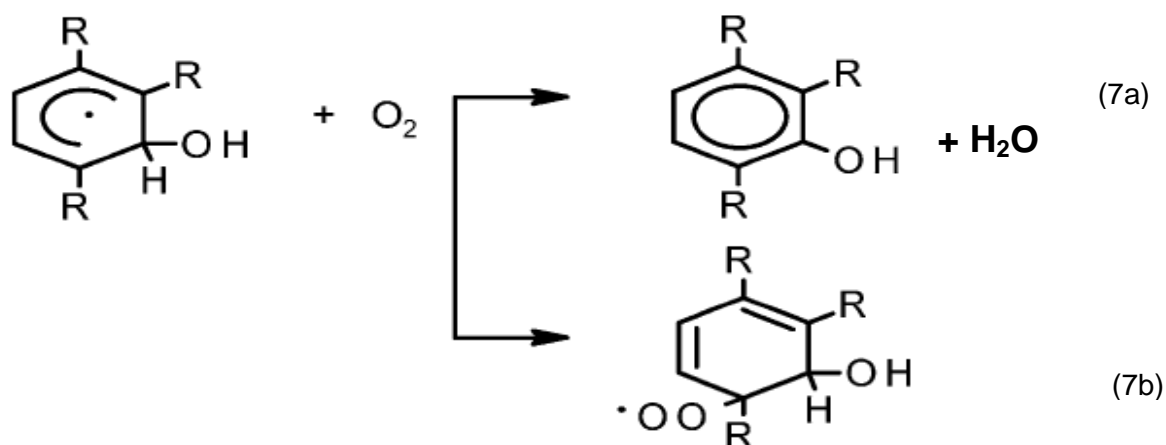
Os compostos aromáticos existem em grande quantidade na troposfera, correspondendo a aproximadamente 20% dos COV (CALVERT *et al.*, 2002). Dentre estes, destacam-se o benzeno e seus derivados etilbenzeno, tolueno e xilenos, também conhecidos como BTEX, os quais são emitidos, em grande parte, pela frota veicular e estão entre os compostos voláteis mais encontrados em atmosferas urbanas (BUCZYNSKA *et al.*, 2009; MALORQUÍ; RECASENS; BALLARÍN, 2007; FERNANDES *et al.*, 2002). As principais reações desses compostos na troposfera são aquelas envolvendo o radical OH•.

A reação entre um aromático e o radical hidroxila pode ocorrer pela remoção de um hidrogênio (reação 6a) ou pela adição do OH ao anel aromático (reação 6b) (ATKINSON, 1994).



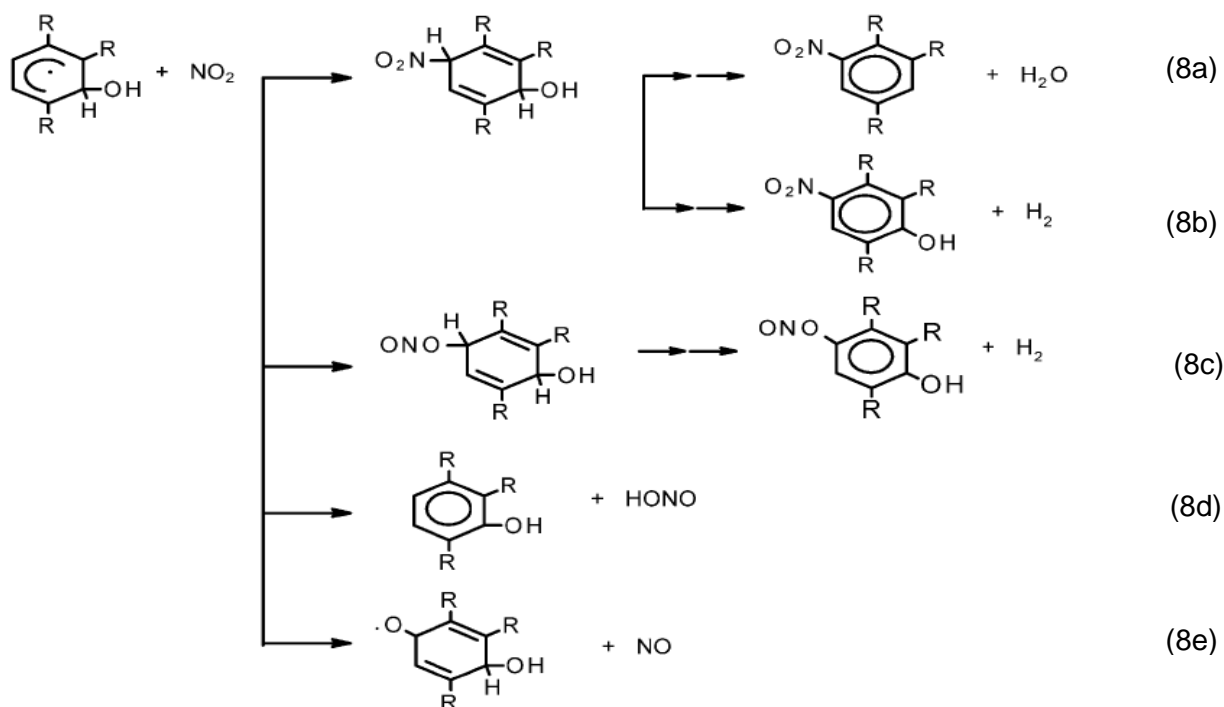
Fonte: ATKINSON (2000)

Sob condições atmosféricas, o  $O_2$  reage rapidamente com o intermediário formado pela adição do OH ao anel aromático, formando um fenol ou um radical peróxi (reações 7a e 7b).



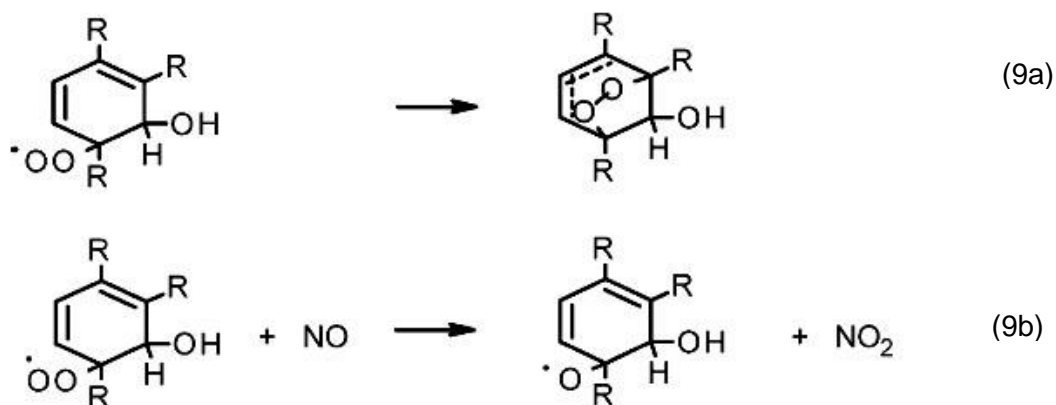
Fonte: ANDINO; VIVIER-BUNGE (2008)

O composto intermediário formado na reação 6b também pode reagir com  $NO_2$  para formar diferentes produtos nitroaromáticos, conforme mostrado nas reações 8a e 8e.



Fonte: ANDINO; VIVIER-BUNGE (2008)

O radical peróxi formado na reação (7b) pode sofrer ciclização, formando um radical bicíclico ou reagir com óxido nítrico, por um mecanismo de abstração, para formar radicais oxiaromáticos.

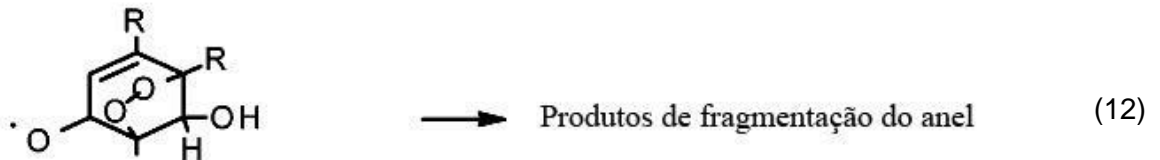
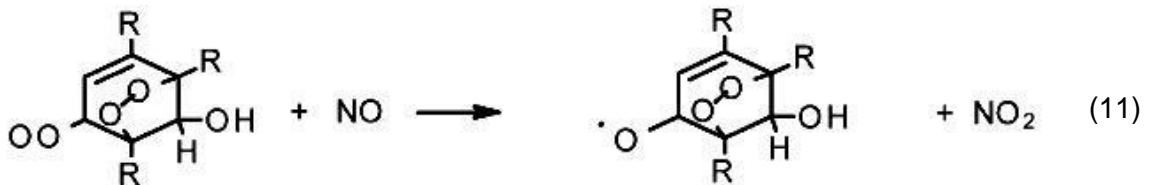
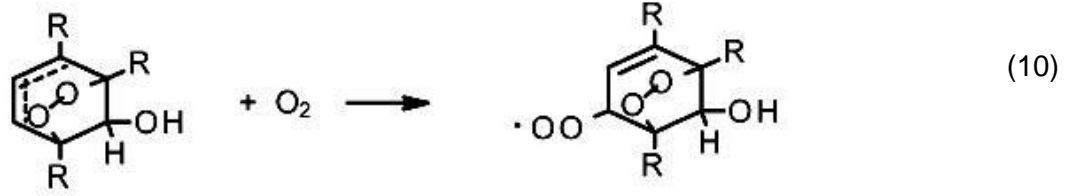


Fonte: ANDINO; VIVIER-BUNGE (2008)

Os radicais bicíclicos formados na reação 9a reagem rapidamente com o  $\text{O}_2$ , para formar radicais peroxibicíclicos, que reagem com  $\text{NO}$  para formar radicais



oxibicíclicos, que levam à formação de produtos de fragmentação do anel, como o butenodial e o metilglioal.



Fonte: ANDINO; VIVIER-BUNGE (2008)

### 3.3.1.2 Formação do ozônio troposférico

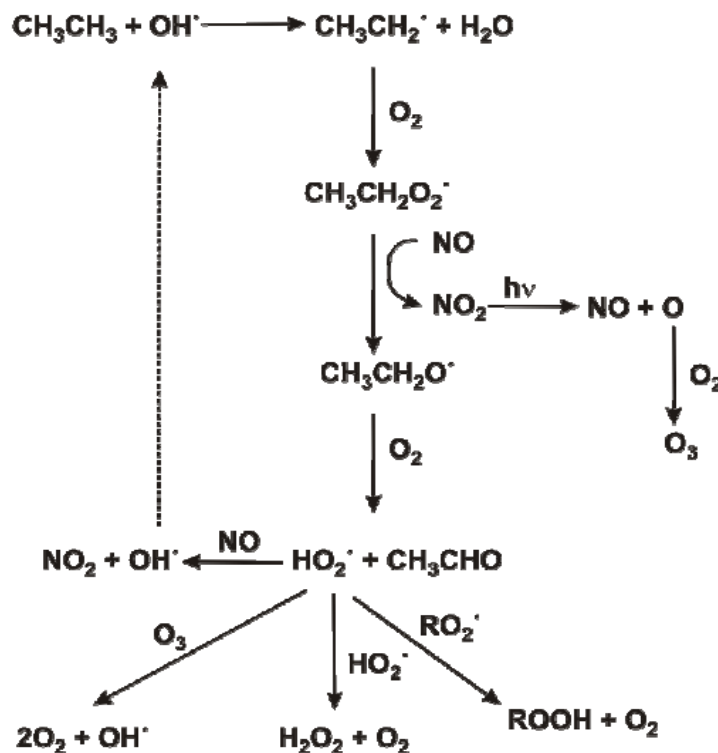
Os COV também exercem uma grande influência na química atmosférica pela capacidade de formar oxidantes fotoquímicos. Nas reações de oxidação destes compostos há a formação de radicais livres peroxi ( $\text{RO}_2\cdot$ ) e hidroperóxido ( $\text{HO}_2\cdot$ ) que favorecem a transformação do NO a  $\text{NO}_2$ , contribuindo assim para o incremento do  $\text{O}_3$  troposférico. A Figura 3 exemplifica estas reações considerando etano como exemplo de COV.

Os COV apresentam velocidades de reação diferenciadas em função das diferentes estruturas destes compostos. Em uma pesquisa realizada na Região Metropolitana de São Paulo, Martins (2007) observou que de forma geral *m+p*-xileno, 1-buteno, tolueno, *o*-xileno e 1,2,4- trimetilbenzeno foram os compostos de maior importância para a formação do ozônio.

O equilíbrio da reação de formação do  $\text{O}_3$  pode ser determinado a partir da razão entre a concentração de seus precursores, ou seja, a razão  $\text{COV}/\text{NO}_x$ . De acordo com Seinfeld e Pandis (2006), os COV e  $\text{NO}_x$  competem pelos radicais  $\text{OH}\cdot$ . Para altas razões  $\text{COV}/\text{NO}_x$  (atmosfera com razão  $\text{COV}/\text{NO}_x$  maior que 5,5), o

radical  $\text{OH}\cdot$ , preferencialmente, irá reagir com os COV e a baixas razões reagirá com os  $\text{NO}_x$ , predominantemente, diminuindo assim a fração disponível destes e, conseqüentemente, desfavorecendo a produção do ozônio.

**Figura 3** - Esquema das reações envolvidas na formação do ozônio troposférico envolvendo  $\text{NO}/\text{NO}_2$  na presença de COV



Fonte: FINLAYSON-PITTS; PITTS (1997)

Seinfeld e Pandis (2006) afirmaram que a taxa de formação de ozônio, a partir de um determinado COV, depende de três fatores: a concentração atmosférica das espécies na região, a taxa de reação com espécies reativas ( $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{NO}_3\cdot$ ,  $\text{O}_3$ ) e o número de moléculas de  $\text{O}_3$  produzidas quando o COV é oxidado. Na literatura são relatadas diversas formas de avaliar a reatividade dos COVs na formação de ozônio, sendo as mais empregadas os experimentos em câmaras ambientais, a comparação das constantes de taxa da reação do COV com o radical  $\text{OH}\cdot$  e o emprego de escalas de reatividade baseadas no incremento de reatividade (BERGIN *et al.*, 1999).

Weir e colaboradores (1988) e Carter (1991) propuseram que escalas mais representativas da reatividade real dos COV poderiam ser elaboradas a partir do conceito de Reatividade Incremental ou Incremento de Reatividade (*Incremental Reactivity - IR*), a qual fornece a quantidade de O<sub>3</sub> formado por unidade de COV adicionado ou subtraído de uma mistura de COV a uma dada massa de ar, quando esta variação na quantidade de COV se aproxima de zero (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Os valores de IR mostram-se bastante dependentes das condições ambientais onde são avaliados, ou seja, os valores de IR variam significativamente com a razão COV/NOx existente do meio em estudo (SEINFELD; PANDIS, 2006). Por conta disso, os autores concluíram que não é possível criar uma escala de reatividade baseada em valores de IR que seja capaz de prever o impacto dos COV na formação do ozônio sob as diversas condições encontradas na atmosfera.

Para superar esta dificuldade, costuma-se utilizar os valores de IR como médias representativas de simulações em condições particulares da razão COV/NOx e em diversos cenários diferentes. Carter (1994) propôs 18 escalas de reatividade, sendo a mais conhecida e também mais empregada para fins de controle da poluição atmosférica é a escala MIR – “*Maximum Incremental Reactivity*” que pode ser empregada em cenários de baixos valores de razão COV/NOx onde a concentração de O<sub>3</sub> é mais sensível à variação dos COV (BERGIN *et al.*, 1999).

A escala MIR é baseada nos valores de IR calculados em circunstâncias onde suas IRs são as mais altas. Esta condição ocorre quando as concentrações de NOx são altas e a relação COV/NOx é relativamente baixa, condições características de grandes centros urbanos. Nesta situação, para que ocorra redução na formação de O<sub>3</sub>, deve-se promover a diminuição da concentração de COV, uma vez que nesta condição há o efeito da inibição do NOx. Desta forma, os cenários que originaram a escala MIR foram caracterizados por condições onde os COV têm a maior influência na formação do ozônio e onde o NOx apresenta um forte efeito inibidor (CARTER, 1994) e por este motivo, a escala MIR vem sendo aplicada em estudos para redução de ozônio (BERGIN *et al.*, 1999). Os valores de reatividade da escala MIR indicam quais os compostos são mais prejudiciais do ponto de vista de formação do ozônio troposférico. A Tabela 3 contém os valores da escala MIR para os compostos BTEX baseados nos valores propostos por Carter (2010).

**Tabela 3** – Reatividade dos compostos BTEX segundo valores da escala MIR

Composto	MIR
m-Xileno	10,61
o-Xileno	7,49
p-Xileno	4,25
Tolueno	3,97
Etilbenzeno	2,79
Benzeno	0,81

Fonte: CARTER (2010)

A medida do potencial de formação de ozônio também leva em consideração a concentração do composto na atmosfera, assim a ordem de potencial de formação de  $O_3$  tende a diferir bastante da ordem de reatividade. Grosjean e colaboradores (1998b) avaliaram cerca de 66 COV (entre alcanos, alcenos e aromáticos) na atmosfera de Porto Alegre e concluíram que aqueles com maior potencial para formar ozônio foram: eteno, m,p-xilenos, propeno, 1,2,4-trimetilbenzeno, tolueno, trans-2-penteno, 2-metil-2-butenos, isobuteno, p-etiltolueno e o-xileno. O monóxido de carbono (CO), quando incluído na análise, apresentou, devido à sua elevada concentração, o maior potencial para formar ozônio, embora seu valor de reatividade na escala MIR (0,058) seja baixo se comparado à maioria dos COV.

O potencial de formação de ozônio de compostos orgânicos voláteis pode ser estimado segundo a Eq. 1, a partir da qual é possível obter a informação de quantos gramas de  $O_3$  foram formados a partir de um grama de COV ( $O_3$  g/COV g).

$$\text{Potencial de formação de } O_3 \text{ do } COV_i = C_i \times MIR_i \quad (13)$$

onde,


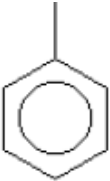
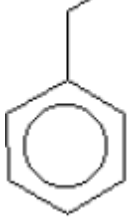
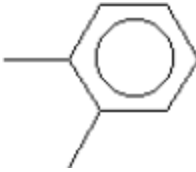
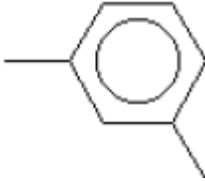
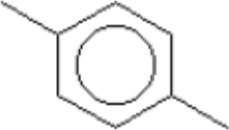
$C_i$  = Concentração do  $COV_i$  na atmosfera ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

$MIR_i$  = Reatividade do  $COV_i$  na escala MIR

### 3.3.2 BTEX

Estes compostos são hidrocarbonetos monoaromáticos, que apresentam um ciclo de seis carbonos estabelecendo ligações intermediárias entre a simples e a dupla (ressonantes) e possuem uma única estrutura cíclica insaturada como núcleo fundamental. Possuem um átomo de hidrogênio do anel benzênico substituído por grupamentos metil (-CH<sub>3</sub>) ou etil (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), representando os compostos tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno (orto-, meta- e para-), formando assim, o grupo mais conhecido na comunidade científica como BTEX (AO *et al.*, 2004; AO; LEE, 2002; DUTTA *et al.*, 2009). São compostos de baixa polaridade e em condições ambiente são líquidos, entretanto são compostos voláteis o que pode ser verificado através das suas pressões de vapor, que corresponde à pressão exercida por um vapor sobre seu líquido de origem, ao atingirem o equilíbrio. Assim, quanto maior a pressão de vapor de um líquido, mais volátil ele será. No grupo BTEX, o composto mais volátil é o benzeno (ALLINGER *et al.*, 1978). A Tabela 4 apresenta as fórmulas moleculares e estruturais desses compostos bem como algumas de suas principais propriedades físico-químicas.

**Tabela 4** – Principais características físico-químicas dos BTEX

Composto	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	m-Xileno	p-Xileno
Fórmula Molecular	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
Estrutura Química						
Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	78,11	92,13	106,17	106,17	106,17	106,17
Ponto de Ebulição (°C)	80,1	110,4	136,25	144,4	139,0	138,3
Pressão de Vapor (mmHg a 25°C)	94,8	28,4	9,6	6,61	8,29	8,84

Fonte: Adaptado de Allinger *et al.* (1978)

Os BTEX representam uma fração significativa dos compostos orgânicos voláteis emitidos em atmosferas urbanas (SINGH *et al.*, 1992; BAILEY; EGGLESTON, 1993; ZIELINSKA *et al.*, 1996) e suas principais fontes geradoras são os veículos, os postos revendedores de combustíveis e as emissões industriais. No caso das emissões veiculares existem várias contribuições, principalmente relacionadas às emissões de escape (fria e quente) e às emissões por evaporação da gasolina e pelos vapores emitidos pela combustão incompleta (CASELLI *et al.*, 2010).

A gasolina automotiva comercializada no Brasil recebe a adição de alguns compostos com a finalidade de melhorar sua octanagem. Estas misturas variam significativamente, com compostos oxigenados e enxofre, além dos compostos BTEX, que correspondem aos indicadores específicos utilizados para caracterizar a contaminação de áreas por gasolina. No entanto, é importante ressaltar que, dependendo do petróleo do qual a gasolina foi destilada, do método de refino, do tempo de produção e dos aditivos nela inseridos, a composição da gasolina pode variar consideravelmente (ANP, 2013).

Através da Resolução Nº 40, de 28 de outubro de 2013, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), estabeleceu as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional, conforme descrito na Tabela 5, estipulando em 1% o teor máximo em volume para o benzeno na gasolina tipo C, a fim de um melhor controle da poluição atmosférica.

**Tabela 5** - Especificações das gasolinas automotivas destinadas ao consumidor final

Característica	Unidade	Especificação			
		Gasolina Comum		Gasolina Aditivada	
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C
Benzeno, máx.	% vol	-	1,0	-	1,0
Aromáticos, máx.	% vol	-	35	-	35
Olefínicos, máx.	% vol	-	25	-	25

Gasolina tipo A: isenta de componentes oxigenados; Gasolina tipo C: gasolina tipo A + 25% de etanol anidro

Fonte: ANP (2013)

Uma vez emitidos, os compostos BTEX são distribuídos nos diferentes compartimentos ambientais (ar, água e solo), conforme mostrado na Tabela 6 e podem ser degradados, transformados ou acumulados pelo meio ambiente. O ar atmosférico destaca-se como o compartimento ambiental de maior concentração destes compostos (KEYMEULEN *et al.*, 2001).

**Tabela 6** – Distribuição de BTEX em diferentes compartimentos ambientais

<b>Composto</b>	<b>Adsorção nas partículas do solo (%)</b>	<b>Presença no ar atmosférico (%)</b>	<b>Fração solubilizada em água (%)</b>
Benzeno	3	62	35
Tolueno	3	77	20
Etilbenzeno	21	59	20
Xilenos	15	54	31

Fonte: KEYMEULEN *et al.* (2001)

Estudos toxicocinéticos realizados com humanos e com animais indicam que estes compostos são amplamente absorvidos por tecidos ricos em lipídios e vascularizados como cérebro, medula e tecido adiposo, no entanto são facilmente eliminados pelo metabolismo (ATSDR, 2004). A principal via de absorção dos BTEX é a via pulmonar, com índices de retenção para o homem entre 30 a 80%. Em relação à via oral, a absorção do BTEX é rápida e eficiente, entre 80 a 97% da dose ingerida. A absorção de vapores desses hidrocarbonetos pela pele é menos significativa do que por via pulmonar e oral (PEDROZO *et al.*, 2002).

Pesquisa realizada por Singh e colaboradores (2010) utilizando como organismo teste a *Drosophila melanogaster* (também chamada de mosca da fruta), buscou avaliar a toxicidade do benzeno, tolueno e xilenos e suas misturas. Os autores concluíram que os monoaromáticos supracitados, tanto individualmente quanto em misturas, são tóxicos para estes organismos, induzindo ao estresse oxidativo e alterações nos genes. No entanto, estes compostos misturados, exerceram menores prejuízos do que quando usados isoladamente. Uma das possíveis explicações para esta observação são as interações que ocorrem na mistura entre os compostos, onde um exerce efeito antagônico sobre o outro, inibindo a formação de alguns metabólitos tóxicos.

### 3.3.2.1 Benzeno

O benzeno,  $C_6H_6$ , é um composto orgânico aromático, líquido, incolor e inflamável à temperatura ambiente e pressão normal. É altamente volátil, com um ponto normal de ebulição relativamente baixo ( $80,1^{\circ}C$ ) e elevada pressão de vapor, o que o torna um composto bastante volátil (IPCS/INCHEM, 1993). Ocorre naturalmente no petróleo e é formado durante a queima de combustíveis fósseis, queima do carvão e tabaco. É utilizado como intermediário na fabricação de uma série de produtos químicos, incluindo etilbenzeno (usado na síntese de estireno), cumeno (usado na síntese de fenol e para a fabricação de resinas fenólicas e de nylon intermediários), ciclohexano (usado para a fabricação de resinas de nylon) e nitrobenzeno (usado na síntese de anilina). O benzeno é também um precursor na fabricação de uretano, clorobenzeno e anidrido maleico.

O benzeno foi intensamente utilizado como solvente, porém isso tem diminuído drasticamente em muitos países devido à crescente preocupação sobre seus efeitos comprovadamente carcinogênicos (IPCS/INCHEM, 1993). O benzeno é um componente natural do petróleo e está presente na gasolina o qual melhora suas características antidetonantes (ATSDR, 2004).

Organizações internacionais, tais como a *International Agency of Research of the Cancer* (IARC), a *Environmental Protection Agency* (EPA), e estudos científicos com animais de experimentação demonstraram que o benzeno apresenta potencial carcinogênico humano. Este composto pode ser absorvido pelo homem especialmente pela inalação de seus vapores ou pela pele, quando em contato com a forma líquida. Ao chegar à corrente sanguínea, é metabolizado pelo fígado ou por órgãos que possuem grandes quantidades de gordura (por exemplo, a medula óssea) e se transforma, principalmente, em fenol. Os principais sintomas de exposição aguda ao benzeno incluem diarreias, dor de cabeça e vertigem, em níveis de 250-300ppm, podendo, ainda, conduzir a um estado de sonolência, tremores, delírios e inconsciência em seres humanos a partir de níveis de 700-3000ppm (ATSDR, 2007; USEPA, 2009). A exposição aguda a altas concentrações em casos extremos pode resultar em morte. Exposições crônicas ao benzeno podem levar ao desenvolvimento de alterações hematológicas, como leucopenia, anemia aplástica e leucemia mielóide, além de causar alterações nos sistemas neurológico, endócrino e



imunológico. A anemia aplástica é uma doença que pode ser evidenciada pela pele pálida, aumento da suscetibilidade as infecções, tendência a hematomas e sangramento, e é caracterizada pela falência do processo de formação, desenvolvimento e maturação das células sanguíneas: leucócitos, plaquetas, eritrócitos, sendo que a medula óssea perde a sua capacidade de renovar tais células, ou está repleta de células anormais (neoplásicas). A anemia aplástica pode ser fatal, ou avançar para leucemia mielóide aguda (USEPA, 2009). O aumento da incidência de problemas reprodutivos, como abortos espontâneos e má formação congênita, incluindo fenda palatina, lábio leporino e da síndrome de Down em humanos também tem sido associada com a exposição ao benzeno (IPCS/INCHEM, 1993).

### **3.3.2.2 Tolueno**

O tolueno,  $C_7H_8$ , é o nome comum para o metilbenzeno, é um líquido incolor, com um odor aromático característico, não corrosivo, inflamável, pouco solúvel em água, mas solúvel em muitos solventes orgânicos, é classificado ainda como composto explosivo no ar (PATNAIK, 2002; ATSDR, 2001). O principal uso do composto é como mistura (benzeno-tolueno-xileno) na gasolina, incorporado para aumentar a octanagem. Também é empregado na como solvente em tintas, revestimentos, óleos e resinas, garrafas de refrigerante, produtos de limpeza, matéria-prima na produção de benzeno, fenol e outros solventes orgânicos, produção de trinitrotolueno (TNT) e na fabricação de polímeros e borracha (CETESB, 2012a).

São consideradas importantes fontes antrópicas de tolueno para o meio ambiente as emissões de veículos automotores e sistemas de exaustão de aeronaves, além da perda por volatilização durante os processos de abastecimento em postos de combustíveis e também a fumaça do cigarro (WHO, 2000). Dentre os compostos BTEX, em atmosferas urbanas, o tolueno é o encontrado em maior concentração.

A principal via de exposição ao tolueno é através da inalação, seguida das vias cutânea, digestiva e placentária. O principal efeito da exposição aguda e da crônica aos seres humanos se dá sobre o sistema nervoso central (SNC) causando sintomas como perda de memória e danos progressivos ao cérebro e aos nervos

(HSDB, 1994; DABNEY, 1994). A intoxicação aguda pelo tolueno pode ser evidenciada pela síndrome da encefalopatia tóxica cujos sintomas são euforia, instabilidade emocional e motora e alterações da linguagem em uma fase inicial, seguidas por sonolência e comprometimento das funções motoras e intelectuais (PEDROZO *et al.*, 2002). Exposições a concentrações de tolueno entre 200 a 400 mg m<sup>-3</sup> podem levar, em poucos minutos, a um quadro neurológico de desorientação, alucinações, perda de coordenação motora, tremores, convulsões e inconsciência, podendo chegar até ao coma (OPS, 1996; AITIO; WADA, 1993). Entretanto, estudos epidemiológicos concluíram que o risco de câncer não é significativamente aumentado como resultado da inalação de tolueno (ATSDR, 2001; USEPA, 2005). Existem evidências de que este monoaromático pode causar também distúrbios congênitos, incluindo retardamento do desenvolvimento fetal e baixo peso ao nascer (WHO, 2000).

### 3.3.2.3 Etilbenzeno

O etilbenzeno, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, é um líquido incolor em temperatura ambiente e possui ponto de ebulição de 136°C, entretanto sua volatilização é bastante rápida para a atmosfera. É fabricado pela alquilação do benzeno e etileno, mas também ocorre naturalmente no petróleo, sendo utilizado principalmente para a produção de estireno, e como solvente em tintas e vernizes e na indústria de transformação da borracha e químicos. É emitido para a atmosfera, a partir da queima incompleta de combustíveis, emissões veiculares, utilização de pesticidas, solventes, tintas e fumo do tabaco (ATSDR, 2010; USEPA, 2010).

A principal rota de exposição humana ao etilbenzeno ocorre via inalação do vapor ou névoa, sendo que este fica retido em torno de 60% no pulmão. Ocorre também absorção através da pele e por ingestão. Biologicamente, o etilbenzeno é metabolizado via oxidação aos ácidos mandélico e fenilgloxílico, excretados pela urina e usados como indicadores relativos à exposição ocupacional a esta substância (HENDERSON, 2005).

A exposição aguda ao etilbenzeno pode causar irritações dos olhos e garganta e constrição do tórax. Concentrações da ordem de 200 ppm de etilbenzeno no ar podem ter ação irritante nos olhos de humanos. Em concentrações acima ou igual a

1000 ppm os primeiros minutos de exposição causam lacrimejamento e irritação dos olhos. A exposição aguda a níveis elevados de etilbenzeno pode resultar em efeitos neurológicos, tais como vertigens, tonturas ou perdas de consciência. Não há estudos relatando a morte de seres humanos após a exposição a etilbenzeno.

Entretanto, estudos em animais sugerem que ele pode causar a morte em altas concentrações (IPCS/INCHEM, 1996). A exposição crônica ao etilbenzeno por inalação pode resultar em efeitos sobre o sangue em seres humanos. Estudos de exposição por inalação em animais mostraram efeitos ao sangue, fígado e rins. Estudos de exposição em ratos mostraram que concentrações de 400 ppm apresentaram um ligeiro aumento no peso médio dos rins e fígado. Defeitos congênitos como retardo no desenvolvimento do esqueleto, alterações no peso ao nascer e aumento da incidência de costelas adicionais ocorreram em animais, como resultado de inalação de etilbenzeno por suas mães. Estudos mostraram que não há evidências claras de que a inalação de etilbenzeno afeta a reprodução humana e provoque câncer (IPCS/INCHEM, 1996; ATSDR, 2010).

O etilbenzeno é classificado como possível carcinógeno em humanos (Grupo 2B) com base em estudos que evidenciaram aumento na incidência de adenomas em animais expostos por via inalatória (IARC, 1987).

#### **3.3.2.4 Xilenos**

O xileno,  $C_8H_{10}$ , é um hidrocarboneto aromático constituído por uma mistura de três isômeros: orto-xileno (o-xileno), meta-xileno (m-xileno) e para-xileno (p-xileno). O xileno comercial geralmente contém 20% do isômero orto, 40% do meta e 20% do para-xileno, além de 15% de etilbenzeno e pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos aromáticos. Em temperatura ambiente é um líquido incolor com odor aromático e ponto normal de ebulição variando entre 138 e 144 °C. Possui pressão de vapor variando entre 0,66 a 0,86 KPa para os três isômeros. Os três xilenos são utilizados individualmente como matéria prima em vários processos industriais, como na indústria química, de plásticos, couro, tecidos e papéis, componentes de detergentes, solventes para tintas e lacas, revestimentos e adesivos, em mistura da gasolina, entre outros (CETESB, 2012b).

Os xilenos são liberados para a atmosfera através de emissão fugitiva de fontes industriais, exaustão veicular e volatilização devido ao seu uso como solvente. A concentração média de xileno no ar atmosférico de áreas urbanas varia de 3 a 390  $\mu\text{g m}^{-3}$  e está entre 5,2 e 29  $\mu\text{g m}^{-3}$  em ambientes internos. A concentração do composto pode ser mais elevada (200  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) no ar de ambientes internos quando da presença de fumaça de cigarro (CETESB, 2012b).

De acordo com a *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA), a exposição aguda aos xilenos pode causar irritação dos olhos, nariz e garganta, além de náuseas, redução de apetite, cefaleia e dores abdominais, além de tempo de reação deficiente e perda de memória em curto prazo. Em casos graves, a morte pode ocorrer em indivíduos que estão expostos a altos níveis de xilenos. Já exposições crônicas são responsáveis por erupções cutâneas, tonturas, fadiga, tremores, falta de coordenação e lesões mais severas da região ocular (OSHA, 1990). Estudos realizados pela *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR) relatam ainda efeitos sobre o sistema nervoso, com alterações da memória e diminuição do equilíbrio (ATSDR, 2007).

Hass e colaboradores (1995) pesquisaram a interferência da exposição pré-natal ao xileno no desenvolvimento pós-natal e comportamental de ratos. Os resultados obtidos mostraram que a exposição pré-natal a concentrações de 500 ppm causaram prejuízos em testes comportamentais e que os mesmos foram mais evidentes nas fêmeas. Destaca-se que muitas destas alterações podem ser irreversíveis.

A *International Agency for Research on Cancer* (IARC) classifica os xilenos no grupo 3 – não classificável quanto a oncogenicidade. Esta categoria comumente é usada para agentes para os quais a evidência de câncer não é comprovada para o ser humano ou limitada em animais de experimentação (IARC, 1987).

### 3.3.2.5 Concentrações e razões de BTEX em áreas urbanas

Muitos estudos vêm sendo realizados com intuito de avaliar as concentrações dos compostos BTEX em atmosferas urbanas, especialmente para conhecimento de suas principais fontes de emissão, bem como entender sua participação na formação do ozônio troposférico. Alguns pesquisadores têm observado razões constantes entre os xilenos e etilbenzeno nos locais avaliados, indicando que estes compostos são provenientes da mesma fonte de emissão. Na maioria dos estudos realizados em várias partes do mundo o tolueno tem apresentado maiores concentrações, dentre os compostos BTEX (ALBUQUERQUE, 2007; FERNANDES *et al.*, 2002; GEE; SOLLARS,1998; GROSJEAN *et al.*, 1998a; GROSJEAN *et al.*, 1998b; HO *et al.*, 2004; MONOD *et al.*, 2001)

Algumas pesquisas sugerem que quando um conjunto de compostos é proveniente de um mesmo tipo de fonte de emissão, a composição média emitida pela fonte se mantém fixa ao longo do tempo. Desta forma, espera-se que os compostos emitidos por uma mesma fonte apresentem concentrações bem correlacionadas linearmente entre si. Isto vem sendo notado em várias pesquisas e supõe que razões características entre as concentrações de alguns compostos sejam indicativos de certos tipos de fontes de emissão (PANKOW *et al.*, 2003; HO *et al.*, 2004; PARRA *et al.*, 2006; KHODER, 2007; BRUNO *et al.*, 2008; HOQUE *et al.*, 2008; MILLER *et al.*, 2009; 2010).

Até o momento, traçadores veiculares para as emissões de COVs não estão totalmente estabelecidos, no entanto, observa-se que algumas substâncias têm sido avaliadas com mais frequência, por exemplo, concentrações de compostos aromáticos (benzeno, tolueno, xilenos, trimetilbenzenos) têm se mostrado bem correlacionadas com concentrações de monóxido de carbono (GROSJEAN *et al.*, 1998a). A escolha destes compostos se dá por sua maior concentração nos combustíveis ou por suas características provenientes de seus produtos de combustão.

As proporções entre as espécies BTEX têm sido amplamente utilizadas como um indicador para fornecer informações sobre as diferentes fontes de emissão destes poluentes no ambiente, especialmente fontes veiculares (KHODER, 2007; GUO *et al.*, 2007; KERBACHI *et al.*, 2006). As razões de tolueno/ benzeno (T/B),

(m+p) xilenos / benzeno ((m+p)-X/B) e o-xileno/benzeno (o-X/B) são normalmente utilizadas em estudos de avaliação do transporte e do tipo de emissão associada a estes poluentes (BROCCO *et al.*, 1997; GEE; SOLLARS, 1998; MUEZZINOGLU *et al.*, 2001), devido às diferentes reatividades frente o radical hidroxila (OH•).

Gelencsér e colaboradores (1997) propuseram que a razão entre as concentrações de tolueno e benzeno pode ser considerada o parâmetro mais adequado para avaliar a proximidade de fontes de emissão veiculares do que avaliar as concentrações individuais de certos compostos, pois a razão está menos sujeita às variações sazonais.

Gee e Sollars (1998) avaliaram os níveis de diversos COVs em cidades da América Latina (Santiago, Caracas, Quito, São Paulo) e da Ásia (Manila, Bangkok). Diversas razões entre compostos foram avaliadas. A razão entre as concentrações de benzeno e tolueno, razão B/T, foi citada como traçador de emissões veiculares. Segundo os autores, valores desta razão nos diversos locais avaliados estiveram normalmente situados entre 0,25 e 0,5 para fontes veiculares. Para a América Latina, os valores da razão B/T estiveram normalmente situados entre 0,3 e 0,5.

Khoder (2007) avaliou as concentrações de COVs em áreas urbanas no Cairo e verificou que as proporções de T/B, (m+p)-X/B e o-X/B encontradas foram próximas às obtidas a partir de medidas feitas diretamente no escapamento de automóveis, confirmando assim a origem da poluição de BTEX nestes locais. Este autor concluiu que razões menores que 2,7; 1,8 e 0,9 entre os compostos tolueno e benzeno (T/B), (m+p) xileno/benzeno ((m+p)-X/B) e o-xileno/benzeno (o-X/B), respectivamente são indicativas de fontes veiculares de emissão. Estes valores também foram propostos por Brocco e colaboradores (1997), Stevenson e colaboradores (1997), Guicherit (1997), Godoi e colaboradores (2010) e foram as razões adotadas neste estudo. Possíveis diferenças nestas relações podem refletir a diversidades entre o tipo de veículo, composição de combustível e atividades industriais nas regiões de estudo.

Nelson e Quigley (1984) e Martins e colaboradores (2008) utilizaram a razão entre (m+p) xileno e etilbenzeno (X/E) para investigar a extensão de reatividade fotoquímica na atmosfera, onde é possível estimar a idade dos poluentes na pluma fotoquímica da massa de ar presente em locais de grande tráfego veicular, que podem colaborar na compreensão do comportamento dos compostos. A relação X/E

indica a proximidade entre o local de amostragem e a(s) fonte(s) de emissão, pois os xilenos são altamente reativos, de forma que quanto maior a influência das concentrações de xilenos, menos envelhecida é a pluma. Razões de X/E de diferentes fontes, obtidas a partir de diversos estudos, é relativamente constante variando de 2,8 a 4,6 (HSIEH; TSAI, 2003).

Monod e colaboradores (2001) estudaram concentrações ambientes de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos amostrados em túneis, atmosferas urbanas, combustíveis líquidos, amostras coletadas em incineradores e combustores de biomassa em diversas cidades da Europa, Ásia e América do Sul. Estes pesquisadores observaram que a combustão, e não emissões evaporativas, é a fonte predominante comum de BTEX em áreas dominadas por emissões veiculares em todo mundo. Para xilenos e etilbenzeno, os resultados foram ainda mais abrangentes. A razão entre as concentrações de xilenos e etilbenzeno se manteve constante mesmo com alterações no tipo de sistema de combustão utilizado ou tipo de combustível consumido, indicando que estes compostos são provenientes da mesma fonte de emissão. Pelo fato de apresentarem as mesmas fontes de emissão e diferentes reatividades frente ao radical  $\text{OH}\cdot$ , foi sugerido que a razão entre as concentrações de etilbenzeno e (m+p)-xileno deve fornecer um indicativo da importância de processos fotoquímicos em uma pluma urbana.

Os estudos de Monod e colaboradores (2001) observaram ainda que os compostos m-xileno e p-xileno, os quais normalmente são identificados juntos em análises cromatográficas estavam relacionados de tal forma, em todas as fontes de emissão investigadas, que a concentração de m-xileno é 2,33 vezes a concentração de p-xileno, ou seja, m-xileno corresponde a cerca de 70 % da massa quantificada em picos cromatográficos contendo o somatório m+p-xilenos.

### 3.3.2.6 Monitoramento de emissões de BTEX e padrões de qualidade do ar

No Brasil, o monitoramento atmosférico é um dos instrumentos de gestão ambiental estabelecido na Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6938/81), e regulamentado pelas Resoluções 005/89 e 003/90 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que visa uma maior proteção da saúde da população e do meio ambiente. A realização do monitoramento com a obtenção contínua de informações confiáveis sobre as emissões dos poluentes atmosféricos, em particular BTEX, é importante principalmente por duas razões: 1) maior conhecimento das concentrações dos mesmos na atmosfera e para melhor compreensão dos mecanismos fotoquímicos; 2) desenvolvimento de estratégias de controle de emissões e seu impacto (BORBON *et al.*, 2003). O monitoramento da qualidade do ar também contribui para maior compreensão sobre as variações temporais e espaciais dos poluentes, e em áreas urbanas auxilia na identificação de pontos críticos que necessitam de intervenção específica, e no gerenciamento de tráfego e outras políticas de desenvolvimento (PARRA *et al.*, 2009).

Um padrão de qualidade do ar define legalmente o limite máximo para a concentração de um componente atmosférico, que garanta a proteção da saúde e do bem estar das pessoas. Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos, escolhidos em função da maior frequência de ocorrência e dos efeitos adversos que causam à saúde humana e ao meio ambiente, e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada. No Brasil, os padrões de qualidade do ar são estabelecidos de acordo com a Resolução do CONAMA nº 003/1990, que define as concentrações de poluentes atmosféricos que, quando ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

A legislação ambiental federal brasileira - Resolução CONAMA nº 003/90 não define padrões para BTEX em ambiente externos e, apesar do monitoramento da qualidade do ar ser uma obrigação imposta aos Estados por esta legislação, estes compostos não são monitorados em vários Estados brasileiros e informações de concentrações destes compostos em atmosferas urbanas no Brasil são escassas. Na Bahia só existe padrões de qualidade do ar para BTEX para a Área de Influência



do Pólo Industrial de Camaçari – AIP (BAHIA, 1999). A cidade de Salvador possui 8 estações de monitoramento que fornecem dados sobre parâmetros meteorológicos, além das concentrações dos poluentes atmosféricos convencionais (CO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, MP<sub>10</sub> e SO<sub>2</sub>), cujos níveis podem ser utilizados para avaliar as relações destes parâmetros com outros poluentes emitidos pela crescente frota veicular desta cidade, de forma a facilitar a compreensão da dispersão destes na atmosfera local.

O benzeno tem se tornado uma das substâncias mais intensamente regulamentada no mundo por ser considerado um composto carcinogênico grupo 1 pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC, 1987). Para ambientes externos, a Diretiva 2008/50/CE da União Europeia estipula para este composto o valor máximo de 5,0 µg m<sup>-3</sup> como média anual. Nos Estados Unidos, a *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) estabelece para benzeno em ambientes ocupacionais, o limite de 320 µg m<sup>-3</sup> para uma jornada de trabalho de 8h, enquanto a *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) estabelece um limite 10 vezes maior para a mesma jornada (NIOSH, 1994; OSHA, 1990). No Brasil, a norma regulamentadora NR-15 da Portaria 3.214, de 08/06/1978, do Ministério do Trabalho e Emprego legisla sobre as atividades e operações insalubres (MTE, 1978). Nesta norma, o anexo 13-A trata da proibição da utilização do benzeno, desde 1997, em qualquer atividade, exceto para indústrias que o empreguem em combustíveis derivados de petróleo. Além disso, o Valor de Referência Tecnológico - Média Ponderada pelo Tempo (VRT-MPT), que corresponde à concentração média do benzeno no ar ponderada pelo tempo para uma jornada de 8 h de trabalho, é igual a 2,5 ppm para indústrias siderúrgicas e 3,2 mg m<sup>-3</sup> para petroquímicas e outras situações. Para os derivados substituídos do benzeno, como o tolueno e os xilenos, os valores atualmente em vigor na legislação brasileira são de 290 mg m<sup>-3</sup> para tolueno e 340 mg m<sup>-3</sup> para xilenos e etilbenzeno (Tabela 7).

**Tabela 7** - Valores máximos permitidos para BTEX (µg m<sup>-3</sup>) sugeridos por órgãos nacionais e internacionais em ambientes internos e externos

Poluente	NR-15	CONAMA	UE	NIOSH	OSHA	CEPRAM*
Benzeno	3,2 a 7,9 x 10 <sup>3</sup>	NS	5,0	3,2 x 10 <sup>-2</sup>	3,2 x 10 <sup>-3</sup>	15,9
Tolueno	2,9 x 10 <sup>5</sup>	NS	NS	3,8 x 10 <sup>-5</sup>	7,6 x 10 <sup>-5</sup>	9,4 x 10 <sup>2</sup>
Etilbenzeno	3,4 x 10 <sup>5</sup>	NS	NS	--	--	2,2 x 10 <sup>3</sup>
Xilenos	3,4 x 10 <sup>5</sup>	NS	NS	4,3 x 10 <sup>-5</sup>	4,3 x 10 <sup>-5</sup>	5,3 x 10 <sup>3</sup>

NS: Não sugerido; NR-15, NIOSH e OSHA: ambiente interno; \*padrões de qualidade do ar para AIP

### 3.5 AMOSTRAGEM DE BTEX PRESENTE NO AR

A amostragem é uma das etapas da marcha analítica que consiste em segregar uma porção o mais representativa do todo, neste caso o ar, com o objetivo de coletar e determinar os analitos, como por exemplo, os compostos BTEX. A seleção do tipo de amostragem é bastante relevante, evitando-se gastos desnecessários com equipamentos, reagentes, tempo e dificuldades da interpretação dos dados obtidos (CRUZ, 2007). Um procedimento de amostragem deve atender os seguintes requisitos: representatividade da amostra em relação à matriz, procedimento simples que tenha reprodutibilidade, volume amostral compatível com a sensibilidade do equipamento em determinada faixa de trabalho, perdas e degradações mínimas durante a amostragem e a análise (NAMIEŚNIK, 1988; CAMEL; CAUDE, 1995).

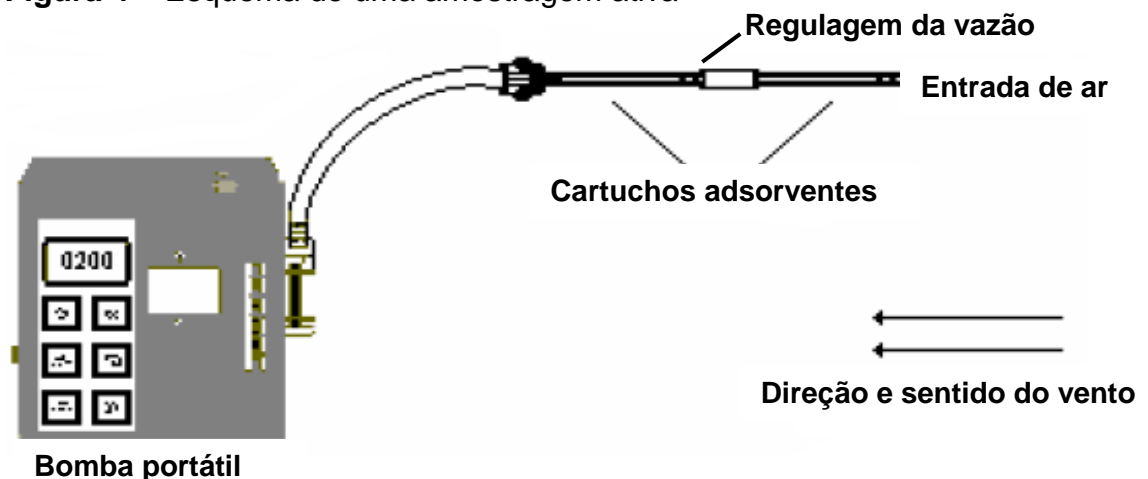
A amostragem de componentes traços na atmosfera requer a utilização de métodos confiáveis, sensíveis, precisos e exatos para o monitoramento das emissões gasosas, uma vez que problemas ocorridos nesta etapa não poderão ser corrigidos posteriormente e podem levar a resultados sub ou superestimados e que não refletem as condições reais do local. A escolha de um método de amostragem depende de fatores como a natureza e concentração dos poluentes, condições meteorológicas, finalidade dos resultados obtidos, além da disponibilidade de equipamentos e recursos humanos (CRUZ, 2007).

Na determinação das concentrações de BTEX no ar, a etapa de amostragem é bastante significativa para a análise. Em geral, os métodos de amostragem para poluentes atmosféricos podem ser classificadas em amostragem passiva e amostragem ativa. A diferença básica entre a amostragem ativa e passiva é que na primeira o ar é succionado para dentro do dispositivo de amostragem, geralmente com o auxílio de uma bomba a vácuo, sendo necessária também a utilização de medidores de fluxo para a determinação do volume ou taxa de amostragem (CRUZ; CAMPOS, 2008). Já na amostragem passiva, predominam os fenômenos de difusão ou permeação e a transferência do gás para o suporte absorvente ou adsorvente é baseado na primeira Lei de Fick, a qual determina que o movimento das moléculas se dá pelas diferenças de concentração ao longo do volume do sistema (gradiente de concentração) (CRUZ, 2007; ANDRIETTA *et al.*, 2010).

### 3.5.1 Amostragem Ativa

Nos sistemas utilizados para amostragem ativa de BTEX, o ar atmosférico é succionado a uma vazão controlada, para dentro do dispositivo de amostragem contendo um ou mais adsorventes, com o auxílio de uma bomba, previamente calibrada (Figura 4). Embora o uso de bombas represente uma dificuldade logística, devido à necessidade do uso de baterias ou de energia elétrica, além da necessidade de frequentes calibrações (CRUZ; CAMPOS, 2008), os métodos de amostragem ativa (contínuo e descontínuo) têm sido mais comumente aplicados do que os métodos de amostragem passiva no monitoramento de constituintes traços atmosféricos, inclusive dos compostos BTEX (CORREA, *et al.*, 2012; COCHEO *et al.*, 2009; DIETZE; DIETRICH, 2011).

**Figura 4** – Esquema de uma amostragem ativa



Fonte: SCHIRMER (2004)

Na amostragem ativa contínua, utiliza-se a combinação de um sistema automatizado de amostragem e análise, em um equipamento designado de monitor contínuo. Estes amostradores apresentam alto desempenho, fornecem dados com alta resolução e em tempo real, são úteis para identificar picos de concentração, situações de alerta e acidentes, para avaliar a conformidade da qualidade do ar com padrões de curto prazo, além de fornecer dados para modelamento e calibração (CRUZ; CAMPOS, 2008), porém isto requer o uso de vários instrumentos para cada poluente monitorado nos diferentes locais de amostragem, o que implica em elevado

investimento financeiro inicial, além dos custos periódicos com manutenção e calibração (NAMIEŚNIK, 1988).

As amostragens descontínuas são mais utilizadas do que as contínuas, principalmente porque nem todas as técnicas amostrais são passíveis de automatização, e nem sempre é possível acoplar um sistema de análise. Os resultados obtidos representam uma integração das concentrações na atmosfera local, em um determinado intervalo de tempo. Alguns desses métodos são muito trabalhosos e em comparação com os métodos de amostragem contínuos têm a desvantagem da necessidade de posterior análise em laboratório, porém são normalmente de custo mais baixo (CRUZ; CAMPOS, 2008).

### **3.5.2 Amostragem passiva**

A amostragem passiva é bastante utilizada no monitoramento da exposição pessoal em ambientes de trabalho. Gordon e Lowe (1927) registraram a primeira patente de um dosímetro passivo para CO, no entanto, o uso deste tipo de dispositivo só foi difundido por Palmes e Gunnison (1973) quando estabeleceram suas bases teóricas e desenvolveram um amostrador difusivo em forma de tubo, para SO<sub>2</sub>. Desde então, uma grande variedade de modelos de amostradores têm sido descritos e comercializados, restringindo-se, porém a medidas de exposição ocupacional e, só recentemente foram iniciados estudos para aplicabilidade no monitoramento ambiental externo, o qual engloba concentrações geralmente 30 vezes menores do que aquelas em ambientes de trabalho (CRUZ; CAMPOS, 2002).

Um amostrador passivo é definido como um dispositivo capaz de fixar poluentes gasosos e vapores da atmosfera a uma taxa controlada por processos físicos, tais como difusão por uma camada estática de ar ou permeação por uma membrana, não envolvendo o movimento ativo do ar através do amostrador, ou seja, não há a necessidade de bomba de sucção para forçar o ar a ser amostrado (BROWN *et al.*, 1984). Diferentes tipos de amostradores passivos estão disponíveis comercialmente e têm sido utilizados para a determinação de COV no ar, por exemplo: OVM 3500 pela 3M (EUA), ORSA 5 pela Drägerwerk AG (Alemanha), GasBadge pelo *National Mine Service* (Canadá), Ultra-SKC pela SKC Inc. (EUA) e

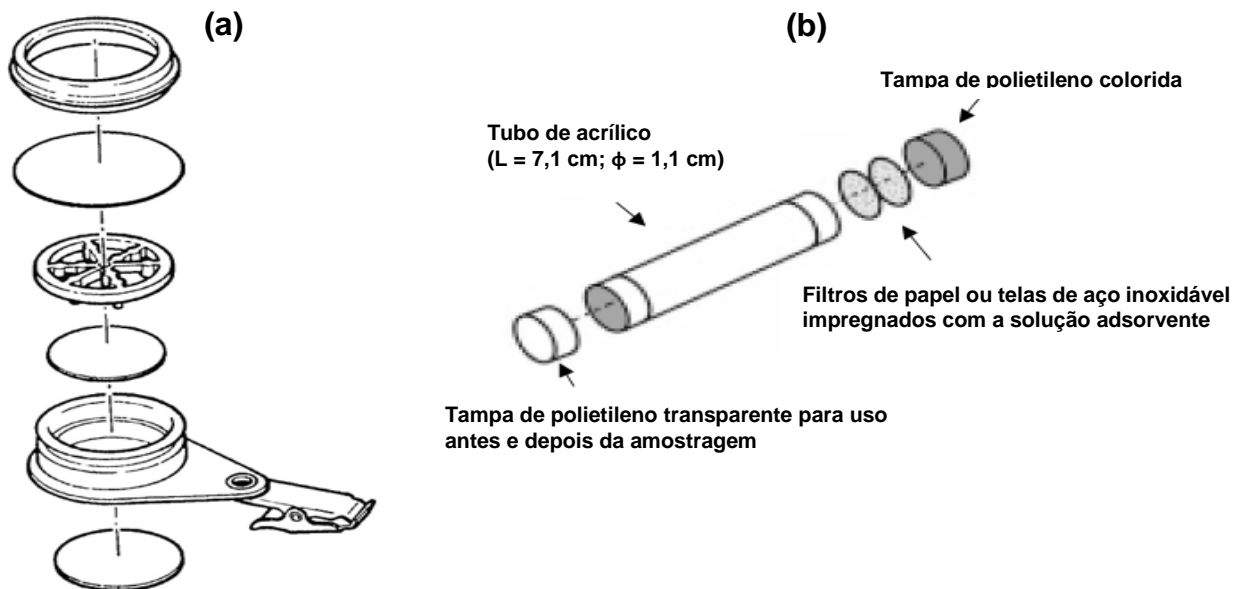
Radiello, patenteado pela *Fondazione Salvatore Maugeri-IRCCS* (Padova, Itália) e distribuído pela Supelco (EUA).

Quanto à forma de construção, os amostradores passivos mais utilizados, os difusivos, podem ser basicamente de dois tipos: tipo emblema e tipo tubo (Figura 5). A vantagem dos amostradores tipo emblema em relação aos do tipo tubo é decorrente da alta razão entre a área da seção transversal e o percurso de difusão, resultando em altas taxas de amostragem, possibilitando tempos de exposição menores. Por outro lado, este tipo de amostrador passivo requer uma velocidade facial mínima de  $0,1 \text{ m s}^{-1}$ , o que impossibilita seu uso para monitoramento em áreas internas. Para ambientes externos, são frequentemente utilizados os amostradores tipo tubo, caracterizados por longo percurso de difusão paralelo ao eixo adsorvente e uma baixa área da seção transversal, o que resulta em baixa taxa de amostragem, sendo esta compensada por longos períodos de exposição (CAO; HEWITT, 1991). Estes amostradores são também denominados de axiais. A Radiello desenvolveu um amostrador passivo tipo radial que possui corpo cilíndrico, comprimento de difusão curto e paralelo ao raio do cartucho, maior área da seção transversal e pequena distância entre a barreira de difusão e a superfície adsorvente, resultando, portanto em taxas de amostragem do analito altas, constantes e reproduzíveis (RAS; BORRULL; MARCE, 2009). Os amostradores passivos da Radiello têm sido avaliados para uso no monitoramento de BTEX por alguns autores (BRUNO *et al.*, 2005; PLAISANCE *et al.*, 2002; PENNEQUIN-CARDINAL *et al.*, 2005), que encontraram os valores de branco e de recuperação analítica desses compostos em conformidade com os requisitos da Norma Europeia EN 13528-2.

A aplicação dos amostradores passivos no monitoramento de BTEX e outros poluentes oferece algumas vantagens significativas quando comparadas com as técnicas ativas. Não necessita de bombas e medidores de vazão portáteis; são pequenos e simples de manusear, o que facilita o seu transporte e os torna menos susceptíveis a danos e roubos; possuem baixo custo possibilitando a amostragem simultânea em largas áreas de interesse; geralmente combinam as etapas de amostragem, isolamento do analito e pré-concentração em uma única etapa; sua aplicação não necessita de energia elétrica podendo ser usado em lugares remotos ou comunidades rurais onde não há eletricidade, e não requer medidas do volume de ar amostrado, pois os resultados são fornecidos na forma de concentração média

relativa a um período de tempo fixo. Entretanto, estes amostradores apresentam algumas desvantagens como: não fornece concentrações instantâneas, apenas concentrações médias no período de amostragem, não permite alteração da taxa de amostragem, não distingue episódios transitórios de altas e baixas concentrações em um dado período, além de não ser indicado como método de referência para monitoramento do ar em normas nacionais ou internacionais (ROSE; PERKINS, 1982; SHOOTER *et al.*, 1995; CRUZ; CAMPOS, 2002; CARMICHAEL *et al.*, 2003; COX, 2003).

**Figura 5** – Amostrador passivo difusivo tipo emblema **(a)** e tipo tubo axial **(b)**



Fonte: CRUZ; CAMPOS (2002)

A utilização de um sistema de amostragem eficiente para o monitoramento ambiental externo requer uma compreensão dos princípios operacionais e um exame dos fatores ambientais que podem afetar o desempenho destes amostradores como irradiação solar e condições meteorológicas (direção e velocidade do vento, temperatura, umidade relativa, precipitação) a fim de se obter uma amostra representativa e real.

Brown (2000) observou que altos valores de umidade relativa do ar no local de amostragem podem afetar a capacidade de adsorção de adsorventes hidrofílicos,

tais como carvão ativado e peneira molecular, levando a uma diminuição no tempo de amostragem (a uma dada concentração).

Lee e colaboradores (1992) concluíram que temperatura ambiente pode influenciar o desempenho dos amostradores passivos, uma vez que o coeficiente de difusão para um gás ideal é proporcional à temperatura, conforme prediz a teoria cinética. Assim a taxa de amostragem aumenta com o aumento da temperatura devido ao aumento do coeficiente de difusão.

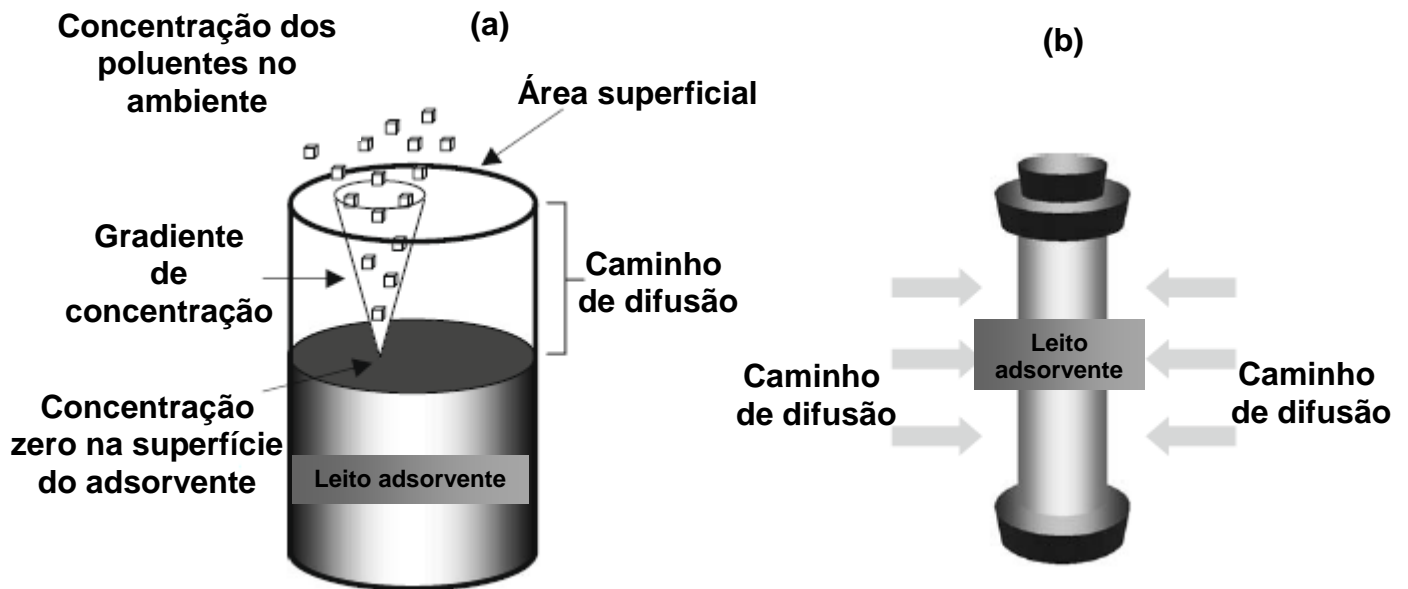
Ballach e colaboradores (1999) observaram que a alta velocidade do vento pode causar turbulência dentro do tubo, perturbando a camada de ar estática existente dentro do amostrador, e conseqüentemente reduzir o percurso de difusão efetivo, o que leva a mudanças na velocidade de amostragem podendo gerar resultados maiores que os esperados.

### **3.5.2.1 Princípio de funcionamento dos amostradores passivos**

Diferentes tipos de amostradores passivos, com diferentes geometrias, meios de coleta e aplicações, estão disponíveis comercialmente e têm sido utilizados para a determinação das concentrações de BTEX no ambiente, porém em todos estes, o fluxo dos poluentes gasosos do meio externo para o amostrador é baseado em um dos seguintes mecanismos de transporte: difusão através de uma camada estática de ar contida em uma abertura bem definida, ou permeação através de uma membrana. Em ambos os casos, a força motriz para o transporte é o gradiente de concentração do analito entre o ar circundante e a superfície de coleta (GÓRECKI; NAMIEŚNIK, 2002; CRUZ, 2007; RAS *et al.*, 2009).

Os amostradores passivos convencionais se dividem em duas categorias principais de acordo com sua geometria: Axial (Figura 6a), que são caracterizadas por um longo caminho de difusão axial e uma área de seção transversal reduzida e amostradores com difusão radial (Figura 6b), que possuem um caminho de difusão paralelo ao raio do cartucho e uma área de seção transversal maior, permitindo taxas de adsorção superiores (RAS *et al.*, 2009).

**Figura 6** – Processo de difusão em amostradores: a) difusão axial; b) difusão radial



Fonte: Adaptado de Ras *et al.* (2009)

O princípio de funcionamento dos amostradores passivos baseia-se na capacidade de difusão das espécies gasosas presentes na atmosfera, ou seja, no transporte de massas individuais através do espaço livre ou de uma barreira, de forma aleatória, por intermédio de interações que ocorrem com os meios adsorventes adequados. O coeficiente de difusão pode ser interpretado como a tendência das moléculas migrarem de uma região de concentração elevada para outra região de baixa concentração. A concentração tende a se igualar em todos os pontos do sistema com o passar do tempo. O fenômeno da difusão é baseado na primeira Lei de Fick, a qual afirma que o fluxo de transferência de matéria de um dado soluto em uma determinada direção em processos isotérmicos, em regime permanente e na ausência de reações químicas homogêneas no meio, é diretamente proporcional ao gradiente de concentração de soluto naquela direção. A constante de proporcionalidade é o coeficiente de difusão do soluto no meio (ALBUQUERQUE, 2007).

Segundo Palmes e Lindenboom (1979) a massa total do analito ( $m$ ) transportada por difusão, pode ser calculada pela integração da primeira lei de difusão de Fick (eq. 14) segundo os pressupostos: i) gradiente de concentração



constante entre a entrada do amostrador e o leito adsorvente; ii) camada de ar estagnada entre entrada do amostrador e o leito adsorvente; iii) concentração do composto de interesse na entrada do amostrador deve ser a mesma que no ar ambiente; iv) concentração do composto de interesse na camada de ar adjacente ao leito adsorvente deve ser nula, isto é, à medida que os compostos atingem a interface gás-leito adsorvente, eles devem ficar adsorvidos.

$$m = D.A \frac{(C-C_0)}{L} . t \quad (14)$$

Onde,

D= coeficiente de difusão do analito ( $m^2 h^{-1}$ )

A= área da seção transversal do percurso de difusão ( $m^2$ )

C= concentração do analito no meio externo ( $\mu g m^{-3}$ )

$C_0$  = concentração do analito na superfície de coleta (considerada como zero, se o meio de coleta for 100 % eficiente)

t = tempo de amostragem (h)

L = comprimento total do percurso de difusão (m).

Assumindo  $C_0$  igual a zero e rearranjando a equação (14), é possível calcular a concentração média do gás ou vapor integrada sobre o período de amostragem (eq.15).

$$C = \frac{m.L}{D.A.t} \quad (15)$$

A massa do analito efetivamente adsorvida em um dado tempo de amostragem e para uma determinada concentração média do poluente no ambiente é chamada de taxa de amostragem (Q) e pode ser calculada pela Eq. 16.

$$Q = \frac{m}{C.t} \quad (16)$$

A taxa de amostragem, Q, possui a mesma unidade ( $m^3 h^{-1}$ ) do fluxo de ar em amostradores dinâmicos e também pode ser calculada teoricamente a partir do coeficiente de difusão do analito e da geometria do amostrador (D.A/L). Assim, para

um dado amostrador passivo com geometria definida e a uma determinada temperatura, a taxa de amostragem deve ser constante para um dado analito. Entretanto, os valores teóricos geralmente diferem dos valores medidos devido a alguns parâmetros, como velocidade do vento, umidade relativa e temperatura, que podem alterar esta taxa (BROWN *et al.*, 1984; CAO; HEWITT, 1991; CRUZ; CAMPOS, 2002).

Para garantir uma eficiência de coleta do sorvente em torno de 100% e que o analito não reaja com os componentes do amostrador ou se transforme em outro composto no decorrer da amostragem, deve-se escolher um material inerte para a construção do amostrador, e minimizar o tempo de residência reduzindo a distância de transporte (GÓRECKI; NAMIEŚNIK, 2002; CARMICHAEL, *et al.*, 2003). Na prática, tanto os amostradores passivos comerciais quanto os não comerciais, necessitam de validação em laboratório e/ou em campo contra um método ativo de referência para determinação da taxa de amostragem, do limite de saturação, da precisão e exatidão sob diferentes condições para diferentes analitos (BROWN *et al.*, 1984; KRUPA; LEGGE, 2000; COX, 2003).

### **3.5.2.2 Meios de Coleta**

Vários meios de coleta têm sido utilizados para a amostragem dos mais diversos poluentes. Estes meios de coleta são classificados basicamente em dois tipos: líquidos (suportados sobre uma superfície ou em solução) e sólidos adsorventes. A seleção por um determinado adsorvente depende da técnica utilizada para recuperação do analito (extração com solvente ou dessorção térmica - DT) e do método de análise. O meio líquido utiliza reações químicas para a absorção do poluente. Os reagentes líquidos geralmente são suportados em um suporte mecânico e raramente como solução diretamente absorvedora.

Os reagentes sólidos, ou adsorventes, utilizam processos de quimissorção e/ou fisissorção. A adsorção é um fenômeno de superfície, onde ocorrem interações de moléculas de um fluido, denominado adsorvato, com uma superfície sólida, denominada adsorvente. A depender do grau de adsorção, as forças que atraem o adsorvato podem ser químicas, denominadas de quimissorção (covalentes) ou físicas, denominadas de fisissorção (forças de van der Waals). Esse grau de

adsorção depende da temperatura, pressão, forma e tamanho dos poros do adsorvente, sendo estes com elevada área superficial e com porosidade elevada. Por tais fatores, os adsorventes têm de ser específicos para os analitos, para que a coleta e posterior dessorção para análise sejam asseguradas, sem degradação da amostra.

Os tipos de adsorventes utilizados para fixar os poluentes devem obedecer a determinados critérios como: força de interação com os analitos (este fator é importante tanto na adsorção quanto na dessorção da amostra), hidrofobicidade, custo e facilidade de uso. Os principais tipos de adsorventes sólidos utilizados em monitoramento do ar são: polímeros orgânicos porosos, carvão grafitizado, peneiras moleculares de carbono e carvão ativado (HARPER, 2000).

O carvão ativado é um adsorvente muito comum e é considerado o melhor adsorvente para compostos orgânicos voláteis, quando a recuperação dos analitos é realizada por meio de dessorção química. É caracterizado pela ampla distribuição de tamanho de poro, elevada área superficial específica e alta estabilidade térmica, além de ser bastante eficiente na dessorção de BTEX que podem ser extraídos facilmente com a adição de solventes e auxílio de banho de ultrassom. As desvantagens do carvão ativado são a adsorção de água, adsorção irreversível de alguns analitos e alta temperatura de dessorção, o que impossibilita a utilização de dessorção térmica (DT) (RAS *et al.*, 2009).

Para a recuperação dos analitos por meio de dessorção térmica os adsorventes mais utilizados na amostragem de BTEX são: Tenax TA (2,6-difenil-p-fenilenóxido), Carbotrap, Carbopack e Chromosorb (Tabela 8), pois são estáveis termicamente e reduzem a formação de subprodutos (BRUNO *et al.*, 2005; KROL; ZABIEGALA; NAMIESNIK, 2010).

**Tabela 8** - Adsorventes mais utilizados na amostragem de COV

Adsorventes comerciais (polímeros orgânicos)	Nº de carbonos nos compostos capturados	Analitos típicos
Carbotrap C	n – C <sub>8</sub> a n – C <sub>20</sub>	Alquilbenzenos e alifáticos
Carbotrap Carbopack B	n – C <sub>4</sub> a n – C <sub>14</sub>	Cetonas, álcoois e aldeídos com pontos de ebulição maiores que 75°C e compostos apolares dentro da volatilidade especificada.
Chromosorb 106	n – C <sub>5</sub> a n – C <sub>12</sub>	Hidrocarbonetos com pontos de ebulição entre 50 e 200°C, além de compostos oxigenados.
Carbosieve SIII	n – C <sub>2</sub> a n – C <sub>6</sub>	Hidrocarbonetos, com pontos de entre -60 e 80°C, além de formas halogenadas e freons.
Tenax TA	n – C <sub>7</sub> a n – C <sub>26</sub>	Aromáticos, compostos apolares com pontos de ebulição maiores que 100°C e compostos polares menos voláteis, com pontos de ebulição maiores que 150°C.

Fonte: Adaptado de USEPA (1999)

### 3.5.2.3 Amostradores passivos aplicados à amostragem de BTEX

A determinação de compostos BTEX no ar atmosférico por amostragem passiva tem se mostrado crescente, principalmente em áreas urbanas, devido à eficácia deste tipo de amostragem. Em particular, mesmo em concentrações relativamente baixas, a toxicidade associada a esses compostos é suficiente para causar danos à saúde humana, tornando necessária a realização do monitoramento da qualidade do ar. A literatura científica descreve diversos trabalhos, relatando a aplicação de amostradores passivos aplicados ao monitoramento do ar, e alguns direcionados à amostragem de BTEX em ambientes externos e internos no Brasil e no mundo.

Albuquerque e Tomaz (2006) adotaram amostradores passivos do tipo tubo, de aço inoxidável, patenteados pela Perkin Elmer, utilizando como sólido adsorvente o TENAX TA (2,6-difenil-p-fenilenóxido), apropriado para compostos na faixa de C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub>, principalmente para a coleta de compostos orgânicos apolares. Foram utilizados 10 amostradores passivos, dispostos por um período de 8 a 12 dias, em atmosfera

urbana da região metropolitana de São Paulo, sendo estes validados utilizando como referência a amostragem ativa. Para as amostras coletadas pelo método ativo, utilizou-se tubo adsorvente, com uma vazão média de amostragem variando de 43,0 a 45,5 mL min<sup>-1</sup>, em intervalos de 4 h. As amostras foram analisadas por dessorção térmica acoplada ao cromatógrafo a gás com detecção por ionização em chama (CG-FID) utilizando uma coluna do tipo CIOLA 1 (100% dimetilpolisiloxano).

Zabiegała e colaboradores (2010) avaliaram a concentração de BTEX em áreas urbanas de quatro cidades da Polônia que, além das emissões veiculares, sofriam a influência de uma refinaria de petróleo, uma fábrica de fertilizantes e terminais de transbordo portuário. Estes pesquisadores compararam o desempenho de três tipos de amostradores passivos: um amostrador de fabricação própria (*Home-made*) baseado no fenômeno de permeação, um amostrador passivo Orsa 5 do tipo axial e o amostrador passivo Radiello® tipo radial que foram expostos por duas semanas. O carvão ativado foi o adsorvente utilizado no amostrador *Home-made* e no Orsa 5, cujos analitos foram recuperados com 1 mL de dissulfeto de carbono e analisados por CG acoplado a um espectrômetro de massas (CG-MS) utilizando uma coluna DB1 (100% Dimetilpolisiloxano). Já o amostrador passivo Radiello® empregado, utilizava Carbograph 4 como adsorvente que posteriormente foi dessorvido termicamente e analisado por CG-MS. Segundo os autores, os amostradores apresentaram boa capacidade para mostrar as flutuações nas concentrações de BTEX no ar atmosférico da região, o que os torna aplicável para monitoramento do ar em escala local.

Rodrigues e colaboradores (2007) avaliaram a concentração de COV no município de Espírito Santo do Pinhal em São Paulo. A amostragem foi realizada em quatro locais diferentes do município, compreendendo uma circulação de intensa a leve de automotores, durante treze dias. A identificação e quantificação dos compostos amostrados foram realizadas por dessorção térmica e CG com detecção por ionização de chama, fazendo-se uso de uma coluna do tipo CIOLA 1. Os resultados encontrados para os compostos BTEX mostraram perfis similares de concentração e valores relativamente elevados em regiões de intenso movimento de veículos e proximidades aos postos de gasolina, ratificando a influência da queima e da evaporação de combustíveis fósseis.

Godoi e colaboradores (2010) identificaram e quantificaram os compostos BTEX em algumas áreas públicas em Curitiba, relacionando com a quantidade de vegetação presente. A escolha dos pontos de amostragem foi realizada com base na direção predominante dos ventos e no volume de tráfego e os dados meteorológicos. Os analitos foram dessorvidos quimicamente com 2 mL de dissulfeto de carbono por 60 min com agitação manual e os extratos analisados por CG-FID. Os resultados obtidos comprovaram que as concentrações dos compostos BTEX são relativamente altas em ambientes com circulação intensa de veículos e também com baixa densidade de vegetação, pois os COV são biologicamente ativos, participando dos processos físico-químicos das plantas. Estas podem metabolizar, transportar e acumular tais compostos, entre outros COV nas folhas, vacúolos ou parede celular, ou conduzi-los através de suas raízes para o solo.

No município de Estarreja em Portugal, Poceiro (2012) realizou o monitoramento passivo da atmosfera urbana, contemplando os compostos BTEX, devido ao desenvolvimento e o avanço econômico da região. Os amostradores foram dispostos durante o período de uma semana em 32 locais diferentes, em campanhas mensais (5 meses), as amostras foram analisadas via CG-FID. Os valores obtidos revelam o tolueno como a espécie que apresentou valores mais elevados em todas as campanhas de amostragem, ratificando as fontes de emissões industriais; para os outros compostos as concentrações encontradas são relativamente altas, sendo esta área afetada pelo transporte de poluentes de outras regiões.

## 3.6 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE BTEX NO AR ATMOSFÉRICO

### 3.6.1 Técnicas de recuperação de BTEX

A amostragem sobre adsorventes sólidos é um dos métodos mais utilizados em razão da grande diversidade de suportes adsorventes (cobrindo praticamente todos os compostos), da simplicidade do processo de amostragem e da precisão do processo de análise. Na adsorção, os BTEX são fixados na superfície do sólido adsorvente por adsorção física (fisissorção). As forças de van der Waals (responsáveis pela ligação BTEX- adsorvente) são ligações relativamente fracas; um aumento na temperatura do sistema é suficiente para elevar a energia cinética das partículas adsorvidas provocando sua dessorção do sólido, por isso a amostragem deve ocorrer à temperatura controlada (LE CLOIREC *et al.*, 1991).

Independente da forma de amostragem adotada, amostragem ativa ou passiva, como resultado final da coleta tem-se um tubo contendo um material adsorvente impregnado de substâncias, as quais foram retidas durante a coleta e que precisam ser removidas do leito adsorvente para que possam ser devidamente analisadas. As técnicas mais comuns de extração da amostra são a extração por solvente e a dessorção térmica (DT).

A dessorção térmica consiste no uso da temperatura e um fluxo de gás inerte para extrair os componentes voláteis de interesse de uma matriz sólida ou líquida e transferi-los para um sistema analítico, normalmente um cromatógrafo a gás. Este é um método rápido e bastante simples utilizado quando se tem baixas concentrações dos analitos, evita a diluição da amostra com um solvente e permite que a amostra total coletada seja injetada na coluna cromatográfica, resultando em máxima sensibilidade e nenhuma interferência de solventes. A perda de analitos é reduzida devido à baixa manipulação da amostra. Este método possui como desvantagens o custo inicial do equipamento (dessorvedor), além da utilização total da amostra em uma única análise (BRUNO *et al.*, 2005; KROL *et al.*, 2010; ZABIEGALA *et al.*, 2010).

A dessorção com solvente permite, de forma relativamente simples, a extração da amostra em leitos mais longos de adsorvente, maiores vazões de extração e volumes de amostras maiores que a dessorção térmica. Normalmente é utilizada

para extração de analitos coletados a partir de amostradores passivos com adsorventes à base de carbono e deve ser realizada com solventes que possuam afinidade com o analito retido (TIRKKONEN *et al.*, 1995). Há ainda a possibilidade da realização de extração simultânea de compostos polares e apolares, desde que seja utilizado um solvente apropriado (BALTUSSEN *et al.*, 1999). Porém, este método apresenta como desvantagens a diluição da amostra devido ao uso de grandes volumes de solventes orgânicos (0,5 - 2 mL) o que leva à redução de sensibilidade; há possibilidade de ocorrer perdas na etapa de concentração do analito e pode ainda ocorrer contaminação da amostra pelo solvente. Para análise de traços, às vezes há a necessidade de evaporação do solvente, o que leva à perda de alguns compostos voláteis (BALTUSSEN *et al.*, 1999).

A retirada do BTEX retidos em adsorventes geralmente é feita com solventes orgânicos, como dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>), metanol, acetonitrila e diclorometano. O CS<sub>2</sub> possui boa solubilização para a maioria dos compostos e apresenta baixa resposta no detector de ionização de chama (FID). No entanto, representa um grande risco para a saúde e para o meio ambiente (YAMASHITA *et al.*, 1993; WANIA *et al.*, 2003). Skov e colaboradores (2001), Chiriac e colaboradores (2009) e Astel e colaboradores (2013) relatam em suas pesquisas a utilização de amostradores passivos da marca Radiello® com posterior dessorção química utilizando CS<sub>2</sub> para a determinação de BTEX na atmosfera de ambientes externos.

### **3.6.2 Métodos para a determinação de BTEX**

Existem diversos métodos analíticos que podem ser empregados para separar misturas de poluentes atmosféricos e quantificar seus componentes. De acordo com o Método TO-17, da USEPA (1999), que dispõe sobre as técnicas para amostragem e análise de COV, a técnica analítica mais adequada para quantificação e qualificação dos compostos é a cromatografia gasosa, acoplada a um detector, que pode ser um espectrômetro de massas (EM) ou um detector de ionização de chama (FID). Este último, segundo Skoog e colaboradores (2005), é, em geral, um dos equipamentos mais empregados em aplicações envolvendo cromatografia gasosa especialmente na análise de hidrocarbonetos.



O processo de separação cromatográfica se inicia com a vaporização da amostra e sua introdução no injetor, onde a mesma é carregada por uma fase móvel (um gás inerte) através da coluna cromatográfica (fase estacionária). Os componentes da amostra são então eluídos e levados até o detector conectado ao final da coluna (PENTEADO *et al.*, 2008). A diferença na mobilidade das espécies, devido à sua afinidade com a fase estacionária, faz com que os componentes da amostra se separem em bandas ou zonas discretas, as quais são associadas aos tempos de saída dos analitos da coluna (tempo de retenção), e podem ser analisados qualitativa e/ou quantitativamente (SKOOG *et al.*, 2005; COLLINS *et al.*, 2006).

Na análise de COV por cromatografia a gás, um dos fatores definitivos para a boa resolução da separação dos compostos é a escolha correta da coluna cromatográfica. Para COV, em geral, são utilizadas colunas capilares que variam de 0,23 a 0,53 mm de diâmetro interno e 25 a 100 m de comprimento. A fase estacionária deve possuir características similares (compatibilidade) à natureza química dos compostos que se deseja analisar, ou seja, a avaliação de COV exige o uso de colunas apolares ou com polaridade muito baixa (HELMIG, 1999; SANTOS; GALCERAN, 2002).

Os tipos de coluna mais utilizados são as apolares (100% dimetilpolisiloxano, 5% difenil-95% dimetilpolisiloxano e 6% cianopropil-fenil 94% dimetilpolisiloxano). Em determinações da concentração de compostos BTEX, a coluna cromatográfica não consegue separar os compostos m- e p-xilenos, sendo necessária a quantificação destes compostos em conjunto (HUYBRECHTS *et al.*, 2000; KEYMEULEN *et al.*, 2001).

O FID é muito sensível para detecção de compostos orgânicos, uma vez que é considerado um detector altamente não seletivo, que pode responder à maioria dos COV, podendo ser considerado um detector universal para compostos orgânicos (POOLE; POOLE, 1992). Dentre as vantagens apresentadas pelo FID estão a alta sensibilidade ( $\sim 10^{-13}$  g s<sup>-1</sup>), a ampla faixa de resposta linear ( $\sim 10^7$ ), o baixo nível de ruído (SKOOG *et al.*, 2005) e a resposta para hidrocarbonetos poder ser prevista pelo número de átomos de carbono presentes na molécula (CIOLA, 1985; POOLE; POOLE, 1992).

No detector por espectrometria de massas, ocorre a formação de íons e estes são separados de acordo com a sua razão massa/carga pelo quadrupolo (analisador), fornecendo um padrão de fragmentação característico e informações sobre as características estruturais do composto. A fragmentação de massas é uma técnica de alta sensibilidade e seletividade a qual permite a quantificação exata e confirmação de analitos em níveis traço (SOARES, 2001).

A Tabela 9 apresenta um resumo dos diferentes tipos de adsorventes, técnicas de recuperação e métodos analíticos empregados na quantificação de BTEX, usando a amostragem passiva. Observa-se o emprego do CS<sub>2</sub> como solvente para dessorção química em muitas pesquisas, quando há a utilização de carvão ativado como adsorvente.

**Tabela 9** – Tipos de adsorventes, técnicas de recuperação e métodos analíticos utilizados para quantificação de BTEX utilizando amostradores passivos

Adsorvente	Técnica de Recuperação dos Analitos/ Métodos Analíticos	Referências
Carvão ativo	2 mL de CS <sub>2</sub> ; CG-FID coluna DB-35 (30 m)	Astel <i>et al.</i> (2013)
	1mL de CS <sub>2</sub> ; CG-MS coluna DB-1 (30m)	Zabiegała <i>et al.</i> (2010)
	2 mL de CS <sub>2</sub> ; CG-MS coluna DB-624	Buczynska <i>et al.</i> (2009)
	2 mL de CS <sub>2</sub> ; CG-FID coluna DB-5 (60 m)	Chiriac <i>et al.</i> (2009); Schneider <i>et al.</i> (2001)
Tenax TA	DT; CG-FID coluna CIOLA1 (60m)	Albuquerque; Tomaz (2006); Rodrigues <i>et al.</i> (2007)
	DT; CG-FID coluna DB-5 (25 m)	Cao; Hewitt (1994)
Carbograph 4	DT; CG-MS coluna DB-1 (30m)	Zabiegała <i>et al.</i> (2010); Bruno <i>et al.</i> (2005); Casseli <i>et al.</i> (2010)
Carbotrap	DT; CG-FID coluna DB-5 (25 m)	Cao; Hewitt (1994)
Carboxen 1000	DT; CG-MS coluna DB-1 (50m)	Uchiyama <i>et al.</i> (1999)
Chromosorb	DT; CG-FID coluna DB-5 (25 m)	Cao; Hewitt (1994)
Chromosorb 106	DT; CG-FID coluna DB-1 (60m)	Pekey; Yılmaz (2011)

DT=Dessorção térmica; CG=Cromatografia a gás; FID=Detector por ionização de chamas, MS=Espectrometro de massas

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 DESCRIÇÃO DO AMOSTRADOR PASSIVO UTILIZADO

A empresa italiana Fundação Salvatore Maugeri, através da marca Radiello®, desenvolveu um amostrador passivo conhecido como tubo de difusão radial que possui corpo cilíndrico, comprimento de difusão curto e paralelo ao raio do cartucho, maior área da seção transversal e pequena distância entre a barreira de difusão e a superfície adsorvente, resultando, portanto em taxas de amostragem do analito altas, constantes e reprodutíveis (RAS; BORRULL; MARCE, 2009).

Este tipo de amostrador é utilizado para amostragem passiva de compostos gasosos e consiste de um dispositivo pequeno, leve, de custo relativamente baixo, que não necessita de eletricidade para realizar a coleta, podendo ser facilmente transportado e instalado.

O sistema é muito sensível, com limites de detecção que variam de  $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$  a  $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ , dependendo do composto a ser amostrado. Os amostradores são protegidos durante a amostragem por tubos permeáveis chamados de corpos de difusão, que são por sua vez acoplados a um suporte.

Os tubos de difusão Radiello ® são caracterizados pela adsorção dos analitos de maneira radial, o que permite uma taxa de amostragem maior que os convencionais modelos axiais. Quando comparado ao amostrador axial, o Radiello® apresenta superfície de difusão 100 vezes maior, que combinado com um caminho de difusão menor, reduz os tempos de amostragem (RAS *et al.*, 2009).

O amostrador passivo Radiello ® é composto de uma superfície externa cilíndrica (superfície difusiva) constituída de polietileno microporoso com 1,7 mm de espessura, porosidade média de  $25 \pm 5 \mu\text{m}$  e caminho difusivo de 18 mm, que atua como uma membrana de difusão em que as moléculas no estado gasoso se movem no sentido axial paralelamente a um leito de adsorção (superfície adsorvente) composto por uma malha cilíndrica de aço inoxidável com abertura de 100 mesh, diâmetro de 5,8 mm e 60 mm de comprimento, preenchida com  $530 \pm 30 \text{ mg}$  de carvão ativado de porosidade 30 – 50 mesh, também cilíndrico e disposto coaxialmente à superfície difusiva (Figura 7) (COCHEO *et al.*, 1996).

**Figura 7** – Esquema do amostrador passivo difusivo utilizado neste trabalho



#### 4.1.1 Limpeza da superfície difusiva

Quando exposto ao ar livre, o corpo difusivo pode ficar sujo devido à poeira e outras impurezas presentes no ar. As partículas finas (MP<sub>10</sub>) são especialmente prejudiciais aos corpos difusivos uma vez que podem obstruir os poros influenciando na taxa de amostragem, assim, ao final das amostragens os corpos difusivos foram mergulhados em béquer de 1L com Extran neutro 2% e sonicados durante 20 min.

Após este procedimento, foram lavados com água deionizada, e depois secos em estufa. Os corpos difusivos foram então lacrados com Parafilme para evitar contaminação e guardados em sacos plásticos devidamente identificados até o início de nova amostragem. O cartucho contendo o adsorvente deve ser descartado em local adequado após análise.

## 4.2 MÉTODOS DE ANÁLISE DOS COMPOSTOS BTEX ADSORVIDOS NOS AMOSTRADORES PASSIVOS

### 4.2.1 Dessorção Química de BTEX

Concluída a amostragem, os cartuchos adsorventes devem ser submetidos a um tratamento para remoção dos analitos retidos na matriz sólida. Neste estudo o método utilizado para eluição dos analitos foi a extração por solvente.

O solvente empregado para a retirada dos BTEX do substrato sólido necessita preencher algumas características. A primeira é possuir uma razão mínima de cerca de 1000:1 em relação ao analito, além de não interferir na detecção deste. A segunda característica é a capacidade de remover o analito, que deve ser superior a 75% (KENNEDY *et al.*, 1995) e com alta reprodutibilidade. O solvente que melhor preenche as premissas acima é o dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ), pois possui boa solubilização para a maioria dos compostos e apresenta baixa resposta no detector de ionização de chama (FID). A sua grande desvantagem é seu desagradável odor e alta toxicidade, sendo usualmente substituído por metanol e diclorometano, quando possível.

Para iniciar o procedimento de extração o cartucho contendo adsorvente foi retirado do corpo difusivo e transferido para um vial de 50 mL. Com o auxílio de uma micropipeta foram adicionados, lentamente, 1000  $\mu\text{L}$  de dissulfeto de carbono e o vial foi selado com tampa e septo. O vial foi colocado em banho de ultrassom Bransonic 3510 R-MT com água gelada ( $\approx 15^\circ\text{C}$ ), para evitar qualquer possibilidade de evaporação dos BTEX ou do  $\text{CS}_2$ , durante 10 min com agitação manual a cada 2 min para garantir que o solvente mantenha-se em contato com os analitos contidos no cartucho (Figura 8).

**Figura 8** – Foto do procedimento de dessorção química de BTEX



Após esse período o vial foi mantido em repouso para que ocorra a deposição de eventuais partículas de carvão suspensas na solução. Em seguida, o extrato foi transferido quantitativamente para um insert de vidro com capacidade de 250 $\mu$ L e este foi inserido em um vial de 2 mL para início imediato da análise cromatográfica.

Todos os reagentes utilizados neste estudo são de pureza analítica ou grau cromatográfico e todo procedimento envolvendo solventes foi realizado em capela adequada. A vidraria utilizada foi descontaminada com Extran neutro 2% e lavada várias vezes com água deionizada.

#### **4.2.2 Determinação de BTEX por cromatografia a gás**

Para fins de análise, após a etapa de recuperação dos analitos a amostra é injetada no sistema cromatográfico para a separação e detecção dos compostos de interesse.

A literatura reporta a importância da realização de estudos prévios para a determinação das melhores condições de programação da rampa de aquecimento, para que se obtenha eficiência na separação e resolução dos picos no cromatograma buscando evitar a sobreposição e/ou alargamento de picos, o que ocasiona baixa relação sinal/ruído (FERREIRA *et al.*, 2008). Assim, neste estudo, após algumas análises preliminares para ajuste dos parâmetros cromatográficos, estabeleceram-se as condições de temperatura do forno que apresentavam melhor resolução na separação cromatográfica dos compostos BTEX. As condições cromatográficas adotadas para a quantificação dos compostos BTEX adsorvidos nos tubos de difusão estão descritas na Tabela 10.

O fluxo de gás de *make up* é importante para que o efeito de diluição dos compostos no detector seja minimizado, com conseqüente diminuição na largura da base dos picos, proporcionando melhor desempenho no processo cromatográfico (SILVA *et al.*, 2010).

**Tabela 10** – Condições cromatográficas adotadas neste trabalho para determinação de BTEX

Parâmetro	Característica
Detector	FID
Temperatura do detector	300 °C
Gás make up	Nitrogênio, 30 mL min <sup>-1</sup>
Chama	Hidrogênio a 30 mL min <sup>-1</sup> Ar sintético a 300 mL min <sup>-1</sup>
Modo de injeção	Split
Razão de Split	1:20
Temperatura do injetor	250 °C
Volume de injeção	2 µL
Gás de arraste	Hélio a 1,5 mL min <sup>-1</sup>
Programa de temperatura	40 °C por 3min 8 °C/min até 140 °C 20 °C/min até 220 °C por 4,5 min
Coluna capilar	HP – 5 (5% fenil, 95% dimetilpolissiloxano)
Dimensões da coluna	30 m de comprimento x 0,32 mm ID x 0,25 µm de espessura do filme

O sistema analítico é abastecido por uma linha de ar sintético sob alta pressão com 99,999 % de pureza, utilizado principalmente no sistema pneumático do sistema injetor. O gás de arraste utilizado foi o hélio 5.0 analítico com 99,999% de pureza. Para garantir que impurezas não entrem na coluna cromatográfica, o hélio passa por um sistema de filtração que remove água, oxigênio e outras impurezas. Foram utilizados ainda hidrogênio e ar sintético (para manter a chama) e nitrogênio (como gás make up) todos com 99,999% de pureza. A Figura 9 mostra o sistema analítico, composto pelo cromatógrafo a gás Agilent 7820A com detecção por ionização de chama, utilizado para a determinação de BTEX. Os parâmetros utilizados na análise das amostras por este sistema foram os mesmos utilizados na calibração analítica.

**Figura 9 – Cromatógrafo a gás utilizado na determinação de BTEX**



O software fornecido pelo fabricante do equipamento, o *ChemStation*, foi utilizado na aquisição e processamento dos dados. A programação efetuada no software permitiu que ao final das análises fosse realizada, automaticamente, a localização dos picos nos cromatogramas referentes ao benzeno, tolueno, etilbenzeno, ( $m+p$ ) xilenos e *o*-xileno através de seus tempos de retenção, bem como a integração e cálculo da área de cada pico. Este procedimento uniformiza a integração dos picos nos cromatogramas.

Os compostos *m* e *p* xilenos não são adequadamente separados em técnicas comumente utilizadas, sendo eluídos juntos na coluna, como observado por Keymeulen e colaboradores (2001). Portanto a quantificação destes isômeros de xileno deve ser feita considerando o somatório das áreas dos picos referentes a estes compostos.



### 4.2.3 Construção das curvas analíticas

Para a quantificação dos compostos BTEX foram construídas curvas de calibração para cinco compostos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, (m + p) xileno e o-xileno). O método baseou-se na padronização externa, o qual segundo Ribani e colaboradores (2004), compara a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas com soluções de concentrações conhecidas preparadas a partir de um padrão.

A curva analítica foi construída a partir de uma mistura de padrões UST HC BTEX MIX ( $2000 \mu\text{g mL}^{-1}$  em metanol, Sigma-Aldrich). Inicialmente foi preparada uma solução estoque em um balão volumétrico de 50 mL, a partir da diluição do padrão com metanol para  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Na sequência, diferentes alíquotas foram coletadas para vials de 2,0 mL, com o auxílio de micropipeta, e diluídas para a faixa de trabalho de 0,7 a  $17 \mu\text{g mL}^{-1}$ , totalizando 1,5 mL para cada amostra. A Tabela 11 apresenta os volumes utilizados no preparo dos padrões da curva analítica para a determinação de BTEX por cromatografia a gás.

**Tabela 11** – Preparo dos padrões para a curva analítica de calibração para determinação de BTEX por cromatografia a gás

Solução ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Volumes ( $\mu\text{L}$ )	
	Solução estoque $20 \mu\text{g mL}^{-1}$	Metanol
B	---	1500,0
P- 0,7	52,5	1447,5
P- 1,0	75,0	1425,0
P- 2,0	150,0	1350,0
P- 4,0	300,0	1200,0
P- 6,0	450,0	1050,0
P- 8,0	600,0	900,0
P- 10,0	750,0	750,0
P- 12,0	900,0	600,0
P- 15,0	1125,0	375,0
P- 17,0	1275,0	225,0
P- 20,0	1500,0	---

B= branco      P = padrão

A calibração foi realizada pela obtenção do sinal de resposta (área do pico no cromatograma) como uma função da concentração conhecida do analito. A curva de calibração foi composta por 11 pontos (5 replicatas cada), sendo os dados ajustados

a uma equação matemática empregando o método dos mínimos quadrados, utilizando o coeficiente angular e linear para prever a concentração dos analitos (eq. 17). A verificação da adequação da curva como modelo matemático foi realizada pelo método de correlação linear, com a adoção de coeficiente de correlação quadrático ( $r^2$ ) mínimo de 0,995, conforme adotados por Ras-Mallorquí e colaboradores (2007).

$$Y = a + bx \quad (17)$$

onde

y = resposta obtida (neste caso área do pico)

x = concentração

a = interseção com eixo y, quando x=0

b = inclinação da curva (sensibilidade)

Segundo Soares (2001), a elaboração de uma curva de calibração é uma das etapas mais simples de uma análise, porém, a exatidão dos resultados está diretamente ligada à confiabilidade da curva elaborada. O preparo e diluição das soluções padrão e das amostras são, geralmente, as maiores causas de erros, portanto foram injetadas cinco replicatas para cada amostra padrão a fim de efetuar a validação do método analítico.

As curvas de calibração obtidas para os BTEX, bem como o cromatograma característico para estes compostos podem ser visualizados na seção de Apêndices.

### 4.3 CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES DE BTEX

Para obtenção das concentrações de BTEX a partir da amostragem passiva utilizando o amostrador difusivo Radiello® é necessária a correção da taxa de amostragem (Q). Esta taxa é função do coeficiente de difusão, uma propriedade termodinâmica característica de cada composto químico, que varia com a temperatura, e, desta forma, Q também irá se alterar em função da temperatura. Taxas de amostragem medidas a 25°C (273 K) e 1 atm são tabeladas (Tabela 12) e devem ser corrigidas para as condições observadas no momento da amostragem. É

de extrema importância, portanto, conhecer a temperatura média durante a amostragem para garantir a veracidade dos dados obtidos experimentalmente.

**Tabela 12** – Taxas de amostragem para BTEX a temperatura 298 K e pressão 1 atm

Composto	$Q_{298}$ mL min <sup>-1</sup>
Benzeno	80
Tolueno	74
Etilbenzeno	68
o-Xileno	65
m-Xileno	70
p-Xileno	70

Fonte: LUGG (1968) *apud* Manual Radiello ®

A taxa de amostragem difere do valor tabelado (obtido a 25 °C) pelo efeito da temperatura ambiente no momento da amostragem como descrito pela equação 18 abaixo. A variação chega a 5% quando a temperatura difere em ±10 °C da temperatura padrão de 25 °C. A taxa de amostragem não varia com umidade na faixa de 15 a 90% e velocidade do vento entre 0,1 e 10 m s<sup>-1</sup> (LUGG, 1968).

$$Q_K = Q_{298} \cdot \left( \frac{K}{298} \right)^{1,5} \quad (18)$$

em que:

$Q_K$  = taxa de amostragem (mL min<sup>-1</sup>) à temperatura de amostragem (em Kelvin)

$Q_{298}$  = taxa de amostragem tabelada a 298 K

K = temperatura medida durante a amostragem (em Kelvin)

A concentração média C (em µg m<sup>-3</sup>) em função do tempo de exposição é, portanto, calculada segundo a equação (19) a partir da massa do analito encontrada através do método analítico utilizado (LUGG, 1968).

$$C_{(\mu g m^{-3})} = \frac{m_{(\mu g)}}{Q_{(mL min^{-1})} \cdot t_{(min)}} \cdot 1000000 \quad (19)$$

em que:

$m$  = massa do analito (em  $\mu\text{g}$ ) determinada por cromatografia a gás

$Q$  = taxa de amostragem corrigida (em  $\text{mL min}^{-1}$ )

$t$  = tempo de exposição (em minutos)

A massa do analito presente no amostrador é calculada por interpolação na equação da curva analítica, conforme a eq. 17 já mostrada na seção **4.2.3**, através da conversão do sinal-resposta (área do pico), em unidades de massa.

#### **4.4 METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM**

Neste trabalho buscou-se avaliar os efeitos sazonais nas concentrações e nas distribuições dos compostos estudados. Desta forma as amostragens foram realizadas em períodos climáticos distintos, baseados na intensidade da radiação solar para avaliação do potencial fotoquímico, além da direção e velocidade dos ventos e índice de precipitação, assim, a escolha dos intervalos de medição recaiu nos meses de julho (período chuvoso) e novembro/dezembro (período seco).

Os amostradores passivos foram expostos durante 14 dias ininterruptos em 13 diferentes locais na cidade de Salvador-BA, sendo que a definição da distribuição dos amostradores foi determinada pela frota veicular, predominância dos ventos e também disponibilidade de segurança no local. No início da amostragem, os cartuchos adsorventes foram retirados do tubo de vidro onde eram acondicionados e inseridos no corpo difusivo, em seguida o corpo difusivo foi acoplado ao suporte e este fixado em locais estratégicos, a uma altura mínima de 2,0 m e distante no mínimo 1 m de construções, árvores ou outras obstruções. Todo processo foi realizado com a utilização de luvas para evitar contaminação dos componentes do amostrador. Após o período de exposição os amostradores foram vedados, levados para o laboratório e estocados em geladeira a 4 °C até a realização das análises.

##### **4.4.1 Descrição da região de estudo**

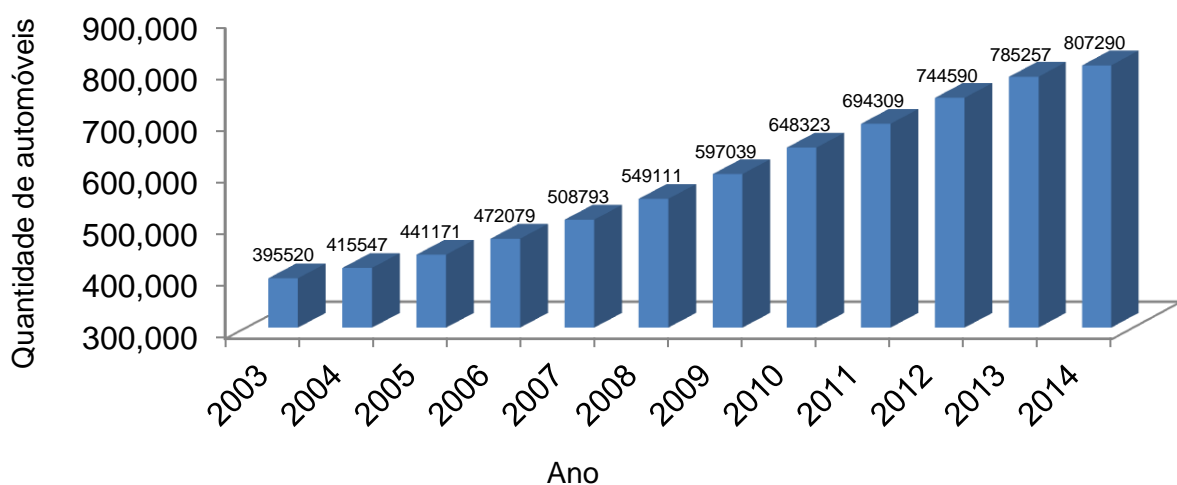
O trabalho foi desenvolvido no município de Salvador, capital do estado da Bahia. Esta cidade está localizada na costa Nordeste do país (latitude 12°58'16" S e longitude 38°30'39" W), e sua Região Metropolitana (RMS) é constituída por 13 municípios, divididos em áreas residenciais e industriais. Segundo dados estimados de 2014 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Salvador conta com 2.902.927 milhões de habitantes sendo a terceira cidade mais populosa do país. Sua

população está distribuída em uma área peninsular de 361 km<sup>2</sup> e devido a esta localização, está caracterizada por um clima tropical quente e úmido, com umidade relativa de 80,8%, temperatura média anual do ar de 25,2°C, velocidade média do vento aproximada de 3,1 m s<sup>-1</sup>, índices pluviométricos superiores a 1000 mm anuais e, na maior parte do ano, uma exposição à radiação solar aproximadamente perpendicular à sua superfície (MOURA *et al.*, 2006).

Por estar localizada em uma península, a cidade conta com três fachadas litorâneas: duas viradas ao mar aberto no sentido leste e sul, e outra virada à Baía de Todos os Santos no sentido Oeste, permitindo a circulação permanente de ar vinda de várias direções, sendo caracterizada por uma direção predominante do vento proveniente de Sudeste. Esta distribuição topográfica da cidade caracterizada por baixas altitudes, associada com a pouca variação térmica, permitem a penetração dos ventos alísios (sentido nordeste, sudeste e leste) para o interior da cidade o que favorece uma boa dispersão dos poluentes atmosféricos ao longo de toda a camada limite (NERY *et al.*, 1997; BOTELHO, 2000).

Segundo dados disponibilizados no site do Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN), em doze anos, a evolução da frota de veículos automotores no município de Salvador dobrou, passando de 395.520, em 2003, para 807.290, em agosto de 2014, o que representa um acréscimo de aproximadamente 109%. O Gráfico 1 demonstra a evolução da frota de veículos, ano a ano.

**Gráfico 1** – Evolução da frota de veículos em Salvador (2003 a 2014)



Fonte: Elaborado pela autora a partir de dados do DENATRAN

O número de veículos nas ruas da capital baiana vem aumentando consideravelmente, no entanto, as várias ruas e avenidas da cidade não acompanharam o desenvolvimento e hoje são verdadeiros gargalos no trânsito soteropolitano. Segundo a Superintendência de Trânsito e Transporte de Salvador (Transalvador), a Avenida Luiz Viana Filho (Paralela) é a campeã de fluxo na capital baiana. Mais de 260 mil veículos passam pela via diariamente, com picos de intensidade entre 7h e 20h. Pela manhã e pela noite, é muito comum a formação de congestionamentos, que atravessam quilômetros e levam horas até se desfazerem.

A Avenida Mário Leal Ferreira (Bonocô) é a segunda colocada no ranking, com fluxo de aproximadamente 200 mil veículos por dia. Em terceiro lugar está a Avenida Tancredo Neves, no sentido do Hospital SARAH Salvador, onde trafegam cerca de 100 mil veículos diariamente (PEREIRA, 2012). A Tabela 13 mostra o ranking das avenidas mais movimentadas de Salvador.

O trânsito congestionado tem sido apontado como um fator importante para o aumento das emissões de poluentes e conseqüente degradação da qualidade do ar. Estudos realizados na Austrália mostraram que o congestionamento é um importante contribuinte para a elevação das emissões totais previstas para CO e HC (SMIT *et al.*, 2002).

**Tabela 13** – Ranking de fluxo veicular nas vias de Salvador

Posição	Via	Frota diária
1	Av. Luiz Viana (Paralela)	260.000
2	Av. Mário Leal Ferreira (Bonocô)	212.000
3	Av. Tancredo Neves, Shopping Sumaré, sentido Sarah	100.000
4	Av. ACM, Hiperposto, sentido Rio Vermelho	45.000
5	Av. Vasco da Gama, Extra, sentido Rio Vermelho	38.700
6	Av. Octávio Mangabeira, sentido Itapuã	38.400
7	Av. Barros Reis, sentido Rótula do Abacaxi	33.000
8	Av. Silveira Martins, sentido Cabula	15.000
9	Av. Afrânio Peixoto (Suburbana), sentido Paripe	11.900

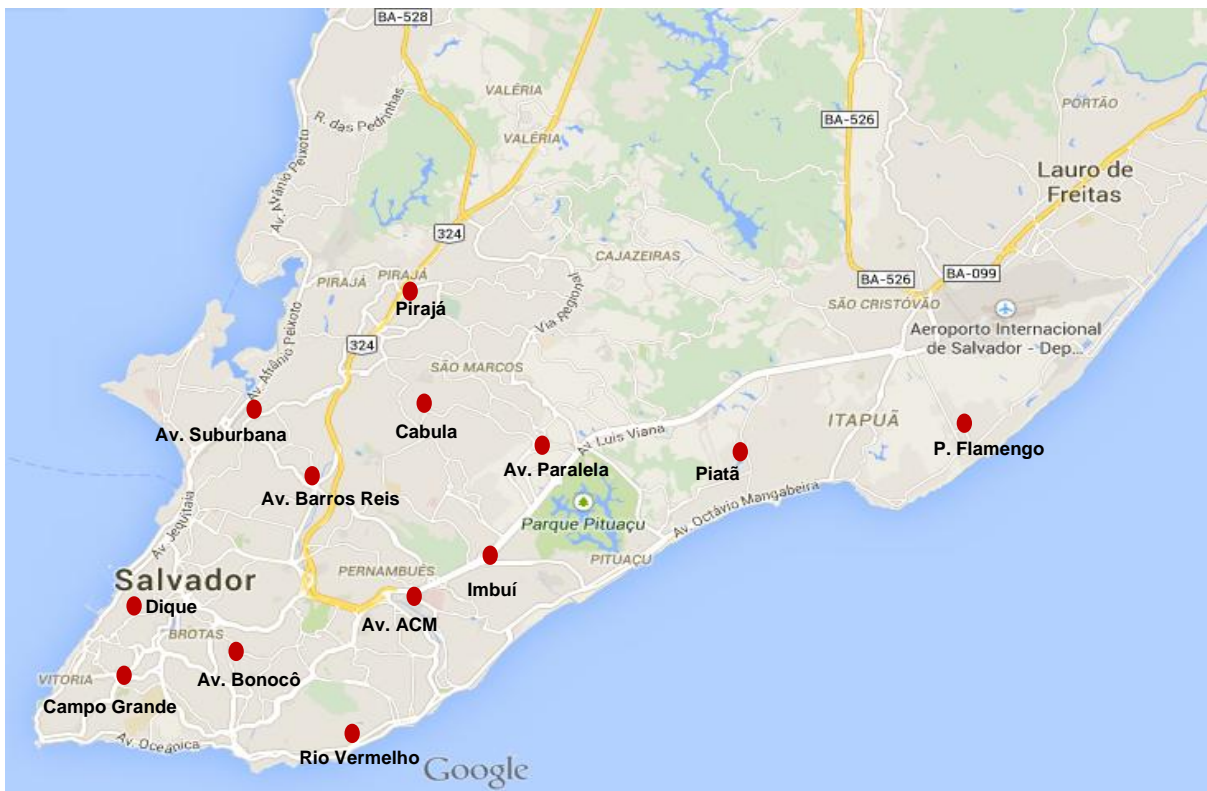
Fonte: PEREIRA (2012)

A escolha de Salvador como cenário da pesquisa originou-se da necessidade da realização de estudos para a obtenção de informações sobre as concentrações

de BTEX na atmosfera desta cidade, uma vez que não há registro na literatura de estudos anteriores com esta finalidade.

Os amostradores passivos foram expostos em 12 locais em vias urbanas de Salvador (Figura 10), dentre os quais 7 (Barros Reis, Paralela, Dique do Tororó, Rio Vermelho, Pirajá, Av. ACM e Campo Grande) ficavam próximos às estações da rede de monitoramento do ar, a qual é operada pela CETREL, visando correlacionar as concentrações obtidas de BTEX com os parâmetros meteorológicos (velocidade do vento, temperatura, umidade relativa, precipitação e radiação solar) e concentrações dos poluentes convencionais (MP, O<sub>3</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) obtidas pelos monitores contínuos nestas estações, cujos resultados são mostrados na seção de anexos. Além disso, foram realizadas amostragens em Praia do Flamengo, local selecionado como área limpa por receber massas de ar de longa trajetória vindas do Atlântico em pelo menos 66% do tempo. É importante ressaltar que não há interferências de fontes fixas (como as provenientes de indústrias, por exemplo) em nenhuma das áreas avaliadas, assim os níveis da concentração dos compostos BTEX serão consequência, principalmente do tráfego de veículos nestas regiões.

**Figura 10** – Mapa com locais de amostragem em áreas urbanas de Salvador



Fonte: Google Maps (2014)

A Figura 11 mostra a disposição dos amostradores passivos em alguns locais de amostragem, e a Tabela 14 informa as regiões de amostragens, bem como as coordenadas de localização dos pontos onde os amostradores passivos foram expostos e o número de faixas de rolamento das vias.

**Figura 11** – Exposição dos amostradores passivos em vias de Salvador





**Tabela 14** – Locais de instalação dos amostradores passivos

Bairro / Via	Local de instalação	UTM	N.º de faixas de rolamento
Rio Vermelho	Guarita de escola	556060 8561487	2
Av. Barros Reis	Guarita de concessionária	556527 8566802	2
Av. Suburbana	Varanda de residência	555760 8570832	2
Dique do Tororó	Área da SUCOP	553405 8564602	3
Piatã	Varanda de residência	557466 8594543	1
Pirajá	Área da Embasa	558816 8573982	2
Av. Paralela	Área da SEPLAN	562000 8567903	5
Av. Bonocô	Área de concessionária	555372 8564494	4
Cabula	Guarita de condomínio	557061 8561176	2
Av. ACM	Área de concessionária	557835 8564690	4
Campo Grande	Escola de Belas Artes-UFBA	553119 8560891	2
Imbuí	Guarita de igreja	561011 8566405	2
Praia do Flamengo	Varanda de residência	574012 8570802	2

UTM- Universal Transversa de Mercator (sistema de coordenadas cartesianas bidimensional)

É necessário ressaltar que foram realizados testes prévios com o intuito de definir o tempo adequado para a amostragem. Além disso, foram expostos amostradores em triplicata em alguns locais, a fim de avaliar o desvio entre as medidas. Os resultados mostraram desvios padrão não significativos ( $\leq 0,11$ ) entre as concentrações de BTEX obtidas, podendo-se inferir que a realização das amostragens com a exposição de apenas 1 amostrador passivo Radiello em cada local apresenta resultados confiáveis.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

A calibração foi realizada pela obtenção do sinal de resposta (área do pico no cromatograma) como uma função da concentração conhecida do analito. A curva de calibração foi composta por 11 pontos (0,7 a 20  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), considerando a faixa de concentração de BTEX encontrada em outros trabalhos. Os dados foram ajustados a uma equação matemática empregando o método dos mínimos quadrados, utilizando os coeficientes angular e linear para prever a concentração dos analitos. A verificação da adequação da curva como modelo matemático foi realizada pelo método de correlação linear, com a adoção de coeficiente de determinação  $R^2$  mínimo de 0,995, conforme adotados por Arh e colaboradores (2011), Wang e colaboradores (2008) e Ras-Mallorquí e colaboradores (2007).

A Tabela 15 apresenta as equações e os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para as curvas de calibração dos compostos BTEX, bem como o tempo de retenção ( $T_r$ ) de cada analito obtido com método cromatográfico desenvolvido neste estudo.

**Tabela 15** - Equações das curvas de calibração, coeficiente de determinação e tempo de retenção ( $T_r$ ) dos compostos BTEX

Analito	$T_r$ (min)	Equação da curva	$R^2$
Benzeno	3,456	$y = 1,7173x - 0,1121$	0,9998
Tolueno	5,183	$y = 1,9330x - 0,1576$	0,9998
Etilbenzeno	7,263	$y = 2,0287x - 0,2120$	0,9990
m,p-Xileno	7,475	$y = 4,0682x - 0,3518$	0,9997
o-Xileno	7,953	$y = 2,0745x - 0,2188$	0,9997

$y =$  concentração do analito em  $\mu\text{g mL}^{-1}$  e  $x =$  área do pico cromatográfico

Observando os dados da Tabela 15, verifica-se uma forte correlação linear positiva entre a concentração dos analitos e a resposta do detector de ionização de chama, demonstrando que a regressão é altamente significativa. Isto indica que o processo de preparo e injeção das soluções foi realizado com repetibilidade adequada dos resultados. As curvas analíticas são mostradas na seção de Apêndices.

## 5.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

A fim de garantir que o método analítico utilizado forneça informações confiáveis sobre as amostras em estudo, este foi submetido à validação, onde foram avaliados os seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, precisão, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e a robustez do método. O planejamento e a execução da validação foram realizados com base nas diretrizes da resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) RE n.º 899 de 2003 que dispõe sobre o procedimento de validação de métodos analíticos.

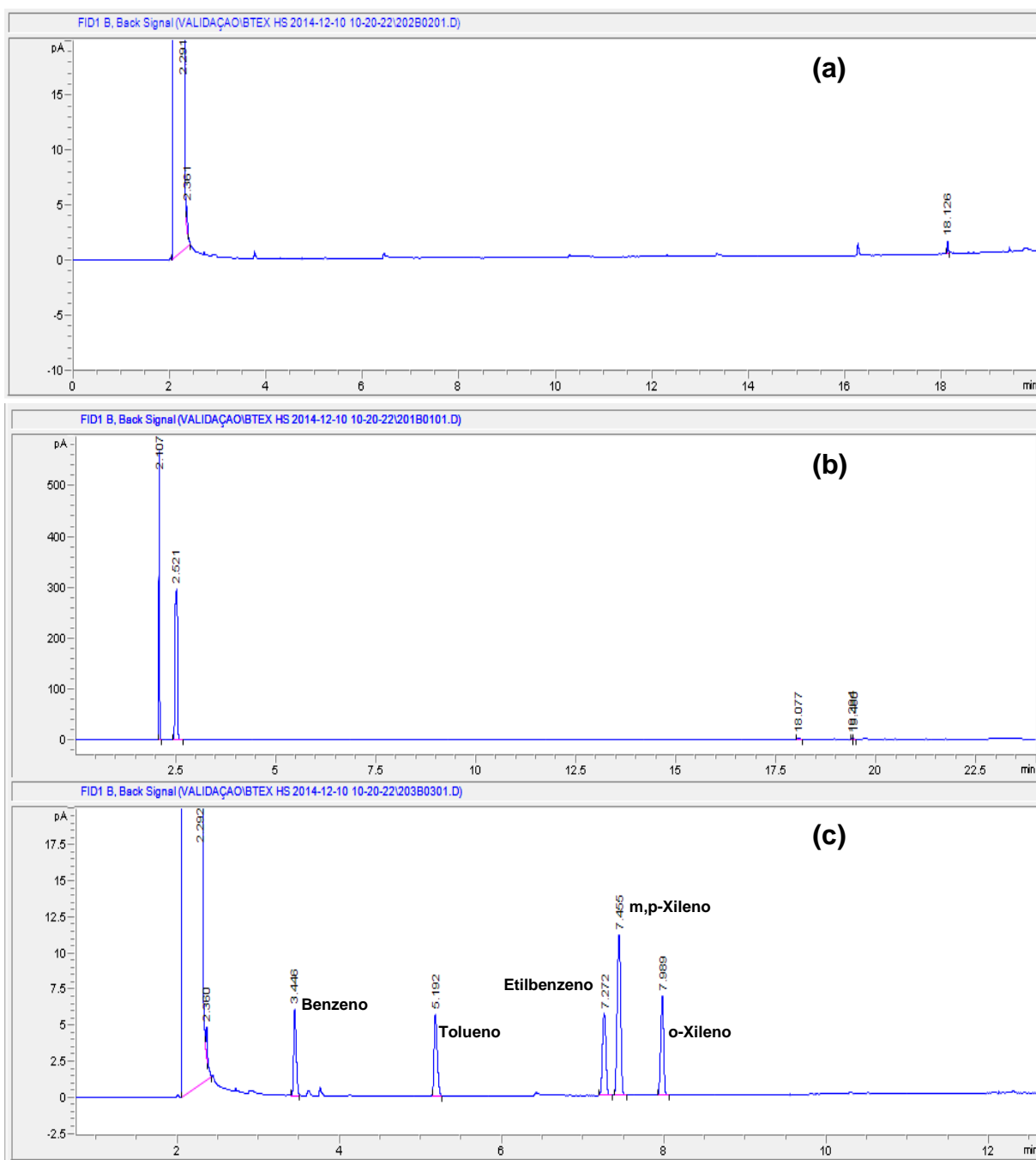
### 5.2.1 Seletividade

A seletividade de um método instrumental de separação refere-se à capacidade do método em detectar o analito de interesse na presença de outros componentes como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz, bem como outros compostos de propriedades similares que possam estar, porventura, presentes, garantindo que o pico de resposta é exclusivamente das espécies de interesse (ANVISA, 2003). Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas.

A avaliação deste parâmetro foi realizada através da injeção de uma amostra contendo padrão de BTEX de concentração conhecida ( $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e comparação com os cromatogramas do metanol puro (solvente presente no padrão mix de BTEX) e dissulfeto de carbono (solvente utilizado na dessorção química), onde foi avaliado se há a presença de interferentes nos tempos de retenção característicos dos analitos, bem como na separação e resolução dos picos.

A Figura 12 mostra a comparação dos cromatogramas do padrão utilizado como parâmetro de avaliação da seletividade do método cromatográfico com os obtidos para os solventes.

**Figura 12** - Cromatogramas do metanol (a), dissulfeto de carbono (b) e solução padrão de BTEX 10 µg mL<sup>-1</sup> (c)



É possível concluir que o método utilizado é adequado para determinação de BTEX nas condições otimizadas, uma vez que nenhuma impureza presente nos solventes avaliados interferiu na eluição e determinação de BTEX.

### 5.2.2 Linearidade

A linearidade refere-se à capacidade do método em gerar uma resposta diretamente proporcional à concentração do analito na amostra, dentro de uma faixa de trabalho específica.

Este parâmetro pode ser avaliado através do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que expressa a relação de x e y na curva, onde se espera um valor ideal próximo a 1, ou seja, quanto mais próximo da unidade, maior a probabilidade de existir uma relação linear bem definida e menor será a dispersão do conjunto de pontos experimentais. A Tabela 14 exposta na seção 5.1 apresentou os coeficientes de determinação das curvas analíticas de BTEX. Os resultados mostraram que o coeficiente de determinação apresentou valores acima de 0,99, indicando boa linearidade do método para os compostos BTEX de acordo com as normas da ANVISA, (2003) e INMETRO (2010) um valor acima de 0,90. Assim, conclui-se que o método apresenta linearidade adequada para determinação de BTEX na faixa de trabalho de 0,7 a 20  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

### 5.2.3 Precisão

O parâmetro que avalia grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas, efetuadas sob as mesmas condições de medição é a precisão do método analítico. Todas as medições devem ser feitas utilizando o mesmo procedimento, pelo mesmo analista, com a mesma instrumentação, utilizando a mesma amostra dentro de um curto período de tempo. A precisão de um método analítico pode ser expressa como o desvio padrão ou desvio padrão relativo (coeficiente de variação) de uma série de medidas (HUBERT *et al.*, 1999).

A precisão do método foi avaliada através de estudos de repetibilidade do método proposto, por meio da determinação do desvio padrão relativo das concentrações obtidas na análise de 5 replicatas de soluções padrão de BTEX. Foram feitas injeções de soluções contendo três concentrações da faixa de trabalho dos compostos BTEX (baixa, média e alta), solução 1 (0,7  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), solução 2 (8,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), e solução 3 (20,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), conforme sugerido pela ANVISA (2003).

A Tabela 16 mostra as concentrações médias obtidas, desvio padrão e desvio padrão relativo para cada solução de BTEX.

**Tabela 16** - Média das concentrações ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), desvio-padrão e desvio-padrão relativo (RSD) para avaliação da precisão em função da repetibilidade

Analito	Solução 1			Solução 2			Solução 3		
	Média	Desvio padrão	RSD (%)	Média	Desvio padrão	RSD (%)	Média	Desvio padrão	RSD (%)
Benzeno	0,74	0,03	3,3	8,21	0,35	3,7	20,46	0,45	2,2
Tolueno	0,75	0,02	3,5	8,16	0,21	2,7	20,08	0,21	1,1
Etilbenzeno	0,79	0,06	3,9	8,25	0,23	2,8	20,64	0,30	1,4
m,p-Xileno	0,75	0,03	4,1	8,14	0,25	3,1	20,60	0,34	1,6
o-Xileno	0,73	0,04	4,7	8,28	0,29	3,0	20,58	0,40	1,7

Em geral, o valor máximo aceitável de RSD dependerá da metodologia utilizada, da concentração do analito na amostra, do tipo de matriz e da finalidade do método, contudo, este valor não deve ultrapassar 5% (ANVISA, 2003). Os valores de RSD obtidos para as soluções padrão de BTEX ficaram todos abaixo do limite estabelecido pela ANVISA, desta forma, é possível concluir que o método apresenta precisão para determinação de BTEX no ar atmosférico, com base na repetibilidade dos resultados.

#### 5.2.4 Limite de Detecção (LD)

A menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas constitui o limite de detecção. O LD pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído ou método baseado em parâmetros da curva analítica (ANVISA, 2003).

Neste trabalho, os limites de detecção do método cromatográfico para análise dos compostos BTEX foram estabelecidos através do critério proposto por Miller e Miller (1984), que se baseia no uso dos parâmetros das curvas analíticas de calibração. Neste cálculo é utilizada a estimativa do desvio padrão da variação normalmente distribuída (na direção do eixo y) de cada ponto da curva analítica ajustada ( $s_{y/x}$ ), incluindo o ponto correspondente ao branco.

Assim o limite de detecção pode ser calculado pela equação 20.

$$LD = \frac{3 \cdot s_{y/x}}{B} \quad (20)$$

Em que

B= inclinação da curva de calibração

$s_{y/x}$  = desvio-padrão da resposta obtido através da equação 21.

$$s_{y/x} = \left[ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2} \right]^{1/2} \quad (21)$$

onde,

$y_i$  -  $y$  representam os resíduos em  $y$

$\hat{y}$  são os valores dos pontos, sobre a curva de regressão, correspondentes aos valores individuais  $X$ , ou seja, são os valores de  $y$  ajustados.

A Tabela 17 apresenta os limites de detecção encontrados para determinação cromatográfica de BTEX, bem como a comparação com os LDs encontrados por outros autores.

**Tabela 17** – Comparativo dos limites de detecção ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) para determinação cromatográfica de BTEX

Analito	Limite de Detecção ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )			
	Este Trabalho	CORRÊA <i>et al.</i> (2007)	ZABIEGALA <i>et al.</i> (2010)	HSIEH <i>et al.</i> (2003)
Benzeno	0,19	0,8	0,6	0,4
Tolueno	0,25	-	0,3	0,6
Etilbenzeno	0,35	-	0,3	0,5
m,p-Xileno	0,29	-	0,3	0,7
o-Xileno	0,31	-	0,3	0,6

- Dado não informado pelo autor

Os limites de detecção obtidos se assemelham aos níveis encontrados por outros autores, desta forma é possível concluir que o método desenvolvido apresenta boa detectabilidade, portanto, é adequado para determinação de BTEX em níveis traço.

### 5.2.5 Limite de Quantificação (LQ)

O limite de quantificação (LQ) é definido como a menor concentração do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2003). Os mesmos critérios de LD podem ser adotados para o LQ, ou seja, o LQ pode ser calculado utilizando o método visual, a relação sinal-ruído ou a relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta ( $s_{y/x}$ ) e a inclinação da curva analítica (B). De maneira semelhante ao LD, o LQ também foi determinado neste trabalho através do critério proposto por Miller e Miller (1984). Desta forma o LQ pode ser calculado pela equação 22.

$$\text{LQ} = \frac{10 \cdot s_{y/x}}{B} \quad (22)$$

A Tabela 18 apresenta os limites de quantificação encontrados para determinação cromatográfica de BTEX, bem como a comparação com os LQs encontrados por outros autores.

**Tabela 18** – Comparativo dos limites de quantificação ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) para determinação cromatográfica de BTEX

Analito	Limite de Quantificação ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )		
	Este Trabalho	CORRÊA <i>et al.</i> (2012)	ZABIEGALA <i>et al.</i> (2010)
Benzeno	0,63	1,0	1,7
Tolueno	0,88	1,0	1,0
Etilbenzeno	1,09	1,0	1,0
m,p-Xileno	0,95	1,0	1,0
o-Xileno	1,05	1,0	1,0

Os limites de quantificação obtidos se assemelham aos níveis encontrados por outros autores. O método desenvolvido para determinação de BTEX é capaz de quantificar níveis de BTEX abaixo dos valores máximos de exposição estabelecidos em normas internacionais.



### 5.2.6 Exatidão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Os processos principais para avaliar a exatidão de um método são baseados na utilização de material de referência certificado (MRC), na comparação do método proposto com um método de referência ou na realização de ensaios recuperação (ANVISA, 2003; RIBANI *et al.*, 2004).

A metodologia adotada neste estudo para avaliar a exatidão do método cromatográfico foi a realização de ensaios de recuperação, muito utilizado para validação de processos analíticos. A recuperação (ou fator de recuperação), R, é definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada (THOMPSON *et al.*, 2002).

Conforme sugerido pela ANVISA (2003), a exatidão do método deve ser verificada a partir de, no mínimo, 9 determinações contemplando o intervalo linear do procedimento, ou seja, 3 concentrações, baixa, média e alta, com 3 réplicas cada. Para que seja considerada satisfatória, a NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) define que a eficiência de dessorção para um analito deve ser 75% ou superior (NIOSH, 2003).

Para realização dos ensaios de recuperação foram adicionadas, com o auxílio de micropipeta, alíquotas de 10, 20 e 30  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão de BTEX na concentração  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$  em cartuchos adsorventes distintos. Foram utilizados três cartuchos para cada nível avaliado. Os cartuchos foram lacrados e, em seguida, armazenados sob refrigeração durante 24h para completa adsorção. No dia seguinte os cartuchos passaram por dessorção com  $\text{CS}_2$  em ultrassom, e injeção imediata do extrato no cromatógrafo (mesmo procedimento adotado nas amostras reais).

O erro sistemático percentual inerente ao processo é expresso como a exatidão do método e pode ocorrer devido à perda da substância em função da baixa recuperação da extração ou perdas por volatilização, substâncias interferentes na amostra ou solvente, bem como medidas volumétricas imprecisas provenientes de micropipetas descalibradas. A quantidade percentual recuperada pelo processo foi calculada segundo equação 23.

$$Rec\% = \frac{|Valor\ obtido - Valor\ real|}{Valor\ real} \times 100 \quad (23)$$

A tabela 19 apresenta os valores médios de recuperação para cada analito obtidos nos 3 níveis de concentração avaliados, considerando a massa de analito injetada e a massa recuperada.

**Tabela 19** – Taxas de recuperação [média (%) ± desvio padrão] obtidas para os compostos BTEX

<b>Taxas de Recuperação média (%)</b>			
<b>Analito</b>	<b>Nível 1 Rec (%)</b>	<b>Nível 2 Rec (%)</b>	<b>Nível 3 Rec (%)</b>
Benzeno	85,0 ± 0,07	89,0 ± 0,01	95,0 ± 0,02
Tolueno	89,0 ± 0,04	92,0 ± 0,02	97,0 ± 0,01
Etilbenzeno	90,0 ± 0,10	92,0 ± 0,08	98,0 ± 0,04
m,p-Xileno	91,0 ± 0,06	95,0 ± 0,05	98,0 ± 0,02
o-Xileno	90,0 ± 0,12	95,0 ± 0,08	97,0 ± 0,08

Os resultados apresentados mostram que as taxas médias de recuperação para os compostos BTEX variaram entre 85 e 98 % nos níveis de concentração estudados. Estes valores foram superiores a 75% atendendo a recomendação das diretrizes de amostragem de ar da NIOSH (2003).

### 5.2.7 Robustez

A robustez mede a sensibilidade que um método analítico apresenta frente a pequenas variações, ou seja, quando seus resultados não são afetados por pequenas modificações em seus parâmetros analíticos, mostrando sua confiabilidade em condições normais de operação (ANVISA, 2003).

Para o estudo da robustez do método para determinação de BTEX foram testadas pequenas variações nas condições cromatográficas, como alterações na vazão da fase móvel (de 1,5 mL min<sup>-1</sup> para 1,4 e 1,6 mL min<sup>-1</sup>) e na programação da temperatura do injetor (de 250°C para 249 e 251°C), sendo observadas pequenas alterações na resposta (área do pico e tempo de retenção) para a injeção de uma solução padrão de BTEX com 10 µg mL<sup>-1</sup>.

Os resultados obtidos na avaliação da robustez estão apresentados na Tabela 20. São descritos apenas os valores para o benzeno, mas todos os analitos sofreram alterações de mesma intensidade em suas respostas (área do pico e tempo de retenção).

**Tabela 20** - Avaliação da robustez do método cromatográfico para solução de BTEX  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$

<b>Dados para Benzeno</b>		
<b>Parâmetro</b>	<b>Tr (min)</b>	<b>Área do pico</b>
<b>Método original</b>	<b>3,456</b>	<b>16,9</b>
Fluxo de He $1,4 \text{ mL min}^{-1}$	3,627	14,8
Fluxo de He $1,6 \text{ mL min}^{-1}$	3,279	15,0
T. Injetor $249 \text{ }^\circ\text{C}$	3,441	15,0
T. Injetor $251 \text{ }^\circ\text{C}$	3,440	14,8

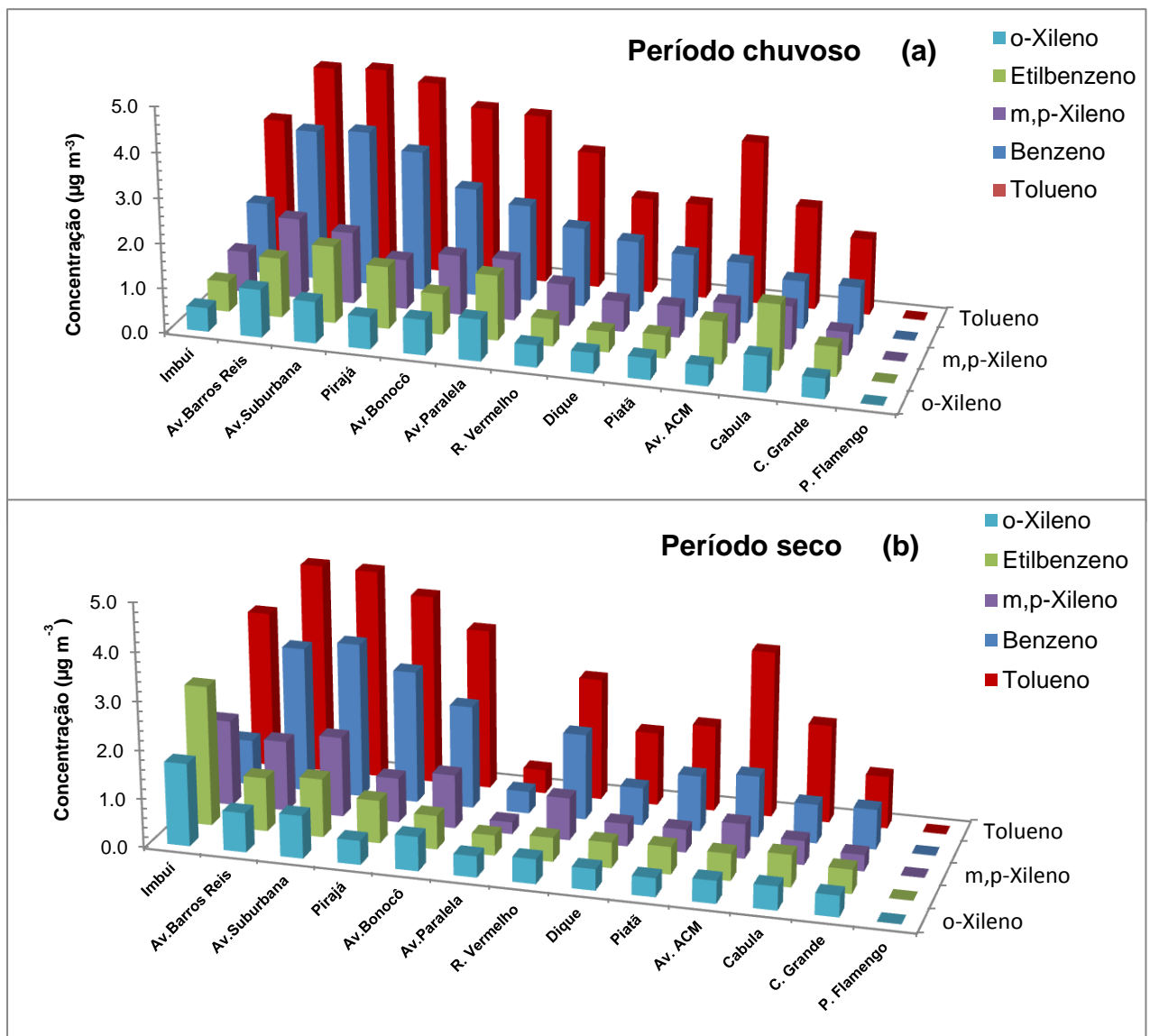
Tr – Tempo de retenção; T. – Temperatura

As modificações dos parâmetros analíticos não se mostraram significativas aos fatores avaliados, ou seja, não causaram mudanças relevantes no sinal analítico gerado (área dos picos cromatográficos) nem nos tempos de retenção dos analitos, desta forma as concentrações de BTEX encontradas não sofreriam grandes alterações, mostrando que o método cromatográfico proposto é robusto.

### 5.3 CONCENTRAÇÕES DE BTEX EM ÁREAS URBANAS DE SALVADOR

Neste estudo as amostras foram coletadas em dois períodos. Benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno e o-xileno foram identificados e quantificados em todos os locais de amostragem ao longo do período de estudo, exceto nas amostras coletadas em Praia do Flamengo (local de *background*). As concentrações de p- e m-xileno foram quantificadas em conjunto, uma vez que estes compostos co-eluem da coluna cromatográfica. As concentrações médias de BTEX obtidas em períodos chuvoso e seco estão apresentadas nos Gráficos 2 (a) e (b) respectivamente e os cromatogramas de algumas amostras serão mostrados na seção de apêndices.

**Gráfico 2** – Concentrações médias de BTEX ( $\mu\text{g cm}^{-3}$ ) em áreas urbanas de Salvador em períodos chuvoso (a) e seco (b)



A partir da avaliação dos Gráficos 2 **(a)** e **(b)** é possível observar que, em todas as regiões monitoradas, os compostos presentes em maiores níveis são praticamente os mesmos independente do período, ou seja, tolueno, benzeno e m,p-xileno, não necessariamente nesta ordem. Tolueno foi o poluente encontrado em maior concentração em todas as regiões e nos dois períodos. Este fato é concordante com diversos trabalhos relatados na literatura sobre a avaliação das concentrações de BTEX em atmosferas urbanas, em que o tolueno foi o composto aromático presente em maiores concentrações (CORRÊA; ARBILLA, 2007; GODOI *et al.*, 2010; HO *et al.*, 2004; KALENGE *et al.*, 2013; MARCÉ *et al.*, 2014; NA; KIM, 2002; RODRIGUES *et al.*, 2007). Todas as regiões estudadas apresentaram concentração de benzeno, para um período amostragem de 14 dias, abaixo do padrão anual de  $5,0 \mu\text{g m}^{-3}$ , estabelecido pela União Europeia através da Diretiva 2008/50/CE.

As maiores concentrações de BTEX foram encontradas na Avenida Barros Reis, uma vez que esta é um importante eixo de expansão do sistema viário da cidade e desta forma está sujeita a elevada emissão de poluentes veiculares. Esta avenida possui duas faixas de rolamento em cada sentido e constitui uma via de acesso ao bairro do Cabula, saída para a BR-324, além de ligação com a recém-inaugurada Via Expressa Baía de Todos os Santos que tem o objetivo de desafogar o trânsito da região (Rótula do Abacaxi, Ladeira do Cabula, Avenidas Bonocô, Barros Reis e San Martin).

Outra região que apresentou concentrações significativas de BTEX foi a Av. Afrânio Peixoto mais conhecida como Avenida Suburbana, importante via de acesso ao Subúrbio Ferroviário que é constituído por 22 bairros. A amostragem foi realizada no bairro do Lobado (próximo à Baixa do Fiscal), região que recebe veículos que trafegam em direção à Península Itapagipana, ao Centro da cidade, além de veículos pesados oriundos do Largo do Tanque que se destinam ao Porto de Salvador.

As amostras coletadas em Pirajá também apresentaram concentrações consideráveis de BTEX, uma vez que esta localidade concentra garagens de ônibus, uma estação de transbordo (Estação Pirajá), além de ser uma região situada às margens da BR-324 que possui tráfego intenso diariamente, visto que é uma das principais rodovias do Estado da Bahia.

As demais regiões que apresentaram concentrações importantes de BTEX em virtude do intenso tráfego veicular foram as Avenidas Bonocô e ACM (na altura do Shopping da Bahia), Rio Vermelho e Cabula, apresentando concentrações de BTEX total em níveis semelhantes.

A amostra coletada no período seco na região do Imbuí apresentou resultados elevados de tolueno, etilbenzeno e xilenos. No momento em que os amostradores foram recolhidos foi verificado que no local estavam sendo realizados serviços de pintura, o que provavelmente alterou as concentrações destes monoaromáticos, uma vez que estes fazem parte da formulação da maioria das tintas e vernizes.

A Avenida Luiz Viana Filho, mais conhecida como Avenida Paralela, é uma importante via pública de Salvador, uma vez que constitui um importante acesso para o centro da cidade, centro administrativo, orla marítima e municípios ao norte pela Estrada do Coco. Apesar do elevado tráfego veicular e constantes congestionamentos ao longo de seus 14 km de extensão e 5 faixas de rolamento em cada sentido, esta via não apresentou concentrações elevadas de BTEX o que pode estar relacionado à extensa cobertura de mata atlântica presente ao longo desta avenida, formando uma espécie de corredor verde capaz de melhorar o microclima e o conforto térmico, através da redução da incidência direta da radiação solar e consequente redução da temperatura (AKBARI; POMERANTZ; TAHA, 2001; DONOVAN; BUTRY, 2009; PAPADAKIS; TSAMIS; KYRITSIS, 2001). O resfriamento do ar pelas árvores contribui ainda para a diminuição da produção fotoquímica de ozônio, uma vez que durante a transpiração da vegetação há uma diminuição da temperatura e aumento da umidade relativa do ar, reduzindo, assim a emissão de hidrocarbonetos (MCPHERSON *et al.*, 1998), além disso a cobertura vegetal contida dentro do perímetro da região de estudo é capaz de interceptar material particulado (MP) e adsorver poluentes gasosos contribuindo para a atenuação da poluição atmosférica (TAHA *et al.*, 1997; MCPHERSON *et al.*, 1998). Da mesma forma, níveis de BTEX encontrados na região do Dique do Tororó e Campo Grande foram baixos, uma vez que estas regiões também apresentam cobertura arbórea-arbustiva em níveis importantes.

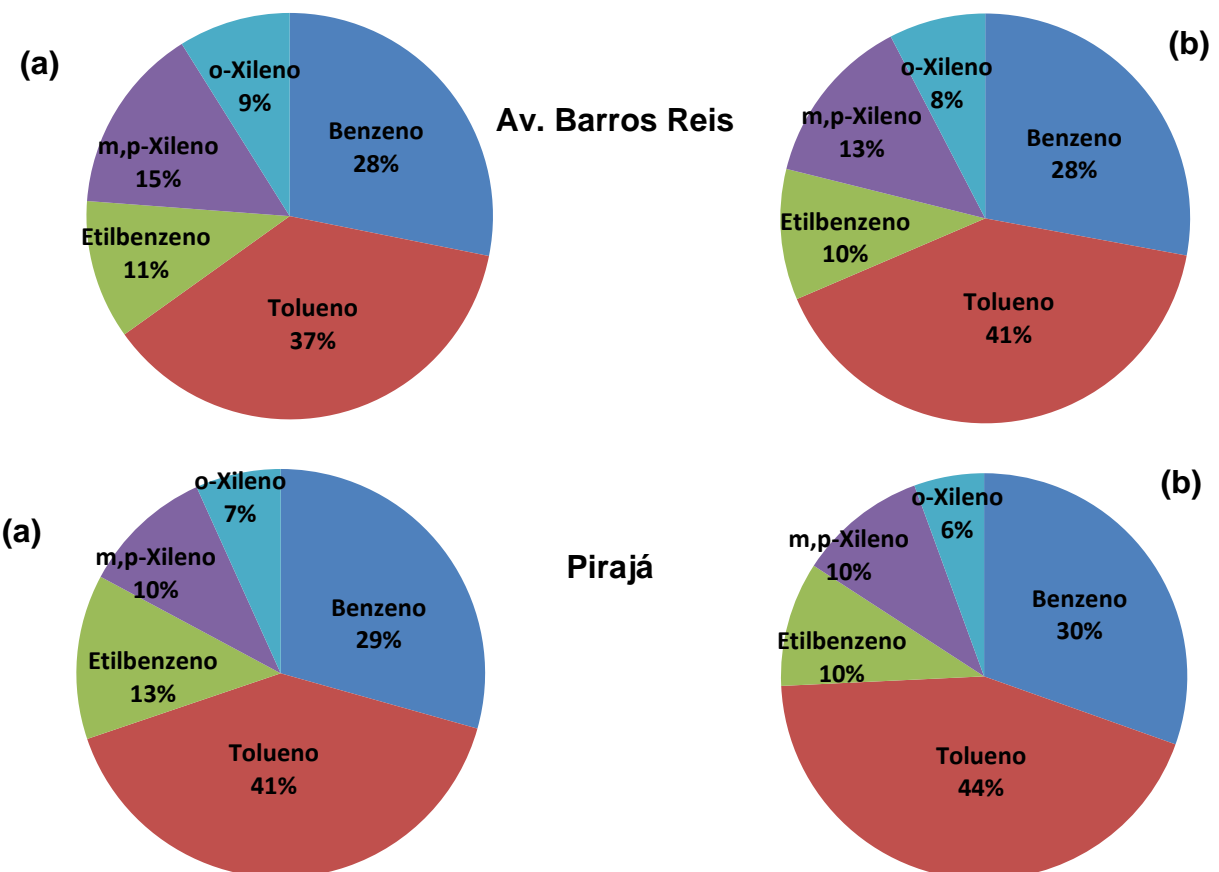
Estudos realizados em Cook Dupage Counties (região de Chicago) mostraram que a floresta urbana removeu 1,2 t/dia de CO, 3,7 t/dia de SO<sub>2</sub>, 4,2 t/dia de NO<sub>2</sub>, 10,8 t/dia de O<sub>3</sub> e 8,9 t/dia de MP<sub>10</sub> (MCPHERSON *et al.*, 1994).

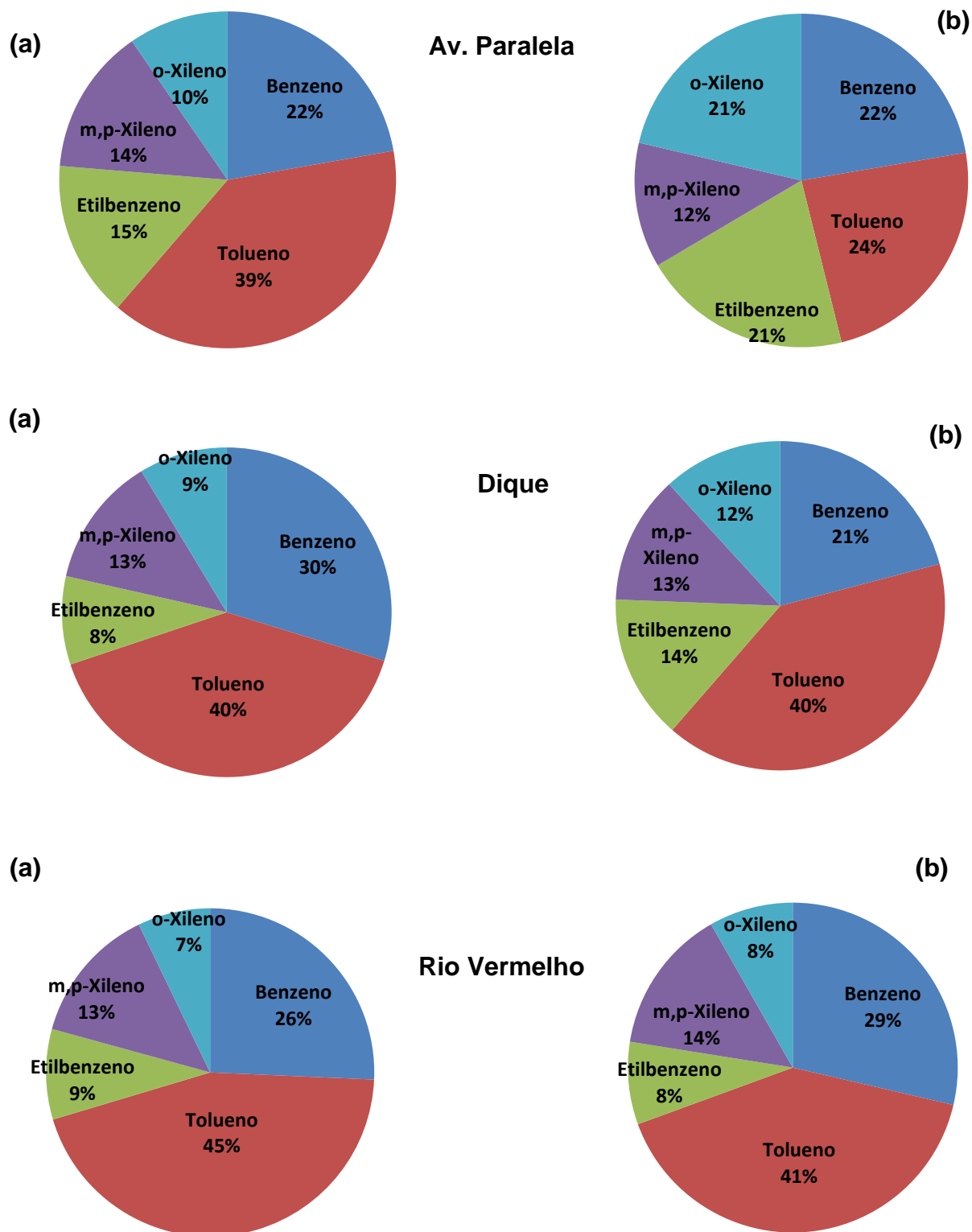
As amostras coletadas em Piatã também apresentaram níveis reduzidos de BTEX, visto que o local onde os amostradores passivos foram fixados localizava-se em uma rua residencial de reduzido tráfego veicular e próximo a orla marítima.

O ponto de amostragem localizado na Praia do Flamengo foi escolhido como região controle (*background*), pois localiza-se em região de extensos coqueirais e próxima ao mar, recebendo influência direta de massas de ar vindas do Atlântico, sendo este um ponto de amostragem bem ventilado e desprovido da influência de qualquer tipo de fonte de queima de combustíveis fósseis, pois encontra-se distante de vias públicas de tráfego de veículos. Os compostos BTEX nesta região apresentaram-se abaixo do limite de detecção do método analítico.

A contribuição individual de cada composto BTEX nas regiões de estudo, nos dois períodos de amostragem, é mostrada nos Gráficos 3 (a) e (b) para 5 locais de amostragem. Para as demais regiões os gráficos são apresentados na seção de apêndices.

**Gráfico 3** – Percentual de contribuição individual de BTEX em 5 locais de amostragem em Salvador em período chuvoso (a) e período seco (b)





A partir da análise dos Gráficos 3 (a) e (b) é possível observar que a distribuição dos BTEX nas regiões de estudo é muito semelhante, com o tolueno como a espécie mais abundante seguido por benzeno, m, p-xileno, etilbenzeno e o-



xileno. Essa semelhança na distribuição implica que estes poluentes são provenientes do mesmo tipo de fonte de emissão. O tolueno é a espécie dominante em todas as regiões amostradas, o que pode ser justificado pelo fato deste poluente ser proveniente de uma maior variedade de fontes de emissão, tais como emissão veicular, utilização de solventes, evaporação da gasolina, queima de outros combustíveis fósseis, aterro sanitário, fumaça de cigarro, adesivos e outros. Este comportamento está em concordância com distribuições encontradas em outras partes do mundo (BAEK; JENKINS, 2004; KIM; KIM, 2002; NA *et al*, 2005; SACK *et al.*, 1992; KHODER, 2007).

Foi realizada uma comparação dos níveis de concentração de BTEX encontrados neste trabalho com os obtidos em áreas urbanas de outras cidades do Brasil e em outras partes do mundo (Tabela 21) onde é possível observar que as concentrações foram da mesma ordem de grandeza e as variações entre os resultados podem ser atribuídas às diferenças na composição dos combustíveis utilizados, intensidade do tráfego das regiões estudadas, bem como da influência de fatores sazonais e/ou meteorológicos locais.

**Tabela 21** – Concentração dos compostos BTEX encontrados em Salvador, outras cidades do Brasil e outras partes do mundo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

Local	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p-Xileno	o-Xileno	Referência
<b>Salvador</b>	<b>0,46-3,47</b>	<b>0,49-4,54</b>	<b>0,42-1,72</b>	<b>0,25-1,79</b>	<b>0,39-1,07</b>	<b>Este trabalho</b>
Curitiba	1,8-9,9	3,2-14,2	1,0-2,8	1,1-3,1	0,7-2,1	Godoi <i>et al.</i> (2010)
Rio de Janeiro	4,8-40,7	9,1-37,5	5,9-13,3	7,5-33,1	5,1-12,3	Corrêa; Arbilla (2007)
Porto Alegre	0,8-9,5	1,1-26,7	0,3-4,6	0,7-8,3	0,3-3,2	Grosjean <i>et al.</i> (1999)
Esp. Santo Pinhal-SP	2,0	12,3	5,3	4,1	10,3	Rodrigues <i>et al.</i> (2007)
São Paulo	5,0-29,6	10,6-74,7	2,1-10,5	6,7-38,2	2,2-11,1	Gee; Sollars (1998)
São Paulo	1,5-2,7	12,1-22,2	3,2-5,2	6,3-9,7	2,1-3,6	Albuquerque (2007)
Campinas-SP	1,2-4,2	3,2-14,0	0,6-2,9	0,6-3,3	0,4-1,3	Ueda (2010)
França	0,9-1,5	0,8-12,4	0,6-3,4	0,3-2,7	0,2-1,5	Roukos <i>et al.</i> (2009)
Hong Kong	0,3-5,1	1,1-64,3	0,2-3,2	2,3-4,0	1,6-3,1	Ho <i>et al.</i> (2004)
China	2,1-3,3	5,6-8,6	2,1-3,3	3,3-4,6	1,7-1,9	Zhang <i>et al.</i> (2012)
Nova Iorque	1,0-2,5	9,9-13,4	1,6-2,5	6,7-9,3	2,5-3,4	Kalenge <i>et al.</i> (2013)
Polônia	0,1-2,4	0,5-1,9	0,1-0,6	0,4-2,1	0,2-1,3	Març <i>et al.</i> (2014)

#### 5.4 INFLUÊNCIA SAZONAL NAS CONCENTRAÇÕES DE BTEX

A avaliação sazonal de poluentes atmosféricos ajuda a compreender quais são os principais processos que podem estar envolvidos nas variações observadas. Em cidades de clima temperado, por exemplo, as variações nas concentrações de COVs podem ser atribuídas ao aumento das emissões durante o inverno, devido aos processos de combustão para aquecimento interno (tanto combustíveis fósseis como madeira) (BAEK *et al.*, 1992; HARRISON *et al.*, 1996; PISTIKOPOULOS *et al.*, 1990). Entretanto, em cidades de clima tropical, como Salvador, normalmente é observada uma mínima variação a partir de fontes estacionárias ao longo do ano, pois o aquecimento interno não é necessário, e as variações sazonais devem, então, ser explicadas por outros fenômenos.

Através da análise do perfil pluviométrico de Salvador (Gráfico 4), é possível estabelecer a existência de dois períodos distintos: o seco e o chuvoso. Assim, o estudo foi realizado em dois períodos: (i) chuvoso, que compreendeu a amostragem realizada no período de 14 a 28 de julho de 2014; e (ii) seco, que compreendeu o período de 28 de novembro a 12 de dezembro de 2014.

**Gráfico 4** – Índice de precipitação em Salvador nos períodos de amostragem



Fonte: INMET (2014)

Os resultados obtidos foram, então, divididos em dois grupos: período chuvoso e período seco, conforme expostos na Tabela 22.

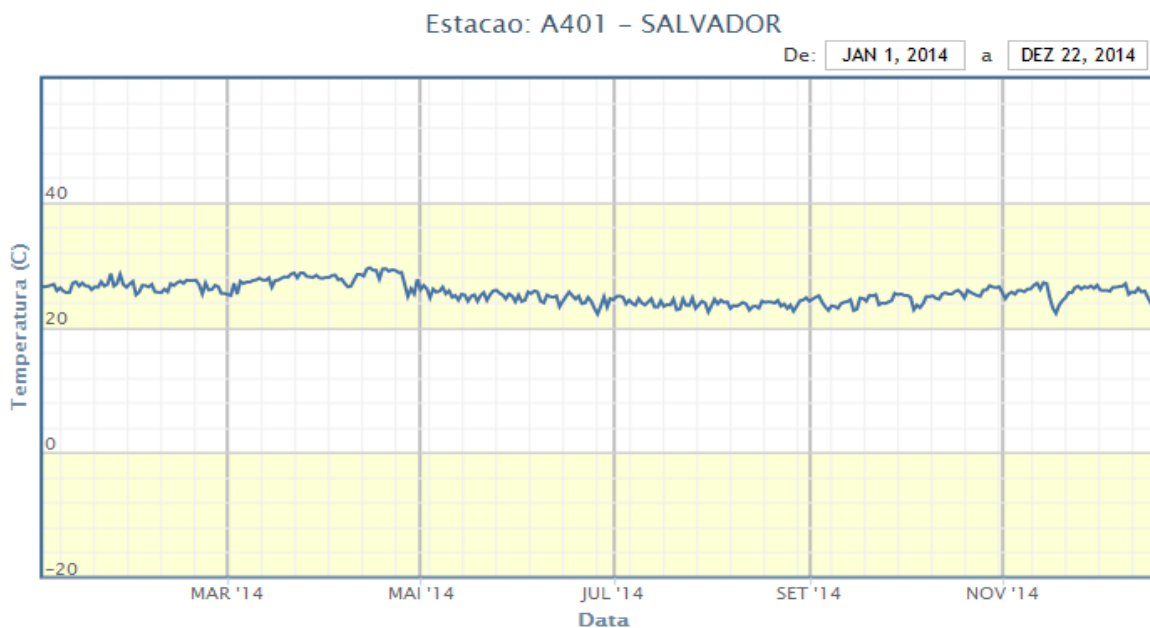
**Tabela 22** – Concentrações de BTEX ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) obtidas em períodos chuvoso e seco em Salvador

Local	Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		m,p-Xileno		o-Xileno		BTEX total
	Chuv.	Seco	Chuv.	Seco	Chuv.	Seco	Chuv.	Seco	Chuv.	Seco	
Av.Barros Reis	3,38	3,00	4,44	4,37	1,33	1,11	1,79	1,45	1,07	0,82	23,53
Suburbana	3,47	3,20	4,51	4,35	1,72	1,21	1,60	1,65	0,93	0,89	22,76
R. Vermelho	1,76	1,77	3,06	2,52	0,61	0,50	0,93	0,88	0,49	0,51	13,03
Dique	1,58	0,78	2,13	1,51	0,46	0,53	0,68	0,47	0,46	0,44	9,04
Imbuí	1,61	0,94	3,14	<b>3,26</b>	0,68	<b>2,88</b>	0,92	<b>1,76</b>	0,53	<b>1,71</b>	<b>6,88 *</b>
Av.Paralela	2,15	0,46	3,78	0,49	1,45	0,42	1,36	0,25	0,95	0,44	11,73
Av.Bonocô	2,41	2,12	3,84	3,32	0,91	0,70	1,33	1,11	0,79	0,71	17,24
Av. ACM	1,35	1,27	3,63	3,42	0,95	0,56	0,89	0,72	0,45	0,47	13,71
Pirajá	3,13	2,73	4,31	3,93	1,39	0,89	1,11	0,92	0,72	0,50	19,63
Piatã	1,41	1,15	2,12	1,77	0,52	0,57	0,70	0,48	0,48	0,39	9,59
C. Grande	1,06	0,83	1,70	1,08	0,66	0,50	0,52	0,34	0,45	0,44	7,58
Cabula	1,07	0,81	2,29	2,02	1,46	0,67	0,96	0,50	0,79	0,49	11,06
P. Flamengo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	--

LD=Limite de Detecção; \* calculado sem os resultados do período seco  
Período chuvoso: 14-28/07/2014 Período seco: 28/11 – 12/12/2014

Através da análise dos dados da Tabela 22 é possível observar que os compostos BTEX, de maneira geral, apresentaram tendência à redução de suas concentrações nas amostras coletadas no período seco. A alteração de resultados observada na amostra do Imbuí para o tempo seco, que pode atribuída à utilização de tintas e verniz no local de exposição, não é verificada para o benzeno, uma vez que a utilização deste monoaromático em solventes está proibida desde 1997 conforme disposto na NR-15, anexo 13A.

É possível verificar que a variação sazonal foi pequena, exceto na Av. Paralela, o que pode ser atribuída ao fato de que em Salvador, além da variação sazonal de temperaturas não ser muito expressiva, as temperaturas são em geral altas o ano inteiro (Gráfico 5), interferindo pouco na variação da distribuição destes poluentes.

**Gráfico 5** – Variação da temperatura (°C) em Salvador no ano de 2014

Fonte: INMET (2014)

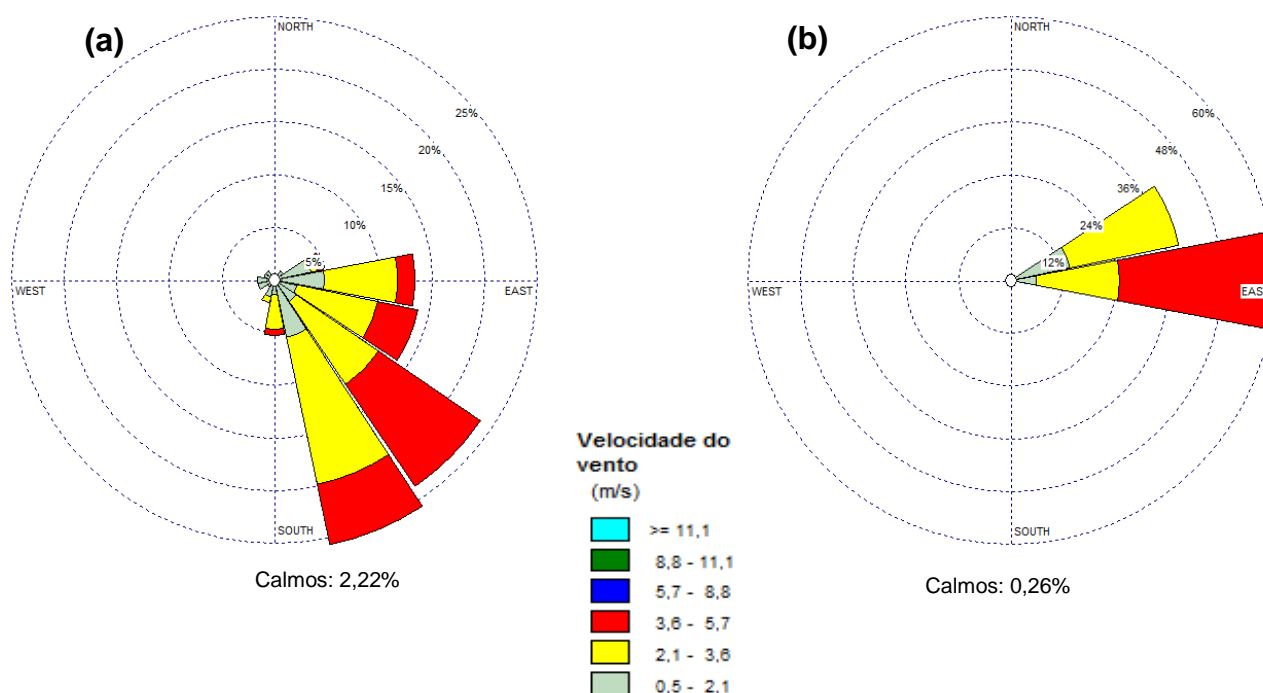
Apesar da pequena variação sazonal das concentrações de BTEX em Salvador em função da temperatura, estas podem ser afetadas por outros fatores. No inverno, estes poluentes atingem níveis maiores, pois nesta situação são registradas as piores condições de dispersão e degradação dos COV na atmosfera (menores temperaturas, maior estabilidade atmosférica, outros), já no verão estes poluentes apresentam níveis menores, quando a dispersão atmosférica é muito mais significativa (HO *et al.*, 2004).

A velocidade de vento afeta significativamente a dispersão de poluentes atmosféricos, uma vez que este parâmetro pode contribuir na mistura dos poluentes com o ar limpo, causando assim a sua diluição ou até mesmo transportar os poluentes para outras regiões, reduzindo suas concentrações no local de estudo. De acordo com dados obtidos através das estações de monitoramento do ar, no período seco, os ventos foram um pouco mais intensos, favorecendo assim o transporte e a dispersão dos poluentes, causando diminuição das concentrações dos compostos BTEX nesta campanha de amostragem.

A direção do vento é outro parâmetro meteorológico que pode afetar o mecanismo de dispersão dos poluentes atmosféricos. A mudança constante da direção do vento pode provocar alta variabilidade na concentração de compostos orgânicos voláteis na atmosfera (XIANG *et al.*, 2012), este fenômeno foi observado

na Av. Paralela. Os resultados obtidos em tempo seco na Av. Paralela foram os mais baixos para todos os compostos BTEX, mesmo esta sendo a via com maior fluxo veicular em comparação com os outros locais avaliados. A fim de elucidar esta questão, foram construídas rosas dos ventos (Figura 13) para os dois períodos de amostragem na região da Av. Paralela.

**Figura 13** – Frequência de distribuição da direção dos ventos na estação Paralela: **(a)** período chuvoso e **(b)** período seco



Fonte: Elaborado pela autora com os dados fornecidos pela Cetrel

Através da análise da rosa dos ventos da estação da Av. Paralela é possível observar que no período chuvoso a direção predominante do vento na estação da Av. Paralela foi sul/sudeste com uma pequena parcela seguindo ao leste. Este comportamento sugere que ventos alísios sopram do oceano em direção ao continente, com ventilação média de pequena intensidade e a ocorrência de ventos calmos, com magnitudes menores que  $0,5 \text{ m s}^{-1}$ , foi de 2,22%, tornando a atmosfera com maiores períodos de calmaria e, conseqüentemente, as concentrações de BTEX obtidas neste período foram maiores (KLUPPEL, 2012; KOUSKY, 1979). Já a rosa dos ventos para o período seco mostra que houve uma mudança na direção do

vento e agora a pluma de poluentes se dispersa no sentido longitudinal com acentuado deslocamento para o setor leste, apresentando ainda as maiores velocidade de vento ( $5,7 - 8,8 \text{ m s}^{-1}$ ) e ocorrência de ventos calmos de apenas 0,26%, configurando assim o período mais favorável à dispersão dos poluentes atmosféricos, que, aliado aos efeitos da densidade de vegetação já abordados na seção 5.3 justifica a redução drástica das concentrações de BTEX nesta região. Adicionalmente, a Av. Paralela é uma via bastante larga e com poucas barreiras físicas, o que permite uma ventilação mais eficiente facilitando a dispersão de poluentes gasosos (BRUNO *et al.*, 2008). Além disso, a estação onde foram expostos os amostradores passivos encontra-se a leste do Parque Metropolitano de Pituáçu, que é um dos principais pontos da cidade com remanescentes de mata atlântica e acaba desempenhando o papel de fonte atenuante de poluentes atmosféricos na região.

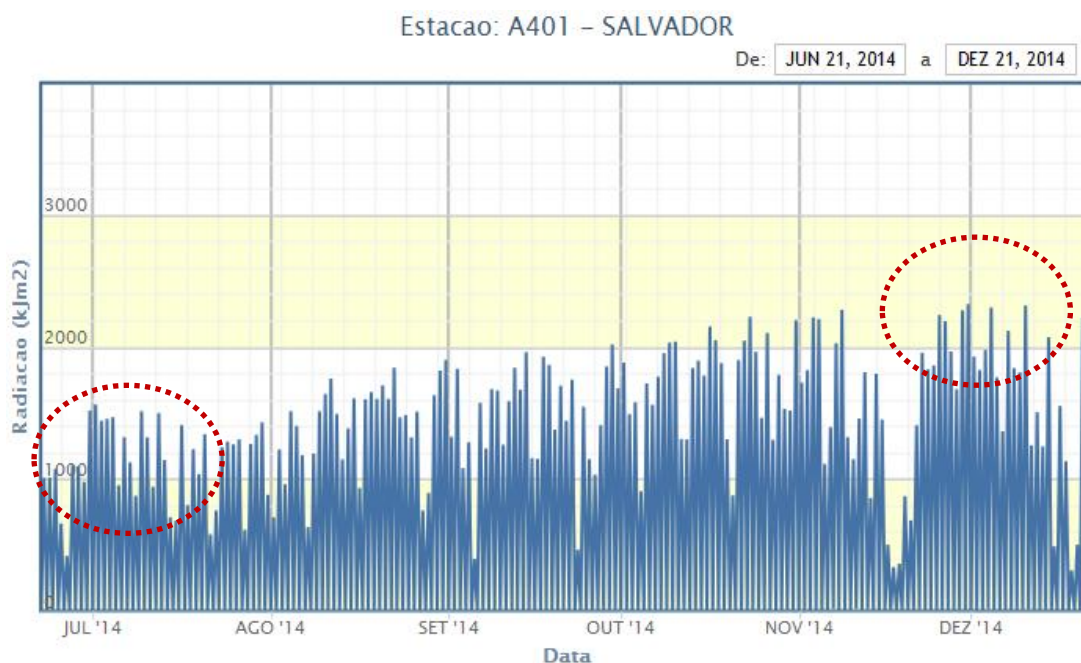
Existe ainda a influência da radiação solar que contribui para a degradação fotoquímica dos COV, e que é mais expressiva em tempo seco, elevando a velocidade de reações de remoção de BTEX da atmosfera, principalmente por radicais  $\text{OH}\cdot$  que desempenham um papel fundamental na degradação de poluentes atmosféricos, especialmente hidrocarbonetos aromáticos (ATKINSON, 2000; HO *et al.*, 2004; HOQUE *et al.*, 2008; ). Hakola e colaboradores (2003) verificaram alta concentração de radicais  $\text{OH}\cdot$  nos meses de verão quando comparados com os meses de inverno.

A tendência da variação sazonal de BTEX foi estudada previamente por outros autores que também observam a dominância dos monoaromáticos em períodos chuvosos. As altas concentrações de hidrocarbonetos durante os meses de inverno são consistentes com a diminuição dos efeitos de reações fotoquímicas, conhecidos por reduzir os níveis de hidrocarbonetos, especialmente no verão (ANDINO; VIVIER-BUNGE, 2008; ASTEL *et al.*, 2013; BROCCO *et al.*, 1997; CHAMEIDES *et al.*, 1988; HAKOLA *et al.*, 2003; HO *et al.*, 2004; KALenge *et al.*, 2013; MILLER *et al.*, 2011; MOHAMED *et al.*, 2002; NA; KIM, 1991; PANKOW *et al.*, 2003; PARRA *et al.*, 2006; THIJSSSE *et al.*, 1999).

A baixa concentração de BTEX atmosférico observada nas áreas urbanas de Salvador em tempo seco está relacionada à degradação fotoquímica destes compostos aromáticos, o que pode ser confirmado através da avaliação dos níveis

mais elevados de radiação solar observados na cidade no segundo período de amostragem, conforme evidenciado pelo Gráfico 6.

**Gráfico 6** – Índice de radiação solar em Salvador nos períodos de amostragem



Fonte: INMET (2014)

A análise do gráfico mostra que o índice de radiação médio no período chuvoso foi  $1107 \text{ KJ m}^2$  e que no período seco o índice de radiação dobrou, atingindo o valor médio de  $2216 \text{ KJ m}^2$ , podendo-se inferir que a atividade fotoquímica neste período foi favorecida, levando à perda atmosférica dos aromáticos principalmente devido às reações com o radical hidroxila, por exemplo, justificando, assim, a redução das concentrações de BTEX em tempo seco.

Entretanto, maiores estudos se fazem necessários dada a complexidade dos diversos fatores envolvidos, uma vez que a depender das características do sítio amostrado (fluxo de veículos, proximidade de fontes de emissão, topografia) e da influência de fatores sazonais e/ou meteorológicos, as concentrações registradas podem variar bastante dentro da cidade.

## 5.5 RELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE BTEX E TRÁFEGO VEICULAR

Os compostos BTEX em áreas urbanas são emitidos principalmente por veículos automotores. O benzeno é originado predominantemente desta fonte e é considerado um marcador de exaustão veicular (HONG *et al.*, 2006) e emissões evaporativas. Por outro lado, as espécies TEX, especialmente tolueno, que também são emitidos pelos veículos motorizados possuem outras fontes, principalmente a evaporação de solventes utilizados em tintas, vernizes, outros. (YUAN *et al.*, 2010). Assim, a razão tolueno/benzeno (T/B) é muito utilizada como um indicador de fontes de emissão e, segundo Gelencsér e colaboradores (1997), esta razão seria um parâmetro mais adequado para avaliar a proximidade de fontes de emissão veiculares do que as concentrações individuais de certos compostos, pois está menos sujeita às variações sazonais.

Além desta, outras proporções são consideradas como indicadores de emissões veiculares como m,p-xileno/benzeno (m,p-X/B) e o-xileno/benzeno (o-X/B) (HOQUE *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2009), através de estudos que relatam valores de T/B menores que 3 como característica das emissões de trânsito em vários locais do mundo (BROCCO *et al.*, 1997; CHAN *et al.*, 2002; HEEB *et al.*, 2000; HOQUE *et al.*, 2008; HSIEH *et al.*, 2006; KHODER, 2007; KUMAR; TYAGI, 2006; LIU *et al.*, 2009; MATYSIK *et al.*, 2010; MONOD *et al.*, 2001; PERRY; GEE, 1995; TRUC; OANH, 2007).

Para confirmar a fonte de emissão de BTEX foram utilizadas as relações indicadas por diferentes autores que propuseram que as razões entre os compostos  $T/B < 2,7$ ;  $m,p-X/B < 1,8$  e  $o-X/B < 0,9$  seriam indicativas de fontes veiculares de emissão, no entanto esses valores podem variar de acordo com os diferentes tipos de veículos e da composição do combustível em diferentes regiões (BROCCO *et al.*, 1997; GODOI *et al.*, 2010; GUICHERIT, 1997; HARTMANN *et al.*, 1997; KHODER *et al.*, 2006; MUEZZINOGLU *et al.*, 2001; STEVENSON *et al.*, 1997; YASSAA *et al.*, 2001). A Tabela 23 mostra as razões entre as concentrações de T/B, m,p-X/B e o-X/B obtidas nos dois períodos de amostragem nas regiões de estudo.



**Tabela 23** - Razões entre as concentrações de tolueno e benzeno (T/B); m,p-xileno e benzeno (m,p-X/B) e o-xileno e benzeno (o-X/B) para os locais monitorados em Salvador

Local	T/B		m,p-X/B		o-X/B	
	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco
Imbuí	1,95	<b>3,47</b>	0,57	<b>1,87</b>	0,33	<b>1,82</b>
Barros Reis	1,31	1,46	0,53	0,48	0,32	0,27
Suburbana	1,30	1,36	0,46	0,52	0,27	0,28
Pirajá	1,38	1,44	0,35	0,34	0,23	0,18
Bonocô	1,59	1,57	0,55	0,52	0,33	0,33
Paralela	1,42	1,07	0,65	0,54	0,54	0,96
R. Vermelho	1,74	1,42	0,53	0,50	0,28	0,29
Dique	1,35	1,94	0,43	0,60	0,29	0,56
Piatã	1,50	1,54	0,50	0,42	0,34	0,34
Av. ACM	2,69	2,69	0,66	0,57	0,33	0,37
Cabula	2,14	2,49	0,90	0,62	0,74	0,60
C. Grande	1,60	1,30	0,49	0,41	0,42	0,53
<b>Indicativo de emissão veicular</b>	<b>&lt; 2,70</b>		<b>&lt; 1,80</b>		<b>&lt; 0,90</b>	

B=benzeno; T=tolueno; m,p-X= m,p-xileno; o-X= o,xileno

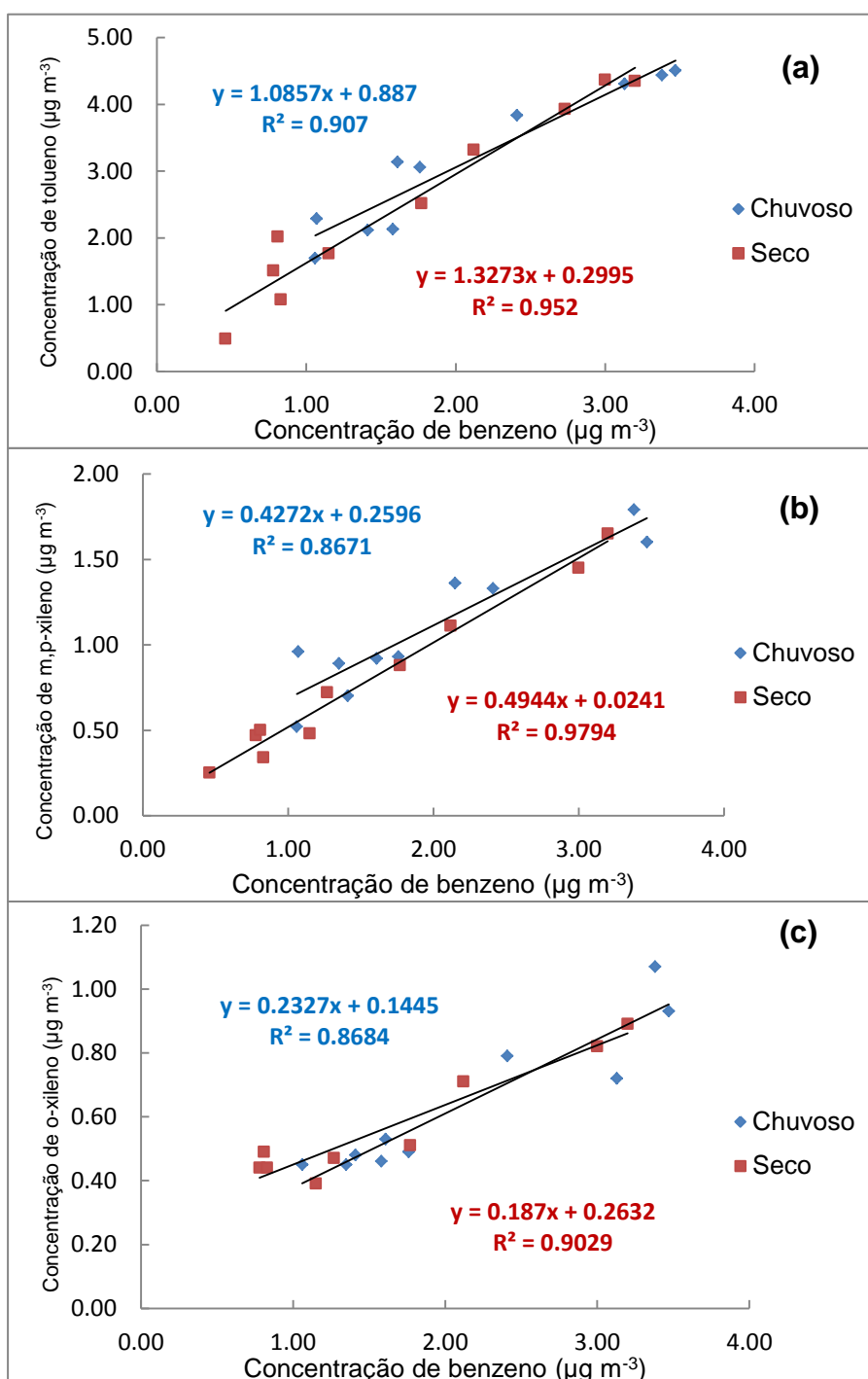
De acordo com os dados expostos na Tabela 23, a fonte predominante de BTEX nas áreas urbanas de Salvador é a emissão veicular, uma vez que as razões entre as concentrações de T/B, m,p-X/B e o-X/B estão dentro da faixa de valores propostos na literatura, com exceção da amostra coletada em período seco no Imbuí, cujas razões demonstram que há a influência de outras fontes de emissão, podendo-se inferir que as tintas utilizadas próximo ao local de exposição dos amostradores passivos provavelmente influenciou os níveis de BTEX neste local.

As razões entre as concentrações de T/B encontradas nos locais de estudo foram semelhantes às encontradas em outros locais no mundo, como em Roma (2,80), Turquia (1,87), Santiago (2,01), Caracas (2,04) e Cairo (1,29 – 2,45) (BROCCO *et al.*, 1997; GEE; SOLLARS, 1998; HARTMANN *et al.*, 1997; MUEZZINOGLU *et al.*, 2001; KHODER, 2007).

Adicionalmente, quando um conjunto de compostos é proveniente de um mesmo tipo de fonte de emissão, espera-se que a composição média emitida pela fonte se mantenha ao longo do tempo e, desta forma, os compostos emitidos por uma mesma fonte deverão apresentar concentrações bem correlacionadas linearmente entre si. Diante desta dedução, foram construídos gráficos de correlações, aos pares, entre os compostos BTEX, a fim de verificar suas

correlações em tempo chuvoso (pontos azuis) e tempo seco (pontos vermelhos) mostrados nos Gráficos 7 (a), (b) e (c). Os resultados obtidos na amostra coletada no Imbuí no tempo seco não foram considerados para a construção dos gráficos. Para obtenção das melhores retas, os gráficos foram construídos retirando-se dois pontos que apresentavam-se discrepantes dos demais (*outliers*).

**Gráfico 7** – Correlações obtidas entre as concentrações dos compostos BTEX. (a) tolueno e benzeno, (b) m,p-xileno e benzeno e (c) o-xileno e benzeno



A avaliação dos gráficos 7 **(a)**, **(b)** e **(c)** mostra uma grande semelhança entre os perfis de variação de concentração obtidos nos dois períodos, uma vez que os mesmos apresentam correlações lineares bem definidas (valores de  $R^2$  próximos a 1) para os compostos BTEX, especialmente entre tolueno e benzeno, quando correlacionados aos pares, o que sugere que as espécies foram provenientes de fontes comuns. Isto é consistente com estudos realizados anteriormente que observaram uma forte correlação entre os BTEX nos Estados Unidos, Cairo, Índia, Canadá e Brasil (CORRÊA; ARBILLA, 2007; HOQUE *et al.*, 2008; KHODER, 2007; MILLER *et al.*, 2010; PANKOW *et al.*, 2003). Este resultado é ratificado pelas contribuições individuais das concentrações de BTEX apresentadas nos gráficos 3 **(a)** e **(b)** (expostos na seção 5.3) para alguns locais de amostragem. Nos gráficos foram observadas semelhanças, em todos os locais, nas distribuições das espécies. Barros Reis e Pirajá, por exemplo, apresentaram respectivamente 28% e 29% para benzeno, 37% e 41% para tolueno, 11% e 13% para etilbenzeno, 15% e 10% para m,p-xileno e 9% e 7% para o-xileno, esta semelhança implica em uma fonte comum, sendo dominantes as emissões veiculares.

Compostos orgânicos voláteis na atmosfera possuem elevado potencial de formação fotoquímica de ozônio troposférico e são as principais fontes de radicais que podem oxidar NO a  $\text{NO}_2$ , importantes precursores do ozônio (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; REIS *et al.*, 2000). Entre os compostos BTEX, os xilenos são considerados as espécies mais reativas, enquanto o benzeno tem uma reatividade menor e é mais estável na atmosfera, devido ao seu tempo de vida relativamente longo. Os tempos de permanência destes compostos na atmosfera, com relação à reação com o radical  $\text{OH}^\bullet$  são 225 h (benzeno), 50 h (tolueno), 40 h (etilbenzeno), 20 h (o-xileno), 12 h (m-xileno) e 19 h (p-xileno) para uma concentração média de  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  de  $\text{OH}^\bullet$  (HSIEH; TSAI, 2003).

As razões entre as concentrações de m,p-xileno e etilbenzeno (m,p-X/E) são utilizadas para investigar o grau de reatividade fotoquímica destes compostos na atmosfera (HSIEH; TSAI, 2003; MONOD *et al.*, 2001; NELSON; QUIGLEY, 1984). A tabela 24 mostra as razões entre as concentrações de m,p-xileno e etilbenzeno obtidas neste estudo em áreas urbanas de Salvador.

**Tabela 24** – Razões entre as concentrações de m,p-xileno e etilbenzeno obtidas nas áreas de estudo

Local	m,p- X/E	
	Chuvoso	Seco
Barros Reis	1,35	1,31
Suburbana	0,93	<b>1,36</b>
Pirajá	0,80	<b>1,03</b>
Bonocô	1,46	<b>1,59</b>
Paralela	0,83	0,60
R. Vermelho	1,52	<b>1,76</b>
Dique	1,48	0,89
Piatã	1,35	0,84
Av. ACM	0,94	<b>1,29</b>
Cabula	0,66	<b>0,75</b>
C. Grande	0,79	0,68

O etilbenzeno é menos reativo fotoquimicamente que o m,p-xileno, desta forma, esperar-se-ia que na segunda campanha de amostragem as razões entre as concentrações de m,p-X/E fossem maiores, uma vez que em período seco há uma maior incidência de radiação solar e maiores temperaturas contribuindo para uma maior atividade fotoquímica. Neste trabalho observou-se que nos locais onde foram obtidas maiores concentrações de m,p-xileno, ocorreu em geral um aumento da razão m,p-X/E e das concentrações de ozônio (Tabela 25) nas amostragens realizadas no período seco, confirmando o que foi proposto por Monod e colaboradores (2001).

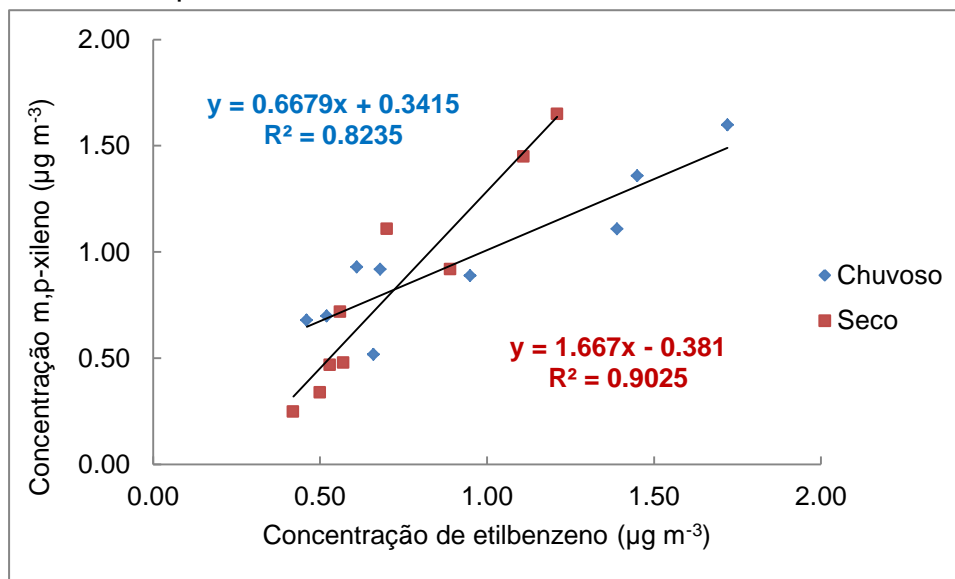
**Tabela 25** – Variações das razões entre as concentrações de m,p-Xileno e Etilbenzeno (m,p-X/E), das concentrações de ozônio e da temperatura em período chuvoso e seco em 7 locais de amostragem em Salvador

Local	Chuvoso			Seco		
	m,p- X/E	O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	T (°C)	m,p- X/E	O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	T(°C)
<b>Barros Reis</b>	1,35	11,39	23,6	1,31	11,58	25,8
<b>Paralela</b>	0,94	22,18	24,2	0,60	13,55	26,3
<b>R. Vermelho</b>	1,52	12,37	25,3	1,76	8,83	27,5
<b>Dique</b>	1,48	20,02	24,5	0,89	16,49	27,1
<b>Av. ACM</b>	0,94	16,49	25,1	1,29	14,14	27,6
<b>Campo Grande</b>	0,66	9,23	24,7	0,75	9,82	27,3
<b>Pirajá</b>	0,80	7,60	23,9	1,03	7,70	26,5

Segundo Monod e colaboradores (2001), uma vez que o m-xileno é mais reativo fotoquimicamente do que o etilbenzeno, a razão m,p- X/E deveria aumentar com o crescimento da temperatura e, conseqüentemente, da atividade fotoquímica, no entanto este comportamento foi observado apenas nas amostras coletadas no Rio Vermelho, Av. ACM, Campo Grande e Pirajá, contudo o aumento da concentração de O<sub>3</sub> não seguiu o aumento da razão m,p- X/E em todos os locais monitorados.

As razões m,p-X/E apresentaram baixa variabilidade entre os diferentes locais para cada período de amostragem, indicando a existência de uma fonte de emissão comum em toda região, o que também é reforçado pela elevada correlação existente entre estes compostos, conforme demonstrado pelos coeficientes de correlação da regressão linear entre o m,p-xileno e etilbenzeno apresentados no Gráfico 8. Para obtenção das melhores retas, os gráficos foram construídos retirando-se dois pontos que apresentavam-se discrepantes dos demais (*outliers*).

**Gráfico 8** - Correlações obtidas entre as concentrações dos compostos m,p-xileno e etilbenzeno em períodos chuvoso e seco



## 5.6 POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE OZÔNIO

A fim de estimar a contribuição dos compostos BTEX na formação de O<sub>3</sub> troposférico em áreas urbanas de Salvador utilizou-se o método proposto por Carter (2000), que leva em consideração os valores de cada composto na escala de reatividade MIR. Este método é baseado em um cenário modelo em que a produção de O<sub>3</sub> é calculada sob condição máxima de formação, permitindo verificar quais dos compostos orgânicos monoaromáticos estão contribuindo mais significativamente para a formação do ozônio na região. Cada espécie de COV possui um potencial diferente de formação de O<sub>3</sub>, e sua contribuição na formação deste dependerá tanto deste potencial como da concentração desta espécie na atmosfera. A Tabela 26 mostra os valores de potencial de formação de ozônio dos compostos BTEX nas áreas urbanas estudadas.

**Tabela 26** – Potenciais de formação de ozônio dos compostos BTEX estimados para as regiões de estudo em Salvador

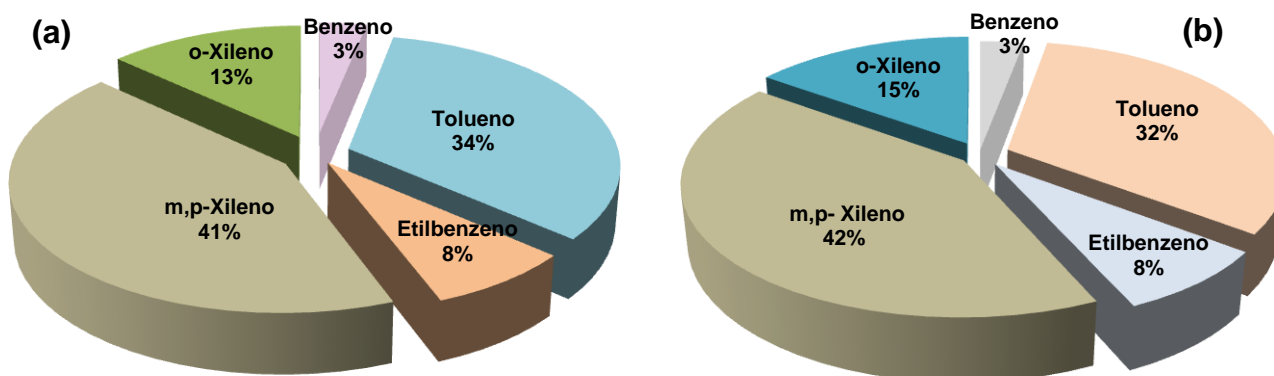
Local	Potencial de formação de ozônio ( $\mu\text{g de O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) <sup>a</sup>									
	Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		m,p-Xileno		o-Xileno	
	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco
<b>B. Reis</b>	3,08	2,73	18,83	18,53	4,03	3,36	27,92	22,62	8,42	6,45
<b>Suburbana</b>	3,16	2,91	19,12	18,44	5,21	3,67	24,96	25,74	7,32	7,00
<b>Paralela</b>	1,96	0,42	16,03	2,08	4,39	1,27	21,22	3,90	7,32	3,46
<b>Bonocô</b>	2,19	1,93	16,28	14,08	2,76	2,12	20,75	17,32	6,22	5,59
<b>Pirajá</b>	2,85	2,48	18,27	16,66	4,21	2,70	17,32	14,35	5,67	3,94
<b>Cabula</b>	0,97	0,74	9,71	8,56	4,42	2,03	14,98	7,80	6,22	3,86
<b>R. Vermelho</b>	1,60	1,61	12,97	10,68	1,85	1,52	14,51	13,73	3,86	4,01
<b>Imbuí</b>	1,47	--	13,31	--	2,06	8,73	14,35	--	4,17	--
<b>Av. ACM</b>	1,23	1,16	15,39	14,50	2,88	1,70	13,88	11,23	3,54	3,70
<b>Piatã</b>	1,28	1,05	8,99	7,50	1,58	1,73	10,92	7,49	3,78	3,07
<b>Dique</b>	1,44	0,71	9,03	6,40	1,39	1,61	10,61	7,33	3,62	3,46
<b>C. Grande</b>	0,96	0,76	7,21	4,58	2,00	1,52	8,11	5,30	3,54	3,46

a = COV ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) x MIR

A análise da Tabela 26 mostra que, com base nos resultados obtidos através da escala de reatividade MIR, m,p-xileno são as espécies que mais contribuem para a formação de ozônio entre os BTEX. O tolueno é o segundo maior contribuinte para a formação de ozônio. O potencial de formação de  $\text{O}_3$  para o benzeno é pequeno, embora esta seja a espécie mais perigosa entre os BTEX. Este comportamento está de acordo com as observações de Na e colaboradores (2005) em Seul, Grosjean e colaboradores (1998b) em Porto Alegre e Castro e colaboradores (2015) no Rio de Janeiro.

As reações na atmosfera dos compostos BTEX que levam à formação de ozônio troposférico, seguiu o padrão: m, p-xileno > tolueno > o-xileno > etilbenzeno > benzeno para todos os locais avaliados em áreas urbanas de Salvador, tanto em tempo chuvoso quanto em tempo seco. O Gráfico 9 mostra o percentual da contribuição para formação de  $\text{O}_3$  em tempo chuvoso, período em que o potencial apresentou-se mais elevado.

**Gráfico 9** – Percentual da contribuição dos BTEX para formação de O<sub>3</sub> em período chuvoso **(a)** e período seco **(b)**



A análise dos Gráficos 9 (a) e (b) mostra que m,p-xileno foram responsáveis pela formação de 41-42 % e o tolueno 32-34% do ozônio na atmosfera, nos dois períodos de amostragem. Juntos, estes compostos foram responsáveis por no máximo 75% do ozônio formado, a partir de reações envolvendo os compostos BTEX, na atmosfera de Salvador. O fato de um composto possuir maior concentração na atmosfera, não significa, necessariamente, que este apresentará maior contribuição na formação de ozônio, pois neste aspecto a característica mais importante é sua reatividade na escala MIR. Isto explica porque o tolueno mesmo apresentando maior concentração média nos locais de estudo ( $2,93 \mu\text{g m}^{-3}$ ) possui menor potencial de formação de O<sub>3</sub> que o m,p-xileno que apresentou menor concentração ( $0,97 \mu\text{g m}^{-3}$ ).



## 5.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

### 5.7.1 Análise Multivariada de Dados

Para melhor avaliação das correlações existentes entre os compostos BTEX e as concentrações de outros poluentes provenientes da frota veicular (CO, NO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub> e material particulado) além do O<sub>3</sub>, e da influência dos parâmetros meteorológicos (velocidade e direção do vento, temperatura, umidade relativa do ar, índice de precipitação e índice de radiação solar), cujos valores foram fornecidos pela Cetrel e encontram-se em anexo, os dados foram submetidos a análise multivariada a fim de estabelecer/identificar padrões e diferenças entre estas variáveis. Inicialmente foi aplicada a metodologia de Análise de Componentes Principais (ACP), para 7 locais de estudo, onde estão instaladas as estações de monitoramento da qualidade do ar em Salvador (Dique do Tororó, Campo Grande, Rio Vermelho, Paralela, Barros Reis, Av. ACM e Pirajá), a fim de avaliar as variáveis mais significativas de forma geral e também o agrupamento do perfil dos locais. As concentrações de todos os poluentes, bem como os parâmetros meteorológicos foram tratadas como variáveis ativas, ou seja, aquelas para as quais as correlações foram efetivamente calculadas.

Para identificar o local de coleta foi utilizada a seguinte terminologia: Dique (DIQ), Campo Grande (CGD), Rio Vermelho (RIV), Av. Paralela (PAR), Av. Barros Reis (BAR), Av. ACM (ACM), Pirajá (PIR). Os índices 1 e 2 foram utilizados para definir período chuvoso e seco respectivamente.

Foram geradas matrizes de dados, representando o número de variáveis x número de locais (16x12 para todas as estações), foram aplicadas a análise de componentes principais (ACP) e a análise hierárquica de agrupamentos (HCA) utilizando o programa STATISTICA 7.0. O pré-processamento utilizado foi autoescalamento, onde os dados são centrados na média, subtraindo-a de cada valor e dividindo pelo desvio-padrão, de forma que todas as amostras passam a ter o mesmo peso. Este método de pré-processamento é aplicado ao longo das colunas da matriz (variáveis) e é indicado quando ocorrerem resultados com ordens de grandeza muito diferentes. Obtêm-se, assim, os *scores* dos dados e os *loadings* (pesos) na ACP e os dendrogramas na HCA, facilitando a interpretação dos dados.

Na ACP ocorre a geração de componentes principais, que são combinações lineares das variáveis originais, que formam um novo sistema de eixos e a rotação das coordenadas das amostras neste novo sistema é mais conveniente para a análise dos dados. As componentes principais obtidas são ortogonais, são não correlacionadas e fornecem uma ordem decrescente de máxima variância. Assim, a primeira componente principal detém mais informação estatística que a componente principal 2, que tem mais informação estatística que a componente principal 3, e assim sucessivamente (MOITA NETO; MOITA, 1998). A Tabela 27 apresenta os autovalores da matriz de correlação da APC com suas respectivas contribuições na máxima variância dos dados.

**Tabela 27** - Autovalores e percentual da variância calculados para análise das componentes principais

	<b>Autovalor</b>	<b>Variância (%)</b>	<b>Variância acumulada (%)</b>
<b>1</b>	<b>7,2246</b>	<b>45,1538</b>	<b>45,1538</b>
<b>2</b>	<b>3,5693</b>	<b>22,3086</b>	<b>67,4624</b>
<b>3</b>	<b>2,0241</b>	<b>12,6512</b>	<b>80,1137</b>
<b>4</b>	<b>1,0751</b>	<b>6,7199</b>	<b>86,8336</b>
5	0,5994	3,7466	90,5803
6	0,5453	3,4084	93,9887
7	0,3890	2,4317	96,4205
8	0,2754	1,7217	98,1423
9	0,1830	1,1441	99,2865
10	0,0964	0,6029	99,8894
11	0,0097	0,0612	99,9506
12	0,0059	0,0370	99,9877
13	0,0019	0,0123	100,0000

A análise da Tabela 27 mostra que foram obtidas 13 componentes principais as quais descrevem a variância do conjunto de dados completo. Se a mínima perda de variância pelo modelo pode ser aceita, então apenas um reduzido número de fatores é considerado e os demais podem ser desprezados. Para isto existem alguns critérios heurísticos e estatísticos que podem ser utilizados:

-A porcentagem da variância acumulada é aplicada como critério heurístico, normalmente fixando-se uma variância aceitável, por exemplo, 90% para os fatores.

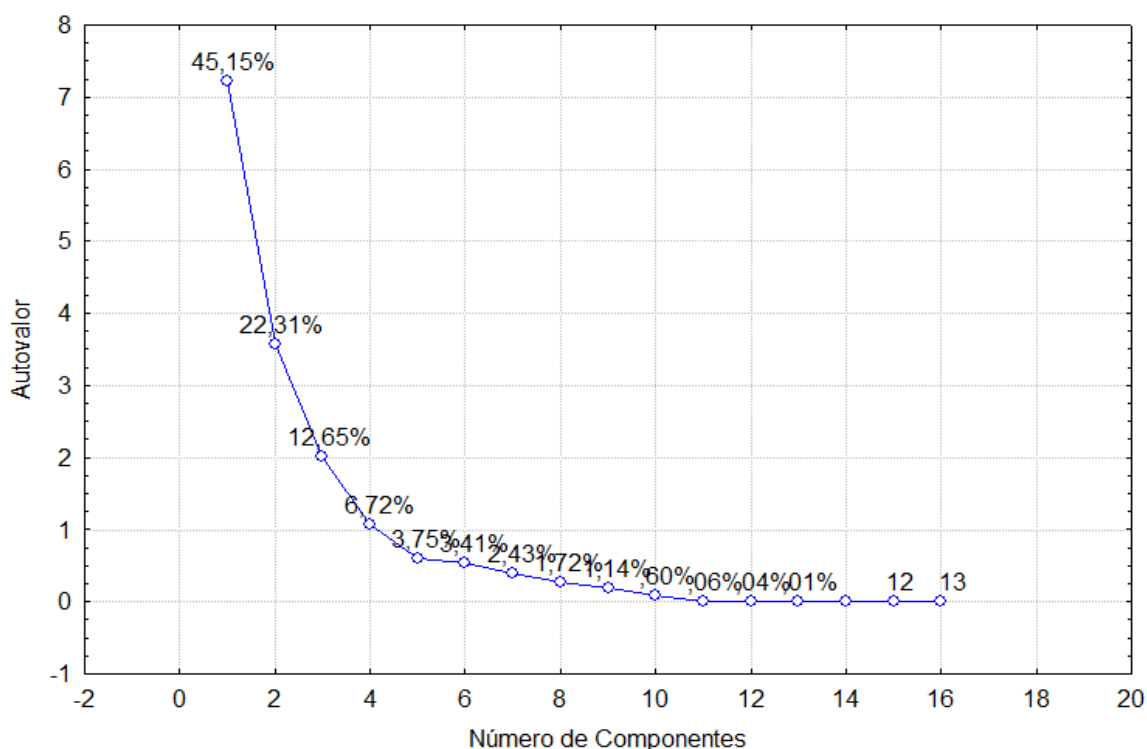
- O critério do autovalor igual a 1 é baseado no fato da média dos autovalores dos dados autoescalados ser igual a 1. Isto ocorre, pois, para os dados padronizados, a soma de todos os autovalores da matriz de correlação é igual ao número de variáveis. Assim, apenas as componentes com autovalor maior que 1, são consideradas importantes.

- O teste *scree* baseia-se na análise visual do gráfico da variância residual, ou dos autovalores em função do número total de componentes.

Utilizando o critério do autovalor igual a 1 e da maior porcentagem de variância acumulada dos dados, observa-se pela Tabela 27 que as quatro primeiras componentes principais são as mais significativas.

O teste *Scree* foi utilizado para ratificar este resultado. O teste foi realizado através da construção do gráfico dos autovalores em função do número total de componentes (Gráfico 10). Observa-se a formação do *scree* (joelho), após o qual é dado o número de componentes principais. Neste caso, das 13 componentes principais presentes, as 4 primeiras são as mais significativas.

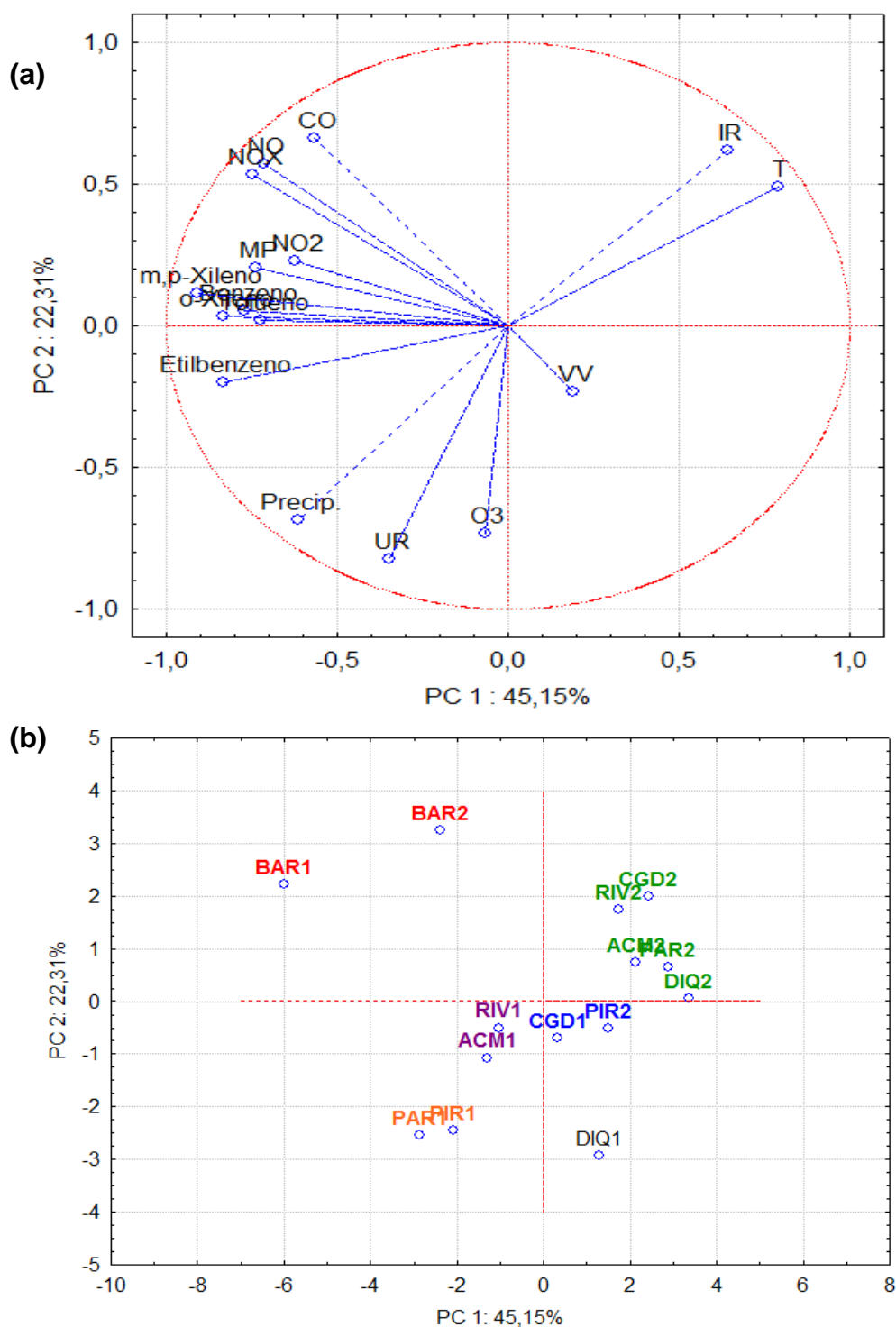
**Gráfico 10** - Teste *Scree* para análise de componentes principais



A partir das informações de variância da Tabela 28 aliadas à análise do teste *Scree*, é possível observar que as componentes principais 1 e 2 explicam

aproximadamente cerca de 67 % da variância total dos dados. Assim, estas foram as componentes consideradas para a discussão. Para a análise das componentes principais foram construídos os gráficos dos *loadings* (pesos) e escores envolvendo as duas primeiras componentes principais (Gráficos 11 (a) e (b)).

**Gráfico 11** - Gráfico de pesos (projeção das variáveis no espaço) **a)** e Gráfico dos *scores* **b)** para as duas primeiras componentes principais



MP= material particulado, VV= velocidade do vento, T= temperatura, UR= umidade relativa, Precip.= precipitação, IR= índice de radiação solar

Através da análise do Gráfico 11 **(a)** observa-se que os compostos BTEX apresentaram o mesmo comportamento, uma vez que estes localizam-se em valores mais negativos da primeira componente principal e valores próximos a zero da segunda componente. A concentração de etilbenzeno mostrou-se ligeiramente deslocada, pois o mesmo foi observado em peso negativo na segunda componente principal.

É possível observar ainda, de acordo com o Gráfico 11 **(a)** que os parâmetros meteorológicos (temperatura, índice de radiação solar e velocidade do vento) apresentaram correlações negativas com a maioria dos poluentes, ou seja, as concentrações dos poluentes foram menores com o aumento destes parâmetros.

O poluente ozônio não sofreu influência significativa em suas concentrações em função da temperatura confirmando a pouca variação observada nas concentrações obtidas a partir das estações de monitoramento do ar.

A análise do comportamento das variáveis pode ser realizada ainda segundo proposto por Otto (1999), que concluiu que se os ângulos formados por duas retas obtidas para duas variáveis distintas forem agudos, maior é a semelhança entre o comportamento destas variáveis, ou seja, maior a sua correlação linear, por outro lado se este ângulo for obtuso maior a correlação linear inversa entre as variáveis, ou seja, o coeficiente de correlação entre as variáveis investigadas é negativo e tende a -1. Retas que formam ângulos retos indicam que não há semelhança nos comportamentos entre as variáveis investigadas.

A avaliação dos ângulos formados entre as retas que representam os compostos BTEX mostra que há grande semelhança nas concentrações medidas destes poluentes. É possível verificar ainda que os poluentes convencionais também apresentaram semelhança, com exceção do ozônio que apresentou ângulo elevado entre as retas dos poluentes convencionais.

O gráfico 11 **(a)** mostra ainda que os compostos BTEX estão agrupados e possuem maior influência sobre o primeiro fator, ou seja, explicam a maior parte da variância da primeira componente principal. Observa-se que os poluentes apresentam-se em dois grupos principais: um contendo os compostos aromáticos e outro formado pelos poluentes convencionais: CO, NO, NO<sub>x</sub>, além de NO<sub>2</sub> e MP que

aparecem um pouco mais deslocados para o grupo dos aromáticos. O  $O_3$  apresenta-se deslocado dos demais poluentes, o que é esperado uma vez que este é um poluente secundário, ou seja, não é emitido diretamente por nenhuma fonte de emissão.

A avaliação do espalhamento das amostras nos gráficos dos Scores (Gráfico 11 **(b)**) mostra uma tendência quando avaliados os locais ou períodos de coleta. As amostras coletadas nos dois períodos na Av. Barros Reis apresentam score positivo em relação à segunda componente. Neste local foram obtidas as maiores concentrações de NO, NOx e CO nos dois períodos de amostragem, chegando praticamente ao dobro das concentrações observadas nos outros locais de estudo, o que corrobora o comportamento destes poluentes no gráfico 11 (a).

O Gráfico 11 **(b)** mostra ainda a formação de alguns grupos. Em verde é destacado um grupo de amostras coletadas em período seco no Rio Vermelho, Paralela, Av. ACM, Dique e Campo Grande. Nestas estações foram obtidas concentrações semelhantes de etilbenzeno e NOx, além de semelhanças nas temperaturas. Em azul, o grupo formado pelas amostras coletadas em Pirajá no período seco e no campo Grande no período chuvoso apresentaram concentrações semelhantes de o-xileno e material particulado. O grupo destacado em lilás é formado pela amostragem realizada em período chuvoso no Rio Vermelho e Av. ACM e estes apresentaram concentrações de tolueno acima de  $3,0 \mu\text{g m}^{-3}$ , além de semelhanças nos níveis de xilenos (o+m+p) e NOx. Em rosa aparece o grupo formado por Pirajá e Paralela em período chuvoso, onde as amostras apresentaram concentrações de benzeno acima de  $2 \mu\text{g m}^{-3}$ , além de semelhanças na concentração de NOx.

Para concluir a análise de componentes principais foi realizado o agrupamento dos *loadings* (pesos) obtidos em função de 3 componentes. O objetivo desta análise é distinguir variáveis em função do conjunto de valores dos pesos em cada componente principal devido à rotação realizada. Quanto mais próxima a distribuição dos pesos em cada fator, maior é a semelhança entre as variáveis. A técnica Varimax (normalizada pelas comunalidades) foi utilizada para rotacionar os componentes e facilitar a interpretação dos dados. O software empregado para esta análise, STATISTICA 7.0, efetua esta rotação nos pesos normalizados pelas comunalidades. Os resultados das 3 principais componentes rotacionadas são

apresentados na Tabela 28, onde os valores em destaque referem-se aos *loadings* superiores a 0,50 (em módulo).

**Tabela 28** – Distribuição de pesos das variáveis para as componentes principais (rotação varimax normalizada)

Variável	Fator 1	Fator 2	Fator 3
<b>Benzeno</b>	<b>0,8869</b>	0,0811	0,0707
<b>Tolueno</b>	<b>0,8426</b>	0,0892	0,0354
<b>Etilbenzeno</b>	<b>0,8059</b>	0,3763	0,0559
<b>m,p-Xileno</b>	<b>0,9264</b>	0,1463	0,2465
<b>o-Xileno</b>	<b>0,8065</b>	0,2091	0,2169
<b>CO</b>	0,3659	-0,1726	<b>0,7386</b>
<b>O<sub>3</sub></b>	0,1853	0,4195	<b>-0,5807</b>
<b>MP</b>	<b>0,5715</b>	0,1424	0,4028
<b>NO</b>	0,4061	-0,0031	<b>0,8475</b>
<b>NO<sub>x</sub></b>	0,3840	0,0703	<b>0,8796</b>
<b>NO<sub>2</sub></b>	0,2023	0,2882	<b>0,6821</b>
<b>VV</b>	0,1015	-0,0946	-0,4609
<b>T</b>	-0,4038	<b>-0,8134</b>	-0,2019
<b>UR</b>	-0,0100	<b>0,9196</b>	-0,1426
<b>Precip.</b>	0,2188	<b>0,9183</b>	0,0459
<b>IR</b>	-0,1818	<b>-0,9268</b>	-0,1543

MP= material particulado, VV= velocidade do vento, T=temperatura, UR= umidade relativa, Precip.= precipitação, IR= índice de radiação solar

Com base nos dados da tabela 28 é possível avaliar as influências das variáveis em cada uma das 3 primeiras componentes principais em função dos pesos mais elevados. Assim, para cada fator, é possível agrupar as variáveis de acordo com suas similaridades.

Os resultados dos *loadings* das variáveis indicam que os compostos BTEX, além do MP apresentam forte influência sobre a componente principal 1, mostrando que estes poluentes são provenientes da mesma fonte, provavelmente veicular. Este é o único fator que sofre influência significativa dos compostos BTEX.

Para a componente representada pelo fator 2, observa-se que a mesma apresenta influência apenas de fatores meteorológicos. As maiores influências são provenientes da umidade relativa e índice de precipitação. Esta componente sofre ainda influência devido ao peso negativo da temperatura e do índice de radiação solar.

Para a terceira componente a variável de maior influência são os óxidos de nitrogênio e o CO, além da influência devido ao peso negativo exercido pelo ozônio

o que mostra comportamento inverso deste poluente com relação a NO<sub>x</sub> e CO, ou seja, quanto maior a concentração de O<sub>3</sub>, menores serão as concentrações de CO e NO<sub>x</sub> o que é esperado já que estes são precursores da formação de ozônio troposférico.

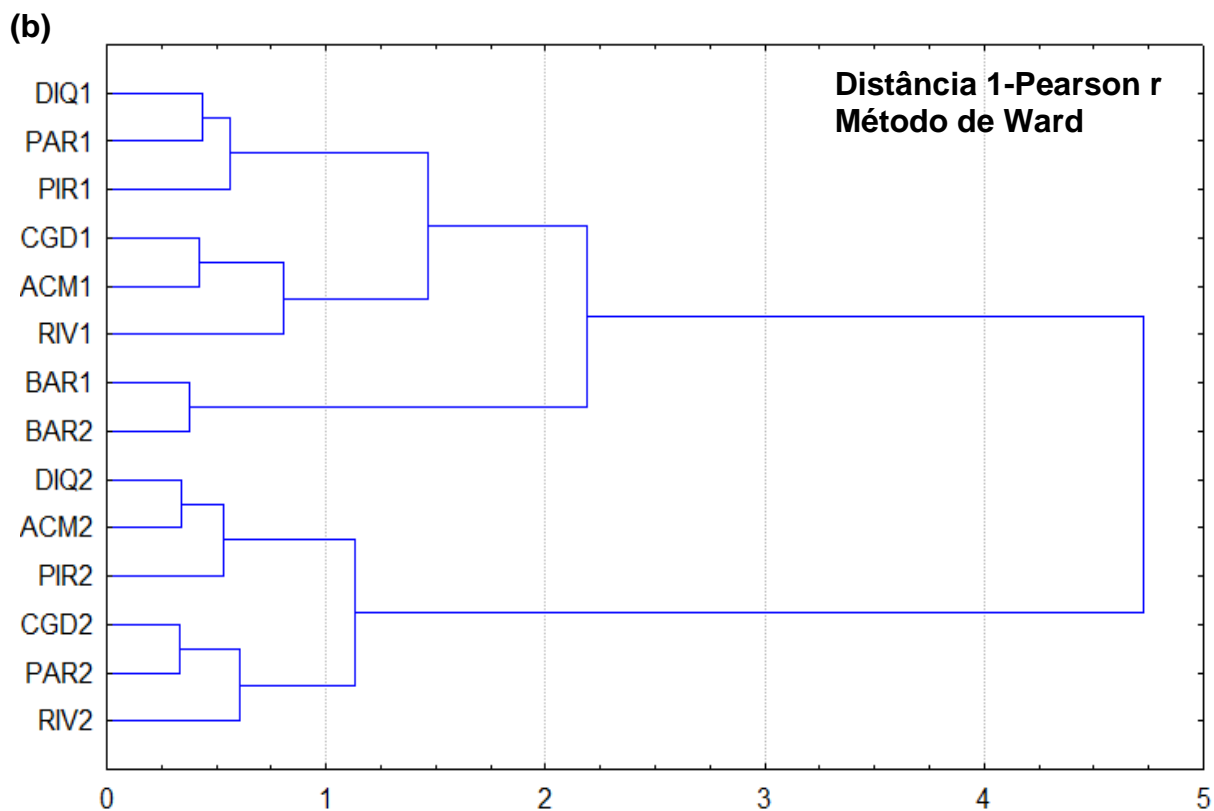
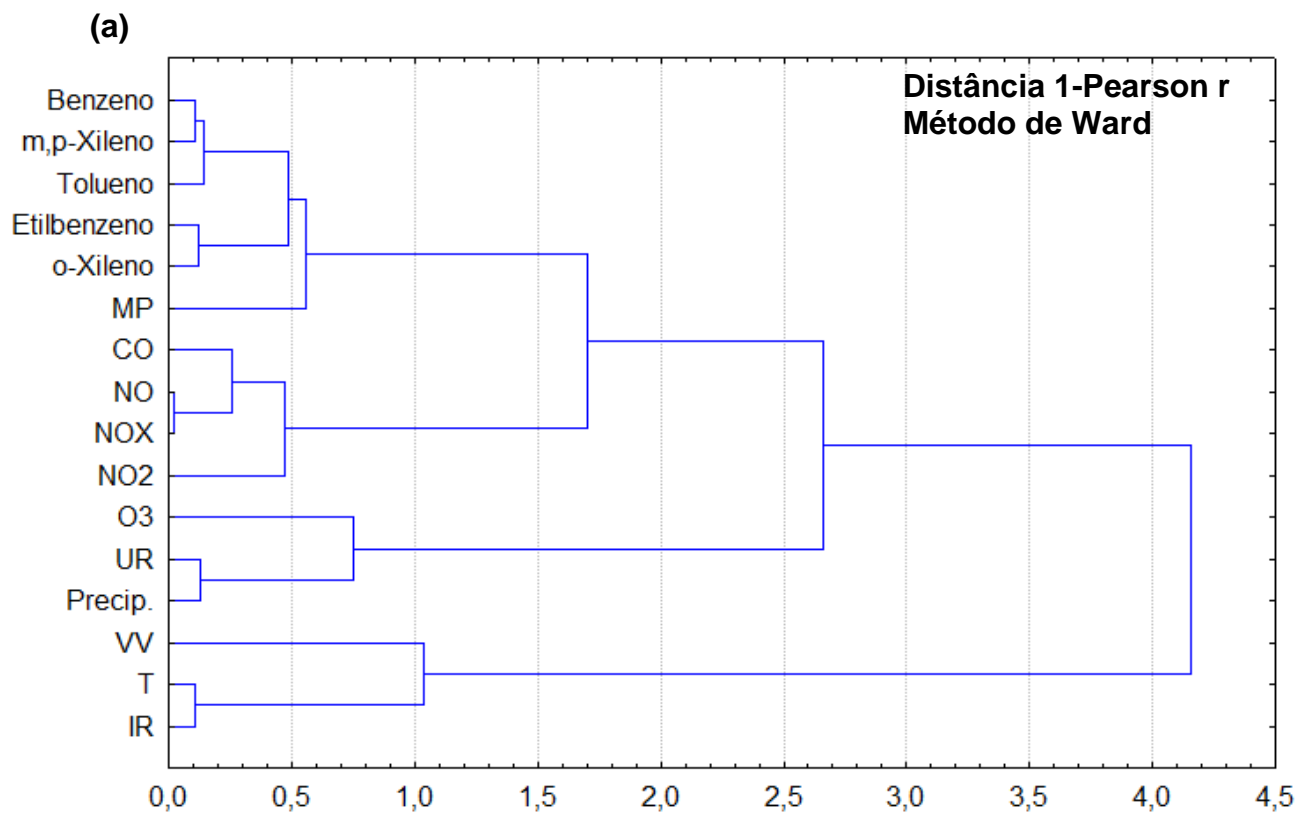
A partir dos resultados da Tabela 28 e da posição das variáveis no gráfico verifica-se que os compostos BTEX possuem as maiores influências sobre o fator 1, o que explica 45,15% da variância total dos dados.

Um comportamento muito semelhante das variáveis em estudo pode ser verificado através da aplicação da técnica de Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) que pode ser utilizada para agrupar amostras semelhantes entre si, de acordo com as variáveis consideradas relevantes. O método HCA categoriza amostras pelo conjunto de valores das variáveis, examinando a distância entre os objetos do conjunto de dados para agrupá-los de acordo com a similaridade de suas características. O resultado é apresentado na forma de um dendrograma (Gráf. 12) que consiste da representação bidimensional da similaridade entre pares de amostras ou grupos de amostras, além dos locais de estudo.

O agrupamento dos dados foi realizado através do método de Ward, pois este agrupa os dados de maneira a atingir sempre o menor erro interno entre os vetores que compõe cada grupo e o vetor médio do grupo. A métrica utilizada para o cálculo do grau de similaridade foi a Distância 1-Pearson  $r$ .



**Gráfico 12** - Dendrogramas obtidos por HCA: **(a)** variáveis para 7 locais de monitoramento e **(b)** 7 locais de estudo (períodos chuvoso e seco)



No dendrograma horizontal, as linhas verticais, ou o eixo y, representam os grupos unidos por ordem decrescente de semelhança, e a posição da reta no eixo x, indica as distâncias entre os grupos que foram formados. O dendrograma deve ser lido de cima para baixo.

De acordo com os dados do dendrograma apresentado do Gráfico 12 (a), é possível observar que os compostos BTEX são as variáveis que apresentam correlações lineares bem estabelecidas (elevados graus de similaridade), pois possuem a menor distância 1-Pearson r, mostrando que são, provavelmente, provenientes das mesmas fontes de emissão.

De maneira geral é possível observar a formação de outro grande grupo composto por CO, NO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, fato esperado já que estes são precursores da formação de ozônio troposférico.

Há ainda a formação de um grupo onde é possível observar similaridades entre os parâmetros meteorológicos (umidade relativa, precipitação, velocidade do vento, temperatura e índice de radiação), juntamente com o O<sub>3</sub>.

De modo geral, o dendrograma referente às variáveis estudadas pode ser dividido em dois grandes grupos: o primeiro contendo os compostos BTEX e os poluentes convencionais e o segundo com os parâmetros meteorológicos e o O<sub>3</sub>, poluente cuja formação, na troposfera, sofre grande influência de T e IR.

O dendrograma apresentado no Gráfico 12 (b) mostra o agrupamento dos locais monitorados de acordo com as similaridades das concentrações dos poluentes estudados e comportamento dos parâmetros meteorológicos nos dois períodos de amostragem. De maneira geral, as similaridades apresentadas neste dendrograma corrobora o que já foi discutido no gráfico dos scores obtido para as regiões de estudo.

### 5.7.2 Matriz de Correlação Linear

As diferentes formas de correlação existentes entre as variáveis podem ser avaliadas ainda através da utilização de correlação simples, envolvendo duas variáveis, X e Y. A relação entre duas variáveis será linear quando o valor de uma pode ser obtido aproximadamente por meio da equação da reta. Desta forma, é possível ajustar uma reta da forma  $Y = a + bX$  aos dados.

O método possibilita estudar as relações ou associações de modo simples e é conhecido como Análise de Correlação. Esta análise mostra o grau de relacionamento entre as variáveis, fornecendo um número que indica como os dados variam conjuntamente. Não há a necessidade de definir as relações de causa e efeito, ou seja, qual é a variável dependente e a independente.

A análise de correlação dos compostos BTEX foi realizada a fim de auxiliar a identificação das fontes de emissão (BROCCO *et al.*, 1997; WANG *et al.*, 2002) e confirmar todas as relações propostas na análise multivariada. A correlação de Pearson entre concentrações de BTEX, outros poluentes convencionais e parâmetros meteorológicos para 7 locais de amostragem pode ser utilizada para avaliar a fonte dos poluentes. Os resultados da análise de correlação estão resumidos na Tabela 29.

**Tabela 29** – Matriz de correlação utilizando o coeficiente de Pearson para BTEX, 5 parâmetros meteorológicos e 6 poluentes convencionais

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<b>1-Benzeno</b>	1,00	<b>0,98**</b>	<b>0,85*</b>	<b>0,89*</b>	<b>0,80*</b>	<b>0,67*</b>	0,02	<b>0,51</b>	<b>0,50</b>	<b>0,60*</b>	<b>0,58</b>	-0,18	<b>-0,62*</b>	0,07	<b>0,70*</b>	-0,48
<b>2-Tolueno</b>		1,00	<b>0,79*</b>	<b>0,95**</b>	<b>0,84*</b>	<b>0,75*</b>	0,48	<b>0,51</b>	<b>0,56</b>	<b>0,59</b>	<b>0,60*</b>	-0,16	<b>-0,61*</b>	0,05	<b>0,75*</b>	<b>-0,52</b>
<b>3-Etilbenzeno</b>			1,00	<b>0,82*</b>	<b>0,98**</b>	<b>0,69*</b>	0,34	<b>0,51</b>	<b>0,66*</b>	<b>0,50</b>	<b>0,62*</b>	-0,12	<b>-0,67*</b>	0,36	<b>0,50</b>	<b>-0,57</b>
<b>4-mp-Xileno</b>				1,00	<b>0,86</b>	<b>0,85*</b>	<b>0,51</b>	<b>0,73*</b>	<b>0,63*</b>	<b>0,61*</b>	<b>0,67*</b>	-0,22	<b>-0,77*</b>	0,08	<b>0,68*</b>	<b>-0,65*</b>
<b>5-o-Xileno</b>					1,00	<b>0,69*</b>	0,45	<b>0,65*</b>	<b>0,58</b>	<b>0,64*</b>	<b>0,56</b>	-0,15	<b>-0,69*</b>	0,17	<b>0,72*</b>	<b>-0,60*</b>
<b>6-CO</b>						1,00	-0,43	0,48	<b>0,81*</b>	<b>0,80*</b>	<b>0,74*</b>	-0,29	-0,18	-0,29	-0,04	-0,01
<b>7-O<sub>3</sub></b>							1,00	-0,01	-0,43	-0,44	-0,31	0,11	-0,33	0,40	0,40	-0,32
<b>8-MP</b>								1,00	<b>0,65*</b>	<b>0,62*</b>	0,32	-0,23	-0,41	0,04	0,30	-0,36
<b>9-NO</b>									1,00	<b>0,98**</b>	0,62	-0,32	-0,34	-0,11	0,13	-0,22
<b>10-NO<sub>x</sub></b>										1,00	0,76	-0,32	-0,39	-0,04	0,20	-0,28
<b>11-NO<sub>2</sub></b>											1,00	-0,24	-0,45	0,19	0,37	-0,38
<b>12-VV</b>												1,00	<b>0,54</b>	0,14	-0,05	0,15
<b>13-T</b>													1,00	<b>-0,75*</b>	<b>-0,86*</b>	<b>0,89*</b>
<b>14-UR</b>														1,00	<b>0,87*</b>	<b>-0,87*</b>
<b>15- Precipitação</b>															1,00	<b>-0,98**</b>
<b>16-IR</b>																1,00

VV: Velocidade do vento; T: Temperatura; UR: Umidade; IR: índice de radiação solar

r em negrito: correlação significativa ( $r > |0,50|$ ); r com\*: correlação forte ( $r > |0,60|$ ); r com\*\*: correlação muito forte ( $r > |0,90|$ )

A interpretação do coeficiente quando  $r = 1$  é de que existe correlação linear perfeita entre as variáveis X e Y. A correlação é linear perfeita positiva quando  $r = +1$  e linear perfeita negativa quando  $r = -1$ . Quando se tem  $r = 0$ , não existe correlação linear entre as variáveis X e Y.

Segundo Callegari-Jacques (2003), o coeficiente de correlação ( $r$ ) pode ser avaliado qualitativamente da seguinte maneira:

se  $0,00 < r < 0,30$  , existe fraca correlação linear;

se  $0,30 \leq r < 0,60$  , existe moderada correlação linear;

se  $0,60 \leq r < 0,90$  , existe forte correlação linear;

se  $0,90 \leq r < 1,00$  , existe correlação linear muito forte. O coeficiente de correlação de X e Y é o mesmo que Y e X.

Para verificar se a correlação linear de Pearson é ou não significativa, ao nível de 5% de probabilidade, foi utilizado o valor crítico tabelado de  $r$  para 16 pares de dados:  $r_{\text{crit}} = |0,50|$ . Isso significa que, com 16 pares de dados e nenhuma correlação linear entre  $x$  e  $y$ , há uma chance de 5% de que valor absoluto de  $r$  exceda 0,50.

Os dados apresentados na Tabela 30 mostram que os compostos BTEX possuem correlações positivas que variaram entre forte e muito forte, indicando que estes COV são, provavelmente, provenientes da mesma fonte e sofreram a mesma influência dos parâmetros meteorológicos durante o período monitorado.

Os BTEX apresentaram correlações negativas com a temperatura e com o índice de radiação solar, indicando que estes compostos sofrem influência destes parâmetros meteorológicos em reações que podem reduzir suas concentrações na atmosfera.

Os compostos BTEX também apresentaram correlação, não muito significativa, mas negativa com a velocidade do vento, de tal forma que estes poluentes podem ser carregados pelo vento para outros locais. A velocidade do vento e a temperatura apresentaram correlação positiva entre si, indicando que, com o aumento da temperatura, também foi observado o aumento da velocidade do vento.

Os poluentes provenientes de emissões veiculares NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> apresentaram correlações positivas fortes com os BTEX, indicando que esses poluentes, provavelmente, são emitidos pela mesma fonte.

Observa-se que o monóxido de carbono apresenta uma relação linear de moderada a forte com os compostos BTEX. Para emissões veiculares, o poluente primário CO é gerado por processos de combustão parcial dos combustíveis e tem sido empregado como substância indicativa de emissões veiculares. Um COV pode ser considerado como tendo sido predominantemente emitido pela frota veicular de uma região se há uma correlação linear com o CO apresentando forte coeficiente de determinação (GROSJEAN *et al.*, 1998a).

O O<sub>3</sub> apresentou correlação positiva com xilenos, tolueno e etilbenzeno o que é esperado, uma vez que dentre os compostos BTEX, estas são consideradas as espécies mais reativas e contribuirão significativamente para a produção de ozônio troposférico, especialmente quando suas reatividades são avaliadas na escala MIR.

O índice de precipitação foi o parâmetro meteorológico que apresentou correlação positiva considerável com os compostos BTEX, o que ratifica as concentrações mais elevadas obtidas para estes compostos em período chuvoso.

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho foi pioneiro no estudo dos compostos BTEX na atmosfera de áreas urbanas da cidade de Salvador-BA e contribuiu para o fornecimento de dados de concentrações destes poluentes na atmosfera da região através da utilização de amostragem passiva. No entanto, os resultados encontrados nesta pesquisa devem ser considerados como indicativos e não conclusivos, uma vez que estes são os primeiros dados obtidos na região e um monitoramento mais aprofundado torna-se necessário.

O monitoramento dos compostos BTEX utilizando a técnica de amostragem passiva, mostrou-se uma alternativa adequada, devido às vantagens que a mesma oferece, destacando-se principalmente o baixo custo e à facilidade de manipulação desses amostradores, o que também facilita a logística de amostragem.

A metodologia de análise química das concentrações de BTEX em ar, proposta neste trabalho, mostrou-se adequada para o uso na caracterização de amostras ambientais, especialmente em níveis traço. A utilização da cromatografia a gás com detecção por ionização de chamas revelou cumprir os requisitos básicos de linearidade no intervalo de concentrações normalmente encontradas neste tipo de estudo, mostrando ainda limites de detecção e quantificação suficientemente baixos para análise de amostras reais. Outros parâmetros de validação foram avaliados (seletividade, precisão, exatidão e robustez) e também apresentaram resultados dentro dos critérios estabelecidos nas diretrizes para validação de métodos analíticos da ANVISA.

A avaliação dos compostos BTEX foi realizada em dois períodos (chuvoso e seco). O tolueno foi o poluente encontrado em maior concentração em todas as regiões e nos dois períodos. Os valores de benzeno para o período de 14 dias estão abaixo do padrão anual de  $5 \mu\text{g m}^{-3}$  estabelecido na legislação europeia, porém para uma avaliação mais completa do risco de exposição da população local é necessária a realização do monitoramento por um período mais longo.

Os resultados obtidos mostraram que a Av. Barros Reis foi a região que apresentou as maiores concentrações de todos os BTEX. A região do Lobato aparece em segundo lugar e em seguida aparecem as amostragens realizadas em Pirajá, Avenida Bonocô, Avenida ACM (na altura do Shopping da Bahia), Rio Vermelho e Cabula. A intensidade do tráfego nestas regiões influenciaram os resultados de maneira significativa.

Na Av. Paralela, a existência de poucas barreiras físicas que impedem a dispersão dos poluentes, além da extensa cobertura de mata atlântica presente no entorno da via levaram à redução dos níveis de concentração para os compostos BTEX nos dois períodos de amostragem, apesar desta região apresentar o tráfego veicular mais intenso entre os locais de estudo. No segundo período de amostragem a mudança na direção dos ventos facilitou a dispersão dos BTEX o que levou a uma redução ainda mais expressiva dos níveis de BTEX nesta região. A presença de importante cobertura arbórea-arbustiva nas regiões do Dique do Tororó e Campo Grande também influenciou a redução das concentrações dos poluentes nestas regiões.

As amostras coletadas na Praia do Flamengo apresentaram concentração abaixo do limite de detecção do método analítico, confirmando a adequada seleção desta região como estação de controle (*background*), com a presença de massas de ar vindas do oceano, que não estavam enriquecidas em termo dos compostos amostrados.

As variáveis climáticas (índice de precipitação, velocidade dos ventos, umidade relativa e temperatura) representam fatores importantes para a dispersão de poluentes atmosféricos em áreas externas. Em tempo chuvoso ocorrem as piores condições de dispersão e degradação destes poluentes na atmosfera (menores temperaturas, maior estabilidade atmosférica) e, por isso as concentrações de BTEX foram mais elevadas neste período. Adicionalmente, ocorre a influência da radiação solar que contribui para a degradação fotoquímica dos BTEX, e é mais expressiva em tempo seco. A tendência sazonal da variação das concentrações de BTEX não foi muito significativa, pois a cidade de Salvador apresenta temperaturas elevadas o ano inteiro.



Através da análise das razões entre as concentrações de T/B, m,p-X/B e o-X/B foi possível concluir que a área de estudo é influenciada principalmente por emissões veiculares, uma vez que estas razões apresentaram valores dentro dos intervalos relatados na literatura características de emissões provenientes de tráfego. As correlações positivas significativas entre as concentrações dos compostos BTEX ratificam a existência de uma única fonte comum de emissão destes poluentes nas áreas urbanas de Salvador.

Por meio da quantificação dos BTEX foi possível determinar a contribuição individual de cada espécie no potencial de formação do ozônio na região utilizando a escala de reatividade MIR. A análise dos resultados revelou que os compostos m,p-xileno e tolueno são responsáveis por aproximadamente 75% de todo o ozônio produzido, a partir de reações envolvendo os compostos BTEX, na atmosfera de Salvador no período chuvoso. O potencial de formação de ozônio seguiu a ordem: m, p-xileno > tolueno > o-xileno > etilbenzeno > benzeno, onde é possível concluir que maior concentração na atmosfera, não significa, necessariamente, que o composto apresentará maior contribuição na formação de ozônio, o que explica porque o tolueno, mesmo apresentando maior concentração média nos locais de estudo, possui menor potencial de formação de O<sub>3</sub> que o m,p-xileno que apresentou menor concentração.

Através da ACP foi possível observar similaridades das concentrações e dos perfis dos compostos BTEX apresentados em alguns locais de monitoramento. A análise de agrupamentos, através da interpretação do dendrograma permitiu a avaliação das correlações entre os compostos BTEX, parâmetros meteorológicos e poluentes convencionais, demonstrando que, de forma geral, existem correlações muito significativas, indicando que estes são, provavelmente, provenientes de fontes com as mesmas características. Os dados fornecidos pela matriz de correlação de Pearson mostraram que em todos os locais existem correlações significativas dos BTEX entre si, ratificando que estes são, provavelmente, provenientes da mesma fonte de emissão. Também foram apresentadas algumas correlações importantes de BTEX com parâmetros meteorológicos, como radiação e temperatura.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A pesquisa desenvolvida neste trabalho mostrou-se satisfatória para a avaliação dos compostos BTEX na atmosfera de Salvador, entretanto, há alguns aspectos relevantes que poderiam ser abordados em pesquisas futuras tais como:

- Realização da coleta de um maior número de amostras (com mais replicatas) e mais pontos de amostragem tornaria mais consistente a estimativa dos níveis de BTEX.

- Realização conjunta do monitoramento de BTEX com outros poluentes convencionais (CO, NO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) também utilizando a técnica de amostragem passiva, que possibilitará melhor análise dos dados de cada micro-região.

- Realização de monitoramento mais amplo, com no mínimo dois anos de amostragem, bem como aumentar a gama de compostos orgânicos voláteis analisados.

## REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). RESOLUÇÃO ANP Nº 40, de 25.10.2013 - Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 28 out. 2013 - REPUBLICADA DOU 30.10.2013.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, Resolução RE nº 899, de 29/05/2003. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 02 jun. 2003.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Tox FAQs for toluene. Atlanta. 2p, 2001.

\_\_\_\_\_. Interaction Profile for: Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX), 137p, 2004.

\_\_\_\_\_. Public health statement for benzene. Atlanta. 7p., 2007.

\_\_\_\_\_. *Toxicological Profile for Ethylbenzene, 341p., 2010.*

AITIO, K.; WADA, H. Behavioral approaches to toluene intoxication. Environmental Research, San Diego, v.62, p.53-62, 1993.

AKBARI, H.; POMERANTZ, M.; TAHA, H. Cool surfaces and shade trees to reduce energy use and improve air quality in urban areas. Solar Energy, Great Britain, v. 70, n. 3, p. 295–310, 2001.

ALBUQUERQUE E.L., TOMAZ E. Validação da amostragem passiva de BTEX na atmosfera de São Paulo, Brasil. In: Anais do 30<sup>o</sup> Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Punta del Este , 2006.

ALBUQUERQUE, E.L. Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera Urbana da Região Metropolitana de São Paulo. Tese de Doutorado, Faculdade da Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. Química Orgânica, Editora Guanabara dois, 2th, Rio de Janeiro, Brasil, Cap. 8, p. 155-182, 1978.

ANDINO, J.M; VIVIER-BUNGE, A. Tropospheric Chemistry of Aromatic Compounds Emitted from Anthropogenic Sources. Waltham, 2008.

ANDRIETTA, L.C.G.; TOMAZ, E.; TRESMONDI, A.C.C.L.; CREMASCO, M.A. Experimental determination of benzene uptake rate in Tenax TA diffusive samplers. Química Nova, v. 33, n. 5, p. 1034-1038, 2010.

AO, C.H.; LEE, S.C. Removal of indoor air ppb level volatile organic compounds (VOC) and NO<sub>x</sub> by heterogeneous photocatalysis. Better Air Quality in Asian and Pacific Rim Cities (BAQ 2002). 16 – 18 dez., Hong Kong SAR, 2002.

AO, C.H.; LEE, S.C.; ZOU, S.C.; MAK, C.L. Inhibition effect of SO<sub>2</sub> on NO<sub>x</sub> and VOC during the photodegradation of synchronous indoor air pollutants at parts per billion (ppb) level by TiO<sub>2</sub>. Applied Catalysis B: Environmental, v.49, n.3, p.187 – 193, 2004.

ASTEL, A. M.; LUIGI GIORGINI, L.; MISTARO, A.; PELLEGRINI, I.; COZZUTTO, S.; BARBIERI, P. Urban BTEX Spatiotemporal Exposure Assessment by Chemometric Expertise. Water, Air and Soil Pollution, v. 224, p. 1-17, 2013.

ATKINSON, R.; AREY, J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens. Environmental Health Perspectives 102 (Suppl. 4), p.117-126, 1994.

ATKINSON, R. Gas Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds, p.65-89; in: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environmental Science and Technology V.4, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 1995.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOC and NO<sub>x</sub>. Atmospheric Environment, v. 34, p. 2063 - 2101, 2000.

BAEK, S. O.; GOLDSTONE, M. E.; KIRK, P. W. W.; LESTER, J. N. ; PERRY, R. Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following a reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom. The Science of the Total Environment. 111, p.169-199,1992.

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 n. 38, p. 6583–6599, 2004.

BAHIA. Conselho Estadual de Meio Ambiente - CEPRAM, Resolução nº 2113, de 22 de outubro de 1999.

BAILEY, J.C.; EGGLESTON, S. The contribution of gasoline fuelled vehicle exhaust to the UK speciated hydrocarbon inventory. Science of Total Environment, v.134, n.1-3, p.263 - 271, 1993.

BALLACH, J.; GREUTER, B.; SCHULTZ, E.; JAESCHKE, W. Variations of uptake rates in benzene diffusive sampling as a function of ambiente conditions. The Science of the Total Environment, v.234/244, p.203-217, 1999.

BALTUSSEN, E.; DAVID, F.; SANDRA, P. CRAMERS, C. On the performance and inertness of different materials used for the enrichment of sulfur compounds from air and gaseous samples. Journal of Chromatography A: nº 864, p.345-350, 1999.

BECHER, R.; HONGSLO, J.K.; JANTUNEN, M.J.; DYBING, E. Environmental chemicals relevant for respiratory hypersensitivity: the indoor environment. *Toxicology Letters*: nº 86 p.155-162, 1996.

BERGIN, M.; CARTER, W. P. L.; MILFORD, J. *et al.* Reactivity Assessments, U. S. Environmental Protection Agency, may, 1999.

BORREGO, C.; GOMES, P.; BARROS, N.; MIRANDA, A. I. Importance of handling organic atmospheric pollutants for assessing air quality. *Journal of Chromatography*. 889, p.271-279, 2000.

BOTELHO, M. L. Desenvolvimento de metodologia analítica para metanol e etanol na atmosfera. Tese de doutorado em Química Analítica. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. Salvador, BA, 2000.

BRAGA, A.; BOHM, G. M.; PEREIRA, L.A.; SALDIVA, P. N. Poluição Atmosférica e Saúde Humana. *Rev. da USP*, p. 58-71, 2001.

BRASIL. Norma Regulamentadora (NR)-15 - Atividades e Operações Insalubres, 6 Julho de 1978. Ministério do Trabalho e do Emprego-MTE.

\_\_\_\_\_. Resolução CONAMA nº 003, de 28 de junho de 1990. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, jun. 1990.

\_\_\_\_\_. Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), Brasília, nov. 2011a.

\_\_\_\_\_. Comunicados do Ipea nº 113: Poluição veicular atmosférica. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Brasília, set. 2011b.

BROCCO, D.; FRATARCANGELI, R.; LEPORE, L.; PETRICCA, M.; VENTRONE, I. Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmospheric Environment*. v. 31, p.557-566,1997.

BROWN, R. H.; HARVEY, R. P.; PURNELL, C. J.; SAUNDERS, K. J. A diffusive sampler evaluation protocol. *American Industrial Hygiene Association Journal*, v. 45, n. 2, p. 67-75, 1984.

BROWN, R. H. Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations. *J. Environ. Monit.*, 2, p.1-9, 2000.

BRUNO, P.; CAPUTI, M.; CASELLI M.; DE GENNARO, G.; DE RIENZO, M. Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: field measurements. *Atmospheric Environment*, v. 39, p. 1347 – 1355, 2005.

BRUNO, P.; CASELLI, M.; DE GENNARO, G.; SCOLLETTA, L.; TRIZIO, L.; TUTINO, M. Assessment of the impact produced by the traffic source on VOC level in the urban area of Canosa di Puglia (Italy). *Water, Air and Soil Pollut*, v.193(1-4), p.37-50, 2008.

BUCZYNSKA, A.J.; KRATA, A.; STRANGER, M.; GODOI, A.F.L.; DEUTSCH, V.K.; BENCS, L.; NAVEAU, I.; ROEKENS, E.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric BTEX-concentrations in a area with intensive street traffic. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 311-318, 2009.

CALLEGARI-JACQUES; SIDIA, M. *Bioestatística: princípios e aplicações*. Porto Alegre: Artemed, 255p. 2003.

CAMEL, V.; CAUDE, M. Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. *J. Chromatogr. A*, 710, p.3-19, 1995.

CAO, X. L.; HEWITT, C. N. Application of passive samplers to the monitoring of low concentration organic vapours in indoor and ambient air: a review. *Environmental Technology*, v. 12, p. 1055-1062, 1991.

CAO, X. L.; HEWITT, C. N . Build-up of artifacts on adsorbents during storage and its effect on passive sampling and gas chromatography-flame ionization detection of low concentrations of volatile organic compounds in air. *Journal of Chromatography A*, 68 p. 368-374, 1994.

CARMICHAEL, G. R.; FERM, M.; THONGBOONCHOO, N.; WOO, J.-H.; CHAN, L. Y.; MURANO, K.; VIET, P. H.; MOSSBERG, C.; BALA, R.; BOONJAWAT, J.; UPATUM, P.; MOHAN, M.; ADHIKARY, S. P.; SHRESTHA, A. B.; PIENAAR, J. J.; BRUNKE, E. B.; CHEN, T.; JIE, T.; GUOAN, D.; PENG, L. C.; DHIHARTO, S.; HARJANTO, H.; JOSE, A. M.; KIMANI, W.; KIROUANE, A.; LACAUX, J.-P.; RICHARD, S.; BARTUREN, O.; CERDA, J. C.; ATHAYDE, A.; TAVARES, T.; COTRINA, J. S.; BILICI, E. Measurements of sulfur dioxide, ozone and ammonia concentrations in Asia, Africa and South America using passive samplers. *Atmos. Environ.*, v.37, p.1293-1308, 2003.

CARTER, W. P. L. *Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds*, EPA 600/3-91-050. U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC (August), 1991.

CARTER, W. P. L. *Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds*, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, v. 44, January, p. 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 Contract 95-308, University of California, USA, 2000.

CARTER, W. P. L. *Updated Maximum Incremental Reactivity Scale and Hydrocarbon Bin Reactivities for Regulatory Applications*. Report Prepared for California Air Resources Board Contract 07-339, 2010.

CASELLI, M.; DE GENNARO, G.; MARZOCCA, A.; TRIZIO, L.; TUTINO, M. Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy). *Chemosphere*, v.81, n.3, p.306 - 311, 2010.

CASTRO, B.P.; MACHADO, G.S.; BAUERFELDT, G.F.; FORTES, J.D.N.; MARTINS, E.M. Assessment of the BTEX concentrations and reactivity in a confined parking area in Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment*, 104, p.22-26, 2015.

CHIRIAC, R.; CARRÉ, J.; PERRODIN, Y.; VAILLANT, H.; GASSO, S.; MIELE, P. Study of the dispersion of VOC emitted by a municipal solid waste landfill, *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 1926-1931, 2009.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). Ficha de Informação Toxicológica do Tolueno, 2012a.

\_\_\_\_\_. Ficha de Informação Toxicológica do Xileno, 2012b.

CHAMEIDES, W.L.; LINDSAY, R.W.; RICHARDSON, J. KIANG, C.S., The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as case study. *Science*, v.241, n.4872, p.1473 - 1475, 1988.

CHAN, C.Y.; CHAN, L.Y.; WANG, X.M.; LIU, Y.M.; LEE, S.C.; ZOU, S.C.; SHENG, G.Y.; FU, J.F. Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong. *Atmos Environ* 36, p.2039–2047, 2002.

CIOLA, R. Fundamentos da Cromatografia a Gás. Editora Edgard Blücher, 2ª edição, São Paulo, Brasil, 1985.

COCHEO, V.; BOARETTO, C.; SACCO, P. High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 57, p.897-904, 1996.

COCHEO, C.; BOARETTO, C.; PAGANI, D.; QUAGLIO, F.; SACCO, P.; ZARATIN, L.; COTTICA, D. Field evaluation of thermal and chemical desorption BTEX radial diffusive sampler Radiello compared with active (pumped) samplers for ambient air measurements. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 11, p. 297-306, 2009.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. e BONATO, P. Fundamentos de Cromatografia. Editora da Unicamp, Campinas, Brasil, 2006.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. A Two-year Monitoring Program of Aromatic Hydrocarbons in Rio de Janeiro Downtown Area. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 18, No. 3, p. 539-543, 2007.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G.; MARQUES, M.R.C.; OLIVEIRA, K. M.P.G. The impact of BTEX emissions from gas stations into the atmosphere, *Atmospheric Pollution Research*, v. 3, p. 163-169, 2012.

COX, R.M. The use of passive sampling to monitor forest exposure to O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>: a review and some case studies. *Environmental Pollution*: vol.126 Issue 3, p. 301-311, 2003.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 406-411, 2002.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P.; NOVAES, J. A. P.; TAVARES, T. M. Laboratory validation of a passive sampler for SO<sub>2</sub> atmospheric monitoring, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 1, p. 50-57, 2005.

CRUZ, L. P. S., Desenvolvimento e validação de amostradores passivos para o monitoramento de poluentes atmosféricos. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2007.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. *Química Nova*, v. 31, n. 5, p.1180-1189, 2008.

DABNEY, B. REPROTEXT data base, Vol.22, Denver: Micromedex Inc., 1994.

DERWENT, R. G., Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere, pp. 1-15, In: HESTER, R. E.; 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.

Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN) 2014, disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/frota2014.htm>>, Acesso em: 23 set. 2014.

DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H.; WITTMANN, G. Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 9 e 10, p. 637-646, 2002.

DIETZE, M; DIETRICH, P. A field comparison of BTEX mass flow rates based on integral pumping tests and point scale measurements. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 122, p. 1-15, 2011.

Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official Journal of the European Union*, L 152, p.1-44, 2008.

DONOVAN, G. H.; BUTRY, D. T. The value of shade: Estimating the effect of urban trees on summertime electricity use. *Energy and Buildings*, USA, v. 41, p. 662-668, 2009.

DUTTA, C., SOM, D.; CHATTERJEE, A.; MUKHERJEE, A.K.; JANA, T.K.; SEN, S. Mixing ratios of carbonyls and BTEX in ambient air of Kolkata, India and their associated health risk. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.148, n.1 - 4, p.97 - 107, 2009.



FERNANDES, M.B.; BRICKUS, L.S.R.; MOREIRA, J.C.; CARDOSO, J.N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*, v. 47, p. 417-425, 2002.

FERREIRA, S.L.; SANTOS, A.M.; SOUZA, G.R. Análise por Cromatografia Gasosa de BTEX nas Emissões de Motor de Combustão Interna Alimentado com Diesel e Mistura Diesel-Biodiesel (B10). *Química Nova*, v.31, n.3, p.539-545, 2008.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR., J. N. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. *Science*, 276, p.1045-1050, 1997.

FINLAYSON-PITTS, B.J., PITTS JR., J.N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, USA, p. 969, 2000.

GAIR, A. J.; PENKETT, S. A. The Effects of Wind Speed and Turbulence on the Performance of Diffusion Tube Samplers. *Atmos. Environ*, 29(18), p2529-2533, 1995.

GEE, I. L.; SOLLARS, C. J., Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities. *Chemosphere*. V. 36, p 2497-2506, 1998.

GELENCŠÉR, A.; SISZLER, K.; HLAVAY, F. Toluene-benzene concentration ratio as a tool for characterising the distance from vehicular emission sources. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, p 2869-2872, 1997.

GODOI, A. F. L.; GODOI, R. H. M.; AZEVEDO, R.; MARANHO, L. T. Poluição e a densidade de vegetação: BTEX em algumas áreas públicas de Curitiba –PR, Brasil. *Química Nova*, v. 33, n. 4, p.827-833, 2010.

GORDON, C.S.; LOWE J.T. USA Patent 1644014. 1927.

GÓRECKI, T.; NAMIEŚNIK, J. Passive sampling. *Trends Anal. Chem.*, 21(4), p.276-291, 2002.

GROSJEAN, E.; RASMUSSEN, R. A.; GROSJEAN, D. Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 32, n. 20, p. 3371-3379, ISSN 1352-2310. 1998a.

GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.; RASMUSSEN, R. A. Ambient Concentrations, Sources, Emission Rates, and Photochemical Reactivity of C2 – C10 Hydrocarbons in Porto Alegre, Brazil; *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, n. 14, p. 2061-2069, 1998b.

GROSJEAN, E., RASMUSSEN, R.A., GROSJEAN, D. Toxic air contaminants in Porto Alegre, Brazil. *Environ. Sci. Technol* 33, p.1970–1978, 1999.

GUICHERIT, R. Traffic as a source of volatile hydrocarbons in ambient air. *Sci. Total Environ.*, v.205, p.201-213, 1997.

HAKOLA, H.; TARVAINEN, V.; LAURILA, T.; HILTUNEN, V.; HELLEN, H.; KERONEN, P. Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest. *Atmos Environ*, v. 37: p.1623–1634, 2003.

HANSEN, A.B.; PALMGREN, F. VOC in air pollutants in Copenhagen. *The Science of the Total Environment*: n°189/190, p.451- 457, 1996.

HARPER, M. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A*, v. 885, n. 1-2, p. 129-151, 2000.

HARRISON, R. M.; SMITH, D. J. T.; LUHANA, L. Source Apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K.. *Environmental Science & Technology* 30, p.825-832, 1996.

HASS, U.; LUND, S.P.; SIMONSEN, L.; FRIES, A.S. Effects of prenatal exposure to xylene on postnatal development and behavior in rats. *Neurotoxicol Teratol*.17(3), p.341-349, 1995.

HARTMANN, R.; VOGHT, U.; BAUMBACH, G.; SEYFIOGLU, R.; MUEZZINOGLU, A. Results of emission and ambient air measurements of VOC in Izmir. *Environ Res Forum*;7–8, p.107–112, 1997.

Hazardous Substances Data Bank (HSDB). National Library of Medicine. Toluene Denver: Micromedex Inc., 1994.

HEEB, N.V.; FORSS, A.M.; BACH, C.; REIMANN, S.; HERZOG, A.; JÄCKLE, H.W. A comparison of benzene, toluene and C2-benzene mixing ratios in automotive exhaust and in the suburban atmosphere during the introduction of catalytic converter technology to the Swiss Car Fleet. *Atmos Environ* 34, p.3103–3116, 2000.

HELMIG, D. Air analysis by gas chromatography. *Journal of chromatography A*: n°843, p.129-146, 1999.

HENDERSON, R.F. Aromatic Hydrocarbons- Benzene and Other Alkylbenzenes. In: HARRIS, R *et al*. *Patty's industrial hygiene and toxicology*. 5<sup>a</sup>. Ed. New York: Wiley-Interscience, 2005.

HO, K.; LEE, S.; GUO, H.; TSAI, W. Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOC) in the atmosphere of Hong Kong. *Sci Total Environ* v.322(1), p.155–166, 2004.

HONG, Y.J.; JENG, H.A.; GAU, Y.Y.; LIN, C.; LEE, I.L. Distributions of volatile organic compounds in ambient air of Kaohsiung, Taiwan. *Environ Monit Assess* 119, p.43–56, 2006.

HOQUE, R.R.; KHILLARE, P.; AGARWAL, T.; SHRIDHAR, V.; BALACHANDRAN, S. Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India. *Sci Total Environ* v. 392(1), p 30–40, 2008.

HOSHI, J.; AMANO, S.; SASAKI, Y.; KORENAGA, T. Investigation and estimation of emission sources of 54 volatile organic compounds in ambient air in Tokyo. *Atmospheric Environment*, v.42, n.10, p.2383 – 2393, 2008.

HSIEH, C.C.; TSAI, J.H. VOC concentration characteristics in Southern Taiwan. *Chemosphere*, v. 50, p.545 –556. 2003.

HSIEH, L.T.; YANG, H.H.; CHEN, H.W. Ambient BTEX and MTBE in the neighborhoods of different industrial parks in Southern Taiwan. *J Hazard Mater* 128, p.106–115, 2006.

HUBERT, P.; CHIAP, P.; CROMMEN, J.; BOULANGER, B.; CHAPUZET, E.; MERCIER, N.; BERVOAS-MARTIN, S.; CHEVALIER, P.; GRANDJEAN, D.; LAGORCE, P.; LALLIER, M.; LAPARRA, M.C.; LAURENTIE, M.; NIVE, J.C. The SFSTP guide on the validation of chromatographic methods for drug bioanalysis: from the Washington Conference to the laboratory. *Analytica Chimica Acta*, 391, p. 135-148,1999.

HUYBRECHTS, T.; DEWULF, J.; MOERMAN, O.; LANGENHOVE, H. V. Evaluation of purge-and-trap-high-resolution gas chromatograph-mas spectrometry for the determination of 27 volatil compounds in marine water at the ng-1 concentration level. *Journal of Chromatography A*: nº 893, p. 367-382, 2000.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. DOQ-CGCRE-008 – Revisão 03, 2010.

Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Disponível em [http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=home/page&page=rede\\_estacoes\\_auto\\_graf](http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=home/page&page=rede_estacoes_auto_graf). Acesso em: 20 dez. 2014.

International Agency for Research on Cancer (IARC)- Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; Overall Evaluations of Carcinogenicity, vol. 1-42, Suppl 7, 1987.

International Programme on Chemical Safety (IPCS/INCHEM). Environmental Health Criteria 150, First draft prepared by Dr E.E. McConnell,Raleigh, North Carolina, USA, 1993.

\_\_\_\_\_. Environmental Health Criteria 186, First draft prepared by Dr. Lundberg, P.; Howe, P.D; Dobson, S. Geneva, Itália, 1996.

KALENGE, S.; LEBOUF, R.F.; HOPKE, P.K.; ROSSNER, A.; BENEDICT-DUNN, A. Assessment of exposure to outdoor BTEX concentrations on the Saint Regis Mohawk Tribe reservation at Akwesasne New York State. *Air Qual Atmos Health* 6, p.181–193, 2013.

KENNEDY, E. R.; FISCHBACH, T. J.; SONG, R.; ELLER, P.M.; SHULMAN, S.A. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. DHHS (NIOSH) Publication No. 95-117, 1995.

KERBACHI, R.; BOUGHEDAOU, M.; BOUNOUA, L.; KEDDAM, M. Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers. *Atmospheric Environment*, v.40, p 3995–4003, 2006.

KEYMEULEN, R.; MIKLÓS, G.; HÉBERGER, K.; PRKSANE, A.; LANGENHOVE, H.V. Benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes in ambient air and *Pinus sylvestris* L. needles: a comparative study between Belgium, Hungary and Latvia. *Atmospheric Environment*: vol 35, p. 6327-6335, 2001.

KHODER, M.I. Ambient Levels of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of Greater Cairo, *Atmos. Environ*, 41, p.554–566, 2007.

KIM, K.-H.; KIM, M.-Y. The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the Nan-Ji-Do abandoned landfill site in Seoul. *Atmospheric Environment* 36, p.2433–2446, 2002.

KLUPPEL, G.P. Traçado e clima urbano em Salvador no século XIX. *Anais: Seminário de História da Cidade e do Urbanismo*, v. 6, n. 2, 2012.

KOUSKY, V.E. Frontal influences on northeast Brazil. *Monthly Weather Review*, v.107, p.1140-1153, 1979.

KRÓL, S.; ZABIEGAŁA, B.; NAMIEŚNIK, J. Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 29, n. 9, p. 1101 – 1112, 2010.

KRUPA, S. V.; LEGGE, A. H. Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective. *Environ. Pollut.*, 107, p.31-45, 2000.

KUMAR, A.; TYAGI, S.K. Benzene and toluene profiles in ambient air of Delhi as determine by active sampling and GC analyses. *J Scie Ind Res* 65, p.252–257, 2006.

LEE, K.; YANAGISAWA, Y.; SPENGLER, J.D.; BILLICK, I.H. Wind velocity effects on sampling rate of NO<sub>2</sub> badge. *J Expo Anal Environ Epidemiol*, 2, p.207-219,1992.

LE CLOIREC, P.; FANLO, J. L.; DEGORGE-DUMAS, J. R. Odeurs et desodorisation industrielles. Alès: Ecole des Mines D'Alès, 266p, 1991.

LI, C-H.; LIN, Y-C.; LEE, W-J.; TSAI, P-J. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and their carcinogenic potencies from cooking sources to the urban atmosphere. *Environ. Health Perspect.* v. 111, p. 483-487, 2003.

LIU, J.; UM, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, Z.; WANG, X.; LIU, Y.; SUN, Z. Atmospheric levels of the BTEX compounds during the 2008 Olympic Games in the urban area of Beijing. *Sci Tot Environ* 408, p.109–116, 2009.

LUGG, G.A.; Diffusion Coefficients of Some Organic and Other Vapors in Air. *Anal. Chemistry*, n.40, p. 1072-1077, 1968.

MA, T. H. Tradescantia micronucleos bioassay and pollen tube chromatid aberration test for in situ monitoring and mutagen screening. *Environmental Health Perspective*. v. 37, p. 85-90. 1981.

MANAHAN, S. E., *Environmental Chemistry, Sixth Edition*, Lewis Publishers, 1994.

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry, Seventh Edition*, Lewis Publishers, 2000.

MARĆ, M.; ZABIEGAŁA, B.; SIMEONOV, V.; NAMIESNIK, J. The Relationships Between BTEX, NO<sub>x</sub>, and O<sub>3</sub> Concentrations in Urban Air in Gdansk and Gdynia, Poland. *Clean – Soil, Air, Water*, 41, p.1–11, 2014.

MARTINS, L. D. Sensibilidade da formação de ozônio troposférico às emissões veiculares na Região metropolitana de São Paulo. Tese de doutorado, Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2007.

MARTINS, L.D.; ANDRADE, M.F.; YNOUE, R.Y.; ALBUQUERQUE, E.D.; TOMAZ, E.; VASCONCELLOS, P.C. Ambiental volatile organic compounds in the megacity of São Paulo. *Química Nova*, v. 31, n. 9, p. 2009-2013, 2008.

MATYSIK, S.; RAMADAN, A.B.; SCHLINK, U. Spatial and temporal variation of outdoor and indoor exposure of volatile organic compounds in Greater Cairo. *Atmos Pollut Res* 1, p.94–101, 2010.

MCPHERSON, E.G.; NOWAK, D. J.; ROWNTREE, R. A. Chicago's Urban Forest Ecosystem: Results of the Chicago Urban Forest Climate Project. Radnor: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Northeastern Forest Experiment Station, 201 p. (Gen. Tech. Rep. NE-186), 1994.

MCPHERSON, E.G.; SCOTT, K.I.; SIMPSON, J.R. Estimating cost effectiveness of residential yard trees improvement air quality in Sacramento, California using existing models. *Atmospheric Environment: Oxford*, v. 32, n. 1, p. 75-84, 1998.

MIGUEL H. A. Poluição atmosférica urbana no Brasil: uma visão geral. *Química Nova*, v. 15, n, 02, p. 118-125, 1992.

MILLER, J. C.; MILLER, J. N. *Statistics for Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1984.

MILLER, L.; XU, X.; , LUGINAAH, I. Spatial variability of volatile organic compound concentrations in Sarnia, Ontario, Canada. *J Toxic Environ Health A* 72(9), p.610–624. 2009.

MILLER, L.; LAMKE, L. D.; XU, X.; MOLARONI, S. M.; YOU, H.; WHEELER, A. J.; BOOZA, J., *et al.* Intra-Urban Correlation and Spatial Variability of Air Toxics across an International Airshed in Detroit Michigan (USA) and Windsor, Ontario (Canada), *Atmos. Environ*, 44, p.1162–1174, 2010.

MILLER, L.; XU, X.; WHEELER, A.; ATARI, D.O.; GRGICAK-MANNION, A.; LUGINAAH, I. Spatial Variability Application of Ratios between BTEX in Two Canadian Cities, *Sci. World J.*, v.11, p.2536–2549, 2011.

MING-HO, Y. *Environmental Toxicology: biological and health effects of pollutants*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2005.

MONOD, A.; SIVE, B. C.; AVINO, P. *et al.* Monoaromatic compounds in ambiente air of various cities: a focus on correlation between the xylenes and ethylbenzene. *Atmospheric Environment*, 35, p. 135-149, 2001.

MOHAMED, M. F.; KANG, D.; ANEJA, V. P. Volatile organic compounds in some urban locations in United States. *Chemosphere*. 47, p.863-882, 2002.

MUEZZINOGLU, A.; ODABASI, M.; ONAT, L. Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment*. 35, p. 753-760, 2001.

MOURA, T.; NERY, J.; ANDRADE, T.; KATZSCHNER, L. Mapeando as condições de conforto térmico em Salvador . *Revista de Urbanismo e Arquitetura*, Vol. 7, No 1, p.44-49, 2006.

NA, K.; KIM, Y.P. Seasonal characteristics of ambiente volatile organic compounds in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, v.35, p.2603–2614, 2001.

NA, K.; MOON, K-C.; KIM, Y.P. Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul. *Atmospheric Environment* v.39, p. 5517–5524, 2005.

NAMIEŚNIK, J. Preconcentration of gaseous organic pollutants in the atmosphere. *Talanta*, 35(7), p.567-587, 1988.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). *Applications manual for the revised NIOSH lifting equation*, 1994.

\_\_\_\_\_. *Manual of Analytical Methods, Hydrocarbons, Aromatic: Method 1501*, Fourth Edition, March, 2003.

NELSON, P.F.; QUIGLEY, S.M. The m, p-xylenes: ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres. *Atmospheric Environment* v. 17 (3), p.659 -662, 1983.

NERY, J.; ANDRADE, T.; MOURA, T. Primeira Aproximação para Estudo de Clima Urbano em Salvador. In: *IV Encontro Nacional de Conforto no Ambiente Construído*, Salvador. *Anais. FAUFBA/LACAM-ANTAC*, p 124-128, 1997.

Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Occupational exposure to hazardous chemicals in laboratories, Laboratory Standard 29 CFR 1910.1450, 1990.

ONURSAL, B.; GAUTAM, S.P. Vehicular Air Pollution: Experiences from Seven Latin American. World Bank Technical Paper, n.373, 1997.

Organizacion Panamericana de la Salud (OPS). Hidrocarburos aromaticos y salud: el estado del arte. In: MENDES, R. Salud ocupacional em la industria del petroleo. Bogota, 1996.

OTTO, M. Chemometrics – Statistical and Computer Application in Analytical Chemistry. Wiley-VCH, Germany, 1999.

PALMES, E.D.; GUNNISON, A.F. Personal monitoring device for gaseous contaminants. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. v. 34, p. 78-81, 1973.

PALMES, E.D.; LINDENBOOM, R. H. Ohm's law, Fick's law, and diffusion samplers for gases. Anal. Chem., v.51 (14), p. 2400–2401, 1979.

PANKOW, J.F.; LUO, W.; BENDER, D.A.; ISABELLE, L.M.; HOLLINGSWORTH, J.S.; CHEN, C.; ASHER, W.E.; ZOGORSKI, J.S. Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States. Atmospheric Environment. V.37, p 5026-5043, 2003.

PAPADAKIS, G.; TSAMIS, P.; KYRITSIS, S. An experimental investigation of the effect of shading with plants for solar control of buildings. Energy and Buildings, USA, v. 33, p. 831-836, 2001.

PARRA, M.A.; GONZÁLEZ ,L.; ELUSTONDO, D.; GARRIGÓ, J.; BERMEJO, R., SANTAMARÍA, J.M. Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. Science of The Total Environment. v.370, p 157-167, 2006.

PARRA, M.A.; ELUSTONDO, D.; BERMEJO, R.; SANTAMARÍA, J.M. Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) in a medium size city in Northern Spain. Science of the Total Environment, v. 407, n. 3, p. 999-1009,2009.

PATNAIK P. Guia geral: propriedades nocivas das substâncias químicas. Ergo, 2 ed, Belo Horizonte-MG, 2002.

PEDROZO, M.F.M.; BARBOSA, E.M.; CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M.R.; LINHARES, M.M. Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo. Cadernos de referência ambiental; v. 12. Centro de Recursos Ambientais. ISBN 85-88595-11-7, 246p Salvador, 2002.

PEKEY, B.; YILMAZ, H. The use of passive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey. *Microchemical Journal* 97, p.213–219, 2011.

PENNEQUIN-CARDINAL, A.; PLAISANCE, H.; LOCOGE, N.; RAMALHO, O.; KIRCHNER, S.; GALLOO, J.C. Dependence on sampling rates of Radiello diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time. *Talanta*, 15; 65(5), p.1233-40, 2005.

PENTEADO, J.C.P.; MAGALHÃES, D.; MASINI, J.C. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. *Química Nova*, v. 31, n. 8, p. 2190-2193, 2008.

PEREIRA, Thiago. Frota de veículos triplica, mas estrutura não atende à demanda. *Tribuna da Bahia*, Bahia, 07 mai. 2012. Disponível em: <<http://www.tribunadabahia.com.br/2012/05/07/frota-de-veiculos-triplica-mas-estrutura-nao-atende-a-demanda>>. Acesso em: 10 jun. 2014.

PERRY, R.; GEE, I.L. Vehicle emissions in relation to fuel composition. *Sci Tot Environ* 169, p.149–156,1995.

PISTIKOPOULOS, P.; MASCLLET, P.; MOUVIER, G. A receptor model adapted to reactive species: polycyclic aromatic hydrocarbons; evaluation of source contributions in an open urban site - 1. Particle compounds. *Atmospheric Environment*. 24<sup>a</sup>, p. 1189- 1197, 1990.

PLAISANCE, H.; SAGNIER, I.; SAISON, J.Y.; GALLOO, J.C.; GUILLERMO, R. Performances and application of a passive sampling method for the simultaneous determination of nitrogen dioxide and sulfur dioxide in ambient air. *Environ. Monit. Assn.*, 79, p.301-315, 2002.

POPE III *et al.* Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA(r) Journal of the American Medical Association*. v. 287, n. 9, p. 1132-1141. 2002.

POOLE, C.F.; POOLE, S.K. Gas Chromatography, p. A393-A447, in: HEFTMANN, E. *Chromatography – Fundamentals and applications of chromatography and related differential migration methods*, part A: Fundamentals and techniques. Elsevier Science Publishers, 5th edition, USA, 1992.

RAS, M.R.; BORRULL, F.; MARCE, R.M. Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 28, No. 3, 2009.

RAS-MALLORQUÍ, M.R.; MARCÉ-RECASENS, 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, n. 3, p. 941-950, 2007.



REIS, S.; SIMPSON, D.; FRIEDRICH, R.; JONSON, J.E.; UNGER, S.; OBERMEIER, A. Road traffic emissions-predictions of future contributions to regional ozone levels in Europe. *Atmospheric Environment* 34, p.4701–4710, 2000.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, Vol. 27, No. 5, p.771-780, 2004.

RODRIGUES, D.G.; TRESMONDI, A.C.C.L.; ALBUQUERQUE, E.L.; TOMAZ, E. Avaliação das concentrações de compostos orgânicos voláteis no município de espírito santo do Pinhal-SP através de amostragem passiva – Parte I. *Engenharia Ambiental. Espírito Santo do Pinhal*, v. 4, n. 2, p. 038-051, 2007.

ROSE, V.E.; PERKINS, J.L. Passive dosimetry - state of the art review. *Am.Ind. Hyg. Assoc. J.*, 43(8), p.605-621, 1982.

ROUKOS, J.; RIFFAULT, V.; LOCOGE, N.; PLAISANCE, H. VOC in an urban and industrial harbor on the French NorthSea coast during two contrasted meteorological situations. *Environmental Pollution*, 157, p.3001–3009, 2009.

SACK, T.M.; STEELE, D.H.; HAMMERSTROM, K.; REMMERS, J. A survey of household products for volatile organic compounds. *Atmospheric Environment* 26A, p.1063–1070, 1992.

SALDIVA, P.H.N.; KING, M.; DELMONTE, V.L.C.; MACCHIONE, M.; PARADA, M.A.C.; DALIBERTO, M.L.; SAKAE, R.S.; CRIADO, P.M.P.; PARADA, P.L.P.; ZIN, W.A.; BÖHM, G.M. Respiratory alterations due to urban air pollution: an experimental study in rats. *Environmental Research*. v. 57, p. 19-33. 1992.

SALDIVA *et al.* Air pollution and mortality in elderly people: a times-series in São Paulo. *Archives of Environmental*. v. 50, p. 159-163. 1995.

SALDIVA *et al.* Lung inflammation induced by concentrated ambient air particles is related to particle composition. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*. v. 165, p. 1610-1617, 2002.

SANTOS, F.J.; GALCERAN, M.T. The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends in analytical chemistry*, v. 21, n. 9 e 10, p. 672-685, 2002.

SCHIRMER, W.N. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SEINFELD, J. H.; SPYROS N.P. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley, New York, 2 ed, p. 138-190, 2006.

SHOOTER, D.; WATTS, S.F.; HAYNES, A.J. A passive sampler for hydrogen sulfide. *Environ. Monit. Assn.*, 38, p.11-23, 1995.

SILVA, J.M.; ZINI, C.A.; CARAMÃO, E.B. Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de agrotóxicos em sedimentos por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com micro detector de captura de elétrons. *Química Nova*, Vol. 33, No. 3, p.591-597, 2010.

SINGH, H.B.; SALAS, L.; VIEZEE, W.; SITTON, B.; FERREK, R. Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California. *Atmospheric Environment*, v.26, n.16, p.2929 - 2946, 1992.

SINGH, M.P.; RAM, K.R.; MISHRA, M.; SHRIVASTAVA, M.; SAXENA, D.K. Effects of co-exposure of benzene, toluene and xylene to *Drosophila melanogaster*: Alteration in hsp70, hsp60, hsp83, hsp26, ROS generation and oxidative stress markers. *Chemosphere*, v. 79, p. 577-587, 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª Edição, Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 2005.

SKOV, H.; HANSEN, A.B.; LORENZEN, G.; ANDERSEN, H.V.; LØFSTRØM, P.; CHRISTENSEN, C.S. Benzene exposure and the effect of traffic pollution in Copenhagen, Denmark, *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 2463-2471, 2001.

SMIT, R.; BAWDEN, K.; ORMEROD, R. Speciated hydrocarbon emissions from road traffic. *Proceedings of the 16th Clean Air and Environment Conference*, 19–22 August. CASANZ, Christchurch, New Zealand, pp. 746–757, 2002.

SOARES, L.M.V. Como obter resultados confiáveis em cromatografia. *Revista Instituto Adolfo Lutz*: 60(1) p.79-84, 2001.

STEVENSON, K.J.; STACEY, B.; WILLIS, P.G. Air quality at Heathrow Airport Annual Report for 1996, AEA Technology 1997.

TAHA, H.; DOUGLAS S.; HANEY, J. Mesoscale meteorological and air quality impacts of increased urban albedo and vegetation. *Energy and Buildings*, USA, v. 25, 1997.

TAVARES, T. M.; ROCHA, V. C. Poluição Atmosférica na Baía de Todos os Santos, *Análise e Dados*, 1(2), p.51-57, 1991.

TEIXEIRA, E.C; FELTES, S.; SANTANA, E.R.R. Estudo das emissões de fontes móveis na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. *Química Nova*, Vol. 31, No. 2, p.244-248, 2008.

THIJSSE, T.H.R.; ROEMER, M.G.M.; van OSS, R.F. Trends in large-scale VOC concentrations in the Southern Netherlands between 1991 and 1997. *Atmospheric Environment*, v.33, p.3803–3812, 1999.

THOMPSON, M.; ELLISON, S.L.R.; WOOD, R. Armonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5, p. 835–855, 2002.

TIRKKONEN, T.; MROUEH, U.M.; ORKO, I. Tenax as a collection medium for Volatile Organic Compounds, 6 NKB Committee and Work reports, Helsinki, 1995.

TRUC, V.T.Q.; OANH, N.T.K. Roadside BTEX and other gaseous air pollutants in relation to emission sources. *Atmos Environ* 41, p.7685– 7697, 2007.

UEDA, A.C. Estudo de compostos orgânicos voláteis na atmosfera da região metropolitana de Campinas. Tese de Doutorado, Faculdade da Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Compendium Method TO-17 - Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. EPA/625/R-96/010b. 53 p., 1999.

\_\_\_\_\_. Integrated Risk Information System (IRIS). Toluene; CASRN 108-88-3, 2005.

\_\_\_\_\_. Benzene TEACH Chemical Summary. Toxicity and Exposure Assessments for Children's Health, 2009.

\_\_\_\_\_. Volatile Organic Compounds (VOC) - Technical Overview, 2010. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iaq/voc2.html>>. Acesso em: 23 mar. 2014.

UCHIYAMA, S.; ASAI, M.; HASEGAWA, S. Sensitive diffusion sampler for the determination of volatile organic compounds in ambient air. *Atmospheric Environment* 33, 1913–1920, 1999.

WANG, X.; SHENG, G.; FU, J.; CHAN, C.; LEE, S.; CHAN, L.; WANG, Z. Urban roadside aromatic hydrocarbons in three cities of the Pearl River Delta, People's Republic of China. *Atmospheric Environment* 36(33), p. 5141-5148, 2002.

WANG, D.K.W.; AUSTIN, C.C. Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: canister methodology. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.386, n.4, p.1099 - 1120, 2006.

WANG, J.-L.; WANG, C.-H.; LAI, C.-H.; CHANG, C.-C.; LIU, Y.; ZHANG, Y.; LIU, S.; SHAO, M. Characterization of ozone precursors in the Pearl River Delta by time series observation of non-methane hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, v. 42, n. 25, p. 6233-6246, 2008.

WANIA, F.; SHEN, L.; LEI, Y.D.; TEIXEIRA, C.; MUIR, D.C.G. Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environmental Science Technology*: n° 37, p.1352-1359, 2003.

WEIR, B. R.; ROSENBAUM, A. S.; GARDNER, L. A.; WHITTEN, G. Z.; CARTER, W. Architectural Coatings in the South Coast Air Basin: Survey, Reactivity and Toxicity Evaluation, Final Report to the South Coast Management District, SYSAPP – 88/137, Systems Applications, Inc., San Rafael, CA (December), 1988.

World Health Organization (WHO). *Air Quality Guidelines for Europe*. 2nd ed. Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series, No. 91, 2000.

XIANG, Y.; DELBARRE, H.; SAUVAGE, S.; LÉONARDIS, T.; FOURMENTIN, M.; AUGUSTIN, P.; LOCOGE, N. Development of a methodology examining the behaviours of VOCs source apportionment with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area. *Environmental Pollution* 162(0), p.15-28, 2012.

YAMASHITA, T.; HARAGUCHI, K.; KIDO, A.; MATUSHITA, H. Determination of chlordane in air by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring. *Journal of Chromatography A*: n° 657, p.405-411, 1993.

YASSAA, N.; MEKLATI, B.Y.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; CICCIOLO, P. Polar and non-polar volatile organic compounds (VOCs) in urban Algiers and Saharan sites of Algeria. *Atmos Environ*, 35, p.787–801, 2001.

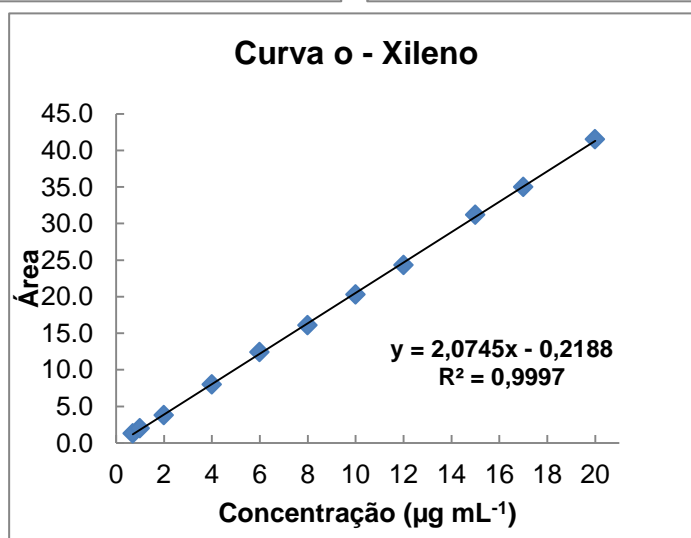
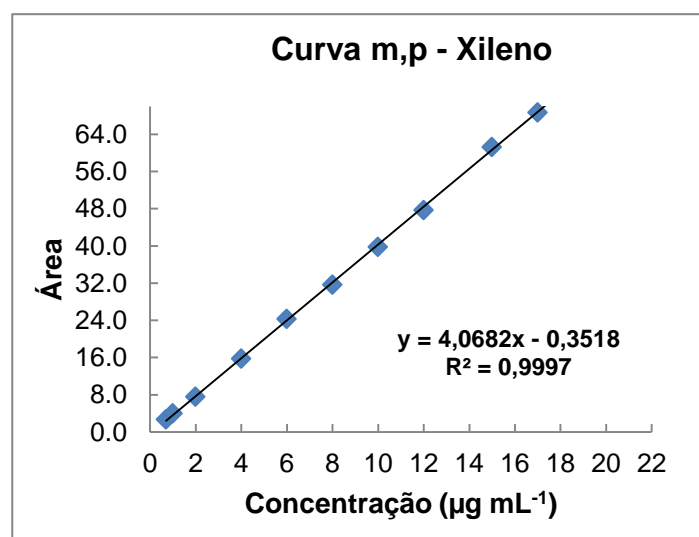
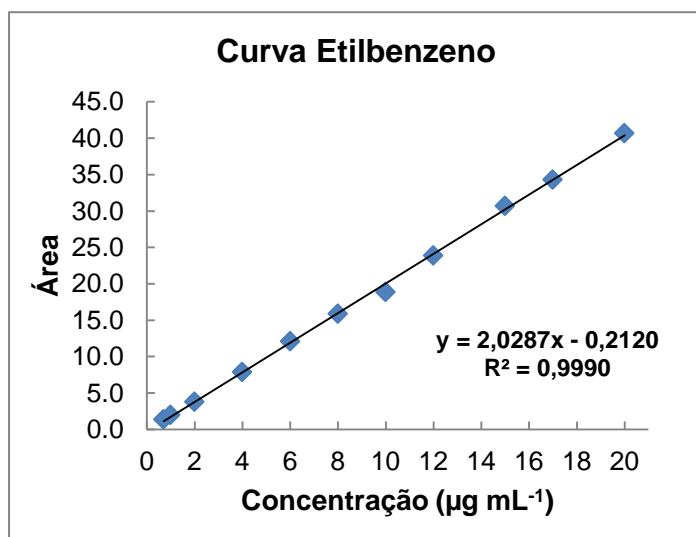
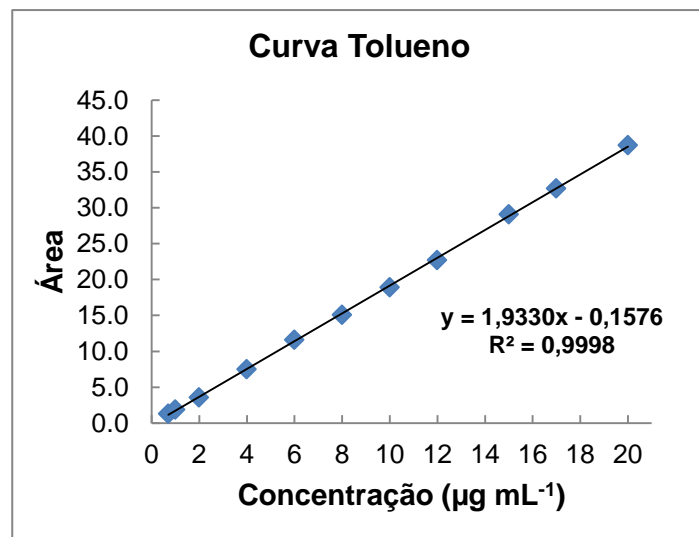
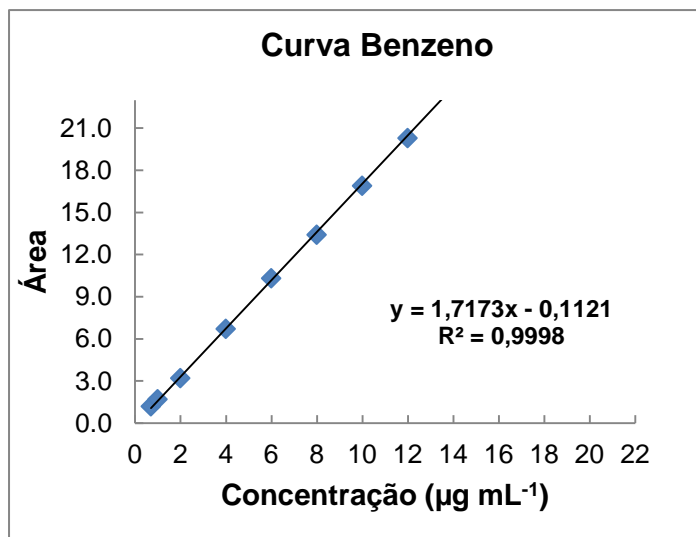
YUAN, B.; SHAO, M.; LU, S.; WANG, B. Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China. *Atmos Environ* 44, p.1919–1926, 2010.

ZABIEGAŁA, B.; URBANOWICZ, M.; SZYMANSKA, K.; NAMIESNIK, J. Application of Passive Sampling Technique for Monitoring of BTEX Concentration in Urban Air: Field Comparison of Different Types of Passive Samplers. *Journal of Chromatographic Science*, v. 48, p. 167-175, 2010.

ZHANG, Y.; MUA, Y.; LIANG, P.; XU, Z.; LIU, J.; ZHANG, H.; WANG, X.; GAO, J.; WANG, S.; CHAI, F.; MELLOUKI, A. Atmospheric BTEX and carbonyls during summer seasons of 2008e2010 in Beijing. *Atmospheric Environment* 59, p.186-191, 2012.

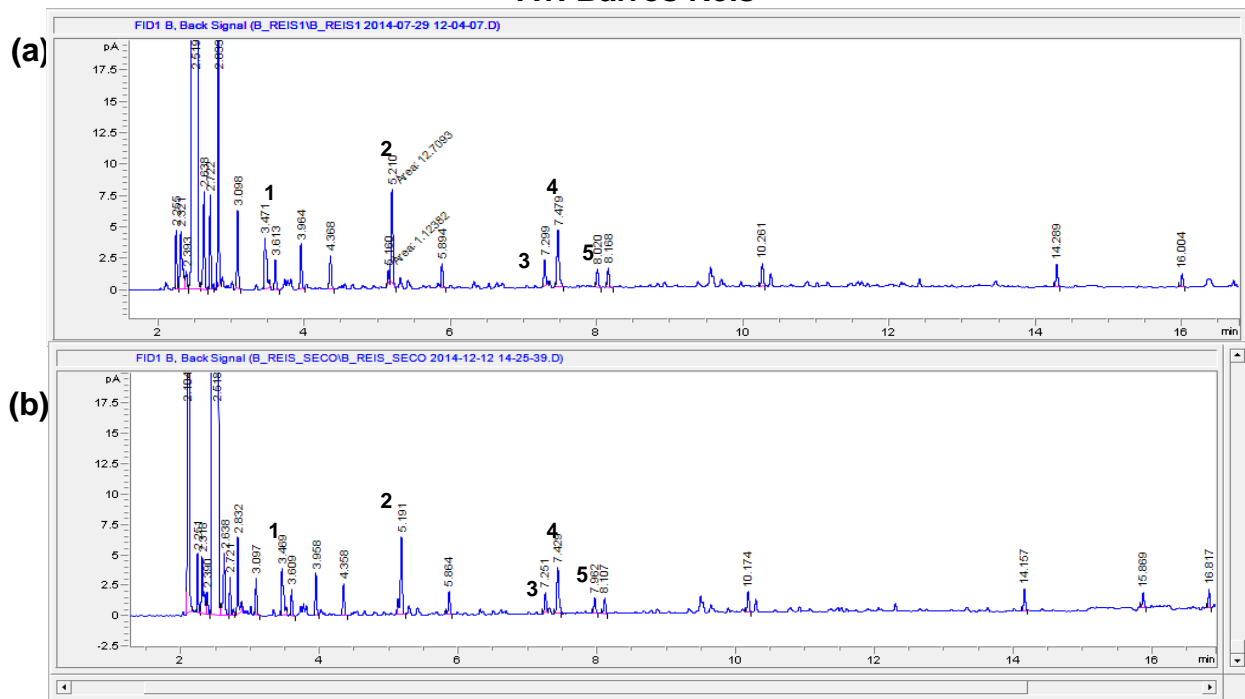
ZIELINSKA, B.; SAGEBIEL, J.C.; HARSCHFIELD, G.; GERTHER, A.V.; PIERSON, W.R. Volatile organic compounds up to C20 emitted from motor vehicles measurement methods. *Atmospheric Environment*, v.30, n.12, p.2269 – 2286, 1996.

## APÊNDICE A – Curvas de calibração dos compostos BTEX

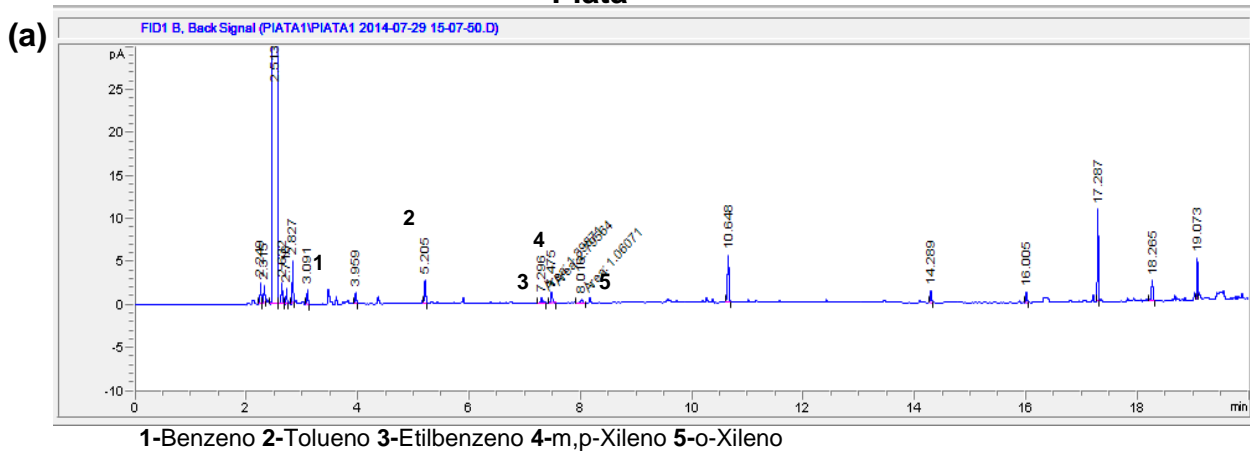


## APÊNDICE B – Cromatogramas obtidos para algumas regiões de estudo em períodos chuvoso (a) e seco (b)

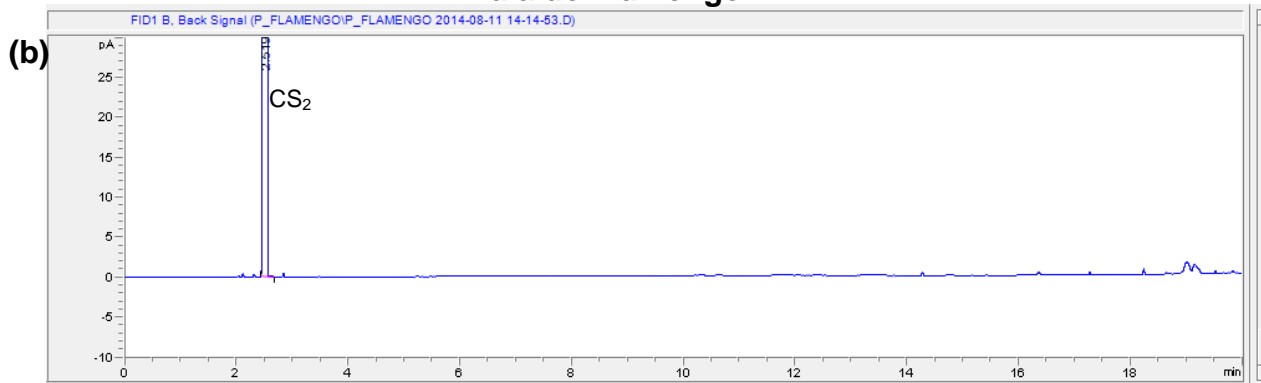
### Av. Barros Reis



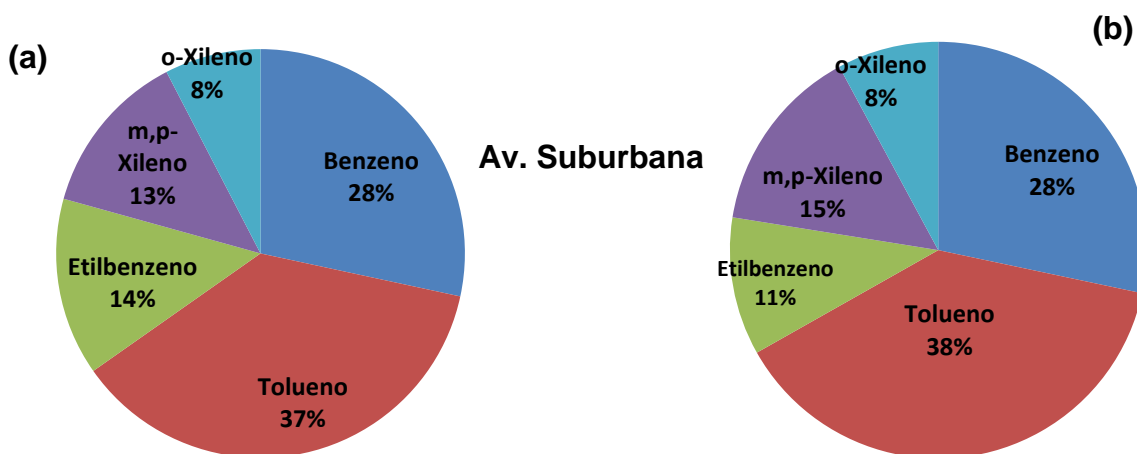
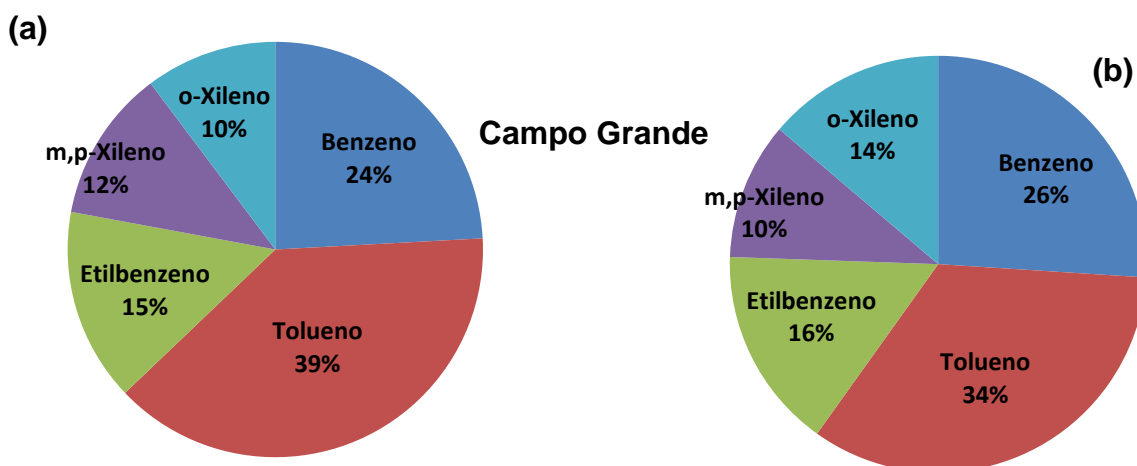
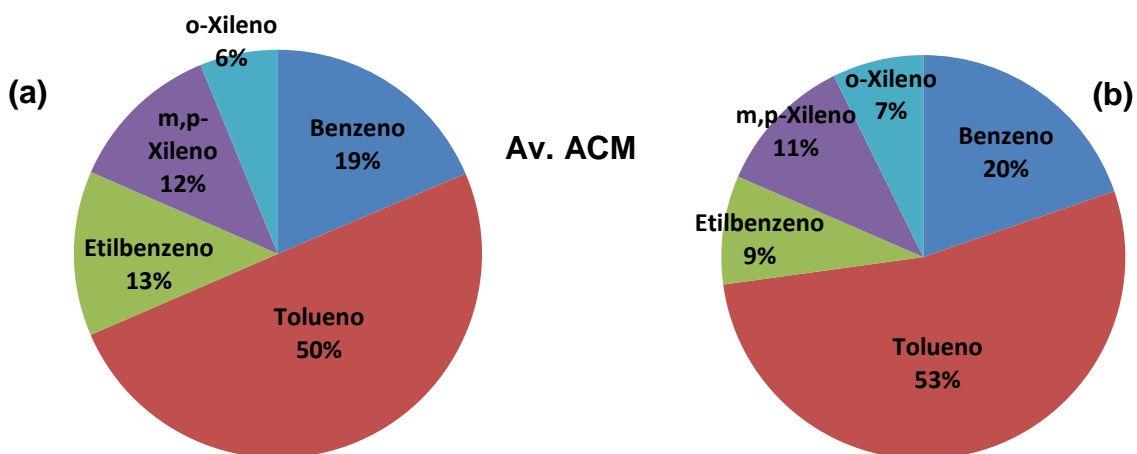
### Piatã



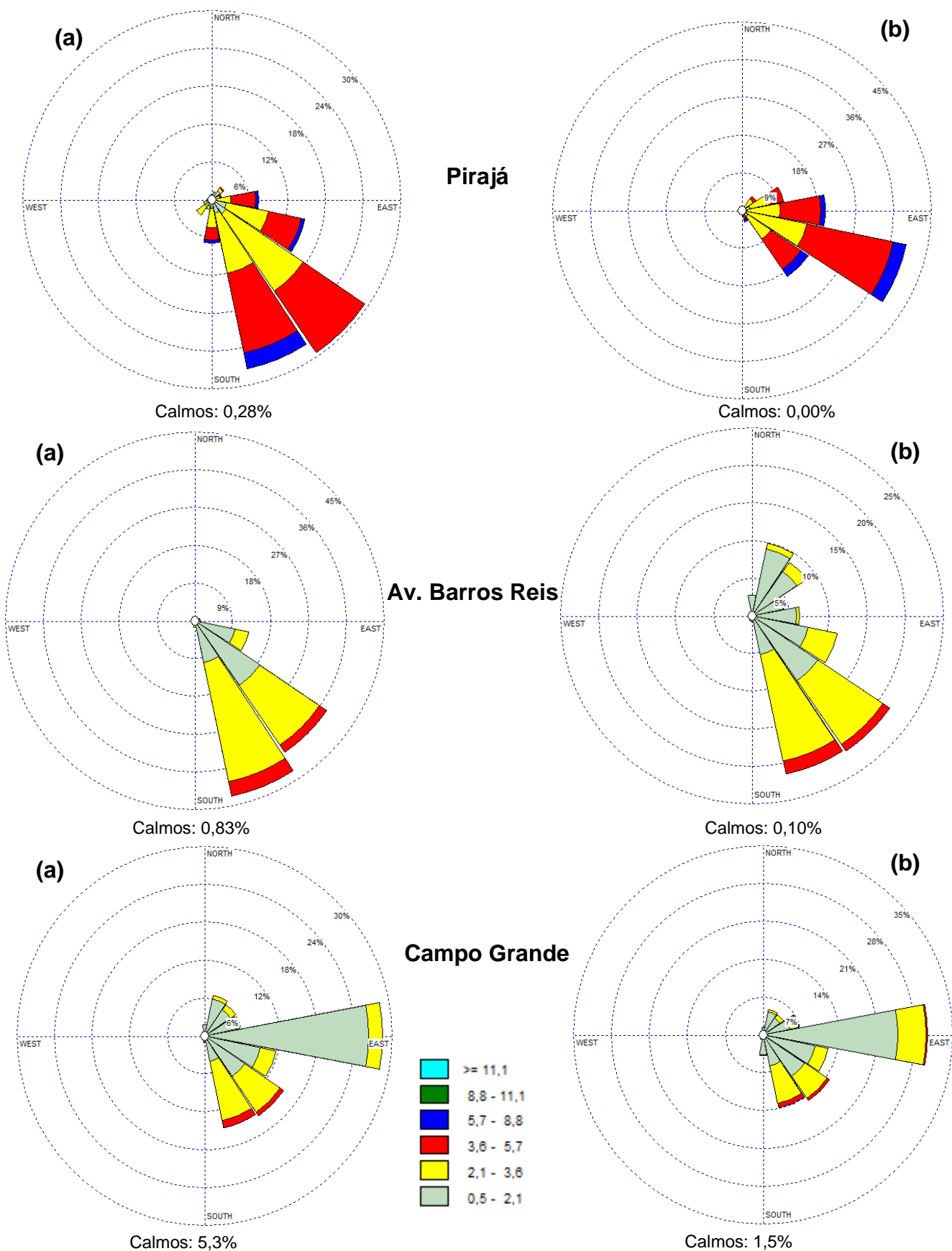
### Praia do Flamengo



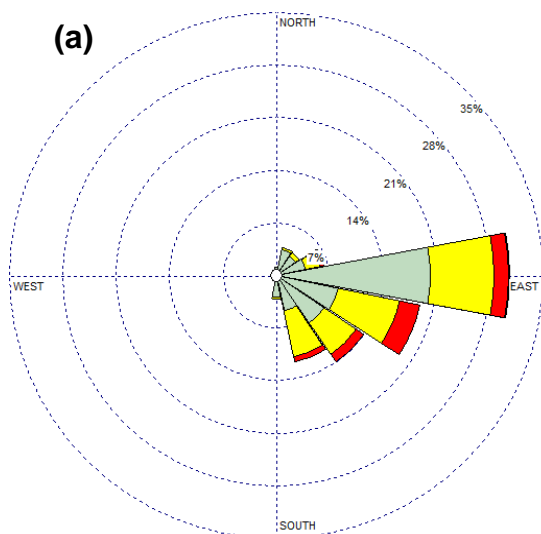
**APÊNDICE C – Gráficos do percentual de contribuição individual de BTEX em período chuvoso (a) e período seco (b)**



**APÊNDICE D –** Frequência de distribuição da direção dos ventos: (a) período chuvoso e (b) período seco

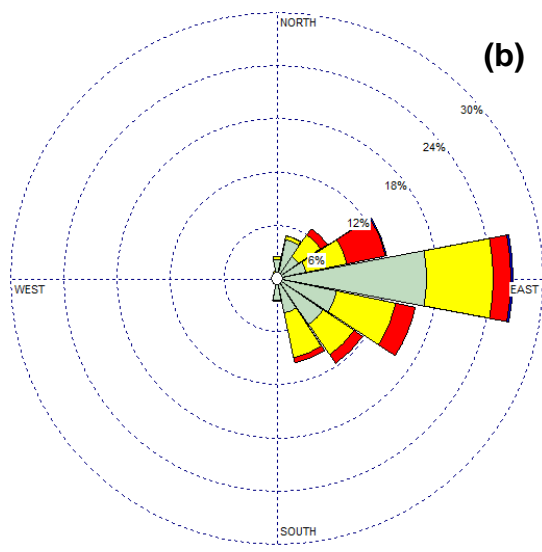




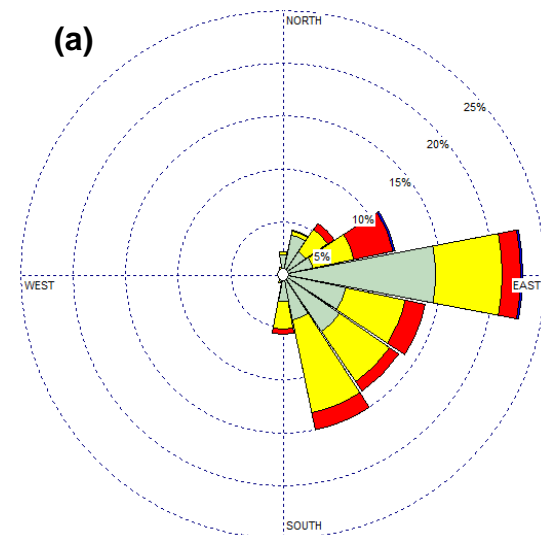


Calmos: 4,7%

**Av. ACM**

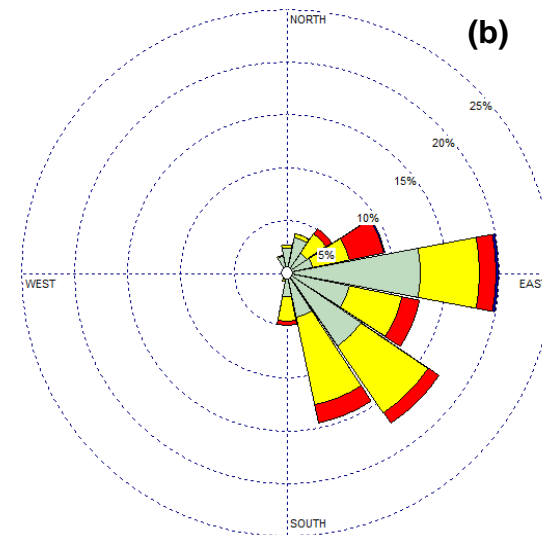


Calmos: 2,1%

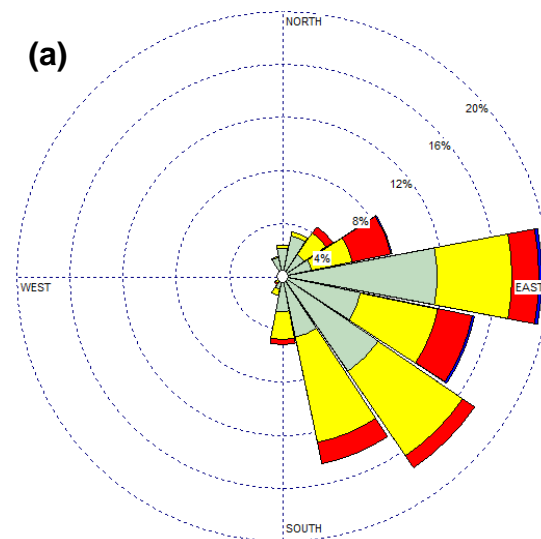


Calmos: 3,6%

**Dique**

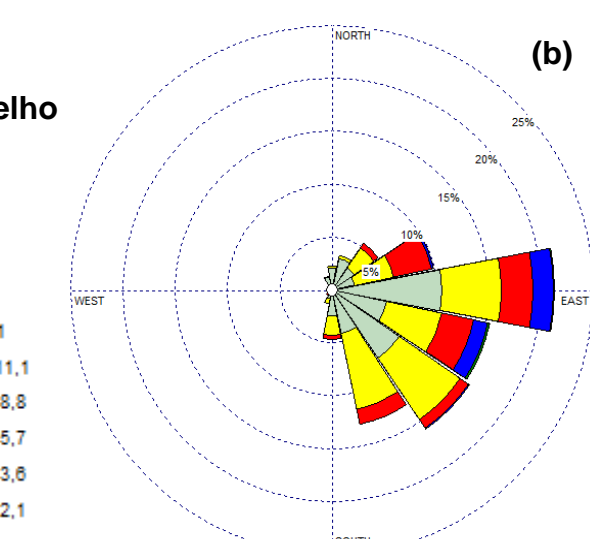


Calmos: 2,0%

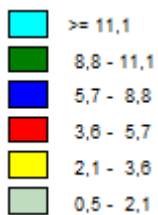


Calmos: 3,1%

**Rio Vermelho**



Calmos: 2,1%



**ANEXO A – Dados de parâmetros meteorológicos e concentrações médias dos poluentes convencionais das estações de monitoramento da qualidade do ar localizadas em Salvador\***

Local	Período	CO µg m <sup>-3</sup>	O <sub>3</sub> µg m <sup>-3</sup>	MP µg m <sup>-3</sup>	NO µg m <sup>-3</sup>	NOx µg m <sup>-3</sup>	NO <sub>2</sub> µg m <sup>-3</sup>	V.Ven m/s	D.Ven Deg	T C°	UR %	Precipitação mm
<b>Dique</b>	Chuvoso	240,49	20,02	20	13,99	29,05	15,05	1,9	146	24,5	76	113,8
	Seco	297,75	16,49	20,2	15,96	31,20	15,24	1,7	130,8	27,1	70	33,8
<b>Campo Grande</b>	Chuvoso	320,66	9,23	20,4	34,37	59,02	24,65	1,1	95	24,7	77	120,0
	Seco	584,05	9,82	22,5	30,93	53,51	22,58	1,3	120,5	27,3	70	33,0
<b>R. Vermelho</b>	Chuvoso	355,01	12,37	53,2	39,69	61,99	22,30	2,9	105	25,3	76	107,8
	Seco	675,67	8,83	21,5	33,61	50,84	17,24	4,4	90	27,5	71	35,0
<b>Av. Paralela</b>	Chuvoso	400,82	22,18	42,2	31,69	50,83	19,14	2,7	132	24,2	78	116
	Seco	400,00	13,55	15,8	31,97	54,78	22,81	3,1	80	26,3	73	27,0
<b>Av. B. Reis</b>	Chuvoso	984,87	11,39	45,3	79,41	107,64	28,23	1,5	118,6	23,6	73	130,0
	Seco	813,09	11,58	45,9	47,62	73,78	26,16	1,2	69,5	25,8	67	28,0
<b>Av. ACM</b>	Chuvoso	561,15	16,49	24,3	33,75	64,99	31,24	2,9	92,6	25,1	76	131,4
	Seco	114,52	14,14	23,8	31,67	50,67	19,01	2,9	60,8	27,6	70	32,8
<b>Pirajá</b>	Chuvoso	263,40	14,92	23,1	22,34	47,74	25,40	3,3	139,7	23,9	79	115,4
	Seco	194,68	15,12	18,8	13,13	31,01	17,88	3,8	106,3	26,5	71	50,4

MP: Material particulado; V.Ven: Velocidade do vento; D.Ven: Direção do vento; T: Temperatura, UR: Umidade relativa

\*Dados fornecidos pela Cetrel

