Universidade de São Paulo
Faculdade de Saúde Pública

**Reatividade fotoquímica da atmosfera de
Cubatão e a influência de fontes exógenas**

Moacir Ferreira da Silva

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Saúde Pública para
obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Saúde Ambiental

Orientador: Prof. Dr. João Vicente de
Assunção

São Paulo
2013

Reatividade fotoquímica da atmosfera de Cubatão e a influência de fontes exógenas

Moacir Ferreira da Silva

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Saúde Ambiental

Orientador: Prof. Dr. João Vicente de Assunção

São Paulo

2013

É expressamente proibida a comercialização deste documento tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da tese.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Celina Ribeiro Pinto da Silva e à Larissa Cristina Ferreira da Silva, que nunca fizeram exigências por condições melhores e são o meu motivo de continuar lutando, sempre.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. João Vicente de Assunção, pela orientação e por continuar tornando simples, coisas que outrora pareciam difíceis. Certa vez eu disse: se antes de conhecê-lo pessoalmente já o admirava e ao seu trabalho, muito mais agora, que o conheço pessoalmente. E hoje eu reafirmo.

À Professora Dra. Maria de Fátima Andrade, por dedicar especial atenção à continuidade de pesquisas, independente da área.

À Dra. Rita Yuri Ynoue, Dra. Célia Pesqueiro e Dr. Gilson Alves Quinágua, pela colaboração nas diversas etapas deste trabalho e pela disponibilidade sempre que precisei.

Às equipes do Setor de Amostragem e Análise do Ar da CETESB e dos Laboratórios MASTER e de Análises dos Processos Atmosféricos – LAPAt do Departamento de Ciências Atmosféricas do IAG – USP, por toda colaboração durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Jean Peres e todos os técnicos do Laboratório MASTER do Departamento de Ciências Atmosféricas do IAG – USP, pela colaboração durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. Manoel Paulo de Toledo, que pela sua sapiência, simplicidade e amizade, me estimulou a sair da mesmice.

À Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, por permitir que seus funcionários continuem a trilhar o caminho da busca do conhecimento.

RESUMO

Silva, M. F. Reatividade fotoquímica da atmosfera de Cubatão e a influência de fontes exógenas: 2013 [Tese de Doutorado – Faculdade de Saúde Pública da USP].

Objetivo. Demonstrar que a ocorrência de episódios críticos de poluição por ozônio na região de Cubatão-Centro é influenciada pelo aporte externo de poluentes, que participam dos processos físico-químicos de formação e remoção de reagentes fotoquímicos na atmosfera.

Métodos. O estudo envolveu a obtenção e o tratamento de dados meteorológicos e de concentrações de poluentes fornecidos pela rede de monitoramento da qualidade do ar, bem como a realização de campanhas de amostragem passiva de ozônio (O₃) e ativa de COVs, aldeídos e etanol na atmosfera da região. A amostragem de O₃ foi realizada com amostradores tipo Ogawa® e as concentrações foram determinadas por cromatografia iônica, com detecção por condutividade elétrica. Na amostragem de COVs foram utilizados tubos de aço contendo o adsorvente Tenax-GR, e a quantificação das amostras foi realizada por cromatografia gasosa e espectrometria de massas. A amostragem de aldeídos foi realizada com cartuchos de sílica gel revestido com 2,4 DNPH, e a quantificação realizada por cromatografia líquida de alta performance, com detector ultravioleta (UV/VIS). A amostragem de etanol foi realizada com cartuchos revestidos de florisil, e a quantificação realizada por *flame ionization detector*. O transporte de massas de ar foi analisado com base em *backward trajectories*, calculadas pelo modelo STILT. A interpretação dos dados foi realizada por estatística descritiva, *box plot*, análise de correlação e análise multivariada (*clusters*).

Resultados. A maioria dos episódios de ultrapassagem do PQAr de ozônio

ocorreu no verão, entre 15h e 16h, com ventos predominantes de S/SE e velocidades superiores a $2,5 \text{ m.s}^{-1}$, típicos de períodos diurnos (brisa marítima). As espécies orgânicas precursoras de ozônio mais importantes foram: formaldeído, acetaldeído, tolueno, 1,2,3-trimetilbenzeno, m-xileno, etanol, o-xileno, etilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno e benzeno. A retrotrajetória das massas de ar que chegam à Cubatão-Centro comprovou a influência de emissões exógenas. Os resultados obtidos na circulação de mesoescala, simulada pelo modelo BRAMS, corroboram os obtidos por JAESCHKE (1997), onde apenas uma parcela da concentração média de poluentes de Cubatão-Centro era oriunda de fontes locais, sendo o restante decorrente do transporte de massas, com ocorrência de elevadas concentrações de poluentes com fluxo de direção Norte-Noroeste (brisa terrestre) e Sul-Sudeste (brisa marítima).

Descritores: COV; ozônio; poluição atmosférica; qualidade do ar; reatividade fotoquímica.

ABSTRACT

Silva, M. F. *Photochemical reactivity of the atmosphere of Cubatão and the influence of exogenous pollutants: 2013 [Thesis – Faculdade de Saúde Pública da USP].*

Objective. *Demonstrate that critical episode occurrences of air pollution are influenced by external input of pollutants that participate in the processes of atmospheric photochemical reagent formation and removal.*

Methods. *The study involved meteorological data collection and processing of pollutant concentration data gathered by the air quality monitoring network. Campaigns of passive sampling of O₃ and active sampling of VOCs, aldehydes and ethanol in the atmosphere of the region were also performed. The O₃ sampling was conducted with the Ogawa ® type samplers and the concentrations were determined by ion chromatography with electrical conductivity detector. VOCs sampling was performed using steel tubes containing Tenax GR adsorbent, and quantification was done by gas chromatography and mass spectrometry. Aldehyde sampling was performed with silica gel cartridges coated with 2,4 DNPH and quantification done by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with ultraviolet detector (UV / VIS). Ethanol sampling was performed with florisil coated cartridges and quantification by flame ionization detector. The transport of air masses was analyzed based on Backward trajectories calculated by the model STILT. Interpretation of the data was performed using descriptive statistics, box plots, correlation analysis and multivariate analysis (clusters).*

Results. *Most episodes of Ozone exceeding Air Quality Standards occurred in the summer, between 15h and 16h, with prevailing winds from S/SE and with velocities greater than 2.5 m.s⁻¹, typical of day periods (sea breeze). Major ozone precursor organic species are: formaldehyde, acetaldehyde, toluene,*

1,2,3-trimethylbenzene, m-xylene, ethanol, xylene, ethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene and benzene. The retro trajectory of air masses arriving at Cubatão-Center proved the influence of exogenous emissions. Results in the mesoscale circulation given by model simulation by BRAMS, agree with the results obtained by JAESCHKE (1997), showing that only a portion of the average concentration of pollutants Cubatão-Centro was due to local sources, with the rest resulting from the transport of masses, with the occurrence of high concentrations of pollutants resulting when flow directions are from North-Northwest (land breeze) and South-Southeast (sea breeze).

Keywords: VOC, ozone, atmospheric pollution; air quality; photochemical reactivity.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	28
1.1. Motivação e contexto.....	28
1.2. Objetivo.....	40
1.3. Estrutura da tese.....	40
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	43
2.1. Formação do ozônio na troposfera.....	43
2.1.1. Radical Hidroxila (OH).....	45
2.1.2. Compostos Orgânicos Voláteis (COVs).....	48
2.1.3. Reatividade dos Compostos Orgânicos na Atmosfera.....	51
2.2. Redução da formação do ozônio.....	55
2.3. Efeitos à saúde.....	59
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
3.1. Estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão- Centro.....	65
3.1.1. Análise da Localização.....	65
3.1.2. Poluentes e Parâmetros Meteorológicos.....	70
3.2. Inventário de emissões de poluentes.....	72
3.2.1. Inventário de Fontes Estacionárias.....	72
3.2.2. Inventário de Fontes Móveis.....	74
3.2.2.1. Inventário de emissões Fontes Móveis para Cubatão-Centro e Cubatão-Vila Parisi.....	76
3.3. Monitoramento passivo de ozônio.....	83
3.3.1. Coleta de Ozônio.....	84
3.3.2. Métodos Analíticos.....	85
3.3.3. Pontos de Coleta.....	87

3.4.	Monitoramento ativo de COVs.....	91
3.4.1.	Coleta de COVs.....	91
3.4.2.	Métodos Analíticos para os COVs.....	96
3.5.	Monitoramento ativo de aldeídos (formaldeído e acetaldeído)	101
3.5.1.	Coleta de Formaldeído (HCHO) e Acetaldeído (CH ₃ CHO).....	101
3.5.2.	Métodos Analíticos para os Aldeídos.....	103
3.6.	Monitoramento ativo de etanol.....	105
3.6.1.	Coleta de Etanol.....	106
3.6.2.	Método Analítico para Etanol.....	107
3.7.	Análise estatística.....	108
3.7.1.	Estatística Descritiva.....	109
3.7.2.	Análise de Correlação.....	109
3.7.3.	Análise Multivariada.....	110
3.7.4.	Gráfico-Caixa (<i>Box Plot</i>)	110
3.8.	Evidências do transporte de massas.....	111
4.	VARIÁVEIS METEOROLÓGICAS.....	113
4.1.	Temperatura.....	114
4.2.	Velocidade e direção do vento.....	116
4.3.	Umidade relativa.....	119
4.4.	Pressão atmosférica.....	121
5.	ESTIMATIVA DE EMISSÕES E EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES O₃ MONITORADAS.....	124
5.1.	Estimativa de emissões de precursoras de O ₃	124
5.1.1.	Avaliação das Incertezas na Estimativa de Emissões	126
5.2.	Evolução das concentrações de O ₃	131
5.3.	Associação do O ₃ com NO, NO ₂ , MP ₁₀ , temperatura, velocidade do vento, umidade relativa e pressão atmosférica	140
5.4.	Concentrações de O ₃ - dias de semana e finais de semana	143

6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO (AMOSTRAGEM PASSIVA DE OZÔNIO E ATIVA DE COVS, ETANOL E ALDEÍDOS)	148
6.1.	Concentração de O ₃ - amostragem passiva.....	148
6.1.1.	Comparação dos Valores de O ₃ - Amostragens Passiva e Ativa.....	154
6.2.	Compostos orgânicos voláteis.....	156
6.2.1.	Concentração de COVs – Cubatão-Centro.....	156
6.2.2.	Concentração de COVs – Pilões.....	169
6.3.	Aldeídos.....	174
6.3.1.	Concentração de Formaldeído e Acetaldeído - Cubatão-Centro.....	175
6.3.2.	Concentração de Formaldeído e Acetaldeído - Pilões	181
6.4.	Etanol.....	182
6.5.	Participação dos COVs na formação do O ₃	187
6.6.	Avaliação das incertezas.....	189
7.	EVIDÊNCIAS DO TRANSPORTE DE MASSAS	191
7.1.	Ultrapassagens do PQAR em fevereiro de 2003.....	191
7.1.1.	Influência da Brisa Marítima.....	194
7.1.2.	Retrotrajetória de Parcelas de Ar (<i>backward trajectory</i>).....	203
7.2.	Ultrapassagens do PQAr em fevereiro de 2010.....	212
8.	CONCLUSÃO	224
9.	BIBLIOGRAFIA	228
10.	ANEXO I. Valores de concentrações dos COVs obtidos em Cubatão-Centro	246
11.	ANEXO II. Valores de concentrações dos COVs obtidas no Núcleo Itutinga-Pilões	255
12.	CURRICULO LATTES	256

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Mapa da Região Metropolitana da Baixada Santista.....	30
Figura 2.	Mapa planialtimétrico de Cubatão. Destaque para a localização das principais indústrias e das estações de monitoramento de qualidade do ar Cubatão-Centro e Cubatão-Vila Parisi.....	31
Figura 3.	Perfil esquemático mostrando o Planalto/Serra do Mar/Baixada Santista.....	32
Figura 4.	Evolução das concentrações médias anuais de material particulado inalável (MP10) na RMSP e em Cubatão, entre 1981 a 2011.....	34
Figura 5.	Evolução das concentrações médias das máximas (médias de 1 hora) de ozônio na RMSP e em Cubatão, no período de 1981 a 2011.....	35
Figura 6.	Distribuição percentual da qualidade do ar por ozônio entre 2001 e 2010 – Estação de Cubatão-Centro.....	36
Figura 7.	Esquema da função central do radical HO na oxidação de gases-traço na atmosfera.....	47
Figura 8.	Exemplo do papel dos COVs na conversão do NO a NO ₂	50
Figura 9.	Resumo das principais vias de reação para NO _x no ar.....	51
Figura 10.	Máxima reatividade incremental de alguns COVs.....	55
Figura 11.	Exemplo de relação entre as concentrações de NO _x e COVs no ar e a concentração resultante de ozônio produzido por sua reação.....	56
Figura 12.	Tempos de vida médios (tempos de residência) dos gases na atmosfera, variando de menos de 01 (um) segundo a milênios.	58

Figura 13. Estimativa de risco relativo de mortalidade (intervalo de confiança de 95%) considerando diferentes causas, períodos de análise e as concentrações médias de ozônio - <i>Cancer Prevention Study II</i> , Sociedade Americana do Câncer.....	60
Figura 14. Aumento porcentual nas internações por doenças respiratórias de idosos com 65 anos ou mais devido a um aumento 46,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ na concentração de O_3	61
Figura 15. Imagem aérea da região onde está instalada a estação de monitoramento de Cubatão-Centro.....	66
Figura 16. Imagem aérea da região onde está instalada a estação de monitoramento de Cubatão-Centro. Ressaltado em amarelo o raio de 200 m, com centro na estação de monitoramento..	67
Figura 17. Vista da entrada da estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro. À direita e aos fundos, árvores de pequeno porte.....	68
Figura 18. Vista da Rua Salgado Filho. Destaque para localização da estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro. À direita, a Escola Municipal Padre José de Anchieta; à esquerda, o lava rápido; e ao fundo, a Serra do Mar.....	69
Figura 19. Exemplificação dos procedimentos adotados para estimar as emissões dos veículos em uso.....	75
Figura 20. Localização dos trechos das Rodovias Anchieta e Cônego Domênico Rangôni consideradas no inventário.....	79
Figura 21. Esquema do diagrama de montagem do amostrador passivo Ogawa.....	84
Figura 22. Pontos de coleta para amostragem de O_3 passivo no município de Cubatão. Em destaque a localização dos	89

pontos sendo: (1) Altitude 100m; (2) Altitude 200m; (3) Altitudes 300m; (4) CEPEMA; (5) UME Goiás; (6) UME Lorena; (7) Itutinga-Pilões; (8) estação de Cubatão-Centro; (9) Altitude 700m.

Figura 23. Tubos utilizados na coleta de COVs (a) tampa contendo capilar por onde é feita a sucção do ar (b) caps de ¼" de latão, com parafuso tipo Swagelok, provido com anilhas de teflon (c) com caps de teflon para análise no amostrador automático do dessorvedor térmico.....	93
Figura 24. Amostrador sequencial STS 25 utilizado para coleta de amostras de ar.....	94
Figura 25. Composição interna dos adsorventes Air Toxics para amostragens de COVs.....	95
Figura 26. Dessorvedor Térmico Turbo Matrix 350 Perkin Elmer, acoplado em Cromatógrafo a Gás Agilent modelo 6890N/Espectrômetro de Massas Agilent modelo 5973.....	97
Figura 27. Esquema do sistema de injeção de alíquotas líquidas em tubos adsorventes.....	98
Figura 28. Reação de derivatização dos compostos carbonílicos com a 2,4-dinitrofenil hidrazina.....	102
Figura 29. Cromatógrafo líquido de alta eficiência, contendo um detector ultravioleta visível (UV/VIS).....	104
Figura 30. Cromatógrafo gasoso – modelo Clarus 600 – Perkin Elmer, equipado com detector de ionização de chama.....	108
Figura 31. Média diária das temperaturas (máximas, médias e mínimas) registradas na estação de Cubatão-Centro, das 7h às 18h, no período de 2001 a 2011.....	114
Figura 32. Médias horárias sazonais da temperatura registrada na estação de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011, nas	115

diferentes estações do ano: Verão (DJF), Outono (MAM), Inverno (JJA) e Primavera (SON).....

- Figura 33.** Média diária da velocidade dos ventos à superfície (máximas, médias e mínimas) registrada na estação de Cubatão-Centro, das 7h às 18h, no período de 2001 a 2011.. 116
- Figura 34.** Médias horárias sazonais da velocidade dos ventos registrada na estação de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011, nas diferentes estações do ano: Verão (DJF), Outono (MAM), Inverno (JJA) e Primavera (SON)..... 117
- Figura 35.** Rosa dos ventos para Cubatão-Centro calculadas com base no conjunto de dados de ventos de cinco anos de monitoramento contínuo entre 2003 a 2007 e separados entre o nascer do sol (8h às 18h) e o pôr do sol (19h às 7h)... 118
- Figura 36.** Média diária das umidades relativas (%) (máximas, médias e mínimas) registradas na estação de Cubatão-Centro, das 7h às 18h, no período de 2001 a 2011..... 120
- Figura 37.** Médias horárias sazonais da umidade relativa (%) registrada na estação de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011, nas diferentes estações do ano: Verão (DJF), Outono (MAM), Inverno (JJA) e Primavera (SON)..... 121
- Figura 38.** Média diária das pressões atmosféricas (hPa) (máximas, médias e mínimas) registradas na estação de Cubatão-Centro, das 7h às 18h, no período de 2001 a 2011..... 122
- Figura 39.** Médias horárias sazonais da pressão atmosférica (hPa) registrada na estação de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011, nas diferentes estações do ano: Verão (DJF), Outono (MAM), Inverno (JJA) e Primavera (SON)..... 123
- Figura 40.** Diagramas de causa e efeito (gráfico de Ishikawa) para identificar as fontes de incerteza quando da elaboração do 127

inventário de emissão utilizando o Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários.....

Figura 41. Diagramas de causa e efeito (gráfico de Ishikawa) para identificar as fontes de incerteza quando da elaboração do inventário de emissão utilizando Sistema de Inventário de Emissões de Fontes Estacionárias no Estado de São Paulo - SIEFEESP.	130
Figura 42. Concentrações máximas diárias de ozônio (médias de 1 hora) entre 2001 a 2003.....	132
Figura 43. Concentrações máximas diárias de ozônio (médias de 1 hora) entre 2004 a 2006.....	133
Figura 44. Concentrações máximas diárias de ozônio (médias de 1 hora) entre 2007 a 2009.....	134
Figura 45. Concentrações máximas diárias de ozônio (médias de 1 hora) entre 2010 a 2011.....	135
Figura 46. Distribuição das concentrações horárias de ozônio (médias de 1 hora) nos dias em que ocorreram as maiores concentrações do poluente em cada ano, no período de 2001 a 2011.....	138
Figura 47. Número de dias de ultrapassagens do PQAr na estação de Cubatão-Centro, no período 2001 a 2011.....	139
Figura 48. Dispersão das concentrações horária de O ₃ (ppbv) em função da temperatura (oC) na estação de monitoramento de Cubatão-Centro, período de 2001 a 2011.....	142
Figura 49. Variação das concentrações médias de poluentes (médias de 1 hora) para os anos de 2001 a 2011, nos dias de semana (ds) e fins de semana (fs).....	144
Figura 50. Perfil das concentrações de ozônio obtidas na região de	151

Cubatão-Centro, com base em amostras coletadas em 2009, 2010 e 2011 utilizando amostradores passivos.....	
Figura 51. Dendrograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana. Ozônio obtido nas campanhas de amostragem passiva realizadas em Cubatão-Centro.....	152
Figura 52. Valores médios de ozônio obtidos nas amostragens passiva e ativa, no mesmo local onde se encontra instalada a rede de monitoramento automática da CETESB.....	155
Figura 53. Perfil das concentrações dos COVs coletados nas amostragens realizadas na região de Cubatão-Centro, em março de 2011.....	159
Figura 54. Perfil das concentrações dos COVs coletados nas amostragens realizadas na região de Cubatão-Centro, em abril de 2011.....	160
Figura 55. Perfil das concentrações dos COVs coletados nas amostragens realizadas na região de Cubatão-Centro, em maio de 2011.....	161
Figura 56. Perfil das concentrações dos COVs coletados nas amostragens realizadas na região de Cubatão-Centro, em outubro de 2011.....	162
Figura 57. Distribuição horária das concentrações dos COVs coletados na campanha de amostragem ativa realizada em 05.03.2011.....	164
Figura 58. Distribuição horária das concentrações de O ₃ comparadas com o PQAr para O ₃ durante o período de coleta de amostras de 05.03.2011.....	164
Figura 59. Variação dos dados horários de direção e velocidade dos ventos de superfície coletados na estação de Cubatão-	166

	Centro e temperatura e umidade coletados na estação de Cubatão-Vale do Mogi, em 05.03.2011.....	
Figura 60.	Concentração de compostos orgânicos voláteis obtidos em ensaios padronizados em dinamômetro de chassi, seguindo o ciclo de condução europeu (ECE + EUDC cycle).....	168
Figura 61.	Perfil das concentrações de COV obtidas, nas amostras coletadas no Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões, no período de 26 a 29.11.2011.....	170
Figura 62.	Dendrograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. COVs obtidos nas campanhas de amostragem ativa realizadas no Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões.....	171
Figura 63.	Perfil horário das medianas das concentrações de formaldeído, acetaldeído e ozônio, obtidas em coletas realizadas em 6 dias entre outubro e novembro de 2011, na região de Cubatão-Centro.....	175
Figura 64.	Perfil horário das medianas das concentrações de etanol e ozônio, obtidas em coletas realizadas em 4 dias entre janeiro e maio de 2012, na região de Cubatão-Centro.....	183
Figura 65.	Concentrações de etanol obtidas nas amostragens ativas realizadas na região de Cubatão-Centro, entre janeiro e maio de 2012.....	186
Figura 66.	Compostos orgânicos voláteis medidos na estação de monitoramento de Cubatão-Centro, em ordem crescente de quantidade de ozônio formado ($\mu\text{gO}_3/\mu\text{gCOV}$).....	188
Figura 67.	Diagramas de causa e efeito (gráfico de Ishikawa) para identificar as fontes de incerteza quando da coleta e mensuração dos dados, de COVs, etanol, aldeídos e ozônio	189

- método passivo.....	
Figura 68. Distribuição horária das concentrações de O ₃ e partículas inaláveis (MP ₁₀), durante os episódios de 04/02 a 08/02/2003.....	193
Figura 69. Distribuição horária da temperatura e umidade relativa durante os episódios de 05.02 a 08.02.2003.....	196
Figura 70. Distribuição horária da direção e velocidade do vento durante os episódios de 05.02 a 08.02.2003.....	197
Figura 71. Campo de vento simulado (vetores) das 0h às 3h do dia 07.02.2003. Centro de São Paulo (●) e estação de monitoramento de Cubatão-Centro (■). A linha de frente de brisa marítima/terrestre é representada pela cor vermelha....	199
Figura 72. Campo de vento simulado (vetores) das 6h às 9h do dia 07.02.2003. Centro de São Paulo (●) e estação de monitoramento de Cubatão-Centro (■). A linha de frente de brisa marítima/terrestre é representada pela cor vermelha....	200
Figura 73. Campo de vento simulado (vetores) das 12h às 15h do dia 07.02.2003. Centro de São Paulo (●) e estação de monitoramento de Cubatão-Centro (■). A linha de frente de brisa marítima/terrestre é representada pela cor vermelha....	201
Figura 74. Campo de vento simulado (vetores) das 18h às 21h do dia 07.02.2003. Centro de São Paulo (●) e estação de monitoramento de Cubatão-Centro (■). A linha de frente de brisa marítima/terrestre é representada pela cor vermelha....	202
Figura 75. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de superfície que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h dos dias 05 e 06.02.2003.....	204
Figura 76. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as	205

massas de ar de superfície que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h dos dias 07 e 08.02.2003.....	
Figura 77. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de 1km de altura que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 05 e 06.02.2003.....	206
Figura 78. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de 1km de altura que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 07 e 08.02.2003.....	207
Figura 79. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de 2km de altura que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 05 e 06.02.2003.....	208
Figura 80. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de 2km de altura que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 07 e 08.02.2003.....	209
Figura 81. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de 4km de altura que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 05 e 06.02.2003.....	210
Figura 82. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de 4km de altura que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 07 e 08.02.2003.....	211
Figura 83. Distribuição horária das concentrações de ozônio (O ₃) e dados de direção dos ventos no período de 01/02 a	213

07/02/2010.....	
Figura 84. Rosa de concentração de ozônio na estação de Cubatão-Centro de 05 e 06.02.2010.....	215
Figura 85. Rosa de concentração de ozônio na estação de Cubatão-Centro de 07.02.2010.....	216
Figura 86. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de superfície que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 02/02 a 03/02/2010.....	217
Figura 87. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de superfície que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 04/02 a 05/02/2010.....	218
Figura 88. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de superfície que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 06/02 a 07/02/2010.....	219
Figura 89. Distribuição da direção do vento e concentração de dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e ozônio na estação de monitoramento da Barragem do rio das Pedras.....	221
Figura 90. Distribuição da direção do vento e média dos fluxos de massas horizontais para dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e ozônio na estação de monitoramento da Barragem do rio das Pedras.....	222
Figura 91. Distribuição da direção do vento e fluxos horizontais totais para dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e ozônio na estação de monitoramento da Barragem do rio das Pedras..	223

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Relação entre o índice, a qualidade do ar, as concentrações de O ₃ e os efeitos à saúde.....	37
Tabela 2.	Padrões e metas de Qualidade do Ar aprovados na 283ª Reunião Ordinária do Plenário do Conselho Estadual de Meio Ambiente - Consema, em maio de 2011.....	38
Tabela 3.	Métodos de medição dos parâmetros.	70
Tabela 4.	Fatores médios de emissão de veículos em uso na RMSP em 2010.....	78
Tabela 5.	Contagem de veículos km 267 + 900 Leste e Oeste da Rodovia Cônego Domênico Rangôni.....	81
Tabela 6.	Contagem de veículos km 269 + 100 Leste e Oeste da Rodovia Cônego Domênico Rangôni.....	82
Tabela 7.	Condições analíticas para determinação dos ânions obtidos nas amostragens passivas de ozônio.....	86
Tabela 8.	Características das coletas de amostragens ozônio passivo no município em Cubatão no período de 17.08.2009 a 20.12.2011.....	90
Tabela 9.	Limites de detecção obtidos para o método de análise.....	100
Tabela 10.	Coeficientes de correlação.....	109
Tabela 11.	Estimativa de emissões para Cubatão-Centro, Cubatão-Vila Parisi, Santos e região metropolitana de São Paulo (RMSP).....	125
Tabela 12.	Número de ultrapassagens do PQAr horário e do Nível de Atenção por ozônio (em dias e horas), maior concentração	137

registrada no ano (média horária em ppb) e estação do ano com maior número de ocorrências de ultrapassagens, no período de 2001 a 2011.

Tabela 13.	Coeficiente de correlação entre óxidos de nitrogênio (NO e NO ₂), MP ₁₀ , temperatura, pressão velocidade do vento, umidade relativa e ozônio durante o verão no período de 2001 a 2011.....	141
Tabela 14.	Valores médios obtidos nas amostragens passivas de ozônio (ppbv) nos locais de medição selecionados, no município de Cubatão, conforme período de medição.....	150
Tabela 15.	Comparação entre os métodos de amostragem passiva e ativa na rede de monitoramento automático.....	155
Tabela 16.	Estatística descritiva das concentrações (µg.m ⁻³) dos COVs presentes na atmosfera de Cubatão-Centro, obtidas em coletas realizadas pelo método de amostragem ativa em 21 dias entre março e outubro de 2011.....	157
Tabela 17.	Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os COVs obtidos nas campanhas de amostragem ativa realizadas no Parque Estadual Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões, referentes a 3 dias de coleta em novembro de 2011, das 7h30min às 18h30min.....	173
Tabela 18	. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as concentrações de formaldeído e acetaldeído obtidos nas campanhas de amostragem ativa e os dados de NO, NO ₂ , O ₃ , temperatura e velocidade dos ventos obtidos na rede de monitoramento automático de Cubatão-Centro, referentes a 21 dias de coleta entre outubro e novembro de 2011, das 7h30min às 10h30min.....	178
Tabela 19.	Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as	179

concentrações de formaldeído e acetaldeído obtidos nas campanhas de amostragem ativa e os dados de NO, NO₂, O₃, temperatura e velocidade dos ventos obtidos na rede de monitoramento automático de Cubatão-Centro, referentes a 21 dias de coleta entre outubro e novembro de 2011, das 10h30min às 12h30min.

Tabela 20. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as concentrações de formaldeído e acetaldeído obtidos nas campanhas de amostragem ativa e os dados de NO, NO ₂ , O ₃ , temperatura e velocidade dos ventos obtidos na rede de monitoramento automático de Cubatão-Centro, referentes a 21 dias de coleta entre outubro e novembro de 2011, das 14h30min às 18h30min.....	180
Tabela 21. Estatística descritiva das concentrações de formaldeído e acetaldeído obtidas na região de Cubatão-Centro, referentes a 21 dias de coleta entre outubro e novembro de 2011.....	181
Tabela 22. Estatística descritiva das concentrações de formaldeído e acetaldeído obtidas nas amostragens realizadas no Parque Estadual Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões, em 26.11.2011.....	182
Tabela 23. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as concentrações de etanol, formaldeído e acetaldeído obtidos nas campanhas de amostragem ativa e os dados de NO, NO ₂ , O ₃ , temperatura e velocidade dos ventos obtidos na rede de monitoramento automático de Cubatão-Centro, referentes a 4 dias de coleta entre janeiro e maio de 2012, das 7h30min às 18h30min.....	185

LISTA DE ABREVIATURAS

1,2,4-TMB	1,2,4-trimetilbenzeno.
1,3,5-TMB	1,3,5-trimetilbenzeno.
ATD	<i>Automatic Thermal Desorption</i> (Dessorção térmica automática).
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Composto Orgânico Volátil
C ₂ H ₄ O	Acetaldeído
FID.	Detector ou detecção por ionização em chama.
GC ou CG	Cromatografia gasosa
HC	Hidrocarboneto
HCHO	Formaldeído
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
MP _{2.5}	Material particulado cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 2,5 µm
MP ₁₀	Material particulado cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 10 µm
N ₂ O	Óxido nitroso
NO _x	Óxidos de nitrogênio
O ₃	Ozônio
OMS	Organização Mundial da Saúde

PQAr	Padrão de Qualidade do Ar
RCHO	Aldeídos
STILT	<i>Stochastic Time-Inverted Lagrangian Transport</i>
USEPA	<i>U. S. Environmental Protection Agency</i> (Agência Ambiental Norteamericana).
hPa	Pressão atmosférica em hectopascal
kPa	Pressão atmosférica em kilopascal
ppb ou ppbv:	Concentração em partes por bilhão (base molar ou volumétrica).
ppm ou ppmv	Concentração em partes por milhão (base molar ou volumétrica).
$\mu\text{g.m}^{-3}$	Concentração em micrograma do poluente por metro cúbico de ar

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO E CONTEXTO

Atualmente, a atmosfera da Terra é constituída por um complexo conjunto de gases e partículas que, em ambiente natural, sofrem interações físicas e químicas entre si e estão em relativo equilíbrio com a vida no planeta. Nos últimos anos, esse sistema vem sofrendo constantes impactos ocasionados pelas emissões antrópicas de poluentes, que sob determinadas condições meteorológicas de pressão, temperatura, umidade e radiação solar, se acumulam e favorecem a formação de reações atmosféricas, interferindo no equilíbrio estabelecido (JACOB, 1999).

A elevação dos níveis de ozônio (O_3) troposférico nas regiões metropolitanas tem sido objeto de preocupação por parte das instituições ambientais em todo o mundo, tanto pelo significativo aumento de sua concentração como pela dificuldade no controle, que deve ser realizado a partir de seus precursores. A preocupação torna-se ainda maior quando a topografia local dificulta a dispersão de poluentes, como ocorre em *Los Angeles*, EUA. No Brasil, o município de Cubatão tem sido alvo de numerosos estudos nas áreas de saúde e meio ambiente, devido a seu histórico de poluição e a características peculiares que incluem a topografia local, a radiação solar abundante e a presença comprovada de poluentes atmosféricos.

O município de Cubatão (latitude $23^{\circ}52'30''S$ e longitude $46^{\circ}25'37''W$), localizado na região da Baixada Santista, conta com 148 km^2 de área e localiza-se a cerca de 60 km da capital do estado (FERREIRA e PASSERANI, 2005). O município se estende ao longo da costa e é contornado por colinas e montanhas em forma de U, cobertas por uma floresta tropical classificada como Atlântica Úmida. As montanhas correm paralelas à linha da costa (sudoeste-

nordeste) e alcançam altitudes de 700 a 800 m acima do nível do mar, funcionando como uma barreira para as massas de ar provenientes do oceano e impedindo a dispersão de poluentes (CETESB, 1989).

As Figuras 1 e 2 apresentam, respectivamente, a localização de Cubatão na região da Baixada Santista e um mapa planialtimétrico do município com destaque para a localização das principais indústrias e das estações de monitoramento de qualidade do ar instaladas nos bairros Centro e Vila Parisi (Distrito Industrial).

Figura 1. Mapa da Região Metropolitana da Baixada Santista.

Fonte: IGC, 2012. Modificado.

Figura 2. Mapa planialtimétrico de Cubatão. Destaque para a localização das principais indústrias e das estações de monitoramento de qualidade do ar Cubatão-Centro e Cubatão-Vila Parisi.

Fonte: CETESB, 1999. Modificado.

O desenvolvimento da Baixada Santista foi marcado por dois importantes fatores: primeiro, a instalação, o aperfeiçoamento e a expansão do Porto de Santos, cujas atividades foram iniciadas logo após a descoberta do Brasil, no século XVI; e segundo, a instalação do complexo industrial de Cubatão, no sopé da Serra do Mar, a partir de 1950 (KLOCKOW et al., 1997).

Apesar de estrategicamente posicionado entre o maior centro econômico do estado (a capital, São Paulo) e um porto exportador (o Porto de Santos), o

local escolhido para a instalação desse complexo industrial mostrou-se um grande erro de planejamento, pois a topografia desfavorável da região dificulta a dispersão de poluentes (CETESB, 1989; GUTBERLET, 1996).

A Figura 3 representa a localização geográfica da região de estudo (Cubatão) em relação às áreas urbanas e industriais de Santos e da Região Metropolitana de São Paulo.

Figura 3. Perfil esquemático transversal mostrando o Planalto/Serra do Mar/Baixada Santista.

Fonte: VAUTZ et al., 1997. Modificado.

O rápido crescimento demográfico e a intensa industrialização ocorrida no período de 1955 a 1980, com a manipulação de diferentes substâncias químicas de elevado potencial poluidor, a emissão diária no ar de quase 1000 toneladas de poluentes (CETESB, 2008), e a ausência de uma preocupação ambiental, levaram a região a ser conhecida como o Vale da Morte (BÖHM et al., 1989; ALOSNO e GODINHO, 1992).

A partir de então, tiveram início as tentativas de reversão dos processos de degradação dos ecossistemas e comprometimento da saúde pública, com a implementação do Programa de Recuperação da Qualidade Ambiental de

Cubatão, iniciado em 1984 (CETESB, 1986, 2008).

Nesse período, constatou-se que a qualidade do ar de Cubatão era governada quase que exclusivamente por fontes industriais e que a região da Vila Parisi apresentava características meteorológicas distintas das demais regiões do município (CETESB, 1986, 1989; ALONSO e GODINHO, 1992). O Programa de Recuperação da Qualidade Ambiental de Cubatão teve início com um levantamento industrial que cadastrou todas as fontes de poluição do ar, da água e do solo. As fontes de poluição foram classificadas em fontes primárias, de maior impacto e cujo controle teria início imediato; fontes secundárias, que, embora também impactassem a região, somente seriam controladas após o controle das fontes primárias; e fontes terciárias (CETESB, 1986; SÃO PAULO, 1990; ALONSO e GODINHO, 1992).

Após a classificação inicial, foram realizadas reuniões técnicas entre a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB e as empresas da região para a discussão de temas como a tecnologia adequada para minimizar ou até mesmo cessar as emissões, os efeitos de cada agente poluidor, os prazos de implantação e os custos dos sistemas de controle. Os esforços concentram-se na redução dos poluentes que ocasionavam episódios críticos de poluição e/ou a violação de padrões legais de qualidade do ar, dos causadores de incômodos à população e dos poluentes fitotóxicos passíveis de provocar danos à vegetação da Serra do Mar (CETESB, 1986; SÃO PAULO, 1990).

Atualmente, a despeito do grande avanço obtido, o problema referente à poluição e seus riscos inerentes continuam preocupando autoridades ambientais e de saúde pública, comunidades e demais setores envolvidos. As concentrações médias anuais dos poluentes monitorados permanentemente no centro de Cubatão encontram-se abaixo do padrão legal de qualidade do ar, exceção feita ao ozônio, cujas concentrações máximas horárias praticamente dobraram nos últimos 10 anos e são comparáveis às observadas na maioria

das estações da Região Metropolitana de São Paulo - RMSP. Na Vila Parisi, as altas concentrações de material particulado inalável (MP_{10}) são preocupantes (CETESB, 2012a).

A Figura 4 apresenta a evolução das concentrações médias anuais de material particulado inalável (MP_{10}) na RMSP e em Cubatão, no período de 1981 a 2011.

Figura 4. Evolução das concentrações médias anuais de material particulado inalável (MP_{10}) na RMSP e em Cubatão, no período de 1981 a 2011.

Fonte: CETESB, 1999, 2003, 2012b.

Notas:

PQAr - Padrão de Qualidade do Ar

OMS - Organização Mundial da Saúde

Na Figura 5, a seguir, é possível observar a evolução das concentrações

médias anuais das máximas de 1 hora de ozônio medidas nas estações de Cubatão e da RMSP, no período de 1981 a 2011. Embora esses dados não possam ser comparados ao Padrão de Qualidade do Ar - PQAr de O₃, que se refere à média de 1h, eles auxiliam na análise da tendência da poluição por O₃ ao longo dos anos.

Figura 5. Evolução das concentrações médias das máximas (médias de 1 hora) de ozônio na RMSP e em Cubatão, no período de 1981 a 2011.

Fonte: CETESB, 1999, 2003, 2012.

A estação de Cubatão-Vila Nova foi desativada após 1995, pois apresentava níveis de concentração de poluentes semelhantes em grandeza aos observados na estação de Cubatão-Centro (CETESB, 1999). Em 1996, houve interrupção nas medições por um período aproximado de 5 meses, para

a renovação da rede automática. Além disso, houve ainda mudança do método de determinação do parâmetro ozônio amostrados pelas redes de monitoramento automático, que antes era por quimiluminescência e passou a ser por ultravioleta. No Gráfico da evolução das concentrações é possível observar que as concentrações médias das máximas (médias de 1h) de ozônio na RMSP e em Cubatão de ozônio praticamente dobraram após 1996. Não é possível determinar se esse aumento foi decorrente da renovação tecnológica da rede de amostragem, da mudança do método de determinação ou se realmente as concentrações do poluente se elevaram.

No ano de 2002, a estação de Cubatão-Centro não atendeu ao critério de representatividade (CETESB, 2003).

Na Figura 6 são apresentadas as distribuições percentuais da qualidade do ar de ozônio na estação de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011. Em 2010, foi observada uma considerável piora na qualidade do ar por ozônio.

Figura 6. Distribuição percentual da qualidade do ar por ozônio entre 2001 e 2011 – Estação de Cubatão-Centro.

Fonte: CETESB, 2011, 2012b.

A distribuição percentual apresentada acima (Figura 6) é baseada no cálculo de um índice desenvolvido para simplificar o processo de divulgação da qualidade do ar para a população em geral. O índice de qualidade do ar é obtido através de uma função linear, onde os pontos de inflexão correspondem aos padrões de qualidade (CETESB, 2009a).

A relação entre o índice, a qualidade do ar, as concentrações de O₃ e os efeitos à saúde são apresentados na Tabela 1 (CETESB, 2011).

Tabela 1. Relação entre o índice, a qualidade do ar, as concentrações de O₃ e os efeitos à saúde.

Qualidade	Índice	O ₃ (µg.m ⁻³)	Efeito à Saúde
Boa	0 - 50	0 - 80	Praticamente não há riscos à saúde, ou efeitos desprezíveis.
Regular	51 - 100	> 80 - 160	Pessoas de grupos sensíveis podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço
Inadequada	101-199	> 160 - 200	Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis podem apresentar efeitos mais sérios à saúde.
Má	200 - 299	> 200 - 800	Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda falta de ar e respiração ofegante. Efeitos ainda mais graves à saúde de grupos sensíveis.
Péssima	300 - 399	> 800 - 1000	Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis.

Fonte: CETESB, 2012a. Modificado.

Tendo em vista o desenvolvimento de técnicas de identificação e determinação de poluentes em concentrações cada vez menores, o uso de novas tecnologias capazes de prevenir e reduzir a poluição, e a necessidade de

salvaguardar a saúde da população, os Padrões de Qualidade do Ar adotados no estado de São Paulo encontram-se em processo de revisão, de forma que sejam atendidos os limites recomendados pela Organização Mundial da Saúde - OMS.

A Tabela 2 apresenta os Padrões de Qualidade do Ar para os poluentes monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), partículas inaláveis (material particulado cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 10 µm - MP₁₀), partículas inaláveis finas (material particulado cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 2,5 µm - MP_{2,5}), fumaça (FMC), partículas totais em suspensão (PTS), chumbo (Pb), dióxido de nitrogênio (NO₂) e ozônio (O₃), aprovados na 283ª Reunião Ordinária do Plenário do Conselho Estadual de Meio Ambiente - Consema, de maio de 2011, que passarão a vigorar após a publicação de um Decreto regulamentador do Governo do Estado.

Tabela 2. Padrões e metas de Qualidade do Ar aprovados na 283ª Reunião Ordinária do Plenário do Conselho Estadual de Meio Ambiente - Consema, em maio de 2011.

Padrão	CO (ppm)		SO ₂ (µg.m ⁻³)			MP ₁₀ (µg.m ⁻³)		MP _{2,5} (µg.m ⁻³)		FMC* (µg.m ⁻³)		PTS* (µg.m ⁻³)		Pb* (µg.m ⁻³)		NO ₂ (µg.m ⁻³)		O ₃ (µg.m ⁻³)	
	8h	24h	MAA	24h	MAA	24h	MAA	24h	MAA	24h	MAA	24h	MGA	MAA		1h	MAA	8h	
M ₁	9	60	40	120	40	60	20	120	40	240	80	0,5	260	60	140				
M ₂	9	40	30	100	35	50	17	100	35	240	80	0,5	240	50	130				
M ₃	9	30	20	75	30	37	15	75	30	240	80	0,5	220	45	120				
Padrão Final	9	20	-	50	20	25	10	50	20	240	80	0,5	200	40	100				

Nota: M₁, M₂ e M₃ - Metas intermediárias até que seja atingido o padrão final.

M₁ - aplicação imediata como padrão a vigorar pelo prazo de 3 anos, com avaliações contínuas da efetividade dos programas e políticas de controle das emissões, permitindo ajustes das ações ao longo deste período.

M₂ - prazo será definido com base nas avaliações realizadas na primeira etapa (M₁).

M₃ - prazo a ser definido com base nas avaliações realizadas na segunda etapa (M₂), inclusive observando-se as experiências obtidas internacionalmente.

MAA - média aritmética anual; MGA - média geométrica anual.

* medição a critério da Agência Ambiental

Para o MP_{10} , as variações das concentrações nas estações da RMSP e de Cubatão-Centro nos últimos anos apresentam situação estável, sem tendência de aumento ou diminuição. No entanto, os valores atuais são superiores ao novo limite legal e, se não houver redução nas emissões, a qualidade do ar na região passará a ser considerada de inadequada a ruim, conforme demonstrado na Figura 4.

À luz dos padrões atuais, os níveis de concentração de O_3 na atmosfera já são considerados preocupantes. Conforme apresentado na Figura 5, houve um aumento significativo nas concentrações médias horárias desse poluente a partir de 1990 nas estações Ibirapuera e de Cubatão-Centro. Com os novos Padrões de Qualidade, a classificação da qualidade do ar por ozônio sofrerá as maiores alterações, pois o padrão vigente foi estabelecido em função do pico diário de 1h, enquanto o novo padrão se refere à maior média de 8h observada em um dia.

As constantes ultrapassagens do Padrão de Qualidade do Ar - PQAr de ozônio ocorridas em Cubatão e a demanda por esforços com vistas à redução na formação desse poluente, em atendimento aos padrões atuais e futuros, despertam a necessidade de melhor entendimento da dinâmica da atmosfera da região.

A hipótese que se pretende comprovar com este estudo é de que a ocorrência de episódios críticos de poluição por ozônio na região de Cubatão-Centro é influenciada pelo aporte externo de poluentes. Dessa forma, as emissões locais não seriam as únicas responsáveis pelas constantes ultrapassagens do PQAr de ozônio, mas o transporte de massas de precursores e do próprio poluente de outras regiões teriam sua parcela de contribuição.

1.2 OBJETIVO

O objetivo deste estudo consiste em demonstrar que a atmosfera da região de Cubatão-Centro, onde se localiza a área residencial do município e parte do complexo petroquímico, sofre influência de fontes de poluição externas à região.

Além disso, pretende-se:

- Estudar a evolução das concentrações de ozônio e de seus precursores na bacia aérea de Cubatão-Centro nos últimos 10 anos;
- Avaliar a influência das condições meteorológicas na variabilidade das concentrações de ozônio na região;
- Identificar e quantificar alguns compostos químicos típicos da região que participam das reações fotoquímicas na atmosfera e não são monitorados pela rede automática;
- Estudar a contribuição dos COVs para a formação do ozônio na atmosfera de Cubatão-Centro.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Para atingir o objetivo proposto e verificar a hipótese deste trabalho, foram utilizados dados primários de concentração de poluentes (COVs, aldeídos, etanol e ozônio - amostragem passiva) e dados secundários obtidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB. Com base nos dados coletados e na caracterização da meteorologia e topografia local, procurou-se estabelecer a conexão entre hipótese e tese.

Ponto de chegada: verificar se há influência de fontes externas à região

de Cubatão-Centro nos processos fotoquímicos locais e, conseqüentemente, nas constantes ultrapassagens do PQAr de ozônio.

Ponto de partida: mesmo após trinta anos da implantação do Programa de Recuperação da Qualidade Ambiental de Cubatão, a população residente no município continua sofrendo o impacto das constantes elevações dos níveis de ozônio (O₃) troposférico.

Assim, o desenvolvimento desta tese foi organizado da seguinte forma:

- Capítulo 1: Justificativa do trabalho realizado, hipótese e principais objetivos (Introdução);
- Capítulo 2: Breve abordagem sobre a formação e a redução do ozônio na troposfera e os efeitos do poluente à saúde (Fundamentação Teórica);
- Capítulo 3: Descrição do local de estudo, pontos de amostragem, equipamentos utilizados e métodos de análise, obtenção e tratamento de dados (Materiais e Métodos);
- Capítulo 4: Estudo das variáveis meteorológicas (velocidade e direção dos ventos, temperatura, umidade relativa e pressão atmosférica) registradas na região de Cubatão-Centro no período de 2001 a 2011 (Variáveis Meteorológicas);
- Capítulo 5: Resumo do inventário de emissões das regiões de Cubatão-Centro e Cubatão Vila Parisi, do município de Santos e da RMSP; e estudo das concentrações de ozônio registradas na região de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011 (Estimativa de Emissões e Evolução das Concentrações de O₃);
- Capítulo 6: Resultados e discussões dos experimentos realizados (Amostragem ativa de COVs, etanol e aldeídos e amostragem passiva de ozônio); e avaliação da máxima reatividade incremental (MIR) de alguns compostos típicos da região (Resultados e Discussão - Amostragem ativa de COVs, etanol e aldeídos e amostragem passiva de ozônio);

- Capítulo 7: Estudo dos episódios críticos de ultrapassagem do PQAr de ozônio, incluindo as retrotrajetórias de parcelas de ar (*backward trajectories*) que contribuíram para essas ocorrências (Evidência do Transporte de Massas).
- Capítulo 8: Conclusões e sugestões para trabalhos futuros (Conclusão e considerações finais).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O ozônio (O₃) é um gás incolor cujas moléculas são formadas por três átomos de oxigênio (O). Na estratosfera, absorve a radiação solar ultravioleta, protegendo a superfície terrestre da radiação potencialmente nociva (JACOB, 1999).

O ozônio é formado pela fotólise (fotodissociação) das moléculas de oxigênio (O₂) sob radiação solar de comprimento de onda ($h\nu$) menor do que 242,4 nm, conforme apresentado abaixo (MANAHAN, 2001):

No qual:

O[•] → oxigênio na forma ativa.

2.1 FORMAÇÃO DO OZÔNIO NA TROPOSFERA

Na troposfera, o ozônio é um poluente secundário, tóxico e nocivo para os seres humanos e as plantas. Consiste no principal componente do *smog* fotoquímico, fenômeno químico atmosférico associado à radiação solar, elevadas temperaturas e determinadas substâncias reativas (SILLMAN, 1999).

O processo básico que leva à formação do ozônio na troposfera envolve a fotodissociação do dióxido de nitrogênio (NO₂), e a geração de óxido nítrico

¹M é uma terceira molécula, que provavelmente seja O₂ ou N₂ devido à abundância desses elementos na atmosfera. Sem a presença de M, a molécula de ozônio teria muita energia para ser estável e voltaria a oxigênio atômico e oxigênio molecular (JACOB, 1999, p. 156).

(NO) e um átomo de oxigênio no estado ativo $O(^3P)$ (FINLAYSON-PITTS e PITTS JR, 1997; SILLMAN, 1999).

O átomo de oxigênio ativo [$O(^3P)$] recombina-se rapidamente com o oxigênio molecular (O_2) para a produção do ozônio (O_3).

Normalmente, esta reação é contrabalanceada pela reação do NO com o O_3 .

As reações (1) e (3) ocorrem rapidamente, numa escala de tempo de menos de 200 s. Os dois componentes principais do NO_x (NO e NO_2) ajustam-se para estabelecer um estado quase estacionário (taxa de formação igual à taxa de perda) entre as reações (1) e (3), não havendo produção líquida de O_3 (SILLMAN, 1999). No entanto, reações adicionais na atmosfera associadas, entre outros, à intensidade e à distribuição espectral da luz solar; à mistura vertical de poluentes, e à presença de compostos orgânicos voláteis (COVs) e de monóxido de carbono (CO), formam radicais que convertem o NO a NO_2 , alterando o estado estacionário e resultando na produção de O_3 em excesso (SILLMAN, 1999).

A oxidação fotoquímica de quase todos os compostos orgânicos voláteis é iniciada por reações com o radical hidroxila (OH). Em regiões litorâneas, esse processo pode ainda ser influenciado pela presença dos radicais Cl e Br na atmosfera (USEPA, 2006).

Nos centros urbanos, o óxido nítrico (NO) e os hidrocarbonetos (HCs) têm origem na queima incompleta dos motores de combustão interna (veículos

automotores) e de outras fontes (BAIRD, 2002).

Cabe ressaltar que, além de ser resultado de reações químicas envolvendo poluentes antropogênicos e biogênicos, o ozônio pode estar presente na troposfera devido ao transporte vertical do ozônio estratosférico (HOLTON et al., 1995; SILLMAN, 1999).

A seguir, são apresentados alguns níveis típicos de O₃ troposférico (SILLMAN, 2003):

- *Background* natural (pré-industrial): 10 - 20 ppb;
- Locais remotos no Hemisfério Norte: 20 - 40 ppb (variando de acordo com a época e a latitude);
- Zonas rurais durante episódios de poluição em região aberta: 80 - 100 ppb;
- Picos de O₃ em áreas urbanas durante eventos de poluição: 120 - 200 ppb;
- Valores máximos de O₃ urbano (*Los Angeles*, Cidade do México): 490 ppb.

Na estratosfera, as concentrações de ozônio variam em torno de 15.000 ppb (SILLMAN, 2003).

2.1.1 Radical Hidroxila (OH).

Os radicais, ou radicais livres, são quaisquer espécies que contenham pelo menos um elétron desemparelhado na camada de valência. São energeticamente instáveis, muito reativos e têm papel importante na química da atmosfera durante o dia, sendo considerados os principais elementos depuradores naturais do planeta. (MANAHAN, 2001).

De acordo com JACOB (1999), os radicais livres são produzidos quando átomos ou moléculas estáveis absorvem radiação visível e ultravioleta. A

energia dessa radiação provoca a excitação de um elétron do orbital mais exterior para outro orbital que se encontra vazio. O elétron que muda de orbital mantém o seu spin (estado de singleto - $2s^2 2p_x^2 2p_y^2$) ou, em alguns casos, inverte-se o spin do elétron (estado de tripleto - $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$). Embora ambos sejam excitados, o estado de singleto, mais energético, é mais reativo do que o estado tripleto.

A fonte primária do radical OH na troposfera é a fotólise do ozônio (O_3), que produz oxigênio atômico singleto com todos os elétrons emparelhados $O(^1D)$. Essa reação requer radiação de comprimento de onda menor que 315 nm, pois em caso contrário ocorre a produção de oxigênio atômico tripleto com dois elétrons desemparelhados [$O(^3P)$]. A espécie [$O(^3P)$] reage com o oxigênio molecular na presença de moléculas de nitrogênio (N_2) ou de oxigênio (O_2), produzindo O_3 . “O $O(^1D)$ eletronicamente excitado normalmente relaxa e produz $O(^3P)$, ou pode ainda reagir com água e produzir OH” (HEWITT e HARRISON, 1985).

Cabe observar que reações de $O(^1D)$ com CH_4 e N_2 são fontes minoritárias de OH (HEWITT e HARRISON, 1985).

A maior parte do OH troposférico é removido da atmosfera pela reação

com CO (~70%), CH₄ (~30%) e NO₂ (HEWITT e HARRISON, 1985).

A Figura 7 apresenta um esquema da função central do radical OH na oxidação de gases-traço na atmosfera. Apesar de algumas reações poderem formar novamente o OH por decomposição fotolítica de seus produtos, outras resultam na liberação direta do OH, pois formam produtos estáveis incapazes de uma conversão química rápida (HOBBS, 2000).

Figura 7. Esquema da função central do radical HO na oxidação de gases-traço na atmosfera.

Fonte: HOBBS, 2000.

Em ambientes poluídos, a química do OH é consideravelmente mais complexa, tendo como espécies particularmente importantes o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ácido nitroso (HNO_2) (HEWITT e HARRISON, 1985).

2.1.2 Compostos Orgânicos Voláteis (COVs).

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são uma importante classe de poluentes atmosféricos comumente encontrados em áreas urbanas e industriais (HESTER e HARRISON, 1995). Na literatura consultada, existem diferentes definições para o termo COV.

Segundo HESTER e HARRISON (1995), os compostos orgânicos voláteis podem ser definidos como compostos orgânicos presentes na atmosfera, cuja pressão de vapor a 20°C é menor que 101,3 kPa e maior que 0,13 kPa. (HESTER e HARRISON, 1995).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency - USEPA*) define o composto orgânico volátil como qualquer composto de carbono que participe de reações fotoquímicas na atmosfera, exceto o monóxido e o dióxido de carbono, o ácido carbônico, os carbonetos metálicos ou carbonatos, e o carbonato de amônio (USEPA, 2012).

De acordo com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) nº 382, de 26 de dezembro de 2006, os COVs são compostos orgânicos que possuem ponto ebulição de até 130°C na pressão atmosférica e podem contribuir na formação dos oxidantes fotoquímicos.

Os COVs podem apresentar efeitos prejudiciais à saúde humana, contribuindo para o desenvolvimento de doenças respiratórias; alguns compostos são ainda mutagênicos ou tóxicos para a reprodução e nocivos ao feto. Ao interagir quimicamente com o NO_x e a luz solar para formar o O_3 troposférico, esses compostos produzem efeitos prejudiciais ao meio ambiente

(IRELAND, 2008).

Os compostos orgânicos presentes na atmosfera podem ser resultado de atividades humanas, como o uso de solventes, as emissões veiculares, o refino de petróleo e outros processos industriais, bem como de processos biogênicos naturais, como a emissão de plantas, animais silvestres e processos anaeróbios de pântanos e brejos (HESTER e HARRISON, 1995). Em algumas regiões, as emissões dos navios podem representar uma importante fonte antropogênica de diversos poluentes, incluindo os COVs (DALSOREN et al., 2008).

Nas áreas urbanas, basicamente todas as classes de COVs e também o CO são importantes para a formação do ozônio (USEPA, 2006). Os COVs podem ser agrupados em diferentes classes, tais como:

- alcanos (parafinas), com a fórmula geral C_nH_{2n+2} ;
- alcenos (olefinas), com a fórmula geral C_nH_{2n} (mono-olefinas);
- compostos aromáticos, que contêm um ou mais anéis de benzeno (C_6H_6);
- isopreno e terpenos;
- espécies oxidadas: aldeídos, cetonas, álcoois, e ácidos orgânicos.

Das classes de COVs, são particularmente importantes no meio urbano as olefinas, pela reatividade química e também pela contribuição para a formação de produtos oxidantes, e os compostos aromáticos, pelos efeitos negativos que exercem na saúde humana. No meio rural, destacam-se os isoprenos (C_5H_8) e os monoterpênos ($C_{10}H_{16}$), devido a sua elevada reatividade química e à quantidade em que são liberados, principalmente pelas espécies florestais (ALVES e PIO, 2006).

Em atmosferas poluídas, a formação do O_3 é quase sempre iniciada pela reação de compostos orgânicos voláteis ou do monóxido de carbono com o radical OH. O produto dessa reação (radicais peróxila orgânicos – RO_2 ou hidroperóxido – HO_2) reage com o NO disponível na atmosfera, formando o NO_2 (SILLMAN, 2003).

Na Figura 8, o etano (CH_3CH_3) é utilizado para ilustrar um exemplo do papel dos COVs na conversão do NO a NO_2 (FINLAYSON-PITTS e PITTS JR, 1997).

Figura 8. Exemplo do papel dos COVs na conversão do NO a NO_2 .

Fonte: FINLAYSON-PITTS e PITTS JR, 1997.

A Figura 9 apresenta as principais vias de reação na atmosfera para o NO_2 formado, dentre as quais se destaca a fotólise do NO_2 e a formação de átomos de oxigênio no estado ativo, que combinados com moléculas de oxigênio geram o ozônio. Quando há concentrações suficientes de ambos (NO_2

e O_3), ocorre a formação de radicais nitrato (NO_3) e do pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5).

Durante a noite, devido à ausência da radiação solar, o processo fotoquímico de formação do ozônio cessa, mas uma série de outros poluentes secundários são formados. Nesse período, o radical nitrato pode ser a espécie oxidativa mais importante na troposfera (WAYNE et al., 1991).

Figura 9. Resumo das principais vias de reação para NOx no ar.

Fonte: FINLAYSON-PITTS e PITTS JR, 1997.

De uma forma geral, a formação do O_3 na atmosfera por reações envolvendo COVs e NO_x é dependente da concentração de NO disponível (FINLAYSON-PITTS e PITTS JR, 1997).

2.1.3 Reatividade dos Compostos Orgânicos na Atmosfera

De acordo com CARTER (2009), os compostos orgânicos voláteis

apresentam diferentes potenciais de formação de ozônio. Entre outros fatores, o principal parâmetro que afeta a formação do ozônio é a velocidade de reação do COV na atmosfera.

A contribuição dos COVs será mínima caso sua velocidade de reação na atmosfera seja suficientemente lenta para que a massa de ar seja diluída ou o NO_x consumido antes que uma porção significativa reaja para formar o ozônio (CARTER, 2009). É o caso, por exemplo, do metano, que reage muito lentamente (de várias horas a alguns dias) e praticamente não contribui para a formação do O_3 em escala local.

Diferentes variáveis podem afetar a reatividade dos COVs na atmosfera, como a disponibilidade de NO_x , a presença de fontes de radicais e o tempo que os COVs têm para reagir (CARTER, 2009).

A avaliação do potencial de um determinado COV na formação de ozônio é determinada por meio de escalas de reatividade, que atribuem valores (ranqueamento) aos COVs em função de seu impacto na formação do poluente (ATKINSON, 2000; CARTER, 2009).

Uma escala de reatividade bastante simples é a escala de K_{OH} , que fornece uma medida de quão rapidamente um COV reage na atmosfera com base na velocidade de reação do radical OH. Conforme demonstrado por ATKINSON (2000), a reação com o radical OH consiste no processo de perda dominante para a maioria dos COVs. No entanto, deve-se observar que a escala de K_{OH} não é a mais adequada para COVs que reagem rapidamente ou para os casos em que se deseja comparar os efeitos de COVs com a mesma reatividade (CARTER, 1996).

A compreensão da reatividade dos COVs ganhou projeção a partir da década de 1980, com o conceito de Reatividade Incremental (*Incremental Reactivity* - IR). Conforme apresentado abaixo, a IR é definida como a quantidade de O_3 formado por unidade de COV adicionado ou subtraído de uma mistura de COVs, em determinada massa de ar (ATKINSON, 2000):

$$\text{Incremental Reactivity } (IR_i) = \frac{\Delta [O_3]}{\Delta [COV_{\text{emitido}}]}$$

De acordo com ATKINSON (2000), esse conceito é utilizado em simulações computacionais para estimar a melhor estratégia de controle da poluição em determinadas regiões.

De uma forma geral, a velocidade de formação dos radicais $\dot{R}O_2$ a partir das reações de COVs é dada pela seguinte reação (ATKINSON, 2000):

O autor observa que a taxa de perda de COVs é determinada pela reatividade cinética, que está relacionada ao tempo de vida dos COVs e conseqüentemente, à fração de COV que reagiu no período de tempo considerado.

A segunda parte da sequência de reações é denominada reatividade mecanística e leva à conversão do NO a NO_2 , à regeneração do radical OH e à formação de outras espécies de produtos:

Para uma determinada reatividade mecanística, quanto mais rápido um COV reage na atmosfera, mais rápida é a conversão do NO a NO_2 e a formação do O_3 (ATKINSON, 2000).

A Reatividade Incremental (IR) é definida como o produto dessas duas variáveis, de modo que:

$$\text{Reatividade Incremental} = (\text{reatividade cinética}) \times (\text{reatividade mecanística})$$

ATKINSON (2000) destaca ainda o impacto dos seguintes aspectos na formação do ozônio:

- sumidouros de NO_x no mecanismo de reação ($\gamma < \beta$) reduzem a quantidade de O_3 formado;
- a geração ou a perda de espécies radicais pode levar à formação em excesso ou à perda do radical OH ($\delta > 1$ ou < 1 , respectivamente), alterando a reatividade dos COV presentes na massa de ar e a taxa de formação dos radicais $\dot{R}\text{O}_2$.

CARTER (1994) propôs 18 escalas de reatividade com base nos mecanismos fotoquímicos das reações atmosféricas de 118 COVs, considerando condições particulares de NO_x em 39 cenários representativos de diferentes áreas urbanas.

Considerando os efeitos do NO_x na formação do O_3 , as principais escalas propostas por CARTER (1994) são as escalas MIR (*Maximum Incremental Reactivity*), na qual a formação de ozônio é mais sensível às emissões de COVs, e MOIR (*Maximum Ozone Incremental Reactivity*), que representa condições com menores concentrações de NO_x , mais favoráveis à formação de elevadas concentrações de ozônio (CARTER, 1996).

A escala MIR considera os cenários em que os valores de reatividade incremental são máximos, ou seja, os dados de entrada de NO_x são ajustados de modo que a mistura de gases orgânicos apresente os maiores valores de reatividade. Conforme citado anteriormente, os cenários utilizados na escala MIR representam condições em que os compostos orgânicos têm maior influência na formação do O_3 , enquanto o NO_x possui forte efeito inibidor (CARTER, 1994). A Figura 10 apresenta os valores de máxima reatividade incremental de alguns COVs (CARTER, 2010) de interesse neste estudo.

Figura 10. Máxima reatividade incremental de alguns COVs.

Fonte: CARTER (2010). Dados brutos.

2.2 REDUÇÃO DA FORMAÇÃO DO OZÔNIO

De acordo com BAIRD (2002), a melhoria da qualidade do ar em regiões urbanas com elevadas concentrações de O_3 está diretamente relacionada à redução dos precursores desse poluente, principalmente do NO_x e de hidrocarbonetos contendo duplas ligações de carbono ($C=C$). Nesse sentido, por razões técnicas e econômicas, a prática mais comum tem sido a de reduzir as emissões de hidrocarbonetos. No entanto, a porcentagem de redução do ozônio obtida com essa estratégia é consideravelmente menor que a porcentagem de redução dos hidrocarbonetos, devido à “superabundância” desses compostos na atmosfera. O autor conclui que “são usualmente os óxidos de nitrogênio, e não os hidrocarbonetos contendo $C=C$, as espécies que

determinam a taxa total de reação”.

A relação entre as concentrações de NO_x e COVs na atmosfera e a concentração resultante de O₃ produzido pode ser representada por isopletas, conforme a Figura 11.

Figura 11. Exemplo de relação entre as concentrações de NO_x e COV no ar e a concentração resultante de ozônio produzido por sua reação.

Fonte: *National Research Council. Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution*, 1991. Modificado.

O gráfico das isopletas com a taxa de produção de O₃ fornece uma representação instantânea da química do O₃ que se aplicaria a diversas condições atmosféricas (SILLMAN, 1999).

Observa-se, na Figura 11, que a formação do O₃ é limitada pelas concentrações de COVs e/ou NO_x presentes na atmosfera. É possível identificar dois regimes com sensibilidade de O₃-NO_x-COV distintos. No regime

NO_x-sensível ou COV-saturado (NO_x relativamente baixo e COV alto), o O₃ aumenta com o aumento de NO_x e apresenta pequenas mudanças em resposta ao aumento de COV. Nos regimes de COV-sensível ou NO_x-saturados (O₃ diminui como aumento de NO_x e aumenta com o aumento de COV). A linha central representa o máximo O₃ local contra NO_x e COV e separa os regimes NO_x-sensível e COV-sensível (SILLMAN, 2003).

As condições de NO_x-sensível estão associadas com altas taxas de COV/NO_x e as condições de COV-sensível estão associadas com baixas das taxas de COV/NO_x (FINLAYSON-PITTS e PITTS JR, 1997; SILLMAN, 1999; SILLMAN, 2003).

SILLMAN (2003) ressalta que as taxas COV/NO_x estão associadas com as taxas de produção instantânea de O₃, não necessariamente com a taxa de mistura do O₃ ambiente. O O₃ ambiente é o resultado da fotoquímica e transporte ao longo de várias horas (frequentemente dias) e os COV e NO_x ambiente podem variar ao longo do tempo e da região.

Uma mistura mais reativa de COV está associada com as condições de NO_x-sensíveis. A separação entre as condições de NO_x-sensíveis e COV-sensível está correlacionada com a razão de reatividade ponderada COV para NO_x.

Deve-se ainda levar em conta a evolução da massa de ar poluído que se move, por ação do vento, a partir da emissão pelas fontes. Normalmente, poluentes recém emitidos são caracterizados pela química COV-sensível (mais perto das fontes da emissão) e evolui para NO_x-sensível (mais longe das fontes da emissão), com o envelhecimento da massa de ar poluído. Isto ocorre porque o NO_x é removido mais rapidamente que o COV, enquanto a massa de ar se move (aumentando a relação de COV/NO_x). A velocidade de conversão de COV-sensível para NO_x-sensível depende da rapidez com que o NO_x reage durante o transporte (SILLMAN, 1999).

E, quando se faz o controle de O₃ as reduções devem obedecer às

proporções ditadas pela linha que divide as duas regiões, ou corre-se o risco de diminuir os precursores e aumentar o O_3 .

A Figura 12 a seguir apresenta os tempos de vida médios (tempos de residência) aproximados de componentes traços atmosféricos. A abundância de determinados componentes atmosféricos está frequentemente associada a um estado estacionário o qual depende o tempo de vida do particular gás.

Figura 12. Tempos de vida médios (tempos de residência) dos gases na atmosfera, variando de menos de 01 (um) segundo a milênios.

Fonte: PLATT e STUTZ, 2008.

Alguns ambientes suburbanos e rurais com grande quantidade de áreas verdes apresentam concentrações elevadas de O₃ troposférico, mesmo quando as concentrações de hidrocarbonetos de origem antropogênica são baixas, em função da emissão de compostos como o isopreno gasoso, o pireno e o limoneno por diferentes espécies florestais (COYLE et al., 2002). Os três hidrocarbonetos citados possuem dupla ligação de carbono e são altamente reativos. A alta taxa de COVs biogênicos aumenta a taxa de reatividade ponderada de COV para NO_x e faz a condição NO_x-sensível mais provável (PIERCE et al., 1998). Assim, nessas áreas, apenas a redução das emissões de NO_x diminuirá a produção de ozônio.

2.3 EFEITOS À SAÚDE

A exposição de curta duração a altas concentrações de ozônio foi associada por BELL et al. (2004); GRYPARIS et al. (2004); MUDWAY e KELLY (2004); RUIDAVETS et al. (2005); USEPA (2006); BOCCI (2006); BOCCI (2007); JARRETT et al. (2009); STAFOGGIA et al. (2010) e FANN et al. (2012), entre outros, a uma série de efeitos adversos à saúde, tais como:

- inflamação e lesão epitelial em corredores recreacionais e ciclistas;
- diminuição das defesas contra doenças pulmonares infecciosas;
- mudanças agudas na função pulmonar, estrutura e metabolismo;
- doenças pulmonares crônicas, algumas irreversíveis;
- efeitos sistêmicos em órgãos-alvo, como cérebro, coração e fígado.

Em estudo realizado com aproximadamente 500.000 adultos americanos (*Cancer Prevention Study II*, Sociedade Americana do Câncer), POPE et al.

(2002) avaliaram os efeitos da exposição de longa duração a poluentes atmosféricos sobre a mortalidade. Não foram observadas associações positivas consistentes entre a exposição ao ozônio e os índices de mortalidade. As estimativas de risco foram maiores quando as análises se restringiram aos meses de verão, período em que os níveis de ozônio foram, em geral, mais elevados. A concentração média das máximas de ozônio no verão (média de 1h) entre 1982 e 1998 foi de 59,7ppb (desvio padrão de 12,8). Nos meses de verão, as estimativas de risco foram positivas para a mortalidade por todas as causas e por causas cardiopulmonares, e ligeiramente negativa para a mortalidade por câncer no pulmão. A Figura 13 apresenta a estimativa de risco de mortalidade considerando as diferentes causas e períodos analisados.

Figura 13. Estimativa de risco relativo de mortalidade (intervalo de confiança de 95%) considerando diferentes causas, períodos de análise e as concentrações médias de ozônio - *Cancer Prevention Study II*.

Fonte: POPE et al., 2002.

Pela análise da associação entre a poluição atmosférica e o número de internações hospitalares por doenças respiratórias de crianças (0 – 10 anos), adolescentes (11 – 19 anos) e idosos (com 65 anos ou mais) moradores de Cubatão no período de 1997 a 2004, concluiu-se que o ozônio foi o único poluente que demonstrou efeitos em todas as faixas etárias (ARRUDA, 2008). Para crianças e adolescentes, os padrões observados foram semelhantes, com efeito agudo no dia da exposição e perda do efeito no dia seguinte. Entre os idosos, os efeitos foram tardios e prolongados, sendo observados até quatro dias após o aumento nas concentrações do poluente. Segundo ARRUDA (2008), os resultados mostraram que um aumento de $46,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ na média de 7 dias de O_3 esteve associado ao acréscimo de 10% no número de internações hospitalares por doenças respiratórias (Figura 14).

Figura 14. Aumento porcentual nas internações por doenças respiratórias de idosos com 65 anos ou mais devido a um aumento $46,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ na concentração de O_3 .

Fonte: Arruda, 2008.

JARRETT et al. (2009) correlacionaram dados obtidos pela *American Cancer Society - Cancer Prevention Study II* com os níveis de poluição do ar de 96 áreas metropolitanas dos Estados Unidos. Foram analisados dados de 448.850 indivíduos, com 118.777 mortes no período de 18 anos de acompanhamento. As concentrações máximas diárias de ozônio analisadas envolveram o período entre 1977 e 2000. A associação entre as concentrações de ozônio e o risco de morte foi avaliada com o uso do modelo de regressão padrão e multinível Cox. No estudo, não foram detectados efeitos do ozônio sobre o risco de morte por causas cardiovasculares. No entanto, os autores demonstraram um aumento significativo no risco de morte por causas respiratórias em associação com o aumento nas concentrações de ozônio. O risco relativo estimado de morte por causas respiratórias associadas ao incremento na concentração de ozônio de 10ppb ($20 \mu\text{g.m}^{-3}$) foi de 1,040 (intervalo de confiança de 95%; 1,010-1,067).

Com o objetivo de estimar a associação entre a exposição ao ozônio e a mortalidade, bem como avaliar se variáveis como as características sócio-demográficas conferem maior suscetibilidade aos efeitos adversos do poluente, STAFOGGIA et al. (2010) relacionaram uma série de dados coletados no período entre 2001 e 2005 em 10 cidades italianas. Segundo os autores, o estudo fornece forte evidência da associação entre a exposição de curta duração ao ozônio e a mortalidade por causas naturais, cardíacas e respiratórias; o efeito foi verificado ainda para a mortalidade por causas cerebrovasculares, porém com pouca evidência científica. Os resultados mostraram que um aumento de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ na concentração de O_3 (8h) pode ser relacionado a um aumento de 1,5% na mortalidade total. Nos subgrupos analisados, os efeitos foram mais evidentes em pessoas com mais de 85 anos (aumento de 3,5%), mulheres (aumento de 2,2%) e para óbitos ocorridos fora dos hospitais (aumento de 2,1%), especialmente entre pacientes com diabetes (aumento de 5,5%). A coexistência dos poluentes ozônio e MP_{10} não interferiu

nos resultados do estudo, exceto para a mortalidade por causas respiratórias.

FANN et al. (2012) realizaram estudo com o intuito de estimar o aumento do risco de mortalidade em função da exposição ao ozônio troposférico nos Estados Unidos. O impacto à saúde foi determinado por meio de uma função que relaciona quatro componentes: a alteração da qualidade do ar, a população afetada, os efeitos estimados em estudos epidemiológicos e o coeficiente de risco de mortalidade para $MP_{2,5}$ e ozônio proveniente do estudo da *American Cancer Society Cancer (ACS)* e *National Mortality and Morbidity Air Pollution*. O estudo estimou o impacto do $MP_{2,5}$ e do ozônio sobre a saúde humana, utilizando dados de 2005 e concentrações simuladas de *background*. Os resultados mostraram que entre 130.000 e 340.000 mortes prematuras podem estar relacionadas a esses poluentes. Entre a população com idade de 65 a 99 anos, estima-se que aproximadamente 36.000 anos de vidas foram perdidos devido à exposição ao ozônio em 2005.

De acordo com a Organização Mundial da Saúde - OMS (*World Health Organization* - WHO), há evidência de que a exposição aguda ao ozônio causa aumento na mortalidade e morbidade por doenças respiratórias. Também foram relatados efeitos sobre o número de internações hospitalares tanto por causas respiratórias como cardiovasculares (após o ajuste para os efeitos de partículas - PM_{10}) e sobre a mortalidade devido a causas cardiovascular, respiratória e por todas as causas, originadas por exposição a concentrações de ozônio, diárias de curto prazo (máximo 1 hora ou média 8 horas) (WHO, 2013).

Pesquisas recentes envolvendo modelos experimentais em animais, incluindo primatas, forneceram evidências de lesão crônica e mudanças estruturais de longo prazo nas vias aéreas em animais expostos ao ozônio, por longos períodos, associadas ou não a alergênicos (WHO, 2013).

Novos dados epidemiológicos e experimentais, tanto para modelos humanos como animais, também têm surgido e que sugerem efeito do ozônio

sobre o desenvolvimento cognitivo e na saúde reprodutiva, incluindo o parto prematuro. (WHO, 2013)

A OMS ressalta ainda que, desde 2005, as análises de estudos de coorte têm fornecido evidências de efeitos da exposição de longo prazo ao ozônio sobre as taxas de mortalidade. A *American Cancer Society*, no mais poderoso estudo existente, mostrou evidência de aumento da mortalidade com causas respiratória e cardiorrespiratória, sendo menos conclusiva para esta última. Também há alguma evidência de aumento da mortalidade em pessoas com condições de predisposição, como doença pulmonar obstrutiva crônica, diabetes, insuficiência cardíaca congestiva, e enfarte do miocárdio. (WHO, 2013)

Além disso, vários novos estudos de acompanhamento da exposição por longo prazo relatam efeitos adversos sobre a incidência e no aumento da gravidade da asma, sobre cuidados hospitalares devido à asma e na função pulmonar (WHO, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR DE CUBATÃO-CENTRO

No presente trabalho foram utilizados dados secundários de poluentes e das variáveis meteorológicas obtidos na estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro. A seguir apresenta-se uma análise da localização da estação e comentários sobre a coleta de dados de poluentes e variáveis meteorológicas.

3.1.1 Análise da Localização

Em operação desde 1981, a estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro (coordenadas latitude 23°52'46.23"S, longitude 46°25'5.78"O) está instalada em uma região residencial, à Rua Salgado Filho nº 121, Jardim Costa e Silva, a 15 m de um quarteirão que engloba um conjunto de escolas (Escola Municipal Padre José de Anchieta e outras). Nos horários de entrada e saída de alunos, a circulação de veículos aumenta nas vias locais com tráfego intenso de veículos leves e pesados (ônibus).

A estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro dista pelo seu lado norte, 1 km da Rodovia Cônego Domênico Rangôni (SP 055), 1,5 km de uma refinaria de petróleo e 3 km da Serra do Mar. Pelo lado leste a estação de monitoramento está a cerca de 1 km de indústrias petroquímicas (produção de cloro-soda) e de morros de cerca 200 m de altura. Pelo lado oeste

a estação está a aproximadamente a 800 m de distância de indústrias petroquímicas (produção de estireno) e a 2 km de pequenos morros cujas alturas variam de 100 a 200 m. Pelo lado Sul, a 1 km de áreas abertas, compostas de mangues e rios, e de morros de 300 m de altura.

As Figuras 15 e 16 apresentam imagens aéreas da região onde está instalada a estação de monitoramento de Cubatão-Centro, permitindo observar sua localização em relação a Serra do Mar, ao complexo industrial, à Rodovia Cônego Domênico Rangoni e a população circunvizinha.

Figura 15. Imagem aérea da região onde está instalada a estação de monitoramento de Cubatão-Centro.

Fonte: Google Earth.

Figura 16. Imagem aérea da região onde está instalada a estação de monitoramento de Cubatão-Centro. Ressaltado em amarelo o raio de 200 m, com centro na estação de monitoramento.

Fonte: Google Earth.

A estação de monitoramento de Cubatão-Centro e seu entorno podem ser observados nas Figuras 17 e 18. Nas faces norte e oeste da estação, árvores de aproximadamente 3 m de altura estão situadas a cerca de 3 m do ponto de amostragem. Na face Sul/Sudeste, a estação faz divisa imediata com residências e com um lava rápido e, na face leste, com a Rua Salgado Filho, que em determinados períodos tem uma de suas faixas utilizada como estacionamento de veículos leves e pesados. Em determinadas ocasiões, os

veículos pesados estacionados em frente à estação permanecem com seus motores ligados, podendo representar fonte significativa de MP_{10} , NO, NO_2 e hidrocarbonetos não queimados.

Figura 17. Vista da entrada da estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro. À direita e aos fundos, árvores de pequeno porte.

Fonte: Google Earth.

Figura 18. Vista da Rua Salgado Filho. Destaque para localização da estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro. À direita, a Escola Municipal Padre José de Anchieta; à esquerda, o lava rápido; e ao fundo, a Serra do Mar.

Fonte: Google Earth.

Os poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados são: MP_{10} , NO_x ($NO + NO_2$), SO_2 e ozônio; umidade relativa do ar, temperatura, pressão, direção e velocidade do vento.

Cabe observar que a qualidade dos dados coletados na estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro pode ser influenciada por sua localização, considerando a presença de árvores no entorno; a proximidade

de um lava rápido (emissões decorrentes da movimentação de veículos e do uso de solventes); e a permanência de veículos pesados com os motores ligados próximo à estação.

3.1.2 Poluentes e Parâmetros Meteorológicos

Os dados de concentrações de poluentes (MP_{10} , NO, NO_2 e O_3) e variáveis meteorológicas (temperatura, pressão, umidade relativa e velocidade e direção do vento) foram obtidos da rede de monitoramento automático de qualidade do ar da CETESB, instalada na região de Cubatão-Centro, acessado por meio do Sistema de Informações de Qualidade do Ar – QUALAR (CETESB, 2012b). Os dados foram coletados na hora oficial local.

Na Tabela 3 são apresentados os métodos utilizados para medição dos diversos parâmetros amostrados pelas redes de monitoramento automático.

Tabela 3. Métodos de medição dos parâmetros.

REDE	PARÂMETRO	MÉTODO
Poluentes	partículas inaláveis MP_{10}	radiação beta
	dióxido de enxofre	fluorescência de pulso (ultravioleta)
	óxidos de nitrogênio	quimiluminescência
	ozônio	ultravioleta
Parâmetros Meteorológicos	direção e velocidade do vento	óptico-mecânico/ultrassônico
	temperatura	termistor resistivo de platina (PT100)
	umidade	elemento capacitivo
	pressão	transdutor de pressão

Fonte: CETESB, 2012a.

As concentrações de NO e NO_2 obtidas pelo método de

quimiluminescência apresentam limite mínimo detectável igual a 0,40ppb e precisão de $\pm 0,40$ ppb (alcance 500ppb).

As medidas de O_3 são realizadas por analisador de fotometria UV e apresentam limite mínimo detectável igual a 0,002ppm, com precisão de 0,002ppm.

Avaliou-se a evolução das concentrações máximas diárias de ozônio (médias de 1h) entre 1º de janeiro de 2001 a 31 de dezembro de 2011, na região Cubatão-Centro. Além disso, avaliou-se a variação nas concentrações de O_3 decorrentes do aumento do tráfego de veículos. Foram comparados os dados de concentração obtidos em dias de semana (ds) e fins de semana (fs), quando diminui o movimento de veículos comerciais (ônibus e caminhões do ciclo Diesel) e, em contrapartida, aumenta o número de veículos de passeio (veículos leves movidos a *gasohol*² e/ou etanol e suas misturas). Quando da ocorrência de fins de semana prolongados, que incluem feriados em dias adjacentes aos fins de semana, o período todo foi considerado como fim de semana.

Os sensores de direção e velocidade ventos (anemógrafos) estão situados a 10 metros de altura e os demais sensores nas respectivas alturas padrões (1,5 a 2,0m de altura). Os anemógrafos estão ligados ao sistema telemétrico que fornecem dados horários sobre a direção (resolução de 1º, alcance de 0º a 355º $\pm 2\%$ e precisão de 1%) e a velocidade dos ventos (resolução de 0,1 m.s⁻¹, alcance de 0 a 50 m.s⁻¹ e precisão de 1,5%), a temperatura (resolução de 0,025ºC, alcance de -30º a +70ºC e precisão de 0,2ºC) e a umidade relativa do ar (resolução de 0,2% e alcance nominal: 0% a 100%; efetivo: 10% a 98%).

Os dados do sistema de monitoramento foram considerados válidos

² Gasohol [gas(oline) + (alc)ohol] - um combustível constituído por uma mistura de álcool etílico e de gasolina sem chumbo, especialmente uma mistura de 10% de etanol e 90% de gasolina. The American Heritage. Dictionary of the English Language (<http://www.thefreedictionary.com/gasohol>).

quando do atendimento ao critério de representatividade, ou seja:

- Média horária: 3/4 das medidas válidas na hora;
- Média diária: 2/3 das médias horárias válidas no dia;
- Média mensal: 2/3 das médias diárias válidas no mês;
- Média anual: 1/2 das médias diárias válidas para os quadrimestres janeiro-abril, maio-agosto e setembro-dezembro.

O não atendimento a estes critérios para um determinado período significa que as falhas de medição ocorridas comprometem a interpretação do resultado obtido (CETESB, 2012a).

3.2 INVENTÁRIO DE EMISSÕES DE POLUENTES

A qualidade do ar da região de Cubatão é determinada principalmente por emissões provenientes de fontes estacionárias, indústrias químicas, petroquímicas e outras (CETESB, 2003), mas também pode haver influência de fontes móveis, emissões veiculares, decorrente das rodovias que cruzam a região.

Em decorrência da possibilidade do transporte de poluentes de regiões circunvizinhas foi ajustado um resumo do inventário de emissões, de forma que se pudesse comparar as emissões de Cubatão-Centro, Cubatão-Vila Parisi, Santos e RMSP.

3.2.1 Inventário de Emissões Fontes Estacionárias

A tabela resumo do inventário de emissão das fontes estacionárias explicitando as emissões de Cubatão-Centro, Cubatão-Vila Parisi, Santos e

RMSP foram elaborados com base nos dados constantes do Relatório de Qualidade do Ar no estado de São Paulo (CETESB, 2009a, 2010, 2011 e 2012a). Essas estimativas de emissão foram elaboradas com base no novo Sistema de Inventário de Emissões de Fontes Estacionárias no Estado de São Paulo - SIEFEESP e levaram em conta as empresas consideradas prioritárias, tipologia industrial, capacidade produtiva e tipo e quantidade de combustível utilizado (CETESB, 2009b). A estimativa de emissão das bases distribuidoras de combustíveis líquidos foi elaborada conforme fatores de emissão baseado no volume de combustíveis manipulados.

De acordo com CETESB (2009b), as estimativas de emissão foram baseados em valores médios de amostragens em chaminé. Na ausência de dados de amostragem, as emissões foram estimadas por meio de fatores de emissão conforme o “*Compilation of Air Pollutants Emission Factors - AP 42*” da Agência Ambiental dos Estados Unidos - USEPA. Quanto às emissões provenientes de queima de combustível em caldeiras, foi utilizada tabela específica constante do SIEFEESP considerando a existência ou não Equipamento de Controle de Poluentes - ECPs.

O resumo de emissões de fontes estacionárias para Cubatão-Centro e Cubatão-Vila Parisi foi baseado nas informações disponíveis no ano-referência de 2009, conforme Relatório de Qualidade do Ar do estado de São Paulo (CETESB, 2010). Para a RMSP, o resumo foi baseado no ano-referência de 2010, conforme Relatório de Qualidade do Ar (CETESB, 2011).

Quanto ao município de Santos, foi considerada apenas a emissão de HCs das quatro maiores empresas terminais de armazenamento de derivados de petróleo da Alemoa/Santos, com base no volume de combustíveis manipulados no ano de 2010 - cálculo do autor.

3.2.2 Inventário de emissões de Fontes Móveis

Na elaboração da tabela resumo do inventário de emissões, de Santos e da RMSP, foram utilizadas as estimativas de emissão de fontes móveis (emissões veiculares) com base nos dados constantes do Relatório de Qualidade do Ar no estado de São Paulo (CETESB, 2012a). A estimativa foi elaborada conforme método constante do 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários (IBAMA, 2011). O método leva em consideração o fator de emissão do poluente ($g_{\text{poluente}}/\text{km}$), a frota circulante de veículos (número de veículos) e a intensidade de uso do veículo ($\text{km}_{\text{percorrido}}/\text{ano}$).

O fator de emissão de poluente considera apenas as emissões de escapamento e as evaporativas nos veículos equipados com motor ciclo Otto (etanol, gasolina ou flex-fuel), exceto motocicletas. Quanto ao material particulado, não foram consideradas outras possíveis origens, como o desgaste de pneus e freios e a formação de aerossóis secundários provenientes de gases emitidos pelos veículos (CETESB, 2012a).

A Figura 19 ilustra a sequência adotada para estimar as emissões da frota de veículos em circulação (IBAMA, 2011).

Figura 19. Exemplificação dos procedimentos adotados para estimar as emissões dos veículos em uso.

Fonte: IBAMA, 2011.

No tocante as estimativas de emissões de fontes móveis para a Cubatão-Centro e Cubatão-Vila Parisi, as emissões dos veículos do próprio município são inexpressivas se comparadas com o total de emissão veicular decorrente da circulação de veículos que atravessam o município pela Rodovia Cônego Domênico Rangôni e parte da Rodovia Anchieta. E para determinar essas

emissões realizou-se a estimativa de emissão conforme descrito a seguir.

3.2.2.1 Inventário de emissões de Fontes Móveis para Cubatão-Centro e Cubatão-Vila Parisi.

As estimativas de emissão das fontes móveis (Rodovias) foram realizadas considerando-se as vias de tráfego como uma linha (FONTES e BARROS, 2007). Este estudo considerou apenas as emissões ligadas ao processo de combustão dos motores e as emissões evaporativas. Os principais gases de interesse são CO, HC, NO_x, SO_x, e MP.

A emissão de cada poluente foi calculada usando a seguinte fórmula:

$$E_n = EF_n \overline{km} N \times 10^{-6}$$

onde:

E_n = emissão de cada poluente (t.ano⁻¹)

EF_n = fator de emissão (g.km⁻¹);

$\overline{km}$ = comprimento da linha de tráfego (km); e

N = número de veículos na região de interesse (veículos.ano⁻¹).

Os fatores de emissão dos escapamentos foram obtidos do inventário publicado no Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo (CETESB, 2011).

O fator de emissão leva em conta a quantidade de poluente emitida por um veículo ou motor durante ensaio de homologação padronizado. Para veículos leves do ciclo Otto novo (zero km), os fatores de emissões são

determinados em dinamômetros de chassi, onde os veículos são avaliados em um ciclo de condução padronizado (NBR-6601), que é idêntico ao utilizado no teste Federal dos EUA Processo 75 (USFTP-75) (SILVA et al., 2010). O fator de emissão dos veículos novos para cada poluente é o resultado da ponderação média das taxas de emissão multiplicada pelo volume de produção.

Para veículos pesados do ciclo Diesel (zero km), os fatores de emissão são determinados apenas ensaios de motor em um banco dinamométrico, segundo os ciclos estabelecidos nas normas técnicas ABNT - NBR 14489 e ABNT - NBR 15634.

Além disso, estes valores de emissão são afetados por um fator de deterioração, para compor os fatores médios de emissão dos veículos em uso (IBAMA, 2011).

Na Tabela 4 são apresentados os fatores médios de emissão dos veículos em uso na RMSP, ou seja, esses valores representam a emissão média em grama de poluente por quilômetro rodado de cada uma das categorias de veículos e dependem do tipo de combustível utilizado. Observa-se que os veículos movidos a etanol apresentam um alto fator de emissão de CO e HC, cerca de 20 vezes maiores que os automóveis “flexfuel”, pois, em geral, são veículos com tecnologia mais antiga, e que deixaram de ser fabricados em 2007. Por outro lado, os veículos movidos a diesel apresentam maiores fatores de emissão de NO_x, devido às características termodinâmicas próprias do ciclo diesel e também um atraso nas exigências de controle de emissão de poluentes, quando comparado às dos veículos leves. (CETESB, 2011). Neste estudo considerou-se que a frota que circula na região apresenta o mesmo perfil da frota que circula na RMSP.

Tabela 4. Fatores médios de emissão de veículos em uso na RMSP em 2010

Categoria		Combustível	Fator de emissão (g.km ⁻¹)				
			CO	HC	NO _x	Evaporativa ²	MP
Automóveis		Gasolina	3,0	0,17	0,17	0,8	Nd
		Etanol	12,0	1,50	1,12		Nd
		Flex	0,67	0,07	0,07		Nd
Comerciais Leves		Gasolina	2,0	0,12	0,13	0,8	Nd
		Etanol	13,0	1,41	1,10		Nd
		Flex	0,68	0,07	0,11		Nd
		Diesel	0,48	0,13	2,73	nd	Nd
Caminhões	Leves	Diesel	0,63	0,20	3,58	nd	0,15
	Médios		0,91	0,29	5,15	nd	0,22
	Pesados		1,18	0,31	6,80	nd	0,19
Ônibus	Urbano	Diesel	1,84	0,51	10,23	nd	0,35
	Rodoviário		1,36	0,38	7,75	nd	0,26
Motocicletas		Gasolina	4,20	0,82	0,15	nd	Nd
		Flex	0,37	0,09	0,05	nd	Nd

Nota:

1-Foram consideradas somente as emissões de escapamento.

2-Emissão evaporativa baseada nos fatores de emissão obtidos pelo PROCONVE, considerando viagem média de 8 km para veículos do ciclo Otto, exceto motocicletas.

nd: não disponível.

Fonte: CETESB, 2011.

Para simplificar o cálculo, os fatores de emissão foram obtidos considerando a média dos tipos de veículos e simplificando-os em duas categorias – veículos de passeio (automóveis e comerciais leves) estimados na categoria automóveis e veículos comerciais (caminhões – leves, médios e pesados - e ônibus – urbanos e rodoviários) estimados como ônibus urbanos. Os veículos de passeio foram diferenciados por combustível com 54,2% movidos a *gasohol* - gasolina misturada com 22% a 25% de etanol anidro, 5,7% movidos a etanol hidratado e 40,1% do tipo flexfuel (*gasohol* e/ou etanol hidratado, ou com quaisquer misturas de *gasohol* e etanol hidratado) e os veículos comerciais (todos movidos a Diesel), conforme a composição da frota do Estado de São Paulo (CETESB, 2012a).

Na Figura 20 são apresentadas as rodovias e os respectivos trechos de interesse para Cubatão-Centro, que são Rodovia Anchieta entre os quilômetros 53+580 (ponte do rio Cubatão) e km 58+960 (alça de acesso à Rodovia dos Imigrantes – Jardim Casqueiro) e Rodovia Cônego Domênico Rangôni entre os quilômetros 270+050 (trevo Cubatão) e 266+750 (ponte Rio Perequê). As demais vias de tráfego no entorno não foram consideradas no estudo.

Figura 20. Localização dos trechos das Rodovias Anchieta e Cônego Domênico Rangôni consideradas no inventário.

Fonte: Google Earth

Para Cubatão-Vila Parisi, Rodovia Cônego Domênico Rangôni entre os quilômetros 270+050 (ponte Rio Perequê) e 261+650 (ponte Rio Mogi). As demais vias de tráfego no entorno não foram consideradas no estudo.

O volume de tráfego foi obtido a partir de contagens de veículos realizado pela Ecovias dos Imigrantes S/A. (concessionária que opera o Sistema Anchieta - Imigrantes ligação entre a região metropolitana da capital do Estado de São Paulo com a Baixada Santista, com 176,8 de extensão) nos km 267+900 Leste e Oeste e km 269+100 Leste e Oeste da Rodovia Cônego Domênico Rangôni, e foram considerados os fatores de emissão de veículos em uso na região metropolitana de São Paulo (RMSP) em 2009.

Nas Tabelas 5 e 6 são apresentadas as contagens de veículos realizadas no km 267 + 900 Leste e Oeste e km 269 + 100 Leste e Oeste da Rodovia Cônego Domênico Rangôni.

Tabela 5. Contagem de veículos km 267 + 900 Leste e Oeste da Rodovia
Cônego Domênico Rangôni

Estimado (KM267+900 Leste)			
Data	Passeio	Comercial	Total
1/9/2009	9.338	8.589	17.927
2/9/2009	10.190	9.440	19.630
3/9/2009	11.754	9.256	21.010
4/9/2009	23.132	8.231	31.363
5/9/2009	34.108	6.533	40.641
6/9/2009	11.442	3.392	14.834
7/9/2009	5.582	4.058	9.640
8/9/2009	6.183	5.793	11.976
9/9/2009	9.007	8.950	17.957
10/9/2009	10.213	9.179	19.392
11/9/2009	14.680	9.511	24.191
12/9/2009	16.356	6.386	22.742
13/9/2009	8.060	3.479	11.539
14/9/2009	9.554	9.738	19.292
15/9/2009	9.883	9.775	19.658
16/9/2009	9.572	9.704	19.276
17/9/2009	11.071	9.908	20.979
18/9/2009	16.556	9.713	26.269
19/9/2009	14.320	6.662	20.982
20/9/2009	6.191	3.775	9.966
21/9/2009	9.614	9.888	19.502
22/9/2009	9.718	10.048	19.766
23/9/2009	9.351	9.322	18.673
24/9/2009	10.563	9.997	20.560
25/9/2009	16.158	9.625	25.783
26/9/2009	15.948	6.161	22.109
27/9/2009	7.909	2.985	10.894
28/9/2009	8.348	8.701	17.049
29/9/2009	9.228	9.776	19.004
30/9/2009	10.338	9.936	20.274
Total	354.367	238.511	592.878

Estimado (KM267+900 Oeste)			
Data	Passeio	Comercial	Total
1/9/2009	9.102	8.530	17.632
2/9/2009	9.951	9.554	19.505
3/9/2009	10.016	9.138	19.154
4/9/2009	9.607	9.288	18.895
5/9/2009	8.557	8.559	17.116
6/9/2009	14.055	3.381	17.436
7/9/2009	31.176	3.788	34.964
8/9/2009	19.870	6.250	26.120
9/9/2009	9.683	8.638	18.321
10/9/2009	10.006	9.279	19.285
11/9/2009	10.829	10.031	20.860
12/9/2009	10.081	7.341	17.422
13/9/2009	17.028	3.316	20.344
14/9/2009	11.105	8.667	19.772
15/9/2009	9.787	9.838	19.625
16/9/2009	9.770	9.596	19.366
17/9/2009	10.121	9.876	19.997
18/9/2009	10.665	9.831	20.496
19/9/2009	9.732	8.523	18.255
20/9/2009	18.456	3.575	22.031
21/9/2009	10.816	9.150	19.966
22/9/2009	10.125	10.063	20.188
23/9/2009	10.106	11.046	21.152
24/9/2009	10.054	9.752	19.806
25/9/2009	10.993	9.996	20.989
26/9/2009	9.178	6.773	15.951
27/9/2009	18.082	3.812	21.894
28/9/2009	10.913	8.123	19.036
29/9/2009	9.455	9.084	18.539
30/9/2009	10.426	9.898	20.324
Total	359.745	244.696	604.441

Fonte: ECOVIAS, 2009.

Tabela 6. Contagem de veículos km 269 + 100 Leste e Oeste da Rodovia
Cônego Domênico Rangôni

Estimado (KM269+100_Leste)			
Data	Passeio	Comercial	Total
1/9/2009	13.756	10.382	24.138
2/9/2009	15.329	11.469	26.798
3/9/2009	16.257	11.138	27.395
4/9/2009	30.451	11.406	41.857
5/9/2009	40.771	8.808	49.579
6/9/2009	13.168	3.864	17.032
7/9/2009	8.398	5.451	13.849
8/9/2009	8.796	6.824	15.620
9/9/2009	13.864	11.045	24.909
10/9/2009	14.494	10.841	25.335
11/9/2009	18.857	11.180	30.037
12/9/2009	19.968	7.430	27.398
13/9/2009	10.538	4.330	14.868
14/9/2009	13.446	11.117	24.563
15/9/2009	13.616	11.126	24.742
16/9/2009	16.054	12.453	28.507
17/9/2009	16.488	11.844	28.332
18/9/2009	22.167	11.818	33.985
19/9/2009	17.896	7.454	25.350
20/9/2009	8.136	4.265	12.401
21/9/2009	13.364	11.124	24.488
22/9/2009	15.634	12.329	27.963
23/9/2009	15.170	12.097	27.267
24/9/2009	14.384	11.591	25.975
25/9/2009	20.244	11.035	31.279
26/9/2009	21.511	7.862	29.373
27/9/2009	10.811	3.868	14.679
28/9/2009	13.254	10.924	24.178
29/9/2009	13.102	11.206	24.308
30/9/2009	12.637	10.727	23.364
Total	482.561	287.008	769.569

Estimado (KM269+100_Oeste)			
Data	Passeio	Comercial	Total
1/9/2009	11.982	10.713	22.695
2/9/2009	12.457	11.310	23.767
3/9/2009	12.557	10.993	23.550
4/9/2009	14.314	11.836	26.150
5/9/2009	13.768	9.760	23.528
6/9/2009	15.511	3.764	19.275
7/9/2009	35.855	4.989	40.844
8/9/2009	22.498	7.263	29.761
9/9/2009	12.111	10.353	22.464
10/9/2009	12.207	10.631	22.838
11/9/2009	12.684	11.392	24.076
12/9/2009	12.708	8.543	21.251
13/9/2009	20.923	4.008	24.931
14/9/2009	12.683	9.858	22.541
15/9/2009	11.641	11.376	23.017
16/9/2009	13.918	12.398	26.316
17/9/2009	13.186	11.908	25.094
18/9/2009	14.182	12.364	26.546
19/9/2009	12.113	8.432	20.545
20/9/2009	19.979	3.976	23.955
21/9/2009	12.398	10.071	22.469
22/9/2009	13.757	12.496	26.253
23/9/2009	13.387	12.479	25.866
24/9/2009	11.728	11.246	22.974
25/9/2009	13.227	11.691	24.918
26/9/2009	12.967	8.740	21.707
27/9/2009	20.518	4.029	24.547
28/9/2009	13.779	10.100	23.879
29/9/2009	11.346	10.692	22.038
30/9/2009	11.779	10.907	22.686
Total	442.163	288.318	730.481

Fonte: ECOVIAS, 2009.

A partir dos fatores de emissão e do volume de tráfego estimado nas principais vias, calculou-se a emissão de poluentes em $t.ano^{-1}$, levando-se em conta a extensão destas fontes lineares.

3.3 MONITORAMENTO PASSIVO DE OZÔNIO

As técnicas de coleta de poluentes atmosféricos podem ser ativas ou passivas. A coleta passiva baseia-se no princípio da difusão das moléculas através de uma camada estática de gás (GERBOLES et al., 2006). Normalmente são colocadas uma ou mais barreiras de difusão, que não oferecem resistência ao transporte das moléculas, entre a superfície de coleta e a entrada do ar, para controlar a difusão e a velocidade de amostragem (CRUZ e CAMPOS, 2002). Na coleta ativa os poluentes são transferidos para o meio de coleta utilizando bombas de amostragem.

Apesar de apresentar vantagens como a não necessidade de energia elétrica, a facilidade de implantação e a possibilidade de controle de uma área ampla, essa técnica tem como pontos negativos: a amostragem deve ser realizada por um período de tempo longo o suficiente para capturar uma quantidade de amostra que seja mensurável no processo analítico, sem entretanto, ultrapassar a capacidade do meio de coleta; a impossibilidade de identificar possíveis flutuações durante o período de amostragem; o comprimento da difusão em decorrência da velocidade facial e a dependência da orientação do fluxo ar. (COX, 2003; CRUZ e CAMPOS, 2002; GIBSON et al., 2009).

3.3.1 Coleta de Ozônio

A coleta do ozônio foi realizada por meio de amostradores passivos Ogawa®, que consistem em pequenos tubos plásticos cilíndricos contendo em cada extremidade *pad* - filtros, conforme Figura 21. Cada pastilha fica imprensada entre duas telas de aço inoxidável. Atrás das telas, existe um anel e um guia de apoio para manter as condições de ventilação desejadas. Os *pads* possuem 14,5 milímetros de diâmetro e são especialmente impregnadas com solução de nitrito de sódio que reage quimicamente com o O_3 . O O_3 presente na atmosfera difunde-se a uma taxa constante conhecida ($21,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) e oxida o nitrito (NO_2^-), transformando-o em nitrato (NO_3^-), ou seja (HARVARD, 2001): $\text{NO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$.

Figura 21. Esquema do diagrama de montagem do amostrador passivo Ogawa.

Fonte: OGAWA, 2009.

Antes do uso, os materiais e coletores de O_3 são limpos com água ultra-pura e secos à temperatura ambiente.

Os coletores foram montados com uma cobertura protetora contra chuvas, que age também como uma barreira contra os ventos e estabilizador da taxa de amostragem. Além disso, os coletores foram instalados:

- a aproximadamente 2 m de altura;
- distante 20 cm (no mínimo) de superfícies verticais (paredes);
- longe de fontes de óxidos de nitrogênio, tais como escape de gases de exaustão de caminhões, ônibus, automóveis, ou outros motores de combustão interna.

Em cada lote de coletores, pelo menos 10% dos coletores foram utilizados como brancos de campo, ambos pertencentes ao mesmo lote, à mesma data de impregnação e preparação, o mesmo manejo, e a mesma data de análise. Foram também sujeitos a todas as condições de armazenamento e transporte dos coletores de amostragens.

Depois de expostos, os coletores de ozônio foram armazenados em frasco âmbar a fim de protegê-los da luz e transportado ao laboratório à temperatura ambiente.

3.3.2 Métodos Analíticos

A análise de ozônio foi realizada no Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt) no Instituto de Astronomia e Geofísica (IAG/USP). Os procedimentos operacionais para a realização de análises estão disponíveis no Ogawa & Co, EUA, Inc. (OGAWA, 2009). A determinação do ozônio foi realizada por cromatografia iônica com detecção por condutividade. Para cada lote de amostras coletadas num mesmo período, constrói-se a curva analítica de acordo com a metodologia do “Protocolo para determinação de Ozônio” (HARVARD, 2001). Em seguida foi feita a extração aquosa dos ânions

presentes nas amostras coletadas. Os filtros amostrados e os filtros em branco foram colocados em um frasco de ensaio de capacidade de 8-10 mL, de plástico, onde foram adicionados 5 mL de água ultra-pura, tipo Milli-Q, conforme HARVARD (2001). Os frascos de ensaio foram colocados numa mesa agitadora tipo *Shaker* por aproximadamente 15 min. A solução foi então filtrada em filtro Millex de 0,22 µm de diâmetro de poro, para em seguida ser injetada, com auxílio de uma seringa, no Cromatógrafo.

As condições analíticas utilizadas para análises dos ânions (NO_2^- e NO_3^-) na fase aquosa são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Condições analíticas para determinação dos ânions obtidos nas amostragens passivas de ozônio

Equipamento	Cromatógrafo
Marca/modelo	Metrohm modelo Compact IC 761
coluna aniônica	Metrosep ASUPP5 (250 x 4mm)
Concentração dos eluentes	$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ / $\text{NaHCO}_3 = 1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$
Fluxo do eluente	$0,7 \text{ mL.min}^{-1}$
curva analítica	0,5; 2,0; 3,0; 4,0 e 8,0 ppm de solução padrão de nitrato

A concentração média de O_3 durante o período de amostragem foi calculada utilizando a equação apresentada por KOUTRAKIS et al. (1993) e reproduzida por GIBSON et al. (2009).

$$O_3(ppb) = \frac{Q \cdot L}{D \cdot A \cdot t}$$

No qual:

- Q é a concentração de NO_3^- ($\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$);
- L é o volume extraído (mL);
- D é a taxa de coleta de ozônio ($21,8 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-1}$);
- A é a área da seção transversal da zona de difusão = $0,0409 (\mu\text{mol}.\text{ppb}.\text{m}^3)$ e
- t é o tempo de exposição (min.).

Conforme citado anteriormente, para os cálculos de concentração de O_3 adotou-se o valor de $21,8 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ como taxa de coleta experimental de O_3 (HARVARD, 2001). Entretanto, a taxa real de coleta de O_3 pode ser calculada, de acordo com a seguinte equação (KOUTRAKIS et al., 1993):

$$S_E = \frac{MV(MW_{\text{O}_3}/MW_{\text{NO}_3^-})}{C_{\text{TRUE}}T}$$

No qual:

- S_E = taxa de coleta experimental (cm^3/min);
- M = Concentração de nitrato ($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- V = Volume de extração (mL);
- MW_x = Peso molar ($\mu\text{g}/\mu\text{mol}$);
- C_{TRUE} = concentração de ozônio pela amostragem ativa ($\mu\text{g}/\text{mL}$); e
- T = Tempo total de coleta (min.).

3.3.3 Pontos de Coleta

A campanha experimental de medição das concentrações de O_3 foi realizada na região residencial de Cubatão–Centro e adjacências, nos

seguintes pontos de coleta, conforme Figura 22:

- 4 pontos em diferentes níveis da Serra do Mar (aproximadamente a 100 m, 200 m, 350 m e 700 m de altitude na Estrada Caminhos do Mar);
- 1 ponto no Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente da USP em Cubatão (CEPEMA), ao nível do mar;
- 2 pontos na região urbana da cidade em duas escolas municipais. Nas Unidades Municipais de Ensino (UME) “estado de Goiás” e “Bernardo José de Lorena”, ambas as escolas no bairro de Vila Nova, ao nível do mar;
- 1 ponto de referência Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões, ao nível do mar;
- 1 ponto na estação de monitoramento automático de qualidade do ar de Cubatão-Centro (CETESB), ao nível do mar.

Figura 22. Pontos de coleta para amostragem de O₃ passivo no município de Cubatão. Em destaque a localização dos pontos sendo: (1) Altitude 100m; (2) Altitude 200m; (3) Altitudes 350m; (4) CEPEMA; (5) UME Goiás; (6) UME Lorena; (7) Itutinga-Pilões; (8) estação de Cubatão-Centro; (9) Altitude 700m.

Fonte: Google Earth. Modificado.

As amostragens foram realizadas em 21 campanhas de coletas, em períodos e tempos variados, entre os dias 17.08.2009 a 20.12.2011, conforme Tabela 8. A variação do período de amostragem ocorreu devido a busca do melhor período para este tipo de coleta.

Tabela 8. Características das coletas de amostragens ozônio passivo realizadas no município em Cubatão no período de 17.08.2009 a 20.12.2011.

COLETA	PERÍODO	TEMPO TOTAL	PONTOS DE COLETA
1 ^a	17-18/08/09	24 horas	a
2 ^a	18-24/08/09	5 dias	a
3 ^a	24-08/09/09	15 dias	a, b
4 ^a	08-21/09/09	12 dias	a, b
5 ^a	21-05/10/09	14 dias	a, b
6 ^a	14-06/11/09	22 dias	a, b
7 ^a	06-16/11/09	9 dias	a, b
8 ^a	16-30/11/09	13 dias	a, b, c
9 ^a	30-18/12/09	18 dias	a, b, c
10 ^a	22-18/03/10	22 dias	a, b, c
11 ^a	18-14/04/10	22 dias	a, b, c
12 ^a	14-28/04/10	13 dias	a, b, c
13 ^a	13-27/05/10	13 dias	a, b, c
14 ^a	10-24/06/10	12 dias	a, b, c
15 ^a	05-12/07/10	5 dias	a, b, c
16 ^a	20-27/09/10	5 dias	a, b, c
17 ^a	22-29/11/10	6 dias	a, b, c
18 ^a	13-20/12/10	6 dias	a, b, c
19 ^a	03-10/10/11	6 dias	a, b, c
20 ^a	24-31/10/11	6 dias	a, b, c
21 ^a	13-20/12/11	7 dias	a, b, c

Nota: Pontos de coleta:

(a) Núcleo Itutinga-Pilões, CEPEMA, estação de monitoramento Cubatão-Centro e altitude de 350m na Estrada Caminhos do Mar.

(b) Altitudes 100 e 200m.

(c) Altitude 700m, UME Lorena UME Goiás.

3.4 MONITORAMENTO ATIVO DE COV

O monitoramento das concentrações de COV foi realizado com base na técnica de amostragem ativa, conforme Método TO-17, "*Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes*" (USEPA, 1999c).

3.4.1 Coleta de COV

A adsorção em tubos empacotados com a resina Tenax-GR é normalmente usada para coleta de substâncias orgânicas voláteis apolares entre n-C₇ e n-C₃₀, bem como substâncias orgânicas C₅-C₈ como isopreno, benzeno, tolueno e p-xileno, em amostras ambientais (CAO e HEWIIT, 1993; KUMAR e VIDEN, 2007; RAS, 2009).

A coleta de COVs foi realizada com a passagem de um determinado volume de ar através de um leito adsorvente em tubos padronizados de aço inox: 7,62cm (3,5") de comprimento e 0,635cm (1/4") de diâmetro externo, adquirido pronto para uso da Supelco. O leito adsorvente foi o Tenax-GR que consiste na mistura de Tenax-TA (óxido de 2,6-difenil-pfenileno) e 23% de carbono grafitizado.

Antes do início de cada campanha de coleta, os tubos empacotados com material adsorvente passam por um processo de condicionamento (limpeza) com o objetivo remover as impurezas (compostos orgânicos voláteis e outros contaminantes) que, eventualmente, estejam impregnados ao material adsorvente dos tubos. Este procedimento foi realizado no dessorvedor térmico automático Turbo Matrix 350 Perkin Elmer, onde os tubos contendo Tenax-GR foram submetidos a um fluxo constante de gás de arraste (Hélio 6.0 BIP - Air

Produts) igual a 100 mL min^{-1} e temperatura a 290°C por um tempo mínimo de 30 minutos. Uma parcela dos tubos submetidos ao condicionamento foi testada a fim de determinar a efetividade do procedimento de condicionamento (brancos de laboratório).

Após o condicionamento, os tubos foram vedados com caps de $\frac{1}{4}$ " de latão, com parafuso tipo *Swagelok*, provido com anilhas de teflon, conforme Figura 23. Posteriormente foram envolvidos em papel alumínio, colocados em um recipiente selado contendo carvão ativado, e mantidos em local refrigerado limpo (geladeira) até o momento da coleta.

As campanhas de coleta de amostras foram realizadas de hora em hora, com início às 7h30min e término às 18h30min, nos dias 5, 9, 11, 18, 24 e 26 de março; 01, 02, 15, 16, 19 e 30 de abril; 7 de maio; 01, 20, 22, 25, 28 e 29 de outubro de 2011 e 25 de janeiro de 2012 na estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro. Outras duas campanhas de coleta foram realizadas durante os dias 26 e 29 de novembro de 2012, na área do Parque Estadual da Serra Mar – Núcleo Itutinga-Pilões.

Os procedimentos de coleta foram realizados acumulando-se 1h de coleta em cada amostra, exceto a amostragem de 15/04 às 13h 30min, na qual foram acumuladas 6h de coleta em uma única amostra.

As campanhas de coleta foram realizadas utilizando um Amostrador Sequencial de Tubos Perkin Elmer (*Sequential Tube Sampler* - STS 25), mostrado na Figura 24, que é utilizado para coleta de ar em tubos em série. O STS 25 possui um carrossel que comporta até 24 tubos, um dispositivo para ajuste do tempo de coleta que gira automaticamente de acordo com um tempo pré-estabelecido. Junto com o amostrador sequencial foi utilizado uma bomba de ar da SKC - Modelo 222-4.

Figura 23. Tubos utilizados na coleta de COVs (a) tampa contendo capilar por onde é feita a sucção do ar (b) caps de ¼" de latão, com parafuso tipo Swagelok, provido com anilhas de teflon (c) com caps de teflon para análise no amostrador automático do dessorvedor térmico.

No campo, as tampas de latão dos tubos de amostragem foram retiradas, e os tubos foram posicionados no carrossel do Amostrador Sequencial. Na parte superior dos tubos foram colocadas tampas de Teflon contendo um capilar que ficam em contato com o ar externo. O ar amostrado foi forçado a passar pelo leito adsorvente no interior dos tubos de aço, um tubo por vez.

Figura 24. Amostrador sequencial STS 25 utilizado para coleta de amostras de ar.

Fonte: PERKIN-ELMER, 2009a.

Em cada campanha de coleta, dois tubos de amostragem foram utilizados como branco de campo, ambos pertencentes ao mesmo lote de condicionamento e submetidos ao mesmo manejo que as amostras. Foram também sujeitos a todas as condições de armazenamento e transporte dos tubos de amostragem e colocados no carrossel do amostrador sequencial onde permaneceram expostos às mesmas condições das amostras, contudo, sem a passagem de ar atmosférico por eles.

A título de teste, em 30/04/2011, foi realizada a coleta de COVs com tubos empacotados tipo *Air Toxics* de aço inox da Supelco. Estes tubos possuem dois adsorventes, conforme mostrado na Figura 25. O primeiro,

constituído de carbono grafitizado (*Carbon black*), destina-se a reter os compostos menos voláteis. O segundo, peneira molecular de carbono (*carbon molecular sieve*), posicionado atrás do *Carbon black* destina-se a reter os compostos mais voláteis (de C₂ a C₄). Entretanto, estes tubos mostraram-se menos eficientes na coleta dos COVs locais e por esse motivo a utilização do *Air Toxics* foi abandonada voltando-se a utilizar o Tenax-GR.

Figura 25. Composição interna dos adsorventes Air Toxics para amostragens de COVs.

Fonte: PARKIN-ELMER, 2009b.

Antes de cada campanha, já no local de amostragem, a bomba de amostragem foi calibrada para uma vazão de 50 mL.min⁻¹ usando calibrador de fluxo *Gilian Gilibrator 2*. Para a determinação do volume total amostrado considerou-se a média aritmética das vazões em 10 medições.

Após a coleta, os tubos utilizados e os “brancos de campo” foram individualmente vedados com *caps* de ¼" de latão, com parafuso tipo *Swagelok*, provido com anilhas de teflon. Posteriormente foram envolvidos em alumínio, colocados em um recipiente selado, armazenado em uma caixa de isopor com gelo, para conservá-los à baixa temperatura e evitar a perda das substâncias adsorvidas. Em seguida foram encaminhados ao laboratório para análise.

3.4.2 Métodos Analíticos para os COVs

No laboratório as amostras foram submetidas à dessorção em Dessorvedor Térmico Turbo Matrix 350 Perkin-Elmer, acoplado em Cromatógrafo a Gás Agilent modelo 6890N/Espectrômetro de Massas Agilent modelo 5973 inert (Figura 26), conforme Method TO-15 “*Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*” (USEPA, 1999b).

A curva analítica de 6 pontos foi construída a partir de 3 soluções padrão (5, 20, e 100 µg.mL⁻¹) injetadas em tubos Tenax-GR, previamente limpos, com auxílio de gás nitrogênio de acordo com esquema da Figura 27. Nesse procedimento, utilizou-se seringa de vidro de 1 µL, mangueiras de tygon para as conexões e fluxímetro para controle do fluxo de nitrogênio (20 mL.min⁻¹). O sistema de dados utilizado foi a *ChemStation da Agilent*

Figura 26. Dessorvedor Térmico Turbo Matrix 350 Perkin-Elmer, acoplado em Cromatógrafo a Gás Agilent modelo 6890N/Espectrômetro de Massas Agilent modelo 5973.

Figura 27. Esquema do sistema de injeção de alíquotas líquidas em tubos adsorventes.

Fonte: ALBUQUERQUE, 2007.

Os padrões e os tubos coletados foram analisados por Cromatografia Gasosa/Espectrômetro de Massa (GC/MS) no modo SCAN com quantificação de íon selecionado

No ATD, a temperatura de dessorção dos tubos foi de 250°C por 15 min a um fluxo de 50 mL.min⁻¹. As temperaturas da linha de transferência e da válvula foram de 200°C. A temperatura do trap frio foi de -30°C e para a dessorção e injeção no GC a temperatura do trap subiu de -30°C a 250°C a 40°C/seg (7 segundo). Os fluxos do *Outlet split* (divisão antes do trap frio) e *Inlet Split* (divisão após o trap frio) foram de 0 e 75 mL.min⁻¹ respectivamente.

No Cromatógrafo à Gás foi utilizada a coluna Elite 624 (6% Cyanopropyl; 94% dimethylpolysiloxane) com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 1,40µm de espessura de filme de revestimento interno da coluna.

A programação do forno foi: temperatura inicial de 35 °C por 5 min.; aumento gradual de 4°C por minuto, até alcançar 190 °C (6,25 min. a essa temperatura). Como gás de arraste foi utilizado Helio Bip 6.0 Air Products (pureza = 99,9999%), a um fluxo constante de 2mL.min⁻¹.

No Espectrômetro de Massas a energia de ionização foi de 70eV, temperatura da interface de 190°C, temperatura do quadrupolo de 150°C, temperatura da fonte de 180°C, o range do modo SCAN de 35 a 300 uma e os íons selecionados para a quantificação no modo SCAN foram os primários e secundários indicados nos métodos EPA TO-15.

A substância utilizada para Calibração foi o PFTBA (perfluorotributilamina) com ajuste de massas m/z: 50, 69, 131, 219, 414, 502.

A quantificação dos COV foi feita através de curva analítica de 5 pontos preparadas por “*Spike*” em tubos de dessorção limpos. Os compostos analisados foram os principais precursores de O₃ indicados no método USEPA-TO-17 (USEPA, 1999c). Os padrões foram preparados a partir de mistura padrão Accustandard em balões volumétricos de 10 mL utilizando metanol como eluente. Após o preparo, os padrões foram “*spiked*” em tubos de dessorção limpos. O solvente eliminado em fluxo de nitrogênio e então analisados no dessorvedor, seguindo mesmo procedimento das amostras.

Na determinação do limite de detecção (concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero), foi calculado como três vezes a relação sinal ruído, sendo que os valores encontrados estão descritos na Tabela 9 (INMETRO, 2003).

Tabela 9. Limites de detecção obtidos para o método de análise.

Composto	Limite de Detecção (ng)	(*) Limite de Detecção ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
2-Butanona	0,88	0,30
Benzeno	0,52	0,18
Tolueno	0,23	0,08
Tetracloroetano	0,59	0,20
Clorobenzeno	0,40	0,14
Etilbenzeno	0,24	0,08
m, p-Xileno	0,16	0,05
o-Xileno	0,25	0,08
Estireno	0,40	0,14
Isopropilbenzeno	0,25	0,08
n-Propilbenzeno	0,18	0,06
2-Clorotolueno	0,26	0,09
1,3,5-Trimetilbenzeno	0,71	0,24
1,2,4-Trimetilbenzeno	0,26	0,09
sec-Butilbenzeno	0,25	0,08
d-Limoneno	0,32	0,11
p-Isopropiltolueno	0,24	0,08
1,4-Diclorobenzeno	0,34	0,12
n-Butilbenzeno	0,35	0,12
Naftaleno	0,21	0,07
1,2,3-Triclorobenzeno	0,33	0,11

Nota:

(*) Valores estimados considerando um volume coletado de ar de 2,95 L.

3.5 MONITORAMENTO ATIVO DE ALDEÍDOS (FORMALDEÍDO E ACETALDEÍDO)

A determinação das concentrações de formaldeído e acetaldeído foram realizadas com base na técnica de amostragem ativa, conforme Método TO-11A - *“Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]”* (USEPA, 1999a).

3.5.1 Coleta de Formaldeído (HCHO) e Acetaldeído (CH₃CHO)

Um volume conhecido de ar ambiente foi conduzido através de um cartucho de sílica gel revestido com 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4 DNPH), comercialmente disponível.

O cartucho, Sep-Pak® DNPH *long body* 55-105µm (cartucho de sílica gel revestido com 2,4-dinitrofenilhidrazina - 2,4 DNPH), fornecido pela *Waters Corporation*, coleta aldeídos gasosos pela reação deles com o DNPH nos cartuchos para formar derivados de hidrazonas estáveis, conforme Figura 28. A reação de derivatização (reação de conversão dos aldeídos à hidrazonas estáveis) acontece durante a coleta.

A interferência mais comum na determinação de aldeídos é o O₃ em altas concentrações, que pode interferir na reação de derivação, inibindo o reagente 2,4-DNPH, ou reagindo diretamente com o mesmo originando os artefatos de amostragem (NOMI, 2006). A solução para a interferência do O₃ foi retirá-la da corrente antes do fluxo de ar atingir o cartucho de DNPH. Este processo implicou na utilização de cartuchos preenchidos com iodeto de potássio (KI) granular em série com os cartuchos de coleta de DNPH. Além

disso, foi evitada a exposição dos cartuchos de DNPH a luz direta do sol para evitar a produção de artefatos indesejáveis.

Figura 28. Reação de derivatização dos compostos carbonílicos com a 2,4-dinitrofenil hidrazina.

Fonte: WATERS, 2009.

Os cartuchos preenchidos com iodeto de potássio e os cartuchos revestidos com DNPH são recebidos do fabricante, pronto para uso, em embalagem de transporte tipo “*pack* de alumínio” lacrados. Além disso, os cartuchos possuem “*endcaps*” de vedação. No local de amostragem os *packs* são abertos e os “*endcaps*” retirados. Os cartuchos de iodeto de potássio e de DNPH foram montados em série em um amostrador sequencial (RAC – *Research Appliance Company*, mod. PV, serial 624). O amostrador sequencial é composto por uma bomba diafragma, com um orifício crítico ($\sim 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), ligada a uma válvula seletora que por intermédio de um timer, previamente programado, aciona o motor e muda o canal de amostragem no carrossel que possui 12 entradas de ar. As 12 entradas de ar foram conectadas com mangueiras de silicone ao *manifold* de amostragem e este a um sistema de sucção de ar atmosférico.

Antes de cada campanha, no local de amostragem, a bomba de amostragem foi calibrada para uma vazão de $1,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ usando calibrador de fluxo Gilian Gilibrator 2. Para determinação do volume total amostrado considerou-se a média aritmética das vazões em 10 medições.

Em cada campanha de amostragem foi utilizado um cartucho com DNPH como branco de campo, ambos pertencentes ao mesmo lote, submetidos a todas as condições de armazenamento e transporte dos cartuchos de amostragem e colocados no *manifold*, em série com um cartucho contendo iodeto de potássio, onde permaneceram expostos às mesmas condições das amostras, contudo, sem a passagem de ar atmosférico por eles.

As campanhas de coleta de aldeídos foram realizadas de hora em hora, com início às 7h30min e término às 18h30min, nos dias 01, 08, 20, 22, 25, 28, 29 de outubro de 2012 e 04 de novembro de 2012, na estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro. Outras duas campanhas de coleta foram realizadas durante os dias 26 e 29 de novembro de 2012, na área do Parque Estadual da Serra Mar – Núcleo Itutinga-Pilões.

Após a amostragem (coleta) os cartuchos com as amostras e os brancos de campo foram individualmente fechados com seus respectivos “*endcaps*”, e colocados nas embalagens de transporte “*pack* de alumínio”. Em seguida os “*packs* de alumínio” foram identificados com etiquetas e colocados em recipientes de isopor e mantidos a temperatura de aproximadamente 4°C para transporte ao laboratório de análise.

3.5.2 Métodos Analíticos para os Aldeídos

O método utilizado para determinação das concentrações dos aldeídos foi baseado na proporcionalidade das áreas sob os picos cromatográficos

relativos ao padrão e à amostra (método de padronização externa), com a utilização da cromatografia líquida de alta eficiência (*High Performance Liquid Chromatography* - HPLC), contendo um detector ultravioleta (UV/VIS), conforme Figura 29.

O HPLC foi equipado com uma bomba Waters modelo 6000A e um detector de ultravioleta visível Jasco modelo UV-970, com comprimento de onda de 365nm. Utilizou-se uma coluna de fase reversa do tipo octadecilsilano (O.D.S.) – C 18 de 25 cm x 4,6; diâmetro interno de 5 μ m e uma fase móvel isocrática na proporção de 65% de acetonitrila e 35% de água destilada em volume, a uma vazão de 1 mL.min⁻¹.

Figura 29. Cromatógrafo líquido de alta eficiência, contendo um detector ultravioleta visível (UV/VIS).

A extração do material coletado foi realizado com 3 mL de acetonitrila em um balão volumétrico de 5 mL. Em seguida, o balão volumétrico foi avolumado com acetonitrila até a respectiva marca de referência e agitado por aproximadamente 10 minutos. Logo após, um volume de 0,5 µL da solução foi injetada, com auxílio de uma microseringa para cromatografia gasosa, no HPLC.

A solução estoque foi preparada dissolvendo-se o padrão de formaldeído (pureza 99%) e de acetaldeído (pureza 99%) em acetonitrila, com posterior homogeneização. A partir desta solução foram feitas cinco diluições diferentes e foram realizadas cinco injeções de cada solução. Por meio regressão linear, foi determinada a faixa de linearidade de cada aldeído, utilizando-se como critério o r^2 maior igual a 0,9997.

O limite de detecção foi determinado considerando-se três vezes o desvio-padrão obtido em relação ao menor valor mensurando. Os valores encontrados foram:

- acetaldeído = 0,30 µg.L⁻¹ e
- formaldeído = 0,67 µg.L⁻¹.

3.6 MONITORAMENTO ATIVO DE ETANOL

MONOD et al. (2003) relatou em seu estudo a amostragem e medição de etanol no ar atmosférico com o uso de leito adsorvente composto por Tenax-GR. Entretanto, realizamos mais de 150 amostragens de ar atmosférico na região, com o uso do Tenax-GR e em algumas amostras não se detectou a presença de etanol no ar atmosférico da região e em outras, os pontos saíram aleatórios. Assim, procederam-se novas amostragens para determinação das concentrações de etanol no ar atmosférico, com o uso de leito adsorvente florissil, conforme metodologia descrita por PEREIRA (1999).

3.6.1 Coleta de Etanol

A coleta e pré-concentração de etanol atmosférico foram realizadas com a passagem de um determinado volume de ar através de um leito adsorvente sólido. O material utilizado para compor o leito adsorvente foi o Florisil, adquiridos da *Waters Corporation*.

Na campanha de amostragem realizada no dia de 07 de janeiro de 2012 (amostragem de hora em hora, com início às 7h30min e término às 18h30min), junto à estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro, os cartuchos de florisil, antes do uso, foram previamente acondicionados com 5mL de acetonitrila, 5mL de água destilada e depois secos com fluxo de Nitrogênio, conforme PEREIRA, 1999. Depois de condicionados, os cartuchos de florisil são colocados em “pack de alumínio”, vedados e enviados para amostragem.

No local de amostragem os packs são abertos e os cartuchos de florisil foram montados no amostrador sequencial (RAC – *Research Appliance Company*, mod. PV, serial 624), seguindo os mesmos procedimentos e o mesmo aparato experimental das amostragens envolvendo cartuchos de 2,4 DNPH, item 3.5.1.

Antes de cada campanha, no local de amostragem, a bomba de amostragem foi Calibrada para uma vazão de $1,0 \text{ L.min}^{-1}$ usando calibrador de fluxo Gilian Gilibrator 2. Para determinação do volume total amostrado considerou-se a média aritmética das vazões em 10 medições.

Nas campanhas de amostragens realizadas nos dias de 23, 28 e 29 de maio de 2012 (amostragem de hora em hora, com início às 7h30min e término às 18h30min), junto à estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro, por concluir que as concentrações de etanol obtidas em 07 de janeiro eram muito pequenas, optou-se por condicionar os cartuchos de florisil, antes do uso, apenas com 5mL de água destilada e depois secos com fluxo de

Nitrogênio. Depois de condicionados, os cartuchos de florisil seguiram as mesmas etapas anteriormente mencionadas.

Em cada campanha de amostragem foi utilizado um cartucho de florisil como branco de campo, ambos pertencentes ao mesmo lote, submetidos a todas as condições de armazenamento e transporte dos cartuchos de amostragem e colocados no *manifold*, onde permaneceram expostos às mesmas condições das amostras, contudo, sem a passagem de ar atmosférico por eles.

Após a amostragem os cartuchos são embalados em pack de alumínio e colocados em recipiente vedado e então transportados para o laboratório para sofrerem uma extração com água destilada para balão volumétrico de 5 mL. Em seguida a amostra foi recolhida em um vial.

3.6.2 Método Analítico para Etanol

O método utilizado para determinação das concentrações de etanol foi baseado na proporcionalidade das áreas sob os picos cromatográficos relativos ao padrão e à amostra (método de padronização externa), com a utilização da cromatografia de fase gasosa - Clarus 600 - Perkin Elmer, equipado com detector de ionização de chama que separa (conforme Figura 30), identifica e quantifica o teor de etanol presente na amostra.

A solução estoque foi preparada dissolvendo-se o padrão de etanol (pureza 99%) em água destilada, com posterior homogeneização. A partir desta solução foram feitas cinco diluições diferentes e foram realizadas cinco injeções de cada solução. Por meio de regressão linear, foi determinada a faixa de linearidade de etanol, utilizando-se como critério o r^2 maior igual a 0,9999.

Figura 30. Cromatógrafo gasoso – modelo Clarus 600 – Perkin Elmer, equipado com detector de ionização de chama.

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para interpretação dos dados analíticos foram aplicados métodos estatísticos, utilizando o pacote estatístico computacional *STATISTICA* versão 6.0 para Windows, SPSS versão 13.0 para Windows e o MINITAB versão 14 para Windows.

3.7.1 Estatística Descritiva

A estatística descritiva foi utilizada como uma análise inicial exploratória das informações sobre as características numéricas da amostra, com o objetivo de sintetizar os dados, ou seja, obter resumos numéricos para as medidas de tendência central e de dispersão (MASSAD *et al.*, 2004).

3.7.2 Análise de Correlação

Para estimar o grau de relação entre as variáveis do estudo foram calculados os coeficientes de correlação e consideradas as seguintes interpretações para estes coeficientes (conforme Tabela 10):

Tabela 10. Coeficientes de correlação.

Coeficiente	Interpretação
$r = 1$	Correlação perfeita
$0,80 < r < 1$	Muito alta
$0,60 < r < 0,80$	Alta
$0,40 < r < 0,60$	Moderada
$0,20 < r < 0,40$	Baixa
$0 < r < 0,20$	Muito baixa
$r = 0$	Nula

Fonte: BISQUERRA *et al.*, 2004.

Nota: Pode-se também assumir um valor de coeficiente negativo, quando a associação for negativa.

O p-value (p) corresponde ao menor nível de significância que pode ser assumido para aceitar ou rejeitar a hipótese nula. No estudo, o valor “p” considerado significativo quando inferior a 0,05.

3.7.3 Análise Multivariada

A análise de agrupamento (*clusters analysis*) tem com o objetivo de agregar objetos (amostras ou entidades) que possuam propriedades semelhantes dentro de um conjunto de dados. A partir de um conjunto são calculadas as distâncias entre todos os pontos desse conjunto, formando um agrupamento de dados (objetos) com as menores distâncias calculadas. (BARROSO e ARTES, 2003).

Para melhor visualização espacial dos agrupamentos obtidos os mesmos são representados por uma árvore de agrupamento, também chamada dendrograma.

Neste estudo, o grau de associação entre as variáveis foi definido com a utilização do Método de Ward (método de variância mínima) combinado com a medida de distância euclidiana.

3.7.4 Gráfico-Caixa (*Box Plot*)

O gráfico-caixa ou *box plot* é um diagrama esquemático usado para representar os dados obtidos (média, mediana, percentil, erro padrão, desvio padrão e intervalo de confiança) e indicar valores anômalos (*outliers*) que aparecerão fora do gráfico, quando houver.

Graficamente, o *box plot* consiste de uma caixa onde o valor central é a

média (no caso deste estudo). A altura da caixa é igual à média adicionada e subtraída de um erro padrão, ou desvio padrão. A amplitude dos dados é representada por linha, que correspondem aos limites mínimos e máximos (*lowerbound & upperbound*) e indicam o intervalo mínimo e máximo em que a média se encontra. Esses limites foram calculados com 95% de intervalo de confiança (MASSAD et al., 2004).

3.8 EVIDÊNCIAS DO TRANSPORTE DE MASSAS

A fim de investigar os aspectos que geraram as ocorrências atípicas de elevadas concentrações de O_3 nos dias 05, 06, 07 e 08/02/2003 e 03, 04, 05, 06 e 07/02/2010, foram determinados o transporte de parcelas de ar, para Cubatão-Centro, com base em retrotrajetórias (*backward trajectories*), calculadas pelo modelo *Stochastic Time-Inverted Lagrangian Transport* (STILT) utilizando-se simulações computacionais, no Laboratório de Meteorologia Aplicada a Sistemas de Tempo Real (MASTER) do Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Ambientais (IAG-USP).

O STILT utiliza o esquema de advecção média do modelo *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (HYSPLIT) (DRAXLER e HESS, 1998; DRAXLER e ROLPH, 2003), com um módulo de turbulência diferente devido às características peculiares de Cubatão, município cercado por montanhas que chegam a cerca de 800m de altura, o que gera uma circulação na camada limite e deve ser descrito com esquemas de turbulência adequados (LIN et al., 2003).

O STILT simula o transporte, seguindo a evolução temporal de uma partícula interpolando os campos meteorológicos para o local de escala de subgrade de cada partícula. O modelo STILT tipicamente considera 17 camadas abaixo de 10km de altitude, com cobertura mais densa perto do chão.

A fim de descrever a dispersão na camada limite, é crucial para considerar o acoplamento entre o campo de vento médio e desvios de turbulência do campo médio (LIN et al., 2003).

No presente estudo, os campos meteorológicos horizontais em uma resolução de 10 km foram fornecidos pelo *Brazilian Regional Atmospheric Modeling System* (BRAMS), modelo 4.0.6, que é baseado no modelo *Regional Atmospheric Modeling System* (RAMS) de simulação de circulações atmosféricas em mesoescala e escala regional (COTTON et al., 2003). O BRAMS é adaptado aos trópicos e inclui algumas características que o RAMS não possui (FAZENDA et al., 2006). As saídas de simulação com o BRAMS foram utilizadas como campos de entrada para o STILT.

Cada simulação BRAMS foi realizada para um período de 72 h, com início às 00UTC e com um passo de tempo de 30 s. O ponto de grade central da região do domínio situava-se a 46,4°W e 23,9°S (Cubatão-Centro). As trajetórias que chegam a diferentes níveis de altitude foram analisadas. As saídas do modelo meteorológico global, *Global Forecast System* (GFS) de 1° de latitude por 1° de longitude foram utilizadas como condições iniciais e de contorno para as simulações com o BRAMS.

4 VARIÁVEIS METEOROLÓGICAS

As condições meteorológicas exercem papel importante no transporte, nas transformações químicas, na dispersão e na deposição dos poluentes atmosféricos (CARVALHO et al., 2010). Tais condições na região de Cubatão são decorrentes de uma combinação de fluxos de circulação de grande e mesoescala (BISCHOFF-GAUSS et al., 1998).

De acordo com ALONSO e GODINHO (1992, p. 127-128), “o fluxo de ventos dentro da área de Cubatão é fortemente influenciado pela topografia local, sob todas as condições meteorológicas. Isso é particularmente importante sob o domínio de anticlones com céu claro, quando os deslocamentos atmosféricos na área são quase sempre dominados pelos fenômenos meso a micrometeorológicos de origem local. Podem ser identificadas duas bacias aéreas principais: a do Vale do Mogi, que contém a região industrial de Vila Parisi e a do centro residencial de Cubatão”.

“O clima na região está sujeito às variações de posição do anticiclone marítimo tropical, com os ventos de leste soprando da costa. A grande variação da pluviosidade na região é controlada pelas circulações de vento mar-terra e montanha-vale, havendo uma grande influência da convergência da brisa marítima na variação diurna de precipitação sobre Cubatão” (CETESB, 2009a, p. 113-114).

“O comportamento do vento de drenagem é muito localizado e dependente do horário, da incidência solar e do ângulo de declividade. O escoamento do vento de drenagem começa ao pôr-do-sol e é favorecido pelos declives voltados para Norte-Noroeste, que são fracamente aquecidos durante o dia. Fortes ventos de drenagem vindos do Vale do Mogi e do fundo do Vale do Quilombo fundem-se para levar as emissões na direção da Vila Parisi. O aquecimento solar dos declives resulta no desenvolvimento de ventos anabáticos (ventos encosta acima) e de brisas marítimas, que pela intensidade e direção facilitam a dispersão de poluentes. Durante o inverno, pela manhã, há formação de camadas de inversões térmicas de superfícies de diversas espessuras e diferentes intensidades. Não é comum a ocorrência de inversões térmicas no período da tarde, em qualquer estação do ano. No inverno, as condições meteorológicas não são favoráveis à dispersão de poluentes. Também merecem menção os períodos que precedem as entradas de frentes, quando os ventos de noroeste são muito intensos” (ALONSO e GODINHO, 1992, p. 128).

A caracterização das condições meteorológicas de Cubatão-Centro no período de 2001 a 2011 é apresentada nos tópicos a seguir.

4.1 TEMPERATURA

A variação diária das temperaturas (máximas, médias e mínimas) registradas na estação de Cubatão-Centro, das 8h às 18h, no período de 2001 a 2011, é apresentada na Figura 31. Cabe observar que, no presente estudo, para o cálculo das médias diárias das variáveis meteorológicas foram utilizados dados coletados entre o nascer e o pôr do sol, devido à importância da luz solar nas reações de formação do ozônio.

Figura 31. Média diária das temperaturas (máximas, médias e mínimas) registradas na estação de Cubatão-Centro, das 8h às 18h, no período de 2001 a 2011.

Na Figura 32, são apresentadas as médias horárias sazonais da temperatura registrada na estação de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011, nas diferentes estações do ano: Verão (Dezembro, Janeiro e Fevereiro - DJF),

Outono (Março, Abril e Maio - MAM), Inverno (Junho, Julho e Agosto - JJA) e Primavera (Setembro, Outubro e Novembro - SON). Pode-se observar que a temperatura apresenta comportamento semelhante em todas as estações, atingindo os valores máximos aproximadamente às 13h e mínimos por volta das 6h.

Figura 32. Médias horárias sazonais da temperatura registrada na estação de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011, nas diferentes estações do ano: Verão (DJF), Outono (MAM), Inverno (JJA) e Primavera (SON).

A temperatura média diária local entre 2001 e 2011, foi de 23,6°C. A maior temperatura média horária foi de 40,5°C, registrada às 17h de 19/11/2009; e a menor temperatura média horária foi de 8,8°C, registrada às 3h de 29/07/2001.

Apesar de a maior temperatura média horária ter sido registrada na primavera, as maiores temperaturas médias sazonais foram registradas no verão e variaram entre a mínima de 25,1°C em 2008 a máxima de 27,5°C em

2003.

O ano de 2002 apresentou a maior temperatura média anual, equivalente a 26,7°C; e o ano de 2011, a menor temperatura média anual, equivalente a 21,9°C.

4.2 VELOCIDADE E DIREÇÃO DO VENTO

A variação diária da velocidade dos ventos à superfície (máximas, médias e mínimas) registrada na estação de Cubatão-Centro, das 8h às 18h, no período de 2001 a 2011, é apresentada na Figura 33.

Figura 33. Média diária da velocidade dos ventos à superfície (máximas, médias e mínimas) registrada na estação de Cubatão-Centro, das 8h às 18h, no período de 2001 a 2011.

A Figura 34 apresenta as médias horárias sazonais da velocidade dos ventos ao longo das estações do ano no período de estudo. Conforme pode ser observado, a velocidade dos ventos apresenta o mesmo comportamento durante o dia em todas as estações do ano. As menores velocidades foram registradas da 1h às 7h e as maiores por volta das 14h.

Figura 34. Médias horárias sazonais da velocidade dos ventos registrada na estação de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011, nas diferentes estações do ano: Verão (DJF), Outono (MAM), Inverno (JJA) e Primavera (SON).

A velocidade média dos ventos à superfície no período analisado foi maior durante os meses de primavera e verão ($1,3 \text{ m.s}^{-1}$), seguidos pelos meses de inverno ($1,2 \text{ m.s}^{-1}$) e outono ($1,1 \text{ m.s}^{-1}$). Em estudo realizado na região, GUTBERLET (1996) encontrou resultados diferentes, concluindo que os ventos superficiais na região eram mais fracos nos meses de verão.

Os dados coletados em monitoramento contínuo realizado na estação de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011, separados entre os períodos das 8h às 18h (nascer do sol) e das 19h às 7h (pôr do sol), permitem analisar o comportamento do sistema de circulação de ventos à superfície na região, conforme apresentado na Figura 35.

No período de estudo houve um domínio dos ventos de Sul (37%), Sudoeste (23%) e Sudeste (14%) durante o período das 8h às 18h, ou seja, predominam na região ventos soprando do oceano rumo ao continente. Durante o período das 19h às 7h, houve o predomínio dos ventos de nordeste (25%) e norte (20%).

Figura 35. Rosas de ventos para Cubatão-Centro calculadas com base no conjunto de dados de ventos de cinco anos de monitoramento contínuo entre 2003 a 2007 e separados entre o nascer do sol (8h às 18h) e o pôr do sol (19h às 7h).

Os resultados apresentados corroboram os obtidos por VALARINI (2011) com base em dados coletados nos anos de 2000 a 2009, e por YNOUE et al.

(2010), que utilizou o modelo meteorológico WRF (*Weather Research and Forecasting*) para a simulação numérica do escoamento atmosférico na região para os dias 1º, 2 e 3 de novembro de 2009. Em ambos os trabalhos, foi observado que no verão, durante a madrugada, o fluxo de ventos apresenta direção predominante de norte-nordeste, ou seja, do continente para o mar, descendo a Serra do Mar. Durante o dia, o fluxo é oposto.

4.3 UMIDADE RELATIVA

A variação temporal do teor de umidade do ar depende, entre outros fatores, da circulação dos ventos na atmosfera, da localização das fontes e sumidouros de vapor d'água e do suprimento de energia solar. Em determinadas condições, a alteração na umidade relativa pode ser decorrente da alteração da temperatura ambiente. Nestes casos, a umidade relativa do ar aumenta quando a temperatura diminui e vice-versa. Dessa forma, espera-se que a umidade relativa diminua a partir do nascer do sol, atingindo seu valor mínimo nas horas mais quentes do dia. (VAREJÃO-SILVA, 2006)

Na Figura 36 é apresentada a variação diária das umidades relativas (%) (máximas, médias e mínimas) registradas na estação de Cubatão-Centro, das 8h às 18h, no período de 2001 a 2011. Nota-se que a umidade relativa é mais elevada durante a primavera, período em que frequentemente ultrapassa 82%. A elevada umidade relativa do ar registrada na região se deve, principalmente, à proximidade do mar e à influência da brisa marítima que traz umidade do mar para a região.

Figura 36. Média diária das umidades relativas (%) (máximas, médias e mínimas) registradas na estação de Cubatão-Centro, das 8h às 18h, no período de 2001 a 2011.

A Figura 37 apresenta a variação das médias horárias sazonais da umidade relativa (%) registradas na estação de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011, nas diferentes estações do ano: Verão (DJF), Outono (MAM), Inverno (JJA) e Primavera (SON). A umidade relativa tem o mesmo comportamento durante o ano em todas as estações, com o período noturno apresentando os maiores valores, conforme esperado.

Figura 37. Médias horárias sazonais da umidade relativa (%) registrada na estação de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011, nas diferentes estações do ano: Verão (DJF), Outono (MAM), Inverno (JJA) e Primavera (SON).

A média da umidade relativa no período analisado foi de 86,3%. As médias de umidade relativa (%) obtidas mostraram que os maiores valores ocorreram na primavera (87%), seguido do outono (87%), verão (86%) e inverno (86%).

4.4 PRESSÃO ATMOSFÉRICA

A pressão atmosférica varia ao longo do tempo, de ponto para ponto e em cada ponto, em função das constantes alterações da massa específica do ar nas diferentes camadas da atmosfera situadas acima do local que se está medindo. A massa específica do ar diminui quando aumenta a temperatura e/ou

o teor de umidade (VAREJÃO-SILVA, 2006).

O caráter oscilatório diário da pressão à superfície, em condições não perturbadas, é atribuído a marés atmosféricas (maré barométrica), semelhantes às oceânicas (VAREJÃO-SILVA, 2006).

A variação diária das pressões atmosféricas (hPa) (máximas, médias e mínimas) registradas na estação de Cubatão-Centro, das 8h às 18h, no período de 2001 a 2011, é apresentada na Figura 38.

Figura 38. Média diária das pressões atmosféricas (hPa) (máximas, médias e mínimas) registradas na estação de Cubatão-Centro, das 8h às 18h, no período de 2001 a 2011.

Na Figura acima, é possível observar que as pressões atmosféricas são mais elevadas durante o inverno, período em que frequentemente ultrapassam 1023,5 hPa. A pressão atmosférica média no período foi de 1018,5 hPa.

A Figura 39 mostra a variação das médias horárias sazonais da pressão atmosférica (hPa) registrada na estação de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011, nas diferentes estações do ano: Verão (DJF), Outono (MAM), Inverno (JJA) e Primavera (SON). Observa-se que a pressão atmosférica apresenta o mesmo comportamento nas diferentes estações do ano, com os maiores valores durante o inverno (JJA) e os menores no verão (DJF). A curva diária da pressão atmosférica revela dois máximos, às 8h e às 24h, e dois mínimos, às 5h e às 16h.

Figura 39. Médias horárias sazonais da pressão atmosférica (hPa) registrada na estação de Cubatão-Centro entre 2001 e 2011, nas diferentes estações do ano: Verão (DJF), Outono (MAM), Inverno (JJA) e Primavera (SON).

5. ESTIMATIVA DE EMISSÕES E EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES O₃ MONITORADAS

5.1 ESTIMATIVA DE EMISSÕES DE PRECURSORES DE O₃

O inventário de fontes de emissões é uma compilação de dados de emissão de poluentes essencial nos estudos de poluição atmosférica. As emissões anuais de CO, HC, NO_x, SO_x e MP estimadas para as regiões de Cubatão-Centro e Cubatão-Vila Parisi, o município de Santos e a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), encontram-se descritas na Tabela 11. As emissões anuais de CO, HC e NO_x estimadas para a RMSP são respectivamente cerca de 4000, 550 e 740% superiores à soma das emissões estimadas desses poluentes para Santos e Cubatão (Centro e Vila Parisi), com as emissões veiculares desempenhando um papel de destaque nos níveis de poluição.

O inventário de emissões indica que a região de Cubatão-Centro responde por 72% e 59% das emissões de HC e NO_x, respectivamente, considerando o total de emissões da Baixada Santista.

Cabe observar que, no inventário de emissões do município de Santos, não foram contempladas as emissões de fontes estacionárias e dos navios que atracam no Porto, cujas concentrações podem ser significativas. DALSOREN et al. (2008) destacam que as emissões dos navios são importantes contribuintes para as concentrações de superfície dos compostos NO₂ e SO₂ em muitos oceanos e algumas zonas costeiras. Para a formação do ozônio troposférico, essa contribuição é alta nos oceanos e significativa no oeste da América do Norte (15 - 25%) e da Europa (5 - 15%).

Tabela 11. Estimativa de emissões para Cubatão-Centro, Cubatão-Vila Parisi, Santos e região metropolitana de São Paulo (RMSP).

Tipo de fonte Cubatão-Centro	Emissão (t.ano ⁻¹)				
	CO	HC	NOx	SOx	MP
Fontes Estacionárias (2009)					
Produção de cloro	0,00	0,00	78,86	1,06	7,18
Produção de estireno	36,62	4,79	4,77	0,10	0,19
Refino de Petróleo	1.273,62	*3.589,18	4.060,34	6.227,04	560,91
Fabricação de papel	15,71	2,09	22,98	13,95	2,46
Distribuição de combustíveis e lubrificantes	0,00	231,12	0,00	0,00	0,00
Transportes de óleo e combustíveis	0,00	54,44	0,00	0,00	0,00
Produção de coque de petróleo calcinado	1,86	0,39	401,36	1.536,89	65,64
Produção de polietileno	29,43	3,85	35,04	0,21	2,66
Indústria de fertilizantes	0,36	0,05	485,6	0,00	1,89
Subtotal, Fontes estacionárias	1.357,60	3.885,91	5.088,95	7.779,25	640,93
Fontes móveis (on-road) (2011)					
Veículos leves de passeio (exaustão)	320,68	25,58	22,89	0,00	0,00
Veículos comerciais Diesel (exaustão)	144,67	7,26	804,34	0,00	27,52
Subtotal Fontes móveis on-road	465,35	32,84	827,23	0,00	27,52
Total Cubatão-Centro	1.822,95	3.918,75	5.916,18	7.779,25	668,45
Total Cubatão-Vila Parisi (2009/2011)	2.007,67	115,14	4.024,89	7.753,78	2.587,46
Total Santos (2010/2011)	2,96	**1371,84	2,40	0,00	0,06
Total RMSP (2010)	160.610,00	35.370,00	84.250,00	8.700,00	4.800,00

Fonte: CETESB 2009, 2010, 2011 e 2012a, exceto valores com (*), que foram corrigidos com inclusão das emissões fugitivas e (**) foram corrigidos com a inclusão da emissão de HC de alguns terminais de armazenagem de derivados de petróleo - cálculo do autor.

A distribuição dos episódios críticos de poluição na região de Cubatão-Centro apresenta uma particularidade, pois além das indústrias químicas e petroquímicas instaladas, a região é cortada pela Rodovia Cônego Domênico Rangôni e parte da Rodovia Anchieta, que durante os dias de semana registra tráfego intenso de veículos leves e pesados devido ao transporte de funcionários (de turnos e administrativos) e materiais para a região industrial.

Nos finais de semana, embora o transporte de funcionários seja reduzido, a quantidade de veículos leves em circulação praticamente dobra, com picos de congestionamentos causados pelas viagens iniciadas na Região Metropolitana de São Paulo em direção às praias do litoral paulista.

5.1.1 Avaliação das Incertezas na Estimativa de Emissões

De acordo com BARATTO (2008), a incerteza reflete a falta de conhecimento exato do valor do mensurando. Entre outras fontes, pode ser oriunda de:

- definição incompleta do mensurando;
- amostragem não-representativa – a amostra medida pode não representar o mensurando definido;
- conhecimento inadequado dos efeitos das condições ambientais sobre a medição ou medição imperfeita das condições ambientais;
- aproximações e suposições incorporadas ao método e procedimento de medição;

FREY e LI (2003) ressalta que a incerteza em inventários de emissão e fatores de emissão normalmente não é quantificada. Além disso, alguns fatores de incerteza são difíceis de quantificar, tais como a não representatividade de um conjunto de dados. Dessa forma, haverá sempre afirmações qualitativas com respeito a não quantificação da incerteza (FREY e LI, 2003). Entretanto, algumas medidas poderão ser adotadas para minimizar a incerteza.

Na Figura 40 é apresentado o diagrama de causa e efeito (gráfico de Ishikawa) para identificar as fontes de incerteza quando da elaboração do inventário de emissão de fontes móveis utilizando o Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários.

A metodologia utilizada para determinar o Inventário de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários é consagrada e o Órgão Ambiental do Estado de São Paulo vem utilizando-a há alguns anos.

Figura 40. Diagramas de causa e efeito (gráfico de Ishikawa) para identificar as fontes de incerteza quando da elaboração do inventário de emissão utilizando o Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários.

As principais alterações no método, adotado pelo IBAMA (2011), se deram na estimativa da frota circulante e na intensidade de uso do veículo.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, até o ano de 2009, estimava a frota circulante com base nos dados de registro do Departamento Estadual de Trânsito de São Paulo, DETRAN - SP. Entretanto, estes valores estavam sujeitos a inúmeras incertezas, pois ocorria superestimação do número

de veículos em circulação, seja por possíveis duplas contagens em localidades diferentes, ou porque muitos dos que já não circulam ainda não tiveram seus registros cancelados (IBAMA, 2011).

Assim, o novo método passou a estimar a frota de veículos com base em curvas de sucateamento teóricas aplicadas aos volumes de vendas de veículos novos (IBAMA, 2011).

Outra variável envolvida nos cálculos do inventário e que era uma grande fonte de incerteza é a intensidade de uso, que até 2009 estabelecia-se determinada quilometragem rodada para cada veículo de uso particular e de outros usos (taxi e ônibus). No novo método, a intensidade de uso foi ajustada pelo consumo de combustível com base no Balanço Energético Nacional (IBAMA, 2011).

Além disso, para minimizar as incertezas mais ainda, outras medidas se fazem necessária:

- a) Consumo de combustível
 - estabelecer/determinar a porcentagem de uso de cada combustível para veículos multi-combustíveis.
 - estabelecer um método para avaliar e corrigir periodicamente a quilometragem anual rodada por veículo modelo ano.
- b) Intensidade de uso (considerado como a quilometragem rodada)
 - efetuar o levantamento periódico da distância anual percorrida por veículo modelo ano, pois a partir desses dados o processo ficaria simples, com maior credibilidade e eliminar pelo menos em parte a incerteza do novo método implantado.
- c) Fator de deterioração
 - estabelecer um programa para determinação dos fatores de deterioração para os veículos que escapam ao levantamento feito nas montadoras (para os veículos mais velhos, fabricados antes da implantação desse programa na indústria)

d) Fator de emissão

- estabelecer um programa para determinação dos fatores de emissão reais da frota em uso, por veículo ano modelo e assim poder calcular o fator de deterioração dos veículos em uso e sua emissão por veículo ano modelo.
- considerar todos os combustíveis, pois a não consideração dos que tem participação menor, introduz incertezas.
- implantar controle aos veículos multi-combustíveis e convertidos.
- para veículos diesel, estabelecer um programa de determinação dos fatores de emissão e de deterioração (talvez no exterior, no local de origem da marca), pois a estimativa por meio da massa de combustível por potencia-tempo e massa de poluente por massa de combustível associados à autonomia introduz em cada variável utilizada um novo fator de incerteza, pois até a densidade do combustível varia de batelada à batelada.

Na verdade, todas as incertezas poderiam ser minimizadas ou eliminadas caso tivesse sido implantado, em todo estado, o Programa de Inspeção e Manutenção de Veículos em Uso - I/M, previsto em lei desde 1993. Este programa, se implantado, poderia ser ajustado para fornecer diversos dados que hoje são fontes de incerteza. Assim, continua-se criando incerteza para resolver a incerteza.

Na Figura 41 é apresentado o diagrama de causa e efeito (gráfico de Ishikawa) para identificar as fontes de incerteza quando da elaboração do inventário de emissão utilizando o Sistema de Inventário de Emissões de Fontes Estacionárias no Estado de São Paulo - SIEFEESP.

Figura 41. Diagramas de causa e efeito (gráfico de Ishikawa) para identificar as fontes de incerteza quando da elaboração do inventário de emissão utilizando Sistema de Inventário de Emissões de Fontes Estacionárias no Estado de São Paulo - SIEFEESP.

O inventário de emissões de fontes estacionárias também utilizou método consagrado, tendo com base os dados consolidados de amostragens de chaminé, os fatores de emissão mundialmente utilizados (AP 42 - USEPA.) e estimativas outras com base em queima de combustíveis (fatores de emissão local, já consolidado).

Apesar da incerteza inerente à obtenção dos dados de amostragens de chaminé e de fatores de emissão, uma grande fonte de incerteza que chama atenção no inventário elaborado com base no novo método (SIEFEESP) está na ausência de dados de bases e terminais de combustíveis e produtos químicos e no número de empresas inventariadas (consideradas atualmente

prioritárias). Como exemplo, no ano de 2008, um total de 740 empresas inventariadas foram responsáveis pela emissão de $14.000 \text{ t.ano}^{-1}$ de NO_x (CETESB, 2009a). No ano de 2011, apenas 161 empresas inventariadas foram responsáveis pela emissão $15.430 \text{ t.ano}^{-1}$ (CETESB, 2012a). O órgão ambiental deveria divulgar os dados das outras 579 empresas e qual a emissão total, mesmo que não sejam prioritárias.

5.2 EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE O_3

Enquanto os poluentes primários têm um comportamento previsível e diretamente relacionado à suas fontes de emissão, a concentração de poluentes secundários, tais como o ozônio, depende de uma série de fatores, como a presença de precursores e a intensidade da luz solar (CETESB, 2012a).

As concentrações de ozônio medidas na estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro ultrapassam, com frequência, o PQAr horário de ozônio ($160 \mu\text{g.m}^{-3}$: 82ppbv) e o Nível de Atenção Estadual ($200 \mu\text{g.m}^{-3}$: 102ppbv). A evolução diária das concentrações de ozônio no período de 2001 a 2011 é apresentada nas Figuras 42 a 45.

Figura 42. Concentrações máximas diárias de ozônio (médias de 1h) entre 2001 a 2003.

Fonte: CETESB, 2012b (Dados Brutos).

Figura 43. Concentrações máximas diárias de ozônio (médias de 1 h) entre 2004 a 2006.

Fonte: CETESB, 2012b (Dados Brutos).

Figura 44. Concentrações máximas diárias de ozônio (médias de 1 h) entre 2007 a 2009.

Fonte: CETESB, 2012b (Dados Brutos).

Figura 45. Concentrações máximas diárias de ozônio (médias de 1h) entre 2010 a 2011.

Fonte: CETESB, 2012b (Dados Brutos).

Segundo dados da CETESB (2009), em 2002 não foi atendido o critério de representatividade anual (50% das médias diárias válidas para os quadrimestres janeiro-abril, maio-agosto e setembro-dezembro), devido à ocorrência de falhas na medição do poluente no período de 18/06 a 19/11, comprometendo a interpretação dos resultados obtidos. No entanto, as concentrações de ozônio referentes ao ano de 2002 serão consideradas válidas no presente estudo, pois o período de ausência de dados corresponde aos meses em que são registrados baixos níveis do poluente.

Na Tabela 12 é apresentada a distribuição do número de ultrapassagens do PQAr horário e do Nível de Atenção por ozônio (em dias e horas), a maior concentração registrada no ano (média horária em ppbv) e a estação do ano com maior número de ocorrências de ultrapassagens, no período de 2001 a 2011.

No ano de 2010 foi registrado o maior número de ocorrências de ultrapassagens do PQAr horário de ozônio no período. A concentração de ozônio esteve acima do PQAr durante 61h, distribuídas em 22 dias. A maior concentração média horária foi de 142,3ppbv registrada em 04.02. De todas as ultrapassagens observadas nesse ano, 77% ocorreram no verão, 13% no outono e 5% na primavera e no inverno.

Tabela 12. Número de ultrapassagens do PQAr horário e do Nível de Atenção por ozônio (em dias e horas), maior concentração registrada no ano (média horária em ppbv) e estação do ano com maior número de ocorrências de ultrapassagens, no período de 2001 a 2011.

Ano	Ultrapassagens do PQAr		Ultrapassagens do Nível de Atenção		Maior concentração registrada no ano (ppb)	Estação do ano com maior número de ocorrências de ultrapassagem do PAQr (%)
	(dia)	(hora)	(dia)	(hora)		
2001	18	41	3	7	121,4	61% verão
2002	21	61	6	10	127,0	51% verão
2003	17	61	7	14	140,3	90% verão
2004	2	4	2	4	103,6	100% verão
2005	4	9	2	2	104,6	78% outono
2006	6	12	2	3	112,8	41,5% verão
2007	5	9			95,9	78% verão
2008	6	15	2	3	112,9	46,5% verão
2009	8	14			92,3	78,5% verão
2010	22	61	9	24	142,3	77% verão
2011	10	25	3	8	128,1	80% verão

Os dados destacam a ocorrência de grandes variações nas concentrações diárias de ozônio, não sendo observados episódios frequentes de ultrapassagem em dias consecutivos. As variações nas concentrações de ozônio podem estar relacionadas a mudanças nas condições meteorológicas, favoráveis ou não à formação do poluente (SÁNCHEZ-CCOYLLO et al., 2006), bem como a diferentes concentrações dos poluentes precursores (FINLAYSON-PITTS e PITTS JR., 1997).

O perfil diário das concentrações horárias de ozônio nos dias em que ocorreram as maiores concentrações do poluente em cada ano, no período de

2001 a 2011, é apresentado na Figura 46. Observa-se que a maioria dos episódios ocorreu das 12h às 20h, com maior incidência de máximas concentrações das 15h às 16h (hora oficial local), exceto em 2010, quando a maior concentração ocorreu às 17h.

Embora os dados de qualidade do ar por ozônio na região tenham melhorado entre 2004 e 2009, em 2010 foi observado um aumento significativo no número de ultrapassagens do PQAr (O_3), não sendo possível verificar uma tendência no comportamento do poluente.

Figura 46. Distribuição das concentrações horárias de ozônio (médias de 1h) nos dias em que ocorreram as maiores concentrações do poluente em cada ano, no período de 2001 a 2011.

Na Figura 47 estão representadas as ocorrências sazonais de ultrapassagens do padrão de ozônio, na estação de Cubatão-Centro. O

acúmulo dos dados, mês a mês, permite inferir que a maior frequência de ultrapassagens do PQAr ocorre entre dezembro e março (verão) e em menor escala, nos meses de abril e maio (início do outono), com forte redução entre os meses de junho e julho (inverno). Esse comportamento é diferente do observado na RMSP, onde a maior frequência de ultrapassagens não acontece nos meses de verão, mas sim durante a primavera (MURAMOTO et al., 2003; SILVA JR. et al., 2009).

Figura 47. Número de dias de ultrapassagens do PQAr na estação de Cubatão-Centro, no período 2001 a 2011.

A seguir será realizada uma análise das condições meteorológicas da região de Cubatão-Centro no período de estudo, a fim de verificar sua influência na formação do ozônio.

5.3 ASSOCIAÇÃO DO O₃ COM NO, NO₂, MP₁₀, TEMPERATURA, VELOCIDADE DO VENTO, UMIDADE RELATIVA E PRESSÃO ATMOSFÉRICA

O grau de associação entre os diferentes componentes que contribuem para a formação do ozônio nos dias nos quais se verificou a ocorrência de ultrapassagens do PQAr, no período de 2001 a 2011, foi determinado estatisticamente. Os coeficientes de correlação entre a concentração de O₃, seus precursores (NO e NO₂) e os parâmetros meteorológicos (temperatura, velocidade do vento, umidade relativa e pressão atmosférica) são apresentados na Tabela 13. Foi determinada ainda a correlação do O₃, seus precursores e os parâmetros meteorológicos com o MP₁₀, a fim de verificar a influência das partículas presentes na atmosfera na formação de ozônio.

As concentrações de O₃ correlacionaram-se positivamente com a temperatura e a velocidade do vento, e negativamente com a umidade relativa, a pressão atmosférica e as concentrações de NO e NO₂. A alta correlação positiva com a temperatura é citada por diversos autores (ADAME et al., 2008; SHAN et al. 2008; KHODER, 2009; SILVA JR et al., 2009) e sugere que elevadas temperaturas levam ao aumento na formação de ozônio.

A Figura 48 apresenta o gráfico de dispersão da concentração de ozônio em função da temperatura, elaborado a partir dos dados coletados na estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro, no período de 2001 a 2011. Cabe observar que a linha vermelha indica o valor do PQAr para ozônio (82ppbv). A maioria dos episódios de ultrapassagem do PQAr ocorre com temperatura acima de 28°C. As temperaturas mais elevadas são frequentemente associadas à intensa radiação solar e têm um efeito significativo sobre as reações fotoquímicas e, conseqüentemente, sobre a formação de ozônio (KHODER, 2009).

Tabela 13. Coeficiente de correlação entre óxidos de nitrogênio (NO e NO₂), MP₁₀, temperatura, pressão velocidade do vento, umidade relativa e ozônio durante o verão no período de 2001 a 2011.

		MP ₁₀	NO	NO ₂	O ₃	Press	Temp	UR	VV
MP₁₀	Pearson Correlation	1	0,171**	0,271**	0,115**	0,018	0,053**	-0,087**	0,005
	Sig. (bicaudal)		0,000	0,000	0,000	0,339	0,004	0,000	0,775
NO	Pearson Correlation	0,171**	1	0,270**	-0,533**	0,264**	-0,609**	0,461**	-0,550**
	Sig. (bicaudal)	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NO₂	Pearson Correlation	0,271**	0,270**	1	-0,321**	0,118**	-0,242**	0,092**	-0,239**
	Sig. (bicaudal)	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
O₃	Pearson Correlation	0,115**	-0,533**	-0,321**	1	-0,303**	0,764**	-0,616**	0,620**
	Sig. (bicaudal)	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000
Press	Pearson Correlation	0,018	0,264**	0,118**	-0,303**	1	-0,413**	0,187**	-0,226**
	Sig. (bicaudal)	0,339	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000
Temp	Pearson Correlation	0,053**	-0,609**	-0,242**	0,764**	-0,413**	1	-0,776**	0,650**
	Sig. (bicaudal)	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000
UR	Pearson Correlation	-0,087**	0,461**	0,092**	-0,616**	0,187**	-0,776**	1	-0,617**
	Sig. (bicaudal)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000
VV	Pearson Correlation	0,005	-0,550**	-0,239**	0,620**	-0,226**	0,650**	-0,617**	1
	Sig. (bicaudal)	0,775	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	

** Correlação é significativa ao nível de 0,01 (bicaudal). Em negrito estão mostrados os valores de correlação acima de 0,5.

Figura 48. Dispersão das concentrações horária de O_3 (ppbv) em função da temperatura ($^{\circ}C$) na estação de monitoramento de Cubatão-Centro, período de 2001 a 2011.

O ozônio apresentou moderada correlação positiva com a velocidade do vento. A velocidade do vento está associada ao transporte de massas de ar e poluentes, que pode resultar na diluição de poluentes primários (KHODER, 2009) e/ou na formação de poluentes secundários. Entretanto, o efeito da velocidade do vento na formação do ozônio é muito mais complexo. Na região de estudo, essa correlação pode ser influenciada pela presença de montanhas e serras, bem como por sistemas secundários de circulação, tais como as brisas marítimas e continentais (BISCHOFF-GAUB et al., 1998).

As concentrações de O_3 apresentaram moderada correlação negativa com as concentrações de NO e fraca correlação negativa com NO_2 , indicando que altas concentrações de NO e O_3 não são observadas simultaneamente em função do ciclo de produção-consumo do ozônio.

Moderada correlação negativa foi encontrada entre a concentração de O_3 e a umidade relativa do ar. De acordo com os dados observados neste estudo, nos dias em que ocorre a ultrapassagem do PQAr para ozônio, a umidade relativa do ar está baixa na presença de elevadas temperaturas (acima de 25°C).

A pressão atmosférica apresentou fraca correlação negativa com o ozônio e a temperatura.

Não foi encontrada associação significativa entre o O_3 e o MP_{10} .

SHAN et al. (2008) em seu estudo obteve resultados similares de correlação entre as concentrações de ozônio com a temperatura no ano e com a umidade relativa no verão.

5.4 CONCENTRAÇÕES DE O_3 - DIAS DE SEMANA E FINS DE SEMANA

A variação horária das concentrações médias de NO, NO_2 e O_3 nos dias de semana (ds) e fins de semana (fs), durante o verão, são apresentadas graficamente na Figura 49.

A partir dos dados obtidos é possível observar que a média das concentrações de ozônio nos fins de semana é superior à observada durante a semana, apesar de as emissões dos precursores (NO) serem muito mais baixas. Comportamento semelhante foi observado por diversos pesquisadores

em locais urbanos (FUJITA et al., 2003; LAWSON, 2003; STEPHENS et al., 2008; SILVA JR. et al., 2009; KHODER, 2009).

Figura 49. Variação das concentrações médias de poluentes (médias de 1h) para os anos de 2001 a 2011, nos dias de semana (ds) e fins de semana (fs).

A média das concentrações diárias de NO observadas em dias de semana (ds) foi 33,3% superior à dos finais de semana (fs). No período da manhã, a concentração média de NO diminui concomitantemente com um ligeiro aumento nos níveis de NO₂. A tendência de aumento e diminuição das concentrações de NO₂ é semelhante à observada para o NO. Os picos de NO₂ ocorrem por volta das 9h e praticamente não há diferença entre os valores médios obtidos em dias de semana e fins de semana.

Por volta das 10h, quando a radiação é suficiente para a fotólise de NO₂, os valores de NO₂ caem e a produção de O₃ aumenta. Durante a semana, o

NO_2 apresentou concentrações médias mais elevadas ao término da reação fotoquímica, o que sugere que o NO_2 não foi totalmente consumido na produção de O_3 e que a reação é controlada pelos COVs.

Nos dias de semana (ds), além das elevadas emissões de NO_x de veículos pesados a diesel, as emissões de veículos leves circulando a altas velocidades contribuem para o aumento na concentração do poluente na atmosfera. Nos fins de semana, no entanto, com a predominância de veículos leves a velocidades mais baixas, característica de tráfego denso, ocorre um aumento na emissão de CO e COVs (DE VLIEGER et al., 2000).

Na Figura 49 é possível observar que o ponto nos quais as concentrações de O_3 são iguais às de NO, ou seja, quando a inibição (titulação) de O_3 pelo NO é ultrapassada por sua formação, ocorre aproximadamente 1h mais cedo nos fins de semana quando comparado aos dias de semana. Além de a formação de ozônio ter se iniciado mais cedo, nos fins de semana observa-se que a taxa de formação de ozônio é mais rápida, conforme evidenciado pela inclinação da linha de formação de ozônio durante o período de acumulação do poluente.

Dessa forma, os resultados sugerem que ocorreu uma alteração na composição e concentração dos precursores de ozônio durante a semana e nos fins de semana, bem como na reatividade fotoquímica local.

LAWSON (2003) propôs algumas hipóteses para tentar explicar o aumento na concentração de ozônio nos fins de semana, entre as quais se destacam:

- a. redução de NO_x - baixas concentrações de NO_x nas manhãs dos fins de semana levam à menor inibição na formação de O_3 :

- a.1 o acúmulo de O_3 começa mais cedo nos fins de semana porque a emissão de NO é menor, resultando em menor titulação³ de O_3 pelo NO (pela reação $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$), e há menor remoção de radicais hidroxila devido à menor concentração de NO_2 (pela reação de $NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$; concentrações de radicais são necessárias para iniciar e sustentar a formação de O_3);
- a.2 as taxas de acumulação de O_3 são maiores nos fins de semana devido ao aumento na relação COV/NOx e maiores concentrações de radicais, que causam formação mais eficiente de ozônio.
- b. ocasião da emissão de NOx (NOx "boost") - o NOx emitido mais tarde nos dias de fins de semana em um sistema fotoquimicamente envelhecido faz com que essas emissões produzam O_3 mais eficientemente quando comparadas ao NOx emitido mais cedo nos dias de semana.
- c. transporte de poluentes próximo ao solo - o aumento no transporte dos precursores em função da maior movimentação de veículos nas noites de sexta-feira e sábado resulta no aumento da formação de O_3 nas manhãs dos fins de semana.
- d. transporte de poluentes pelo alto (entranhamento de poluentes com a evolução diurna da camada limite planetária) - o transporte pelo alto de poluentes envelhecidos nos fins de semana tem uma maior influência nas manhãs dos fins de semana devido a menores emissões de NOx.
- e. aumento das emissões de COV nos fins de semana - o aumento das emissões de COV devido ao uso de equipamentos para cortar grama,

³ O O_3 apresenta variação não linear com as concentrações de seus precursores. Em ambientes com baixas concentrações de NO_x , a produção líquida de O_3 aumenta com o NO_x . Em ambientes com altas concentrações de NO_x , como a região central de áreas metropolitanas e próximo a plantas de geração de energia, ocorre a remoção (titulação) de O_3 pela reação com o NO (regime de alto NO_x). Entre estes dois regimes existem um estágio de transição em que o O_3 mostra apenas uma fraca dependência das concentrações de NO_x . No regime de alto NO_x , o NO_2 consome radicais OH que, de outra forma, oxidariam os COV e produziriam radicais peroxi, que por sua vez iriam oxidar o NO a NO_2 . Nesse regime, a produção de O_3 é limitada pela disponibilidade de radicais livres (USEPA, 2006, p. 121).

equipamentos de jardinagem, veículos recreacionais, churrascos de quintal, e solventes domésticos nos finais de semana produzem maiores concentrações de ozônio no fim de semana.

- f. aumento da fotólise e da formação de O_3 devido à diminuição das emissões de material particulado fino - menores concentrações de partículas nos finais de semana aumentam a radiação disponível para a fotólise, aumentando assim a taxa de formação de O_3 em comparação com os dias da semana.

A região de Cubatão-Centro é uma área complexa em termos de topografia e meteorologia, e muitas das condições citadas por LAWSON (2003) podem ocorrer ao mesmo tempo. O comportamento do ozônio nos dias de semana (ds) e fins de semana (fs), durante o verão, observado na região foram semelhantes ao observado por FUJITA et al. (2003) em Azusa, na bacia aérea da Costa Sul da Califórnia, no verão de 1995. Em Azusa, os autores concluíram que as taxas COV/NOx são mais elevadas nos fins de semana, como resultado de uma maior redução de NOx em relação à redução dos COVs, e que as elevadas taxas COV/NOx produzem uma mistura mais reativa fotoquimicamente, resultando na produção mais rápida de O_3 .

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO (AMOSTRAGEM PASSIVA DE OZÔNIO E ATIVA DE COVs, ETANOL E ALDEÍDOS)

Face à ausência de monitores de qualidade do ar que melhor representem os diferentes usos e ocupações do solo da região, considerando as áreas exclusivamente residenciais e industriais, fez-se necessária a amostragem adicional, pelo método passivo, de ozônio em locais afetados de formas variadas pelas atividades antropogênicas. Além disso, devido à ausência de dados da concentração atmosférica de espécies químicas importantes nas reações fotoquímicas, como COV, formaldeído e acetaldeído, foi realizada a medição específica desses poluentes. Finalmente, a fim de verificar a contribuição das emissões dos veículos automotores, foram realizadas medições ativas de etanol na atmosfera.

Em seguida, foi realizada a avaliação da máxima reatividade incremental (MIR) de alguns compostos típicos da região, em gramas de ozônio formado por gramas de cada composto orgânico emitido ($\mu\text{g O}_3/\mu\text{g COV}$).

6.1 CONCENTRAÇÃO DE O_3 - AMOSTRAGEM PASSIVA

A análise do comportamento do ozônio, em diversos pontos do município de Cubatão, foi efetuada pelo método de amostragem passiva. Na Tabela 14 são apresentados os valores médios de ozônio obtidos (ppb) nos locais de medição selecionados.

Para um melhor entendimento dos resultados e do comportamento do ozônio na atmosfera da região, foi executada uma análise exploratória dos valores por meio do gráfico *box plot*, que representa esquematicamente a média, o erro padrão (*SE*) e o desvio padrão (*SD*), indicando os valores

anômalos (*outliers e extremes*), com intervalo de confiança de 95%. Na Figura 50 são apresentados os perfis das concentrações de ozônio na região de Cubatão-Centro, com base em amostras coletadas em 2009, 2010 e 2011.

Tabela 14. Valores médios obtidos nas amostragens passivas de ozônio (ppbv) nos locais de medição selecionados, no município de Cubatão, conforme período de medição.

Data da campanha	Local								
	PILÕES	CEPEMA	UME LORENA	UME GOIÁS	CETESB	Altitude ~100	Altitude ~200	Altitude ~350	Altitude ~700
17-18/08/09	7,46	13,51	-	-	15,37	-	-	27,99	-
18-24/08/09	6,49	9,62	-	-	10,62	-	-	13,34	-
24-08/09/09	8,06	10,14	-	-	13,63	10,75	17,32	22,29	-
08-21/09/09	5,27	6,87	-	-	9,53	7,52	9,77	11,82	-
21-05/10/09	8,20	10,50	-	-	10,99	11,08	11,76	14,40	-
14-06/11/09	7,27	8,61	-	-	10,01	8,80	9,61	13,53	-
06-16/11/09	7,25	10,93	-	-	14,08	7,34	13,43	15,38	-
16-30/11/09	5,28	7,86	17,57	14,10	19,05	18,03	18,08	23,46	26,76
30-18/12/09	4,95	8,13	8,51	7,17	9,71	8,08	9,28	14,41	16,76
22-18/03/10	8,82	11,6	12,05	10,84	13,89	8,72	14,05	19,58	19,28
18-14/04/10	6,72	10,34	9,26	8,65	11,33	7,12	8,37	17,66	17,94
14-28/04/10	7,27	11,88	11,63	11,01	14,53	9,79	12,27	21,9	21,86
13-27/05/10	3,47	6,55	6,81	6,31	8,58	8,59	10,52	15,26	18,82
10-24/06/10	7,05	10,59	10,02	8,21	10,45	13,24	15,05	19,37	21,05
05-12/07/10	6,93	11,53	11,25	8,95	13,34	13,97	14,95	22,2	21,81
20-27/09/10	5,49	8,14	10,59	7,81	11,66	16,26	12,78	17,33	22,46
22-29/11/10	8,64	6,09	7,68	9,8	11,75	8,95	6,7	7,81	19,88
13-20/12/10	8,08	8,41	9,05	6,99	10,77	9,37	11	14,84	17,63
03-10/10/11	9,16	11,40	15,49	11,67	15,80	-	11,95	16,86	17,10
24-31/10/11	11,66	14,71	16,50	12,57	17,34	-	14,29	17,51	21,55
13-20/12/11	17,65	19,06	23,95	17,23	24,22	-	22,92	27,48	28,43

Figura 50. Perfil das concentrações de ozônio obtidas na região de Cubatão-Centro, com base em amostras coletadas em 2009, 2010 e 2011 utilizando amostradores passivos.

O grau de associação entre os valores de ozônio obtidos nos diferentes pontos amostrados foi definido com a utilização do Método de Ward (método de variância mínima) combinado com a medida de distância euclidiana. O dendrograma (árvore de agrupamento), representado pela Figura 51, apresenta graficamente o resultado da análise de agrupamento e o grau de similaridade entre os valores de ozônio obtidos nas campanhas de amostragem passiva realizadas.

Figura 51. Dendrograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. Ozônio obtido nas campanhas de amostragem passiva realizadas em Cubatão-Centro.

Após observação do dendrograma, nota-se a formação de 3 grupos:

Grupo 1. Pilões - os resultados das amostragens realizadas no Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões, apresentaram menor valor de concentração que os demais pontos de amostragem, provavelmente devido às características especiais do local (região de fundo de vale protegida dos ventos de Sul/Sudeste, inteiramente coberta por árvores de médio e grande porte e sem a interferência de fontes estacionárias e móveis), podendo ser considerada como valor de *background* para a região (conforme Figura 50).

UME Lorena, UME Goiás e CEPEMA - embora os níveis de concentração de ozônio sejam da mesma ordem de grandeza nesses três locais, observa-se que a média das concentrações obtidas na UME Lorena é ligeiramente superior às médias das concentrações obtidas na UME Goiás e no CEPEMA. Essa diferença pode ser

atribuída à proximidade da UME Goiás e principalmente do CEPEMA à Rodovia Cônego Domênico Rangôni, pois as elevadas emissões de NO_x com origem no tráfego rodoviário fazem com que ocorra a destruição do O_3 (titulação do O_3 pelo NO recém emitido $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2$) (USEPA, 2006). O efeito da titulação do O_3 foi citado por SILLMAN (1999) e SCHÜRMANN et al.(2009) e esta é a razão pela qual HARVARD (2001) recomenda que os amostradores passivos de ozônio sejam colocados longe de fontes de óxidos de nitrogênio.

Grupo 2. **CETESB, Altitude 100 e Altitude 200** – Neste grupo, algumas peculiaridades merecem ser destacadas:

- considerando os ventos de S/SE, a região de Altitude 100 está a jusante da Refinaria Presidente Bernardes. Toda a massa de poluentes que passou por Cubatão-Centro, incluindo os poluentes oriundos da refinaria, se juntou neste ponto. No entanto, as menores concentrações de O_3 deste grupo foram registradas na região de Altitude 100, possivelmente devido à titulação do O_3 pelo NO recém emitido pela refinaria.
- Na região de Altitude 200, situada a jusante da região de Altitude 100 considerando os ventos de S/SE, a concentração volta a subir e atinge os mesmos patamares que os observados na rede automática da CETESB.

A concentração de ozônio na região onde está instalada a rede da CETESB apresenta concentração de poluentes semelhante à observada na região da UME Lorena, o que já era esperado em função da direção do fluxo de massa e da menor influência das emissões do tráfego da Rodovia Cônego Domênico Rangôni. A estação de monitoramento da CETESB está situada a jusante da UME Lorena, considerando os ventos de Sul-Sudeste.

Grupo 3. Altitude 350 e Altitude 700 – as concentrações de O_3 nestes pontos foram superiores às verificadas nos demais grupos (1, 2 e 3), o que sugere o transporte de massas e a consequente evolução das concentrações de acordo com fluxo de ventos de direção Sul-Sudeste. As regiões de Altitude 350 e 700 estão situadas a jusante da região de Altitude 200, considerando os ventos de S/SE.

6.1.1 Comparação dos Valores de O_3 - Amostragens Passiva e Ativa

Com o objetivo de validar o método de amostragem passiva, foram realizadas coletas no ponto onde se encontra instalada a estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro, e comparados os resultados obtidos com os valores fornecidos pela amostragem ativa realizada na própria Estação. Os resultados obtidos pelos diferentes métodos são apresentados na Figura 52.

Figura 52. Valores médios de ozônio obtidos nas amostragens passiva e ativa, no mesmo local onde se encontra instalada a rede de monitoramento automática da CETESB.

A fim de comparar as concentrações de ozônio obtidas pelos métodos de amostragem passiva (amostradores Ogawa®) e ativa (analisador de fotometria UV), foi aplicado o teste t-pareado com o uso do programa SPSS (*Statistical Package for Social Sciences*). Os resultados dessa comparação são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Comparação entre os métodos de amostragem passiva e ativa na rede de monitoramento automático.

G-L (n-1)	Média das concentrações		Desvio padrão	Erro padrão (médias)	T _{calculado}	T _{tabelado}	Sig (2-tail)
	Passiva	Ativa					
20	25,82	32,68	9,279	2,025	3,390	2,086	0,003

Nota.

1) Limite do intervalo de confiança da diferença a 95%.

Com nível de significância (bicaudal) $< 0,05$, a hipótese inicial (H_0) é rejeitada, ou seja, existe diferença significativa entre as médias de O_3 obtidas na Estação de Cubatão-Centro pelos métodos de amostragem passiva e ativa.

6.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

A fim de estimar quais COVs participam da reatividade atmosférica na região de Cubatão-Centro e em quais proporções, foram realizadas mais de 200 coletas de amostras de ar no local onde se encontra instalada a estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro, 46 coletas no Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões, região sem fontes antropogênicas de poluição.

6.2.1 Concentração de COVs – Cubatão-Centro

Entre março e outubro de 2011, foram realizadas coletas em 21 dias, de hora em hora, com início às 7h30min e término às 18h30min.

Após o desconto do branco de campo e o descarte dos valores abaixo do limite de detecção do método analítico, os resultados foram sintetizados pelo método da estatística descritiva. A Tabela 16 apresenta as concentrações dos COVs presentes em maiores proporções na região de Cubatão-Centro, em $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Tabela 16. Estatística descritiva das concentrações ($\mu\text{g.m}^{-3}$) dos COVs presentes na atmosfera de Cubatão-Centro, obtidas em coletas realizadas pelo método de amostragem ativa em 21 dias entre março e outubro de 2011.

Compostos	Média ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Mediana ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Desvio padrão	Número casos	Mínimo	Máximo	25º %	75º %
Tolueno	4,14	3,64	2,42	179	0,42	14,15	2,47	5,55
Benzeno	4,05	1,63	6,85	144	0,05	56,18	0,7	4,4
Etilbenzeno	1,79	1,14	3,65	176	0,09	45,17	0,63	1,92
1,2,4- Trimetilbenzeno	1,34	0,91	1,18	183	0,07	7,35	0,57	1,79
2-Butanona	1,28	1,00	1,15	29	0,22	4,75	0,69	1,46
Tetracloroetano	1,11	0,1	2,35	11	0,07	7,95	0,07	1,35
1,2,3- Triclorobenzeno	1,09	0,74	0,88	3	0,45	2,09	0,45	2,09
m,p-Xileno	1,08	0,88	0,77	178	0,05	4,88	0,56	1,39
o-Xileno	0,72	0,62	0,42	178	0	2,36	0,42	0,95
1,4- Diclorobenzeno	0,69	0,78	0,28	178	0,13	1,35	0,5	0,88
Estireno	0,58	0,18	3,04	179	-0,02	40,31	0,07	0,46
n-Butilbenzeno	0,57	0,58	0,14	31	0	0,87	0,51	0,61
d-Limoneno	0,49	0,19	1,34	124	0	10,99	0,09	0,28
Naftaleno	0,45	0,31	0,46	168	-0,01	4,23	0,18	0,58
2-Clorotolueno	0,41	0,46	0,23	5	0	0,6	0,46	0,51
Isopropilbenzeno	0,4	0,4	0,18	163	0	1,17	0,37	0,43
Clorobenzeno	0,38	0,39	0,12	51	0	0,57	0,37	0,45
1,3,5- Trimetilbenzeno	0,37	0,27	0,32	182	0,01	2,08	0,15	0,49
sec-Butilbenzeno	0,23	0,11	0,17	8	0,11	0,45	0,11	0,43
n-Propilbenzeno	0,22	0,15	0,23	83	0,02	1,18	0,09	0,25
p-Isopropiltolueno	0,17	0,13	0,15	17	0	0,47	0,04	0,29

As concentrações variaram significativamente de um dia para outro e no intuito de encontrar um comportamento padrão desses poluentes na atmosfera, os dados obtidos foram separados em quatro grupos segundo o mês de coleta utilizando o gráfico *box plot*, conforme apresentado nas Figuras 53 e 56.

Os hidrocarbonetos aromáticos, principalmente o benzeno e o tolueno, aparecem em maior concentração em quase todos os grupos.

Figura 53. Perfil das concentrações dos COVs coletados nas amostragens realizadas na região de Cubatão-Centro, em março de 2011.

Figura 54. Perfil das concentrações dos COVs coletados nas amostragens realizadas na região de Cubatão-Centro, em abril de 2011.

Figura 55. Perfil das concentrações dos COVs coletados nas amostragens realizadas na região de Cubatão-Centro, em maio de 2011.

Figura 56. Perfil das concentrações dos COVs coletados nas amostragens realizadas na região de Cubatão-Centro, em outubro de 2011.

Os resultados mostraram que, em maio de 2011, o benzeno apresentou as maiores concentrações, com média e mediana de $11,82 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $1,82 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente. Neste período, destacaram-se ainda as concentrações de tolueno (média e mediana de $4,05 \mu\text{g.m}^{-3}$ e de $2,32 \mu\text{g.m}^{-3}$), de etilbenzeno (média e mediana de $6,27 \mu\text{g.m}^{-3}$ e de $1,10 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectivamente) e de estireno (média e mediana de $4,50 \mu\text{g.m}^{-3}$ e de $0,19 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente).

No mês de outubro de 2011, as concentrações de benzeno foram as menores registradas considerando os quatros meses de amostragem (média e mediana de $1,84 \mu\text{g.m}^{-3}$ e de $1,16 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente), e as concentrações de 1,2,4-Trimetilbenzeno (média e mediana de $2,34 \mu\text{g.m}^{-3}$ e de $1,94 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente) foram as mais elevadas, equiparando-se às concentrações de etilbenzeno (média e mediana de $2,01 \mu\text{g.m}^{-3}$ e de $1,50 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente).

Do conjunto de dados obtidos, selecionou-se a campanha de amostragem realizada em 05.03.2011 para a análise do comportamento horário dos COVs, cujas concentrações são mostradas na Figura 57. O horário apresentado no gráfico faz referência ao horário de início da coleta de amostra, que teve duração de 1h.

Durante o período de amostragem, os compostos n-butilbenzeno (concentração de $0,56 \mu\text{g.m}^{-3}$) e n-propilbenzeno (concentração média $0,12 \mu\text{g.m}^{-3}$) estiveram presentes em uma e em três coletas, respectivamente, mas devido à baixa frequência de constatação esses compostos não foram incluídos na Figura 57.

Na Figura 58, apresenta-se a distribuição horária das concentrações de O_3 obtidas na Estação de Cubatão-Centro em 05.03.2011, e o respectivo PQAr ($160 \mu\text{g.m}^{-3}$ - média de 1h).

Figura 57. Distribuição horária das concentrações dos COVs coletados na campanha de amostragem ativa realizada em 05.03.2011.

Figura 58. Distribuição horária das concentrações de O_3 comparadas com o PQAr para O_3 durante o período de coleta de amostras de 05.03.2011.

A variação das concentrações dos COVs pode ser melhor compreendida quando associada ao comportamento do fluxo de ventos, da temperatura e da umidade relativa na região. Dessa forma, na Figura 59 apresenta-se a variação dos dados horários de direção e velocidade dos ventos de superfície coletados na estação de Cubatão-Centro e temperatura e umidade relativa coletados na estação de Cubatão-Vale do Mogi em 05.03.2011. Os dados da estação de Cubatão-Vale do Mogi foram incluídos nesta análise devido a ausência de informações sobre temperatura e umidade relativa na estação de Cubatão-Centro. A velocidade dos ventos (VV) é apresentada em metros por segundo (m.s^{-1}), a direção dos ventos (DV) em graus ($^{\circ}$), a temperatura (TEMP) em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$) e a umidade relativa em porcentagem (%).

A análise dos dados de velocidade e direção dos ventos mostrou que houve um período de calmaria, entre 0h e 11h. Nesse intervalo, as concentrações de ozônio se mantiveram próximas de zero, o que caracterizou o período como de baixa reatividade atmosférica.

Entre 8h30min e 10h30min, verificou-se uma ligeira elevação na concentração de tolueno, benzeno, etilbenzeno, estireno, m,p-xileno e 1,2, 4-trimetilbenzeno. No entanto, tendo em vista as condições meteorológicas locais (Figura 59), pode-se concluir que não houve o transporte de massas de poluentes e que as concentrações de COVs determinadas até às 10h30min foram geradas localmente.

Figura 59. Variação dos dados horários de direção e velocidade dos ventos de superfície coletados na estação de Cubatão-Centro e temperatura e umidade coletados na estação de Cubatão-Vale do Mogi, em 05.03.2011.

Por meio de uma série de amostragens no escapamento de veículos do ciclo Otto e veículos do ciclo Diesel, em um dinamômetro de chassi, seguindo o ciclo de condução urbano europeu (ECE) adicionado ao ciclo de condução europeu extra urbano (EUDC) GUIBET (1999) avaliou a emissão de COVs proveniente da queima de combustão no veículos automotores. Como as amostras foram coletadas antes dos conversores catalíticos e em um ciclo de condução diferente do adotado no Brasil (ABNT NBR 6601 idêntico ao USFTP-75) os valores obtidos fornecem apenas um indicativo dos poluentes presentes no escapamento dos veículos automotores.

Na Figura 60 é mostrada concentração de COVs obtidas em ensaios padronizados em dinamômetro de chassi, seguindo o ciclo de condução europeu (ECE + EUDC *cycle*), obtido por GUIBET (1999).

Figura 60. Concentração de compostos orgânicos voláteis obtidos em ensaios padronizados em dinamômetro de chassi, seguindo o ciclo de condução europeu (ECE + EUDC cycle).

Fonte: GUIBET, 1999. Modificado.

No período entre 12h e 14h, o vento predominante ficou entre SE e SO, com velocidade variando de $1,85 \text{ m.s}^{-1}$ a $2,70 \text{ m.s}^{-1}$. Às 12h, a temperatura atingiu o valor máximo (26°C) e a umidade relativa o valor mínimo (80%).

No resultado da amostra coletada entre 12h30min e 13h30min, observa-se um pico nas concentrações de estireno e benzeno. Nesse intervalo, as concentrações de 1,3,5-trimetilbenzeno e 1,2,4-trimetilbenzeno (COVs mais reativos) permaneceram constantes mesmo com o início da formação de O_3 . Esse comportamento pode ser sinônimo de forte reação, com os COV mais reativos sendo transportados pelo ar e ao mesmo tempo consumidos.

Entre 15h e 16h, o vento predominante volta a soprar de nordeste-noroeste, sendo novamente observado um pico nas concentrações de estireno e benzeno entre 15h30min às 16h30min. As concentrações de 1,3,5-trimetilbenzeno e de 1,2,4-trimetilbenzeno permaneceram praticamente constantes, com a formação de O_3 caindo a praticamente zero.

Das 17h às 18h, o vento predominante foi de Sul, com velocidade de aproximadamente $2,0 \text{ m.s}^{-1}$. A concentração de O_3 voltou a subir e as concentrações de praticamente todos os COVs, incluindo os mais reativos (1,3,5-trimetilbenzeno e de 1,2,4-trimetilbenzeno), diminuíram, o que sugere condição de maior reatividade.

6.2.2 Concentração de COVs – Pilões

As amostras foram coletadas em 3 dias no mês de novembro de 2011, de hora em hora, com início às 7h30min e término às 18h30min.

Na análise dos resultados, após o desconto do branco de campo e o descarte dos valores abaixo do limite de detecção do método analítico, utilizou-se o gráfico *box plot* com o objetivo de mostrar o perfil das concentrações de COV obtidas, conforme Figura 61.

O benzeno, segundo composto volátil de maior concentração em Cubatão-Centro, foi coletado em uma única amostra na região do Núcleo Itutinga-Pilões, em baixas concentrações ($0,21 \mu\text{g.m}^{-3}$).

Embora todas as concentrações de COVs obtidas na região tenham sido bastante baixas, o composto 1,4-Diclorobenzeno apresentou praticamente a mesma concentração registrada em Cubatão-Centro.

Figura 61. Perfil das concentrações de COV obtidas, nas amostras coletadas no Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões, no período de 26 a 29.11.2011.

O grau de associação entre os valores de ozônio, na região do Núcleo Itutinga-Pilões, foi definido com a utilização do Método de Ward (método de

variância mínima) combinado com a medida de distância euclidiana. O dendrograma (árvore de agrupamento), representado pela Figura 62, apresenta graficamente os resultados da análise de agrupamento e o grau de similaridade entre os valores de COVs obtidos nas campanhas de amostragem ativa realizadas.

Figura 62. Dendrograma de variáveis obtido pelo Método de Ward, utilizando-se distância euclidiana como medida de similaridade. COVs obtidos nas campanhas de amostragem ativa realizadas no Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões.

Conforme apresentado no dendrograma, os COVs coletados no Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões associaram-se em 3 grupos em função de suas concentrações:

Grupo 1: 1,2,4, trimetilbenzeno, naftaleno e estireno

Grupo 2: **etilbenzeno, o-xileno, 1,3,5-trimetilbenzeno e isopropilbenzeno**

Grupo 3: **tolueno e 1,4-diclorobenzeno**

A fim de verificar a intensidade da associação existente entre os COVs obtidos nas campanhas de amostragem realizadas no Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões, foram determinados os coeficientes de correlação de Pearson (r), conforme apresentado na Tabela 17.

Observa-se que, para os COVs pertencentes ao Grupo 1, o 1,2,4, trimetilbenzeno apresentou correlação positiva muito alta com o naftaleno e o estireno. O naftaleno apresentou correlação positiva alta com o estireno.

Tabela 17. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os COVs obtidos nas campanhas de amostragem ativa realizadas no Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões, referentes a 3 dias de coleta em novembro de 2011, das 7h30min às 18h30min.

		Tolueno	Etil benzeno	o-Xileno	Estireno	Isopropil benzeno	1,3,5 TMB	1,2,4 TMB	1,4 Dicloro benzeno	Naftaleno
Tolueno	Pearson Correlation	1	0,502*	0,587**	0,592**	0,361	0,450	0,741**	0,186	0,717**
	Sig. (bicaudal)		0,024	0,006	0,008	0,249	0,081	0,000	0,432	0,001
Etilbenzeno	Pearson Correlation	0,502*	1	0,916**	0,628**	0,224	0,489*	0,608**	0,480*	0,368
	Sig. (bicaudal)	0,024		0,000	0,003	0,483	0,046	0,003	0,028	0,110
o-Xileno	Pearson Correlation	0,587**	0,916**	1	0,811**	0,389	0,457	0,811**	0,554**	0,645**
	Sig. (bicaudal)	0,006	0,000		0,000	0,211	0,065	0,000	0,009	0,002
Estireno	Pearson Correlation	0,592**	0,628**	0,811**	1	0,437	0,171	0,938**	0,492*	0,842**
	Sig. (bicaudal)	0,008	0,003	0,000		0,155	0,527	0,000	0,028	0,000
Isopropil Benzeno	Pearson Correlation	0,361	0,224	0,389	0,437	1	-0,046	0,486	0,527	0,606*
	Sig. (bicaudal)	0,249	0,483	0,211	0,155		0,900	0,110	0,078	0,048
1,3,5 TMB	Pearson Correlation	0,450	0,489*	0,457	0,171	-0,046	1	0,342	0,057	0,187
	Sig. (bicaudal)	0,081	0,046	0,065	0,527	0,900		0,179	0,827	0,488
1,2,4 TMB	Pearson Correlation	0,741**	0,608**	0,811**	0,938**	0,486	0,342	1	0,471*	0,899**
	Sig. (bicaudal)	0,000	0,003	0,000	0,000	0,110	0,179		0,031	0,000
1,4 Dicloro Benzeno	Pearson Correlation	0,186	0,480*	0,554**	0,492*	0,527	0,057	0,471*	1	0,368
	Sig. (bicaudal)	0,432	0,028	0,009	0,028	0,078	0,827	0,031		0,111
Naftaleno	Pearson Correlation	0,717**	0,368	0,645**	0,842**	0,606*	0,187	0,899**	0,368	1
	Sig. (bicaudal)	0,001	0,110	0,002	0,000	0,048	0,488	0,000	0,111	

*Correlação é significativa ao nível de 0,05 (bicaudal). **Correlação é significativa ao nível de 0,01 (bicaudal).

No Grupo 2, o etilbenzeno apresentou correlação positiva muito alta com o o-xileno, enquanto com o 1,3,5-trimetilbenzeno e o isopropilbenzeno as correlações foram positivas moderada e fraca, respectivamente.

Para os COV pertencentes ao Grupo 3, o tolueno apresentou correlação positiva muito fraca com 1,4-diclorobenzeno.

Considerando as concentrações obtidas nas campanhas realizadas neste estudo, os valores registrados na região do Núcleo Itutinga-Pilões podem ser considerados valores de *background*.

6.3 ALDEÍDOS

Os aldeídos estão presentes na atmosfera não apenas por emissão direta, como subprodutos de processos de combustão, mas também podem ser resultado de reações fotoquímicas (MANAHAN, 2001). De acordo com a literatura internacional, há evidências suficientes que indicam que a exposição ao formaldeído pode causar vários tipos de câncer em seres humanos, sobretudo associados ao aparelho respiratório (MANAHAN, 2001; ALVES e ACIOLE, 2012).

Com o objetivo de estimar os níveis de concentração de aldeídos (formaldeído e acetaldeído) na atmosfera de Cubatão, foram realizadas 66 coletas de amostras de ar no local onde se encontra instalada a estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro, e 11 coletas no Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões.

6.3.1 Concentração de Formaldeído e Acetaldeído - Cubatão-Centro

As amostras foram coletadas em 6 dias, de hora em hora, com início às 7h30min e término às 18h30min, entre outubro e novembro de 2011. As concentrações de formaldeído e acetaldeído foram analisadas considerando os dados de NO, NO₂, O₃, temperatura e velocidade dos ventos obtidos pela rede de monitoramento automático na mesma data e horário.

O perfil horário das medianas dos valores obtidos nas amostragens de formaldeído e acetaldeído realizadas em Cubatão-Centro, após o desconto do branco de campo e o descarte dos valores abaixo do limite de detecção do método analítico, bem como as médias das concentrações de O₃ obtidas pela rede de monitoramento automático, são apresentados na Figura 63.

Figura 63. Perfil horário das medianas das concentrações de formaldeído, acetaldeído e ozônio, obtidas em coletas realizadas em 6 dias entre outubro e novembro de 2011, na região de Cubatão-Centro.

Os coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as concentrações de formaldeído, acetaldeído, NO, NO₂ e O₃, e os dados de temperatura e velocidade dos ventos, são apresentados nas Tabelas 18 a 20. O estudo da correlação foi subdividido em três períodos, de acordo com os padrões verificados no perfil das concentrações horárias de formaldeído e acetaldeído ao longo do dia, apresentado na Figura 63.

Entre 7h30min e 10h30min, período caracterizado por baixa incidência de luz solar e ventos com velocidade próxima de zero, as concentrações de acetaldeído foram superiores às de formaldeído, sendo a razão formaldeído/acetaldeído igual a 0,66. Dessa forma, pode-se concluir que os aldeídos presentes na atmosfera da região no período não foram formados por meio de reações de fotólise, mas emitidos por fontes veiculares e, em menor escala, pela queima de gás nos fornos da refinaria. Na Tabela 18, observa-se uma alta correlação de acetaldeído com NO₂, sugerindo que a massa de poluentes local foi originada por emissões veiculares.

No segundo período, entre 10h30min e 12h30min, a razão entre as concentrações de formaldeído e acetaldeído são próximas de um, mas já apresentam alguma mudança de comportamento com a aproximação do período seguinte, causada pela entrada de novas massas de ar devido ao início da brisa marítima. Os ventos passam a soprar da direção Sul-Sudeste, com velocidades em torno de 2,0 m.s⁻¹. Os dados obtidos mostraram alta correlação de formaldeído com O₃; de acetaldeído com NO e NO₂, e de NO com NO₂, bem como moderada correlação de acetaldeído e de formaldeído com a temperatura (Tabela 19).

Entre 12h30min e 13h30min, intervalo que apresentou situação intermediária entre o segundo e terceiro período, ocorre a mistura da massa de poluentes local com a massa que vem do Sul-Sudeste, a aceleração da reação fotoquímica na atmosfera e o consequente aumento da velocidade de formação de O₃. Por volta das 13h30min, a relação formaldeído/acetaldeído é de 1,87, o

que evidencia provável contribuição do transporte de massas e de reações fotoquímicas.

No terceiro período, entre 14h30min e 18h30min, as concentrações de formaldeído foram superiores às de acetaldeído e a relação formaldeído/acetaldeído foi de 1,65. Os ventos predominantes no período possuem direção Sul-Sudeste, com velocidades superiores a $2,0 \text{ m.s}^{-1}$. O ozônio apresentou alta correlação positiva com a temperatura e alta correlação negativa com NO (Tabela 20). Não foi observada correlação entre os aldeídos e os demais poluentes analisados. As maiores concentrações de O_3 ocorreram por volta das 15h, sugerindo que a massa de ar transportada misturou-se com a massa de ar local; o transporte de massas continuou a existir, a produção fotoquímica se acelerou e os aldeídos foram consumidos no processo fotoquímico, uma vez que são muito reativos. A relação formaldeído/acetaldeído se manteve.

Tabela 18. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as concentrações de formaldeído e acetaldeído obtidos nas campanhas de amostragem ativa e os dados de NO, NO₂, O₃, temperatura e velocidade dos ventos obtidos na rede de monitoramento automático de Cubatão-Centro, referentes a 21 dias de coleta entre outubro e novembro de 2011, das 7h30min às 10h30min.

		Formaldeído	Acetaldeído	NO	NO ₂	O ₃	Temperatura	Vel. Vento
Formaldeído	Pearson Correlation	1	0,418	-0,141	0,392	0,416	0,424	0,196
	Sig. (bicaudal)		0,107	0,604	0,134	0,109	0,102	0,467
Acetaldeído	Pearson Correlation	0,418	1	0,155	0,704**	-0,063	0,478*	0,126
	Sig. (bicaudal)	0,107		0,539	0,001	0,804	0,045	0,618
NO	Pearson Correlation	-0,141	0,155	1	0,330	-0,748**	-0,325	-0,355
	Sig. (bicaudal)	0,604	0,539		0,181	0,000	0,189	0,148
NO₂	Pearson Correlation	0,392	0,704**	0,330	1	-0,293	0,300	-0,237
	Sig. (bicaudal)	0,134	0,001	0,181		0,238	0,226	0,343
O₃	Pearson Correlation	0,416	-0,063	-0,748**	-0,293	1	0,523*	0,665**
	Sig. (bicaudal)	0,109	0,804	0,000	0,238		0,026	0,003
Temperatura	Pearson Correlation	0,424	0,478*	-0,325	0,300	0,523*	1	0,769**
	Sig. (bicaudal)	0,102	0,045	0,189	0,226	0,026		0,000
Vel. Vento	Pearson Correlation	0,196	0,126	-0,355	-0,237	0,665**	0,769**	1
	Sig. (bicaudal)	0,467	0,618	0,148	0,343	0,003	0,000	

* Correlação é significativa ao nível de 0,05 (bicaudal).

**Correlação é significativa ao nível de 0,01 (bicaudal). Em negrito estão mostrados os valores de correlação acima de 0,5.

Tabela 19. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as concentrações de formaldeído e acetaldeído obtidos nas campanhas de amostragem ativa e os dados de NO, NO₂, O₃, temperatura e velocidade dos ventos obtidos na rede de monitoramento automático de Cubatão-Centro, referentes a 21 dias de coleta entre outubro e novembro de 2011, das 10h30min às 12h30min.

		Formaldeído	Acetaldeído	NO	NO ₂	O ₃	Temperatura	Vel. Vento
Formaldeído	Pearson Correlation	1	0,641*	0,486	0,800**	0,220	0,567*	0,059
	Sig. (bicaudal)		0,018	0,078	0,001	0,449	0,034	0,842
Acetaldeído	Pearson Correlation	0,641*	1	0,759**	0,792**	-0,047	0,589*	-0,207
	Sig. (bicaudal)	0,018		0,001	0,000	0,862	0,016	0,443
NO	Pearson Correlation	0,486	0,759**	1	0,895**	-0,451	0,418	-0,186
	Sig. (bicaudal)	0,078	0,001		0,000	0,060	0,084	0,460
NO₂	Pearson Correlation	0,800**	0,792**	0,895**	1	-0,160	0,571*	-0,101
	Sig. (bicaudal)	0,001	0,000	0,000		0,526	0,013	0,690
O₃	Pearson Correlation	0,220	-0,047	-0,451	-0,160	1	0,471*	0,598**
	Sig. (bicaudal)	0,449	0,862	0,060	0,526		0,048	0,009
Temperatura	Pearson Correlation	0,567*	0,589*	0,418	0,571*	0,471*	1	0,330
	Sig. (bicaudal)	0,034	0,016	0,084	0,013	0,048		0,180
Vel. Vento	Pearson Correlation	0,059	-0,207	-0,186	-0,101	0,598**	0,330	1
	Sig. (bicaudal)	0,842	0,443	0,460	0,690	0,009	0,180	

*Correlação é significativa ao nível de 0,05 (bicaudal).

**Correlação é significativa ao nível de 0,01 (bicaudal). Em negrito estão mostrados os valores de correlação acima de 0,5.

Tabela 20. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as concentrações de formaldeído e acetaldeído obtidos nas campanhas de amostragem ativa e os dados de NO, NO₂, O₃, temperatura e velocidade dos ventos obtidos na rede de monitoramento automático de Cubatão-Centro, referentes a 21 dias de coleta entre outubro e novembro de 2011, das 14h30min às 18h30min.

		Formaldeído	Acetaldeído	NO	NO ₂	O ₃	Temperatura	Vel. Vento
Formaldeído	Pearson Correlation	1	0,031	-0,193	0,285	0,333	0,489*	-0,170
	Sig. (bicaudal)		0,909	0,414	0,223	0,140	0,024	0,461
Acetaldeído	Pearson Correlation	0,031	1	0,202	0,201	-0,030	0,241	0,106
	Sig. (bicaudal)	0,909		0,407	0,410	0,904	0,320	0,665
NO	Pearson Correlation	-0,193	0,202	1	0,238	-0,704**	-0,468*	0,359
	Sig. (bicaudal)	0,414	0,407		0,275	0,000	0,024	0,093
NO₂	Pearson Correlation	0,285	0,201	0,238	1	-0,109	0,000	-0,363
	Sig. (bicaudal)	0,223	0,410	0,275		0,620	0,999	0,088
O₃	Pearson Correlation	0,333	-0,030	-0,704**	-0,109	1	0,665**	-0,203
	Sig. (bicaudal)	0,140	0,904	0,000	0,620		0,000	0,341
Temperatura	Pearson Correlation	0,489*	0,241	-0,468*	0,000	0,665**	1	0,088
	Sig. (bicaudal)	0,024	0,320	0,024	0,999	0,000		0,683
Vel. Vento	Pearson Correlation	-0,170	0,106	0,359	-0,363	-0,203	0,088	1
	Sig. (bicaudal)	0,461	0,665	0,093	0,088	0,341	0,683	

* Correlação é significativa ao nível de 0,05 (bicaudal).

**Correlação é significativa ao nível de 0,01 (bicaudal). Em negrito estão mostrados os valores de correlação acima de 0,5.

As concentrações de formaldeído e acetaldeído obtidas nas amostragens de ar atmosférico na região de Cubatão-Centro foram estatisticamente analisadas e os resultados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Estatística descritiva das concentrações de formaldeído e acetaldeído obtidas na região de Cubatão-Centro, referentes a 21 dias de coleta entre outubro e novembro de 2011.

Compostos	Média ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Desvio padrão	Mediana ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Número de amostras	Mínimo	Máximo	25%	75%
Formaldeído	24,11	22,13	16,95	56	1,70	106,90	8,80	33,65
Acetaldeído	20,66	15,93	14,45	58	5,80	77,70	8,60	31,05

As concentrações médias de formaldeído e acetaldeído obtidas neste estudo são comparáveis as concentrações obtidas por CORRÊA et. al. (2010) durante campanha de monitoramento realizada na Avenida Presidente Vargas, Rio de Janeiro, entre março de 2004 e fevereiro de 2009.

As concentrações de formaldeído e acetaldeído no Rio de Janeiro, em 2009, foram respectivamente 38,5% e 25,42% superiores às concentrações médias obtidas em Cubatão-Centro em 2011.

6.3.2 Concentração de Formaldeído e Acetaldeído - Pilões

As amostras foram coletadas no Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões em 26.11.2011, de hora em hora, com início às 7h30min e término às 18h30min.

O resumo da estatística descritiva dos dados obtidos nas amostragens de formaldeído e acetaldeído, após o desconto do branco de campo, o descarte dos valores abaixo do limite de detecção e a exclusão dos valores considerados extremos pelo *box plot*, são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Estatística descritiva das concentrações de formaldeído e acetaldeído obtidas nas amostragens realizadas no Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Itutinga-Pilões, em 26.11.2011.

Compostos	Média ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Desvio padrão	Mediana ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Número de amostras	Mínimo	Máximo	25%	75%
Formaldeído	36,26	33,63	28,67	9	2,53	84,78	3,03	74,85
Acetaldeído	20,28	10,25	23,20	5	6,14	30,57	9,81	29,30

A análise dos dados resumidos na Tabela 22 mostra que a média das concentrações de formaldeído na região foi superior à de acetaldeído, similarmente ao que ocorreu em Cubatão-Centro e no Rio de Janeiro.

6.4 ETANOL

Com o objetivo de estimar o nível de concentração de etanol na atmosfera de Cubatão, foram realizadas 44 coletas de amostras de ar no local onde está instalada a estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.

As amostras foram coletadas em 4 dias, de hora em hora, com início às 7h30min e término às 18h30min, entre janeiro e maio de 2012. Os resultados obtidos para o etanol foram analisados em conjunto com os dados de NO, NO₂,

O₃, temperatura e velocidade dos ventos fornecidos pela rede de monitoramento automático.

A Figura 64 permite a comparação entre os perfis horários das medianas das concentrações de etanol obtidas em Cubatão-Centro, após desconto do branco de campo e descarte dos valores abaixo do limite de detecção do método analítico, e as concentrações de O₃ obtidas na rede de monitoramento automático.

Os coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as concentrações de etanol, formaldeído (HCHO) e acetaldeído (C₂H₄O) obtidos nas campanhas de amostragem ativa e os dados de NO, NO₂ e O₃, temperatura e velocidade dos ventos fornecidos pela rede de monitoramento automático são apresentados na Tabela 23.

Figura 64. Perfil horário das medianas das concentrações de etanol e ozônio, obtidas em coletas realizadas em 4 dias entre janeiro e maio de 2012, na região de Cubatão-Centro.

As concentrações de etanol correlacionaram-se moderadamente positiva com as concentrações de acetaldeído, e moderadamente negativamente com as concentrações de ozônio.

O perfil das concentrações de etanol foi similar ao perfil encontrado para o acetaldeído, com picos e concentrações mais elevados entre 7h30min e 10h30min (período caracterizado por baixa incidência de luz solar e ventos com velocidade próxima de zero, sugerindo tratar-se de a massa de poluentes de origem local, principalmente na combustão de veículos automotores) e baixas concentrações entre 14h30min e 18h30min (ventos predominantes de Sul-Sudeste, com velocidades superiores a $2,0 \text{ m.s}^{-1}$, evidenciando que as concentrações de etanol foram consumidas no processo fotoquímico).

Tabela 23. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as concentrações de etanol, formaldeído e acetaldeído obtidos nas campanhas de amostragem ativa e os dados de NO, NO₂, O₃, temperatura e velocidade dos ventos obtidos na rede de monitoramento automático de Cubatão-Centro, referentes a 4 dias de coleta entre janeiro e maio de 2012, das 7h30min às 18h30min.

		Etanol	MP10	NO	NO ₂	O ₃	Temp	UR	Veloc. Vento	Formaldeído	Acetaldeído
Etanol	Pearson Correlation	1	-0,005	0,133	0,093	-0,548**	-0,431*	-0,020	-0,082	0,302	0,540**
	Sig. (bicaudal)		0,979	0,492	0,630	0,002	0,019	0,918	0,672	0,119	0,006
MP₁₀	Pearson Correlation	-0,005	1	0,017	0,290	0,095	0,412**	-0,446**	0,299	-0,112	-0,422*
	Sig. (bicaudal)	0,979		0,916	0,059	0,546	0,006	0,003	0,052	0,484	0,010
NO	Pearson Correlation	0,133	0,017	1	0,324*	-0,532**	-0,330*	0,293	-0,622**	-0,139	-0,020
	Sig. (bicaudal)	0,492	0,916		0,032	0,000	0,029	0,053	0,000	0,380	0,904
NO₂	Pearson Correlation	0,093	0,290	0,324*	1	-0,331*	-0,069	0,052	-0,276	-0,189	0,053
	Sig. (bicaudal)	0,630	0,059	0,032		0,028	0,656	0,737	0,070	0,230	0,756
O₃	Pearson Correlation	-0,548**	0,095	-0,532**	-0,331*	1	0,738**	-0,426**	0,480**	-0,190	-0,368*
	Sig. (bicaudal)	0,002	0,546	0,000	0,028		0,000	0,004	0,001	0,228	0,025
Temp	Pearson Correlation	-0,431*	0,412**	-0,330*	-0,069	0,738**	1	-0,634**	0,450**	-0,393**	0,438**
	Sig. (bicaudal)	0,019	0,006	0,029	0,656	0,000		0,000	0,002	0,010	0,007
UR	Pearson Correlation	-0,020	-0,446**	0,293	0,052	-0,426**	-0,634**	1	-0,640**	0,153	0,254
	Sig. (bicaudal)	0,918	0,003	0,053	0,737	0,004	0,000		0,000	0,332	0,130
Veloc. Vento	Pearson Correlation	-0,082	0,299	-0,622**	-0,276	0,480**	0,450**	-0,640**	1	0,117	-0,270
	Sig. (bicaudal)	0,672	0,052	0,000	0,070	0,001	0,002	0,000		0,461	0,106
Formaldeído	Pearson Correlation	0,302	-0,112	-0,139	-0,189	-0,190	-0,393**	0,153	0,117	1	0,456**
	Sig. (bicaudal)	0,119	0,484	0,380	0,230	0,228	0,010	0,332	0,461		0,005
Acetaldeído	Pearson Correlation	0,540**	-0,422*	-0,020	0,053	-0,368*	-0,438**	0,254	-0,270	0,456**	1
	Sig. (bicaudal)	0,006	0,010	0,904	0,756	0,025	0,007	0,130	0,106	0,005	

* Correlação é significativa ao nível de 0,05 (bicaudal).

**Correlação é significativa ao nível de 0,01 (bicaudal).

As concentrações de etanol obtidas na região de Cubatão-Centro foram analisadas por meio de *box plot* e os resultados são apresentados na Figura 65.

Figura 65. Concentrações de etanol obtidas nas amostragens ativas realizadas na região de Cubatão-Centro, entre janeiro e maio de 2012.

6.5 PARTICIPAÇÃO DOS COVs NA FORMAÇÃO DO O₃

De acordo com CARTER (2009), a escala MIR é amplamente utilizada nos Estados Unidos para a avaliação da reatividade e geralmente fornece *rankings* consistentes em comparação com escalas que se utilizam de outros métodos, incluindo os calculados para bacias atmosféricas específicas com modelos em 3D e, provavelmente, também é adequada para avaliação da reatividade qualitativa e classificações de COV para o Brasil, especialmente quando os modelos confiáveis para os cenários específicos não estão disponíveis. ORLANDO et al. (2010) utilizando o modelo de trajetórias OZIPR (*Ozone Isopleth Package for Research*) em conjunto com o modelo químico SAPRC (*Statewide Air Pollution Research Center*) realizou estudos para determinar uma escala de reatividade incremental para os COVs para a cidade de São Paulo. Os resultados obtidos mostraram que os compostos encontrados com mais frequência nas escalas de reatividade criadas foram formaldeído, acetaldeído, propeno, isopreno, cis e trans 2-buteno, sendo o formaldeído sempre o principal composto formador de O₃.

A fim de estimar a contribuição de cada composto, identificado nas amostragens realizadas, para a formação de O₃ na região de Cubatão-Centro, procedeu-se à multiplicação da concentração de COV ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) pelos valores de reatividade da escala MIR revisada conforme CARTER (2010), cujo resultado é apresentado na Figura 66, representando a quantidade formada de ozônio em função da quantidade de COV ($\mu\text{gO}_3/\mu\text{gCOV}$).

Figura 66. Compostos orgânicos voláteis medidos na estação de monitoramento de Cubatão-Centro, em ordem crescente de quantidade de ozônio formado ($\mu\text{gO}_3/\mu\text{gCOV}$).

Pode-se observar que os dez principais compostos formadores de O_3 são, nesta ordem: formaldeído, acetaldeído, tolueno, 1,2,3-trimetilbenzeno, m-xileno, etanol, o-xileno, etilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno e benzeno. O potencial de formação de O_3 do formaldeído é praticamente o dobro do valor do acetaldeído, segundo composto da escala.

Os compostos formaldeído e acetaldeído foram os principais precursores de O_3 na região de Cubatão-Centro. Resultados semelhante foi obtido por ORLANDO et al. (2010) para a RMSP.

6.6 AVALIAÇÃO DAS INCERTEZAS

Para identificar as fontes de incerteza quando da coleta e mensuração dos dados, de COVs, etanol, aldeídos e ozônio - método passivo, recorreu-se novamente ao uso de diagrama de causa e efeito (gráfico de Ishikawa) conforme Figura 67.

Figura 67. Diagramas de causa e efeito (gráfico de Ishikawa) para identificar as fontes de incerteza quando da coleta e mensuração dos dados, de COVs, etanol, aldeídos e ozônio - método passivo.

A determinação dos COVs, etanol, aldeídos e ozônio - método passivo foi realizada em laboratórios com credibilidade e com certo *know how* acumulado ao longo do tempo, entretanto, mesmo assim, estão sujeitos as

possíveis incertezas em uma mensuração, como por exemplo, erro de tendência pessoal na leitura de instrumentos analógicos, etc.

Para a determinação dos compostos, tomou-se o cuidado de usar medidores e equipamentos calibrados e sujeitos a manutenção periódica conforme especificação do fabricante.

7 EVIDÊNCIAS DO TRANSPORTE DE MASSAS

Durante o período de estudo, os anos de 2003 e 2010 registraram as maiores frequências de episódios de ultrapassagem do PQAr de ozônio. A fim de investigar os aspectos que geraram essas concentrações atípicas, foram selecionados dois episódios críticos (04 a 08.02.2003 e 01 a 07.02.2010), analisadas as variáveis meteorológicas de cada período e elaboradas as retrotrajetórias de parcelas de ar (*backward trajectories*) que contribuíram para as ocorrências

7.1 ULTRAPASSAGENS DO PQAR EM FEVEREIRO DE 2003

Em 2003, os níveis de O_3 ultrapassaram o PQAr em 61h, distribuídas em 17 dias. A partir da análise da distribuição mensal dos episódios de ultrapassagem, observa-se que o mês fevereiro foi o que apresentou o maior número de ocorrências, com destaque para o período de 04 a 08.02, quando as concentrações estiveram elevadas por cinco dias consecutivos, sendo que em quatro ocorreram ultrapassagens do PQAr (05 a 08.02).

Na Figura 68, apresenta-se a distribuição horária das concentrações de O_3 e partículas inaláveis (MP_{10}) durante os episódios de 05 a 08.02. As concentrações dos poluentes O_3 e MP_{10} foram mantidas na mesma unidade ($\mu g.m^{-3}$) com o objetivo de possibilitar a comparação do comportamento de cada poluente e verificar as respectivas tendências de queda e elevação. A população local ficou exposta a elevadas concentrações de O_3 , com ultrapassagem padrão de 1 h ($160 \mu g.m^{-3}$ – 82 ppbv) durante 3h em 05.02; 4h em 06.02; 6h em 07.02 e 5h em 08.02. O Nível de Atenção do Estado de São Paulo ($200 \mu g.m^{-3}$ - 102ppbv) foi ultrapassado nos dias 06, 07 e 08.02.

No período analisado, as concentrações de ozônio apresentaram uma distribuição totalmente distinta das concentrações de partículas inaláveis – MP_{10} . A maior concentração de MP_{10} foi registrada às 10h de 04.02, dia em que não ocorreu a ultrapassagem do PQAr de O_3 .

Figura 68. Distribuição horária das concentrações de ozônio (O_3) e partículas inaláveis (MP_{10}) no período de 04/02 e 08/02/2003.

7.1.1 Influência da Brisa Marítima

A Figura 69 mostra a evolução horária da temperatura e da umidade relativa registrada na estação de monitoramento da qualidade do ar de Cubatão-Centro durante os episódios de 05.02 a 08.02. Pode-se observar que as maiores temperaturas foram registradas entre 12h e 14h. As temperaturas máximas diárias variaram entre 34°C (05.02) e cerca de 37°C (07.02). A umidade relativa mínima diária foi registrada nos horários de máxima temperatura. No dia 05.02, o menor valor de umidade relativa foi de 68%, chegando a menos de 50% em 07.02.

No dia 05.02, conforme apresentado na Figura 70, os ventos são calmos até às 10h, quando passam a soprar de sudoeste, indicando a ocorrência da brisa marítima/circulação vale-montanha. Às 6h de 06.02, tem início a brisa terrestre/circulação montanha-vale, com ventos de nordeste e velocidades entre 2 e 2,5 m.s⁻¹, que prevalecem até aproximadamente 12h, quando passam a soprar de noroeste. Das 13h às 15h, são observados ventos de sudeste e, a partir das 16h, os ventos voltam a soprar de nordeste. No dia 07.02, ventos relativamente fracos de nordeste são observados até às 13h, quando passam a soprar de sudoeste. Às 14h, foi registrada a máxima velocidade do período, equivalente a 3,7 m.s⁻¹. A partir das 18h, os ventos enfraquecem e tornam a soprar de nordeste. No dia 08.02, ventos calmos sem direção predominante são observados até às 11h, quando passam a soprar de sudeste, permanecendo com essa direção até às 18h. A máxima velocidade do dia foi atingida à 14h e correspondeu a 2,6 m.s⁻¹.

De acordo com CLIMANÁLISE (2003), as condições sinóticas de fevereiro de 2003 indicam o deslocamento do sistema de alta pressão Subtropical do Atlântico Sul para oeste de sua posição climatológica. No período, “anomalias anticiclônicas prevaleceram sobre o sudeste do Brasil, contribuindo para a falta de episódios da Zona de Convergência do Atlântico Sul

e, conseqüentemente, menos chuva”. Em decorrência da persistência de jatos de altos níveis entre as latitudes 30°S e 45°S na América do Sul, as frentes frias foram impedidas de passar por São Paulo.

Nos dias 01 e 02.02, um sistema frontal frio estava situado sobre a costa de Santos, sendo deslocado para o oceano no dia 03.02. Entre 05 e 07.02, “um vórtice ciclônico em altos níveis foi localizado sobre São Paulo, induzindo atividade convectiva isolada durante a tarde”. CLIMANÁLISE (2003)

Figura 69. Distribuição horária da temperatura e umidade relativa durante os episódios de 05.02 a 08.02.2003.

Figura 70. Distribuição horária da direção e velocidade dos ventos durante os episódios de 05.02 a 08.02.2003.

A circulação de mesoescala simulada pelo modelo meteorológico BRAMS (*Brazilian Regional Atmospheric Modeling System*) para o dia 07.02 na região de Cubatão pode ser observada nas Figuras 71 a 74. De 0h às 3h, ventos de direção norte predominam sobre o continente, com alguma interação com a circulação montanha-vale. A brisa terrestre é intensificada pela circulação montanha-vale e, às 3h, a frente de brisa terrestre pode ser vista sobre o oceano próximo à costa de Santos. Às 6h, os ventos na região mudam para oeste-noroeste e, às 9h, para noroeste. Às 12h, tem início a brisa marítima e os ventos na linha da costa (litoral) mudam de noroeste para Sul-Sudeste. A chegada da brisa marítima na estação faz com que a taxa de formação de O_3 diminua, mesmo a elevadas temperaturas ($36,7^{\circ}C$). Em seguida, às 14h, a temperatura diminui para $35,3^{\circ}C$ e a umidade relativa do ar aumenta de 49% para 57%. Às 15h, a brisa marítima e a circulação vale-montanha ultrapassam a estação e a frente de brisa sobe a Serra o Mar. Na estação, a taxa de formação de ozônio volta a subir, até atingir a concentração máxima de 140,3 ppbv ($275 \mu g.m^{-3}$). A sequência de fatos sugere que, no início do encontro das massas de ar local com as massas de ar transportadas pela brisa marítima, há uma diminuição na taxa de formação de O_3 . Após a homogeneização das massas de ar, a produção fotoquímica é acelerada e mantida até atingir o pico máximo (YNOUE, 2012).

Comportamento semelhante envolvendo a circulação das brisas marítima e terrestre e circulação vale-montanha na região, também foi identificado por BISCHOFF-GAUB et al. (1998), YNOUE et al. (2010) e VALARINI (2011).

Figura 71. Campo de vento simulado (vetores) das 0h às 3h do dia 07.02.2003. Centro de São Paulo (●) e estação de monitoramento de Cubatão-Centro (■). A linha de frente de brisa marítima/terrestre é representada pela cor vermelha.

Fonte: Ynoue, 2012.

Figura 72. Campo de vento simulado (vetores) das 6h às 9h do dia 07.02.2003. Centro de São Paulo (●) e estação de monitoramento de Cubatão-Centro (■). A linha de frente de brisa marítima/terrestre é representada pela cor vermelha

Fonte: Ynoue, 2012.

Figura 73. Campo de vento simulado (vetores) das 12h às 15h do dia 07.02.2003. Centro de São Paulo (●) e estação de monitoramento de Cubatão-Centro (■). A linha de frente de brisa marítima/terrestre é representada pela cor vermelha.

Fonte: Ynoue, 2012.

Figura 74. Campo de vento simulado (vetores) das 18h às 21h do dia 07.02.2003. Centro de São Paulo (●) e estação de monitoramento de Cubatão-Centro (■). A linha de frente de brisa marítima/terrestre é representada pela cor vermelha.

Fonte: Ynoue, 2012.

7.1.2 Retrotrajetória de Parcelas de Ar (*backward trajectory*)

As retrotrajetórias STILT (Figuras 75 a 82) destacam a provável contribuição para Cubatão-Centro das emissões oriundas da RMSP, do município de Santos, do bairro Vila Parisi e da própria região de Cubatão-Centro. Pode ser observado que, no período de 05 a 07.02.2003, quase todas as trajetórias que chegam de vários níveis à estação de monitoramento de Cubatão-Centro vêm da RMSP e dos municípios de Santos e Cubatão. É provável que os precursores de O_3 sejam transportados para o oceano pelas circulações de mesoescala, bem como pelos ventos sinóticos de noroeste. No oceano, a intensa radiação solar associada à ausência de nuvens pela manhã favorece as reações fotoquímicas e consequentemente a formação do ozônio, que posteriormente é transportado para Cubatão pela brisa marítima. Paralelamente, outra possível contribuição para as elevadas concentrações de ozônio registradas são as baixas concentrações de material particulado registradas durante os dias do episódio, o que também favorece a entrada da radiação solar e a formação do O_3 .

Embora no dia 08.02 as retrotrajetórias nos níveis mais próximos da superfície tenham apresentado comportamento semelhante ao verificado em 05.02, o céu permaneceu nublado, reduzindo a produção fotoquímica e impedindo que o ozônio atingisse valores tão altos como nos dias anteriores.

Figura 75. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de superfície que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h dos dias 05 e 06.02.2003.

Fonte: PERES, 2011.

Figura 76. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de superfície que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h dos dias 07 e 08.02.2003.

Fonte: PERES, 2011.

Figura 77. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de 1km de altura que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 05 e 06.02.2003.

Fonte: PERES, 2011.

Figura 78. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de 1km de altura que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 07 e 08.02.2003.

Fonte: PERES, 2011.

Figura 79. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de 2km de altura que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 05 e 06.02.2003.

Fonte: PERES, 2011.

Figura 80. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de 2km de altura que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 07 e 08.02.2003

Fonte: PERES, 2011.

Figura 81. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de 4km de altura que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 05 e 06.02.2003.

Fonte: PERES, 2011.

Figura 82. Retrotrajetórias de modelagem STILT representando as massas de ar de 4km de altura que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro às 13h nos dias 07 e 08.02.2003.

Fonte: PERES, 2011.

7.2 ULTRAPASSAGENS DO PQAR EM FEVEREIRO DE 2010

Durante o ano de 2010, as concentrações de O_3 ultrapassaram o PQAr por 61h, distribuídas em 22 dias. Em fevereiro, o comportamento observado foi similar ao do mesmo mês em 2003, com destaque para o período de 01 a 07.02, quando as concentrações de ozônio permaneceram elevadas e somente não foi registrada a ultrapassagem do PQAr em um dia (06.02).

Na Figura 83, apresenta-se a distribuição horária das concentrações de O_3 e os dados de direção dos ventos correspondentes ao período de 01 a 07.02. A população local ficou exposta a elevadas concentrações de O_3 , com ultrapassagens do padrão de 1 h ($160 \mu\text{g.m}^{-3}$ - 82 ppbv) durante 4h consecutivas em 02.02, 2h consecutivas em 03.02, 5h consecutivas em 05.02 e 6h consecutivas em 04 e 07.02. O nível de atenção ($200 \mu\text{g.m}^{-3}$ - 102 ppbv) foi ultrapassado nos dias 02, 03, 04, 05, e 07.02.

Figura 83. Distribuição horária das concentrações de ozônio (O_3) e dados de direção dos ventos no período de 01/02 a 07/02/2010.

As máximas temperaturas do período analisado ocorrem por volta das 13h/14h, normalmente coincidindo com os horários de mínima umidade relativa do ar. As temperaturas máximas diárias variaram entre 34,8°C (01.02) e 38,6°C (04.02), enquanto os valores mínimos de umidade relativa estiveram entre 44% e 40%. As maiores concentrações de ozônio ocorrem no momento da entrada da brisa marítima, por volta das 14h/15h, ou até 1h após o evento, exceto para o dia 07.02, quando o pico de ozônio ocorreu às 17h.

Entre 0h e 4h do dia 04.02, os ventos registrados na região eram fracos, com velocidades próximas de zero. Às 5h, diferentemente do verificado no período, ventos de direção nordeste ganham força, com velocidades variando entre 1,5 e 3 m s⁻¹. Às 12 h, os ventos passam a soprar de sudeste com velocidade de 1,4 m s⁻¹, e às 13h, horário em que elevadas concentrações de ozônio começam a ser registradas (88 ppb), a velocidade é de 2,1 m s⁻¹. O primeiro pico de ozônio (134 ppb) ocorre às 15h, após a entrada da brisa marítima, com ventos de sudoeste e cerca de 4 m s⁻¹. Após a homogeneização das massas de ar, a produção fotoquímica é acelerada e mantida até que seja atingida a maior concentração de O₃ do período analisado, equivalente a 142 ppb. A análise do episódio, com a ocorrência de elevadas concentrações de ozônio com a entrada da brisa marítima, sugere o transporte de massas da RMSP e de Cubatão para o oceano e seu retorno para a região.

Uma diferença marcante com relação aos episódios de fevereiro de 2003 e fevereiro de 2010 está na intensidade dos ventos à noite. Em fevereiro de 2010, durante o dia, com a entrada da brisa marítima, os ventos atingiram valores até 5,1 m.s⁻¹, entretanto, à noite, por volta das 19h ou 20h, o vento muda novamente de direção (de sudoeste para nordeste), atingindo valores relativamente altos: 5,4 m.s⁻¹ no dia 1 (19h), 3,7 m.s⁻¹ no dia 3 (20h), 2,4 m.s⁻¹ no dia 4 (19h) e 3,3 m.s⁻¹ no dia 6 (20h). Nestes dias, apesar de não ter chovido no litoral (de acordo com as informações disponíveis de aeroportos), choveu em São Paulo. A chuva em São Paulo ocorreu no dia 01 (34,2 mm em Santana),

com maior intensidade às 19h, no dia 03 (57,6 mm em Santana), com maior intensidade às 18h, no dia 4 (97,2 mm no IAG), com maior intensidade às 16h e no dia 06 (30,7 mm no IAG) às 17h.

A rosa de poluição, mostrada nas Figuras 84 a 85, revela que as maiores concentrações de ozônio, registradas nos dias 05, 06 e 07.02 na estação de monitoramento de Cubatão-Centro, foram predominantes com ventos de Sudoeste.

Figura 84. Rosa de concentração de ozônio na estação de Cubatão-Centro de 05 e 06.02.2010.

Figura 85. Rosa de concentração de ozônio na estação de Cubatão-Centro de 07.02.2010.

Em termos de trajetórias (conforme Figuras 86 a 88), observa-se que nos dias 02, 03, 05 e 07.02.2010 tiveram o mesmo comportamento das trajetórias de fevereiro de 2003, com o fluxo de massa sendo transportada da RMSP e de Cubatão para o oceano e depois sendo transportada pela brisa para Cubatão. No entanto, nos dias 04 e 06.02.2010, a maior parte do fluxo de massas veio da direção norte ou nordeste (da RMSP) e dirigiram-se diretamente para Cubatão, não sendo mais notada a circulação de São Paulo para o oceano e do oceano para Cubatão-Centro, como no caso de 2003.

Figura 86. Trajetórias de modelagem STILT que chegam à superfície em estações de Cubatão-Centro de monitoramento para 13h de 02 a 03 de fevereiro de 2010.

Fonte: PERES, 2011.

Figura 87. Trajetórias de modelagem STILT que chegam à superfície em estações de Cubatão-Centro de monitoramento para 13h de 04 a 05 de fevereiro de 2010.

Fonte: PERES, 2011.

Figura 88. Trajetórias de modelagem STILT que chegam à superfície em estações de Cubatão-Centro de monitoramento para 13h de 06 a 07 de fevereiro de 2010.

Fonte: PERES, 2011.

O conjunto de dados apresentados demonstra a interação entre os poluentes atmosféricos na direção do sistema de brisa marítima-terrestre (transporte de poluentes). Esses resultados corroboram os resultados obtidos por JAESCHKE (1997) no estudo de transporte de massas e distribuição das concentrações de gases-traço, realizado com o auxílio de modelos atmosférico, químico e de transporte e dispersão na região de Cubatão.

Com base nos dados de velocidade dos ventos e na concentração atmosférica de gases-traço, JAESCHKE (1997) calculou o fluxo horizontal médio das massas de ar para dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e ozônio nas estações Cubatão-Vale do Mogi, Paranapiacaba e Barragem rio das Pedras (a montante da refinaria). Na maioria dos casos estudados, a distribuição do fluxo médio da direção dos ventos corresponde a sua velocidade.

Para o ozônio, o fluxo da direção noroeste na Barragem do rio das Pedras é significativamente maior que o de sudeste, conforme apresentado nas Figuras 89, 90 e 91. JAESCHKE (1997) observou que esse comportamento pode ser atribuído ao transporte adicional de ozônio e à conversão fotoquímica durante o transporte.

Este fato pode sugerir uma atuação da brisa marítima e sua interação com o relevo nos meses mais quentes, com o transporte de poluentes envelhecidos, principalmente HC e NO_x, de dias anteriores, ou até mesmo de poluentes de regiões próximas e do complexo industrial de Cubatão para o planalto e o transporte de volta para o Oceano Atlântico, pela brisa terrestre, juntamente com os poluentes da RMSP, conforme citado anteriormente.

O estudo de JAESCHKE (1997), apesar de não quantificar a contribuição, sugere que apenas uma parcela da concentração média de poluentes na região provém de fontes locais, sendo o restante decorrente do transporte de massas.

Figura 89. Distribuição da direção do vento e concentração de dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e ozônio na estação de monitoramento da Barragem do rio das Pedras.

Fonte: JAESCHKE, 1997. Modificado.

Figura 90. Distribuição da direção do vento e média dos fluxos de massas horizontais para dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e ozônio na estação de monitoramento da Barragem do rio das Pedras.

Fonte: JAESCHKE, 1997. Modificado.

Figura 91. Distribuição da direção do vento e fluxos horizontais totais para dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e ozônio na estação de monitoramento da Barragem do rio das Pedras.

Fonte: JAESCHKE, 1997. Modificado.

Trabalhos semelhantes realizados por EVTYUGINA *et al.* (2006), BOUCHLAGHEM *et al.* (2007) e BOUCHLAGHEM *et al.* (2008), que relatam que as brisas marítimas têm um papel importante na formação e no transporte de poluentes fotoquímicos, inclusive com a recirculação de poluentes envelhecidos carregados pela brisa terrestre de noite/madrugada/início da manhã da terra para o alto mar, e depois retornando à costa durante o período da manhã por ocasião da formação da brisa marítima.

8. CONCLUSÃO

A hipótese formulada neste trabalho foi a de que os episódios críticos de poluição por ozônio na região de Cubatão–Centro sofrem influência do aporte externo de poluentes que participam dos processos físico-químicos de formação e remoção fotoquímica.

A análise dos capítulos anteriores permite constatar que:

- As emissões de CO, HC e NO_x da RMSP são aproximadamente 4.000%, 550% e 740% superiores às emissões desses poluentes na Baixada Santista, respectivamente. E, quando da ocorrência de fluxo na direção norte-noroeste, a contribuição por meio do transporte de massas da RMSP para o litoral pode ser significativa;
- A região de Cubatão-Centro, incluída a parcela veicular, responde por 72% e 59% das liberações estimadas de HC e NO_x, respectivamente, do total de emissões estimadas desses compostos na Baixada Santista e, portanto, a princípio, com todos os problemas inerentes às estimativas de emissão, são importantes no processo fotoquímico da região. No entanto, essa proporção seria significativamente menor, caso o inventário oficial de emissões de Santos levasse em conta os caminhões que lá circulam, especialmente na área portuária, e os navios durante as atividades de espera na barra, entrada e saída do cais e carga e descarga, que na Europa e nos Estados Unidos são consideradas importantes fontes de precursores de ozônio (DALSOREN et al., 2008);

- A maioria dos episódios de ultrapassagem do PQAr de ozônio na região de Cubatão-Centro ocorreu no verão, com ventos predominantes de S/SE, entre 15h e 16h (hora oficial local);
- A duração dos episódios de ultrapassagens do PQAr é curta, em média de 2,6h;
- As concentrações de O₃ na área residencial de Cubatão, obtidas por amostragem passiva, evoluíram no sentido do fluxo de ventos de direção S/SE;
- As espécies orgânicas precursoras de O₃ identificadas e que estavam em maiores concentrações foram, em ordem decrescente: formaldeído, acetaldeído, tolueno, 1,2,3-trimetilbenzeno, m-p xileno, etanol, o-xileno, etilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno e benzeno. O formaldeído e o acetaldeído são, entre os compostos precursores de O₃, aqueles com maior grau de reatividade, segundo escala MIR de CARTER (2010), na região de Cubatão-Centro. Resultados semelhantes foram obtidos por ORLANDO et al. (2010) para a RMSP;
- As concentrações de O₃ e de seus precursores, obtidas por amostragens passiva e ativa, oscilaram de forma semelhante ao longo do dia, sendo possível identificar três períodos distintos:
 - primeiro período (7h30min às 10h30min): período caracterizado por baixa incidência de luz solar, com ventos de direção norte-nordeste e velocidades próximas de zero (massa de poluentes de origem local);
 - segundo período (10h30min às 12h30min): início da brisa

marítima, com ventos de direção Sul-Sudeste e velocidades acima de $2,0 \text{ m.s}^{-1}$ (chegada da brisa na estação);

- terceiro período (14h30min às 18h30min): este período se caracteriza pela homogeneização da massa de ar transportada pela brisa marítima (Sul-Sudeste) com a massa de ar local (produção fotoquímica acelerada).
- A maior parte das retrotrajetórias das parcelas de ar que chegaram de vários níveis à estação de monitoramento de Cubatão-Centro, simuladas no período de 05 a 07.02.2003 e 02 a 07.02.2010, tiveram origem na RMSP.
- Há atuação importante da brisa terrestre e da brisa marítima na região, conforme estudo da circulação de mesoescala simulada pelo modelo meteorológico BRAMS para o dia 07.02.2003.

Assim, com base nos resultados obtidos e na análise dos dados secundários considerados, observou-se que os episódios críticos de poluição por ozônio na região de Cubatão–Centro foram influenciados também pelo aporte externo de poluentes.

A atuação da brisa marítima e sua interação com o relevo nos meses mais quentes, no transporte de poluentes envelhecidos, principalmente HC e NO_x , de dias anteriores, ou até mesmo de poluentes de regiões próximas e do complexo industrial de Cubatão para o planalto, e o transporte de volta para o Oceano Atlântico, pela brisa terrestre, juntamente com os poluentes da RMSP e, no oceano, a intensa radiação solar no verão, são condições que favorecem as reações fotoquímicas. Há formação de massas de precursores envelhecidos e de ozônio, que posteriormente, são transportados para Cubatão pela brisa marítima.

Com base neste estudo recomenda-se:

- Que estratégias e planos de controle da poluição por ozônio na região levem em consideração a realidade apontada nesse estudo;
- A necessidade de continuidade deste tipo de estudo, ampliando a avaliação dos precursores fotoquímicos e a formação de ozônio na Baixada Santista (Santos, São Vicente e Cubatão), no Alto da Serra (Barragem rio das Pedras) e em alguns pontos da RMSP, de forma a permitir a construção de gráficos de $O_3 = f(HC, NO_x)$, que possibilitarão maior fundamento para ações de controle do poluente;
- Identificar mais precisamente as fontes de emissões que contribuem para o processo, adequando desta forma o inventário de emissão de poluentes de Santos, Cubatão e RMSP, bem como realizar o primeiro inventário das emissões oriundas de navios nesta região, que seria o primeiro a ser realizado na América do Sul;
- A adoção de medidas preventivas de orientação à população nas ocasiões de ultrapassagem do PQAr de ozônio, de forma a salvaguardar a saúde da população.

9. BIBLIOGRAFIA

ADAME, J. A.; LOZANO, A.; BOLÍVAR, J. P.; De La MORENA, B. A.; CONTRERAS, J.; GODOY, F. Behavior, distribution and variability of surface ozone at an arid region in the south of Iberian Peninsula (Seville, Spain). **Chemosphere**, vol. 70, p. 841–849, 2008.

ALBUQUERQUE, É. L. **Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo**. [Tese de Doutorado]. Campinas, SP. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2007.

ALONSO, C. D.; GODINHO, R. A evolução da qualidade do ar em Cubatão. **Química Nova**, vol. 15, p. 126-136, 1992.

ALVES, C. A.; ACIOLE, S. D. G. Formaldeído nas escolas: uma revisão. **Química Nova**, 2012.

ALVES, C.; PIO C.; GOMES, P. Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera. **Química Nova**, vol. 29, nº 3, p. 477-488, 2006.

ARRUDA, R. J. **Análise da associação entre poluição atmosférica e internações hospitalares por doenças respiratórias em crianças, adolescentes e idosos na cidade de Cubatão entre 1997 e 2004**. [Dissertação de Mestrado] - Universidade Católica de Santos, 2008.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. **Atmospheric Environment**, vol. 34, p. 2063-2101, 2000.

BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARROSO, L. P.; ARTES, R. **Análise de Multivariada**. Lavras: UFLA, 2003, 157p.

BARATTO, A. C.; DAMASCENO, J. C.; ALVES, J. A. P.; FILHO, J. T.; COUTO, P. R. G.; OLIVEIRA, S. P. **Avaliação de dados de medição — Guia para a expressão de incerteza de medição**. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/noticias/conteudo/iso_gum_versao_site.pdf>. Acesso em 21 dez. 2012.

BELL, M. L.; McDERMOTT, A.; ZEGER, S. L.; SAMET, J. M.; DOMINICI, F. Ozone and Short-term Mortality in 95 US Urban Communities, 1987-2000. **Journal of the American Medical Association**, vol. 292, nº 19, 2004.

BISCHOFF-GAUB, I.; KALTHOFF, N.; FIEDLER, T. The Impact of Secondary Flow Systems on Air Pollution in the Area of São Paulo. **Journal of Applied Meteorology**, 1998.

BISQUERRA, R.; SARRIERA, J. C.; MARTÍNEZ, F. **Introdução à Estatística: enfoque informático com o pacote estatístico SPSS**. Porto Alegre: Artmed, 2004.

BOCCI, V. A., Is it true that ozone is always toxic? The end of a dogma. **Toxicology and Applied Pharmacology**, vol. 216, p. 493–504, 2006.

BOCCI, V. A., Tropospheric Ozone Toxicity vs. Usefulness of Ozone Therapy. **Archives of Medical Research**, vol.38, p. 265-267, 2007.

BÖHM, G. M.; SALDIVA, P. H. N.; PASQUALUCCI, C. A. G.; MASSAD, E.;

MARTINS, M. A. M.; ZIN, W. A.; CARDOSO, W. V.; CRIADO, P. M. P.; KOMATSUZAK, I M.; SAKAE, R. S.; NEGRI, E. M.; LEMOS, M.; CAPELOZZI, V. M.; CRESTANA, C.; SILVA R. Biological Effects of Air Pollution in São Paulo and Cubatão. **Environmental Research**, vol. 49, p. 208-216, 1989

BOUCHLAGHEM, K.; MANSOUR, F. B.; ELOURAGINI, S. Impact of a sea breeze event on air pollution at the Eastern Tunisian Coast. **Atmospheric Research**, vol. 86, p. 162–172, 2007.

BOUCHLAGHEM, K.; NSOM, B.; LATTRACHE, N. An experimental study of the coastal photochemical pollution during the breeze diurnal cycle in a Mediterranean Tunisian Region. **European Journal of Scientific Research**, vol. 24, nº 3, p. 387-395, 2008.

CAO, X, L.; HEWITT, N. Evaluation of Tenax-Gr adsorbent for the passive sampling of volatile organic compounds at low concentrations. **Atmospheric Environment**, vol. 27A, nº 12, p. 1865-1872, 1993.

CARTER, W. P. L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. **J. Air and Waste Management Association**, vol. 44, p. 881-899, 1994.

CARTER, W. P. L. **Status of research on VOC reactivity in the United States**, 1996. Disponível em: <<http://www.cert.ucr.edu/~carter/pubs/usgpaper.pdf>>. Acesso em: 14 set. de 2012.

CARTER, W. P. L. **Research on Atmospheric Chemical Mechanisms and VOC Reactivity**, 2009.

CARTER, W. P. L. **Development of the SAPRC-07: chemical mechanism and updated ozone reactivity scales, 2010.** Disponível em: <<http://www.cert.ucr.edu/~carter/SAPRC/saprc07.pdf>>. Acesso em: 12 jan. de 2012.

CARVALHO, A.; MONTEIRO A.; RIBEIRO, I.; TCHEPEL, O.; MIRANDA, A. I.; BORREGO, C.; SAAVEDRA, S.; SOUTO, J. A.; CASARES, J. J. High ozone levels in the northeast of Portugal: Analysis and characterization. **Atmospheric Environment**, vol. 44, p. 1020-1031, 2010.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Controle da Poluição Ambiental em Cubatão. Resultados - Julho/83 a Julho/86.** São Paulo. CETESB, 1986.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade ambiental no Estado.** São Paulo. CETESB, 1989.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade ambiental no Estado, 1998.** São Paulo. CETESB, 1999.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Estudo do comportamento do ozônio na região metropolitana de São Paulo.** São Paulo, CETESB, 2003.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2007.** São Paulo. CETESB, 2008.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2008.** São Paulo. CETESB, 2009a.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Inventário de Emissões das Fontes Estacionárias do Estado de São Paulo**. São Paulo. CETESB, 2009b.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2009**. São Paulo. CETESB, 2010.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2010**. São Paulo. CETESB, 2011.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2011**. São Paulo. CETESB, 2012a.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **QUALAR - Sistema de Informação de Qualidade do Ar**. São Paulo. CETESB, 2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/32-qualar>. Acesso em: 12 jan. de 2012b.

CLIMANÁLISE: **Boletim de Monitoramento e Análise Climática-INPE/CPTEC**. Vol. 18 - nº 2. Fevereiro/2003. Disponível em: <http://climanalise.cptec.inpe.br/~rclimanl/boletim/0203/index.html>. Acesso em: 10 jan 2012.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G.; MARTINS, E. M.; QUITÉRIO, S. L.; GUIMARÃES, C. S.; GATTI, L. V. Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area - Brazil. **Atmospheric Environment**, vol. 44 p. 2302-2308, 2010.

COTTON, W. R.; PIELKE, R. A.; WALKO, R. L.; LISTON, G. E.; TREMBACK, C. J.; JIANG, H.; McANELLY, R. L.; HARRINGTON, J. Y.; NICHOLLS, M. E.; CARRIO1, G. G.; MCFADDEN, J. P. RAMS 2001: Current status and future directions. **Meteorol Atmos Phys**, vol. 82, p. 5 - 29, 2003.

COX, R. M. The use of passive sampling to monitor Forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂: a review and some case studies. **Environmental Pollution**, 2003. 126:301-311.

COYLE M.; SMITH I.L.L.; STEDMAN J.R.; WESTON K.J.; FOWLER D. Quantifying the Spatial Distribution of Surface Ozone Concentration In the UK; **Atmospheric Environment**, vol. 36, p. 1013-1024. 2002.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO₂. **Química Nova**, vol. 25, nº 3, p. 406-411, 2002.

DALSOREN, S. B.; EIDE, M. S.; ENDRESEN, O.; MJELDE, A.; GRAVIR, G.; ISAKSEN, I. S. A. Update on emissions and environmental impacts from the international fleet of ships. The contribution from major ship types and ports. **Atmos. Chem. Phys. Discuss**, p. 18323–18384. 2008

DE VLIENER, I.; DE KEUKELEERE, D.; KRETZSCHMAR, J. G. Environmental effects of driving behaviour and congestion related to passenger cars. **Atmospheric Environment**, vol. 34, p. 4649-4655, 2000.

DRAHLER, R. R.; HESS, G. D. An Overview of the HYSPLIT_4 Modelling System for Trajectories, Dispersion, and Deposition. **Australian Meteorological Magazine**, vol. 47, p. 295-308, 1998.

DRAXLER, R. R.; ROLPH, G. D. **HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)** model v 4.9, 2003. NOAA Air Resource Laboratory, Silver Spring MD. Disponível em: <<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>>. Acesso em: 22 set. 2011.

ECOVIAS - Concessionária Ecovias dos Imigrantes S/A. **Contagem de veículos nos km 267+900 Leste e Oeste e km 269+100 Leste e Oeste da Rodovia Cônego Domênico Rangôni, Cubatão-SP.** 2009. [mensagem pessoal].

EVTYUGINA, M. G.; NUNES, T.; PIO, C.; COSTA, C. S. Photochemical pollution under sea breeze conditions, during summer, at the Portuguese West Coast. **Atmospheric Environment**, vol. 40, p. 6277–6293, 2006.

FANN, N.; LAMSON, A. D.; ANENBERG, S. C.; WESSON, K.; RISLEY, D.; HUBBELL, B. J. Estimating the National Public Health Burden Associated with Exposure to Ambient PM_{2.5} and Ozone. **Risk Analysis**, vol. 32, nº 1, 2012.

FAZENDA, A. L.; MOREIRA, D. S.; ENARI, E. H.; PANETTA, J. **First time user's guide (BRAMS version 3.2).** Cachoeira Paulista, 2006. 24p. Disponível em: <http://brams.cptec.inpe.br/brams4.2/f_time_document_online.shtml>. Acesso em: 05 mar. 2011.

FERREIRA, C. C; PASSERANI, M. **Cubatão: a rainha das serras.** São Paulo: Noovha América, 2005.

FINLAYSON-PITTS B. J.; PITTS JR. J.N. Tropospheric Air Pollution: ozone airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. **Science**, vol.

276, p. 1045-1052, 1997.

FONTES, T.; BARROS, N. Inventário de emissões atmosféricas para a cidade do Porto. **Revista da Faculdade de Ciência e Tecnologia. Porto** - Portugal, vol. 4, p. 24-37, 2007.

FREY, H. C.; LI, S. Methods for quantifying variability and uncertainty in AP-42 emission factors: case studies for natural gas-fueled. **J. Air & Waste Manage. Assoc.**, vol.53 (12), p. 1436-1447, 2003.

FUJITA, E. M.; STOCKWELL, W. R.; CAMPBELL, D. E.; KEISLAR, R. E.; LAWSON, D. R. Evolution of the Magnitude and Spatial Extent of the Weekend Ozone Effect in California's South Coast Air Basin, 1981–2000; **J. Air & Waste Manage. Assoc.**, vol.53 (7), p. 802-815, 2003.

GERBOLES, M.; BUZICA, D.; AMANTINI, L.; LAGLER, F. Laboratory and field comparison of measurements obtained using the available diffusive samplers for ozone and nitrogen dioxide in ambient air. **Journal of Environmental Monitoring**, vol. 8, p. 112–119, 2006.

GIBSON, M. D.; GUERNSEY, J. R.; BEAUCHAMP, S.; WAUGH, D.; HEAL, M. R.; BROOK, J. R.; MAHER, R.; GAGNON, G. A.; MCPHERSON, J. P.; BRYDEN, B.; GOULD, R., TERASHIMA, M. Quantifying the Spatial and Temporal Variation of Ground-Level Ozone in the Rural Annapolis Valley, Nova Scotia, Canada Using Nitrite-Impregnated Passive Samplers. **Journal of the Air & Waste Management Association.**, vol. 59, p.310-320, 2009.

GRYPARIS. A.; FORSBERG, B.; KATSOUYANNI, K.; ANALITIS, A.; TOULOUMI, G.; SCHWARTZ, J.; SAMOLI, E.; MEDINA, S; ANDERSON, H. R.;

NICIU, E. M.; WICHMANN, H. E.; KRIZ, B.; KOSNIK, M.; SKORKOVSKY, J.; VONK, J. M.; DORTBUDAK, Z. Acute effects of ozone on mortality from the “Air Pollution and Health: A European Approach” Project. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, vol 170, p. 1080–1087, 2004.

GUIBET, J. **Fuels and Engines. Technology - Energy – Environment**, Volume 2, Editions TECHNIP, Revised edition, Paris, France, 1999.

GUTBERLET, J. Cubatão: **Desenvolvimento, Exclusão Social, Degradação Ambiental**. São Paulo: Edusp, 1996, p. 244.

HARVARD SCHOOL OF PUBLIC HEALTH, 2001. **Protocol for ozone measurement using the ozone passive sampler badge, revision 3**, February 2001. Disponível em: <<http://www.imlinc.com/airscience/pass>>. Acesso em: 15 abr. 2009.

HESTER, R. E.; HARRISON, R. **Volatile organic compounds in the atmosphere**. The Royal Society of Chemistry: London, 1995.

HEWITT, C. N.; HARRISON, R. M. Tropospheric concentrations of the hydroxyl radical – A review. **Atmospheric Environment**, vol. 19, nº 4, p. 545, 1985.

HOBBS, P. V. **Introduction to the Atmospheric Chemistry**. USA: Cambridge University Press, p. 33-81, 2000.

HOLTON, J. R.; HAYNES, P. H.; MCINTYRE, M. E.; DOUGLASS, A. R.; ROOD, R. B.; PFISTER L. Stratosphere-troposphere exchange. **Reviews of Geophysics**, vol. 33, p. 403-439, 1995.

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários**. Brasília, 2011.

IGC - Instituto Geográfico Cartográfico, **Mapas individuais das Regiões Administrativas e Metropolitanas**, 2012. Disponível em: <http://www.igc.sp.gov.br/produtos/mapas_ra.aspx?ra=1>. Acesso em: 12 abr. 2012.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Revisão 1**, 2003.

IRELAND - Department of the Environment, Community and Local Government (Irish: An Roinn Comhshaoil, Pobail agus Rialtais Áitiúil). **Volcanic Organic Compounds (VOCs)**, 2008. Disponível em: <<http://www.environ.ie/en/Environment/Atmosphere/AirQuality/VolatileOrganicCompounds>>. Acesso em: 17 jan. 2010.

JACOB, D. J. **Introduction to atmospheric chemistry**. Princeton University Press. Princeton, New Jersey. 1999.

JAESCHKE, W. Chemistry module. In **Air pollution and vegetation damage in the tropics - the Serra do Mar as an example - Final report 1990-1996** (D. Klockow, H.T. Targa & W. Vautz, eds.). GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht, p.III.1-III.77, 1997.

JERRETT, M.; BURNETT, R. T.; POPE III, A.; ITO, K.; THURSTON, G.; KREWSKI, D.; SHI, Y.; CALLE, E.; THUN, M. Long-Term Ozone Exposure and

Mortality. **The New England Journal of Medicine**, 2009.

KHODER M. I. Diurnal, seasonal and weekdays–weekends variations of ground level ozone concentrations in an urban area in greater Cairo. **Environ Monit Assess**, vol. 149, p. 349–362, 2009.

KLOCKOW, D., TARGA H.T.;VAUTZ, W. **Air pollution and vegetation damage in the tropics - the Serra do Mar as an example - Final report 1990-1996**. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht, p.III.1-III.77, 1997.

KOUTRAKIS P., WOLFSON J. K., BUNYAVIROCH A., FROEHKICH S. E., HIRANO K. AND MULIK J. D. Measurement of ambient ozone using a nitrite-coated filter. **Anal. Chem.**, vol. 65 (3), p. 209-214, 1993.

KUMAR, A.; VÍDEN, I. Volatile Organic Compounds: Sampling Methods and Their Worldwide Profile in Ambient Air. **Environ. Monit. Assess.**, vol. 131, p. 301–321, 2007.

LAWSON D. R. The weekend ozone effect – the weekly ambient emissions control experiment. **Environ. Management.**, p. 17-25, 2003.

LIN, J. C.; GERBIG, C., WOFSY, S. C.; ANDREWS, A. E.; DAUBE, B. C.; DAVIS, K. J.; GRAINGER C. A. A near-field tool for simulating the upstream influence of atmospheric observations: The Stochastic Time-Inverted Lagrangian Transport (STILT) model. **Journal of Geophysical Research**. Vol. 108, nº16, p. 4493, 2003.

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. CRC Press

LLC, 2001.

MASSAD, E. **Métodos quantitativos em medicina**. São Paulo: Manole, 2004.

MONOD, A.; BONNEFOY, N.; KALUZNY, P.; DENIS, I.; FOSTER, P.; CARLIER, P. Methods for sampling and analysis of tropospheric ethanol in gaseous and aqueous phases. **Chemosphere**, vol. 52, p. 1307–1319, 2003.

MUDWAY, I. S.; KELLY, F. J. An Investigation of Inhaled Ozone Dose and the Magnitude of Airway Inflammation in Healthy Adults. **Am J Respir Crit Care Med**, vol 169, p. 1089–1095, 2004.

MURAMOTO, C. A.; LOPES, C. F. F.; LACAVA, C. I. V. **Study of tropospheric ozone in São Paulo Metropolitan Region**. A&WMA's 96th Annual Conference & Exhibition – Energy, Economic and Global Challenges. USA, 2003.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **RETHINKING THE OZONE Problem in Urban and Regional Air Pollution Committee on Tropospheric Ozone Formation and Measurement**. National Academy Press Washington, D.C., p. 352, 1991.

NOMI, S. N. **Formaldeído e acetaldeído atmosféricos no campus universitário de Hiroshima, Japão**. [Dissertação de Mestrado] - Universidade Estadual de Londrina, 2006.

OGAWA COMPANY - PASSIVE SAMPLER. **Ambiente Air Passive Sampler for NO, NO₂, NO_x, SO₂, O₃ and NH₃**. Disponível em: <<http://www.ogawausa.com/passive.html>>. Acesso em: 15 ago. 2009.

ORLANDO, P. J.; ALVIM, D. S.; YAMAZAKI, A.; CORRÊA, S. M.; GATTI, L. V. Ozone precursors for the São Paulo Metropolitana Área. **Science of the Total Environmental**, vol. 408, p. 1612-1620, 2010.

PERES, J. **Retrotrajetórias de modelagem rodada no modelo BRAMS-4.0.6 e STILT representando as massas de ar de superfície que chegam à estação de monitoramento de Cubatão-Centro nos dias 05 a 08.02.2003 e 02 a 07.02.2010.** Laboratório Master, Departamento de Ciências Atmosféricas, IAG-USP. 2011. [mensagem pessoal].

PERKIN-ELMER. **Turbo Matrix - Thermal Desorbers for GC.** Disponível em: <<http://shop.perkinelmer.de/Content/RelatedMaterials/TurboMatrixTDbrochure.pdf>> Acesso em: 21 jan. 2009a.

PERKIN-ELMER. **Ozone precursor analysis using a thermal desorption - GC system.** Disponível em: <http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-127466WHT_GasChromaOzonePrecursorAnalysis.pdf> Acesso em: 06 jan. 2009b

PEREIRA, P. A. P.; SANTOS, E. T. S.; FERREIRA, T. F.; ANDRADE, J. B. Determination of methanol and ethanol by gas chromatography following air sampling onto florisil cartridges and their concentrations at urban sites in the three largest cities in Brazil. **Talanta**, vol. 49, p. 245–252, 1999.

PIERCE, T.; GERON, C.; BENDER, L.; DENNIS, R.; TONNESEN, G.; GUENTHER, A. Influence of increased isoprene emissions on regional ozone modeling. **J. Geophys. Res.**, vol. 103, p. 25661-25629, 1998.

PLATT, U.; STUTZ, J., Atmospheric Chemistry. In: U. Platt and J. Stutz,

Differential Optical Absorption Spectroscopy, **Physics of Earth and Space Environments**, p. 5–75, 2008.

POPE, C. A., III; BURNETT, R. T.; THUN, M. J.; CALLE, E. E.; KREWSKI, D.; ITO, K.; THURSTON, G. D. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. **J. Am. Med. Assoc.**, vol. 287, p. 1132-1141, 2002.

RAS, M. R.; BORRULL, F.; MARCE, R. M. Techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. **Trends in Analytical Chemistry**, vol. 28, nº 3, 2009.

RUIDAVETS, J. B.; COURNOT, M.; CASSADOU, S.; GIROUX, M.; MEYBECK, M.; FERRIÈRES J. Ozone air pollution is associated with acute myocardial infarction. **Circulation**, vol. 111, p. 563-569, 2005.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; YNOUE, R. Y.; MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F. Impacts of ozone precursor limitation and meteorological variables on ozone concentration in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, vol. 40, p. 552–562, 2006.

SÃO PAULO (Estado) Secretaria do Meio Ambiente: **A Serra do Mar: degradação e recuperação. São Paulo**. 1990.

SCHÜRMANN, G. J.; ALGIERI, A.; HEDGECK, I. M.; MANNA, G.; PIRNONE, N.; SPROVIERI, F. Modelling Local and Synoptic Scale Influences on Ozone Concentrations in a Topographically Complex Region of Southern Italy; **Atmos. Environ.**, vol. 43, p.4424-4434, 2009.

SILLMAN, S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. **Atmospheric Environment**, vol. 33, p. 1821-1845, 1999.

SILLMAN, S. **Overview: tropospheric ozone, smog and ozone-NO_x-VOC sensitivity**. 2003. Disponível em:

<<http://www-personal.engin.umich.edu/~sillman>>. Acesso em: 12 mar. 2010.

SILVA JR, R. S.; OLIVEIRA, M. G. L.; FÁTIMA, M. F. Weeken/weekday differences in concentrations of ozone, NO_x, and nonmetane hydrocarbon in the Metropolitan area of São Paulo. **Revista Brasileira de Meteorologia**, vol. 24, p. 100-110, 2009.

SILVA, M. F.; ASSUNÇÃO, J. V.; ANDRADE, M. F.; PESQUERO C. R. Characterization of Metal and Trace Element Contents of Particulate Matter (PM₁₀) Emitted by Vehicles Running on Brazilian Fuels—Hydrated Ethanol and Gasoline with 22% of Anhydrous Ethanol. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, vol. 73, p.901 - 909, 2010

SHAN, W.; YIN, Y.; ZHANG ,J.; DING, Y. Observational study of surface ozone at an urban site in East China. **Atmospheric Research**, vol.89, p. 252–261, 2008.

STAFOGGIA, M.; FORASTIERE, F.; FAUSTINI, A.; BIGGERI, A.; BISANTI, L.; CADUM, E.; CERNIGLIARO, A.; MALLONE, S.; PANDOLFI, P.; SERINELLI, M.; TESSARI, R.; VIGOTTI, M. A.; PERUCCI, C. A. Susceptibility Factors to Ozone-related Mortality A Population-based Case-Crossover Analysis. **Am J Respir Crit Care Med.**, vol 182., p. 376–384, 2010.

STEPHENS, S.; MADRONICH, S.; WU, F.; OLSON, J. B.; RAMOS, R.; RETAMA, A. E., MUNOZ, R. Atmospheric Chemistry and Physics. Weekly patterns of México City's surface concentrations of CO, NO_x, PM₁₀ and O₃ during 1986–2007. **Atmos. Chem. Phys.**, vol. 8, p. 5313–5325, 2008.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants**. National Center for Environmental Assessment-RTP Office of Research and Development. Triangle Park, NC, vol. I, 2006.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Compendium Method TO-11A. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]**. Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. U.S. EPA, 1999a.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Compendium Method TO-15. Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)**. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development. U.S. EPA, 1999b.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Compendium Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes**. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. EPA, 1999c.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Definition of Volatile Organic**

Compounds (VOC). Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozonetech/def_voc.html>. Acesso em: 14 fev. 2012.

VALARINI, S. **Caracterização do material particulado em Cubatão.** [Dissertação de Mestrado]. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP. São Paulo, 2011.

VAREJÃO-SILVA, M. A. **Meteorologia e climatologia.** 2006, 463p.

VAUTZ, W.; SCHILLING, M.; GONCALVES, F.L.T.; SOLCI, M.C.; MASSAMBANI, O.; KLOCKOW, D. Preliminary Analysis of Atmospheric Scavenging Processes in the Industrial Region of Cubatao, Southeastern Brazil. **Water, Air and Soil Pollution**, vol, 85, p. 1973-1978. 1995.

WATERS CORPORATION U.S.A. **Sep-Pak® DNPH-Silica cartridges - Care and use manual.** Disponível em: <<http://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/720002966en.pdf>>. Acesso em: 17 mar. 2009.

WHO - World Health Organization. **Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP.** WHO Regional Office for Europe, Denmark, 2013. Disponível em <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0020/182432/e96762-final.pdf>.

WAYNE, R. P.; BARNES, I.; BIGGS, P.; BURROWS, J. P.; CANOSA-MAS, C. E.; HJORTH, J.; LE BRAS, G. K.; MOORTGAT, G.; PERNER, D.; POULET, G.; RESTELLI, G.; SIDEBOTTOM, H. The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere. **Atmospheric Environment. Part A.**, vol. 25:1, p. 1–203. 1991.

YNOUE, R. Y. **Avaliação das condições sinóticas na região de Cubatão-**

Centro em fevereiro de 2003. 2012. [mensagem pessoal].

YNOUE, R. Y.; ANDRADE, M. F.; FORNARO, A.; FREITAS, E. D.; **Relatório de Atividades do Projeto: Dispersão de Poluentes em Cubatão - Formação e transportes de oxidantes fotoquímicos e material particulado inalável.** 2010.

10. ANEXO I. Valores de concentrações dos COVs obtidos em Cubatão-Centro

DATA	HORA DO INÍCIO	COMPOSTOS CUBATÃO - CENTRO($\mu\text{g.m}^{-3}$)																	
		2-Butanona	Benzeno	Tolueno	Tetracloreto	Cloro benzeno	Etil benzeno	m,p-Xileno	o-Xileno	Estireno	Isopropil benzeno	n-Propil benzeno	Trimetil benzeno	Trimetil benzeno	Limoneno	Isopropil tolueno	Diclorobenzeno	n-Butil benzeno	Naftaleno
05.03.2011	07:30		4,26	5,83			0,87	1,33	0,95	0,27	0,40	<L.D.	0,65	1,22	0,33		1,15		0,51
	08:30		9,94	10,34			4,30	2,29	1,66	0,79	0,44	0,19	0,84	1,89	0,32		1,13		0,41
	09:30		2,77	4,58			0,87	1,17	0,90	0,25	0,40	0,09	0,60	1,06	0,23		0,96		0,22
	10:30		1,23	4,77			1,27	0,90	0,63	0,12	0,40	0,08	0,48	0,59	0,22		0,89		0,08
	11:30		3,61	3,18			1,34	0,93	0,55	0,24	0,38	<L.D.	0,48	0,61	0,21		0,90		0,16
	12:30		0,63	3,27			1,77	1,37	0,93	0,09	0,39	<L.D.	0,63	1,14	0,25		0,97		0,22
	13:30		3,75	2,92			0,64	0,62	0,57	0,12	0,38	<L.D.	0,46	0,66	0,24		0,72		1,37
	14:30		7,50	4,47			1,47	0,89	0,62	0,41	0,38	<L.D.	0,47	0,63	0,27		0,65	0,56	0,32
	15:30		29,40	5,85			1,77	1,12	0,83	0,48	0,39	<L.D.	0,56	0,90	<L.D.		0,73		0,35
	16:30		0,23	1,14			0,18	0,23	0,21	0,12	0,36	<L.D.	0,41	0,33	0,18		0,71		<L.D.
17:30		22,20	4,19			0,98	0,86	0,64	0,68	0,38	<L.D.	0,53	0,84	0,25		0,86		0,03	
09.03.2011	07:30		12,12	6,04			1,67	1,40	0,76	0,74	0,44	0,18	0,53	1,92	0,31		0,86	0,61	0,36
	08:30		2,53	1,74			<L.D.	0,24	<L.D.	0,18	0,37	<L.D.	0,24	0,97	<L.D.		0,88		0,14
	09:30		3,74	5,01			<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,18	0,36	<L.D.	0,15	0,56	<L.D.		0,76		0,06
	10:30		0,56	3,83			0,11	0,15	0,00	0,01	0,35	<L.D.	0,08	0,41	<L.D.		0,77		0,08
	11:30		<L.D.	<L.D.			<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,08	0,35	<L.D.	0,18	0,68	<L.D.		0,85		0,37
	12:30		<L.D.	<L.D.			<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,33	<L.D.	0,05	0,19	<L.D.		0,73		<L.D.
	13:30		<L.D.	<L.D.			<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,35	<L.D.	0,13	0,49	<L.D.		0,75		0,10
	14:30		<L.D.	5,28			<L.D.	0,44	0,07	0,10	0,38	<L.D.	0,21	0,78	<L.D.		0,81		0,15
	15:30		1,90	2,00			<L.D.	0,53	0,30	0,10	0,37	<L.D.	0,20	0,79	<L.D.		0,77		0,20
	16:30		0,69	3,59			1,54	1,21	0,79	0,05	0,36	<L.D.	0,23	0,86	<L.D.		0,77		0,22
17:30		<L.D.	3,15			0,44	1,60	0,51	0,20	0,41	0,11	0,37	1,35	0,34		1,02	0,61	0,25	

DATA	HORA	COMPOSTOS CUBATÃO - CENTRO(µg.m ⁻³)																	
		2-Butanona	Benzeno	Tolueno	Tetracloreto	Cloro benzeno	Etil benzeno	m,p-Xileno	o-Xileno	Estireno	Isopropil benzeno	n-Propil benzeno	Trimetil benzeno	Trimetil benzeno	d-Limoneno	Isopropil tolueno	Diclorobenzeno	n-Butil benzeno	Naftaleno
11.03.2011	07:30		0,85	2,35			0,45	0,69	0,51	0,23	0,34	<L.D.	0,16	0,77	0,25		0,80		0,30
	08:30		0,22	0,66			0,17	0,17	0,13	0,05	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,13	0,19		0,65		0,14
	09:30		0,39	1,20			0,37	0,32	0,43	0,03	<L.D.	<L.D.	0,01	0,37	0,22		0,64		0,04
	10:30		<L.D.	<L.D.			0,09	0,45	0,29	0,05	<L.D.	<L.D.	0,01	0,25	0,22		0,64		0,27
	11:30		0,44	1,29			0,34	0,32	0,24	0,03	<L.D.	<L.D.	0,01	0,23	<L.D.		0,63		0,04
	12:30		0,48	0,89			0,41	0,40	0,31	0,04	0,34	<L.D.	0,01	0,28	<L.D.		0,63		0,06
	13:30		0,29	3,12			0,33	0,28	0,26	0,02	0,34	<L.D.	0,05	0,36	0,20		<L.D.		0,07
	14:30		0,32	0,84			0,39	0,51	0,38	0,08	0,35	<L.D.	0,11	0,51	0,23		<L.D.		0,08
	15:30		0,39	1,00			0,52	0,55	0,37	0,12	<L.D.	<L.D.	0,10	0,55	0,22		<L.D.		0,03
	16:30		0,32	0,84			0,39	0,51	0,38	0,08	0,35	<L.D.	0,11	0,51	0,23		<L.D.		0,08
	17:30		0,95	3,50			0,93	0,84	0,89	0,19	0,36	<L.D.	0,19	0,83	0,24		0,67		0,23
18.03.2011	07:30		9,40	4,63	0,10		1,39	1,53	1,10	0,35	0,40	0,10	0,42	1,55		0,18	0,47		0,88
	08:30		10,71	4,32	1,35		1,34	1,21	0,80	0,26	0,39	<L.D.	0,26	0,93		<L.D.	0,28		1,36
	09:30		17,87	6,01	0,32		1,51	1,48	1,01	0,32	0,41	0,09	0,27	1,08		0,47	0,33		1,25
	10:30		9,88	4,14			1,20	0,95	0,72	0,07	0,39	<L.D.	0,15	0,66		0,14	0,33		0,41
	11:30		2,93	8,85			1,00	0,90	0,69	<L.D.	0,41	0,07	0,20	0,78		<L.D.	0,32		0,78
	12:30		4,43	3,66			1,15	0,89	0,59	0,09	0,40	<L.D.	0,15	0,64		0,29	0,45		0,14
	13:30		4,08	5,99	<L.D.		1,50	1,27	1,01	0,11	0,43	0,09	0,30	1,19		<L.D.	<L.D.	0,87	4,23
	14:30		2,68	5,52			1,38	1,22	0,92	0,02		<L.D.	0,19	0,82		0,13	0,26	0,58	0,25
	15:30		0,89	4,56			0,73	0,77	0,56	<L.D.	0,39	<L.D.	0,20	0,85		<L.D.	0,27		<L.D.
	16:30		1,25	2,87			1,16	1,26	0,86	0,05	0,40	<L.D.	0,21	0,77		0,12	0,20	0,60	0,01
	17:30		2,82	4,35			2,29	2,04	1,37	0,18	0,42	0,17	0,45	1,65		0,05	0,31		0,64

DATA	HORA	COMPOSTOS CUBATÃO - CENTRO($\mu\text{g.m}^{-3}$)																	
		2-Butanona	Benzeno	Tolueno	Tetracloreto	Cloro benzeno	Etil benzeno	m,p-Xileno	o-Xileno	Estireno	Isopropil benzeno	n-Propil benzeno	Trimetil benzeno	Trimetil benzeno	d-Limoneno	Isopropil tolueno	1,2-Diclorobenzeno	n-Butil benzeno	Naftaleno
24.03.2011	07:30	0,29	9,41	7,29	<L.D.		2,72	1,98	1,46	1,47	0,43	0,14	0,39	1,39	0,34	<L.D.	1,24		1,51
	08:30	0,31	1,63	1,83			0,60	0,56	0,56	0,12	0,36	<L.D.	0,10	0,49	4,97	<L.D.	0,79		0,85
	09:30	4,75	5,14	5,01	<L.D.		1,58	1,01	1,25	0,12	0,39	0,07	0,10	0,51	<L.D.	0,26	0,81		1,14
	10:30	4,03	3,89	6,25	<L.D.		1,95	1,34	1,62	0,18	0,43	0,17	0,17	0,88	0,75	0,30	0,98		0,92
	11:30																		
	12:30	0,79	2,77	4,78	<L.D.		1,46	0,80	0,70	0,04	0,40	<L.D.	0,06	0,32	<L.D.	<L.D.	0,99		0,90
	13:30	0,73	1,41	3,17	<L.D.		1,05	0,69	0,54	0,07	0,41	0,14	0,18	0,91	5,48	0,33	0,89	0,58	0,86
	14:30	<L.D.	1,24	4,15			0,58	0,62	0,50	0,10	0,36	<L.D.	0,21	0,96	5,42	0,41	0,82	0,58	1,26
	15:30	1,13	1,06	3,47	<L.D.		0,50	0,63	0,44	0,09	0,37	<L.D.	0,15	0,60	10,99	<L.D.	0,84	0,53	0,77
	16:30	0,71	1,09	3,64			0,55	0,64	0,46	0,10	0,37	<L.D.	0,11	0,57	4,69	<L.D.	0,80		1,11
	17:30	0,30	5,93	4,71	<L.D.		1,12	0,86	0,63	0,26	0,37	<L.D.	0,16	0,65	<L.D.	<L.D.	0,77		1,01
26.03.2011	07:30	<L.D.	10,16	8,46	<L.D.		2,44	1,98	1,51	0,50	0,42	0,09	0,40	1,48	0,41	<L.D.	1,09		1,40
	08:30	<L.D.	9,04	2,56	<L.D.		0,71	0,65	0,54	0,08		<L.D.	0,13	0,51	1,95	<L.D.	0,79		1,35
	09:30	<L.D.	4,80	3,54			0,86	0,89	0,76	0,08	0,39	<L.D.	0,20	0,70		<L.D.	0,80		0,58
	10:30	4,01	3,50	6,23			1,55	1,15	0,89	0,09	0,41	<L.D.	0,14	0,71	1,12	<L.D.	0,94		0,36
	11:30	1,00	1,22	3,97	<L.D.		1,24	1,38	0,96	0,07	0,40	<L.D.	0,20	0,73	0,22	<L.D.	0,95		0,26
	12:30	<L.D.	1,11	3,32			0,97	0,96	0,67	0,06	0,41	0,08	0,29	1,15	0,98	<L.D.	0,89		0,29
	13:30	<L.D.	1,20	4,02			0,96	1,13	0,78	0,14	0,41	0,08	0,34	1,37	2,64	<L.D.	0,91		0,38
	14:30	<L.D.	0,84	4,05			0,80	0,87	0,59	0,11	0,39	<L.D.	0,22	0,84	1,92	<L.D.	0,89		0,21
	15:30	<L.D.	2,72	2,71			1,09	0,56	0,43	0,43		<L.D.	0,12	0,49	0,20		0,80		0,14
	16:30																		
	17:30																		

DATA	HORA	COMPOSTOS CUBATÃO - CENTRO($\mu\text{g.m}^{-3}$)																	
		2-Butanona	Benzeno	Tolueno	Tetracloreto	Cloro benzeno	Etil benzeno	m,p-Xileno	o-Xileno	Estireno	Isopropil benzeno	n-Propil benzeno	Trimetil benzeno	Trimetil benzeno	d-Limoneno	Isopropil tolueno	picrobe nzeno	n-Butil benzeno	Naftaleno
01.04.2011	07:30	<L. D.	32,55	12,45			4,33	3,10	2,19	0,64	0,51	0,25	0,70	2,51	0,22		1,05	0,72	1,03
	08:30	<L. D.	5,52	5,61			0,99	1,40	0,93	0,14	0,41	<L. D.	0,28	1,01	0,29		0,93		0,49
	09:30	<L. D.	0,81	1,66			0,33	0,51	0,35	0,03		<L. D.	0,10	0,45	<L. D.		0,78		0,14
	10:30	2,12	1,07	3,31			0,78	0,74	0,59	0,01	0,39	<L. D.	0,08	0,44	0,24		0,85		0,32
	11:30	1,62	2,53	6,47			2,11	1,57	1,21	0,91	0,42	0,13	0,29	1,22	<L. D.		0,82	0,60	0,29
	12:30	<L. D.	0,51	4,02			0,89	1,02	0,77	0,06	0,40	<L. D.	0,23	0,95	0,19		0,95		0,23
	13:30	<L. D.	0,07	2,47			0,37	0,68	0,51	0,05		<L. D.	0,21	0,87	0,10		0,89		0,20
	14:30	0,40	0,63	3,37			0,96	1,16	0,94	0,29	0,40	0,08	0,30	1,22	0,21		0,80		0,24
	15:30																		
	16:30	<L. D.	7,63	6,48	7,95		4,30	1,70	1,32	0,92	0,45	0,15	0,47	1,64	0,37		0,84		0,44
17:30	0,22	4,91	10,02	1,79		2,12	2,36	1,62	0,44	0,46	0,20	0,54	2,03	0,27		0,96	0,66	0,39	
02.04.2011	07:30		9,48	5,41			3,46	1,39	1,10	0,49	0,43	<L. D.	0,32	1,18	<L. D.		1,00		1,70
	08:30		4,47	3,23			1,33	0,74	0,57	0,12	0,00	<L. D.	0,19	0,70			0,84		1,05
	09:30		6,42	3,90			1,59	0,96	0,80	0,17	0,41	<L. D.	0,20	0,82	0,31		0,98		0,81
	10:30		4,06	4,17			1,20	0,93	0,71	0,11	0,41	<L. D.	0,17	0,78			1,08		0,78
	11:30		1,24	3,93			0,74	0,79	0,60	0,09	0,41	<L. D.	0,23	0,90	0,15		0,94		0,71
	12:30		0,76	2,59			0,61	0,78	0,57	0,08	0,41	<L. D.	0,27	1,06	<L. D.		0,87		0,28
	13:30		0,78	3,85			1,00	1,12	0,79	0,11	0,41	<L. D.	0,33	1,25	<L. D.		0,85		0,55
	14:30		1,79	4,63			1,37	1,18	0,90	0,36	0,47	0,20	0,52	2,20	0,13		0,86	0,68	0,60
	15:30		1,22	3,18			0,95	0,67	0,51	0,17	0,41	<L. D.	0,19	0,86	0,06		0,80		0,91
	16:30		0,55	3,35			0,57	0,58	0,44	0,10	0,39	<L. D.	0,22	0,78	0,08		0,82		0,21
17:30		2,14	10,63			1,15	1,69	1,17	0,21	0,43	0,11	0,49	1,79	0,06		0,97		0,44	

DATA	HORA	COMPOSTOS CUBATÃO - CENTRO(µg.m ⁻³)																	
		2-Butanona	Benzeno	Tolueno	Tetracloreto	Cloro benzeno	Etil benzeno	m,p-Xileno	o-Xileno	Estireno	Isopropil benzeno	n-Propil benzeno	Trimetil benzeno	Trimetil benzeno	Limoneno	Isopropil tolueno	Diisopropil benzeno	n-Butil benzeno	Naftaleno
15.04.2011	07:30		5,92	8,87	0,30		2,48	2,15	1,58	0,27	0,51	0,16	0,59	1,88	0,34	<L.D.	1,04	0,68	1,24
	08:30	1,80	6,27	5,91	<L.D.		1,62	1,19	0,91	0,17	0,43	0,08	0,35	0,94		<L.D.	0,91	0,00	0,75
	09:30	0,36	5,83	3,68	<L.D.		1,12	0,63	0,44	0,07	0,41	<L.D.	0,19	0,30		<L.D.	0,82		0,72
	10:30	<L.D.	2,09	2,63			0,94	0,48	0,33	0,02	0,40	<L.D.	0,13	0,14		<L.D.	0,84		0,20
	11:30	<L.D.	0,42	2,73			0,58	0,44	0,31	0,02		<L.D.	0,12	0,07		<L.D.	0,85		0,29
	12:30	<L.D.	<L.D.	0,42			0,11	0,05	0,09	0,05		<L.D.	0,24	0,48		0,00	0,70		0,10
	13:30	1,08	4,40	5,55	0,07	0,08	2,00	1,46	1,09	0,44	0,15	0,25	0,60	2,12	0,09	0,04	0,43		0,38
	14:30	1,08	4,40	5,55	0,07	0,08	2,00	1,46	1,09	0,44	0,15	0,25	0,60	2,12	0,09	0,04	0,43		0,38
	15:30	1,08	4,40	5,55	0,07	0,08	2,00	1,46	1,09	0,44	0,15	0,25	0,60	2,12	0,09	0,04	0,43		0,38
	16:30	1,08	4,40	5,55	0,07	0,08	2,00	1,46	1,09	0,44	0,15	0,25	0,60	2,12	0,09	0,04	0,43		0,38
17:30	1,08	4,40	5,55	0,07	0,08	2,00	1,46	1,09	0,44	0,15	0,25	0,60	2,12	0,09	0,04	0,43		0,38	
16.04.2011	07:30	<L.D.	11,20	7,27			2,93	2,43	1,74	0,55	0,48	0,15	0,58	2,06	0,39	<L.D.	1,08	0,71	0,99
	08:30	1,46	6,85	6,30			1,66	1,68	1,24	0,20	0,43	0,09	0,33	1,29	0,36	<L.D.	1,10	0,61	<L.D.
	09:30	<L.D.	2,14	2,13			1,14	0,67	0,47	0,13	0,40	<L.D.	0,14	0,61		<L.D.	0,96		0,14
	10:30	<L.D.	2,48	1,86			1,14	0,67	0,48	0,08		<L.D.	0,13	0,57	0,23		0,89		0,18
	11:30	<L.D.	2,41	2,41			1,13	0,49	0,44	0,03	0,39	<L.D.	0,05	0,23		<L.D.	0,98	0,55	<L.D.
	12:30	0,45	1,14	2,49			0,88	0,61	0,57	0,04	0,41	0,03	0,18	0,75			1,03	0,60	0,19
	13:30	<L.D.	0,57	1,44			0,53	0,62	0,46	0,06	0,41	0,02	0,22	0,82		<L.D.	0,94	0,61	<L.D.
	14:30	<L.D.	0,28	1,09			0,34	0,40	0,29	0,04		<L.D.	0,14	0,55	0,24	<L.D.	0,86		0,17
	15:30	<L.D.	0,27	1,14			0,50	0,51	0,40	0,05	0,40	<L.D.	0,17	0,67	0,22	<L.D.	0,88		0,69
16:30	<L.D.	0,91	1,27			0,42	0,50	0,97	0,14	0,00	<L.D.	0,14	0,54	0,26		0,88		0,78	
17:30	<L.D.	1,25	3,68			1,76	1,66	1,14	0,17	0,44	0,10	0,38	1,35	0,30	<L.D.	1,04		0,57	

DATA	HORA	COMPOSTOS CUBATÃO - CENTRO(µg.m ⁻³)																	
		2-Butanona	Benzeno	Tolueno	Tetracloreto	Cloro benzeno	Etil benzeno	m,p-Xileno	o-Xileno	Estireno	Isopropil benzeno	n-Propil benzeno	Trimetil benzeno	Trimetil benzeno	Limoneno	Isopropil tolueno	2,4-Diclorobenzeno	n-Butil benzeno	Naftaleno
19.04.2011	07:30		1,55	6,18			0,74	1,19	0,91	0,30	0,40	0,04	0,32	1,27	0,33		1,35		0,39
	08:30		15,00	3,94			1,95	0,87	0,62	0,43		<L.D.	0,17	0,67	0,20		0,87	0,58	0,52
	09:30		11,53	3,06			4,79	0,60	0,45	1,68	0,39	<L.D.	0,12	0,52			0,80		0,98
	10:30		1,02	3,58			0,77	0,56	0,43	0,13		<L.D.	0,09	0,34			0,78		1,12
	11:30		0,33	4,67			0,69	0,68	0,47	0,08	0,40	<L.D.	0,17	0,61	0,18		0,88		0,17
	12:30		0,18	3,38			0,63	0,82	0,63	0,08	0,42	0,07	0,32	1,18			0,78		0,13
	13:30		0,15	2,93			0,41	0,48	0,41	0,05	0,39	<L.D.	0,23	0,86			0,80		0,16
	14:30		<L.D.	4,00			0,39	0,46	0,35	0,04	0,39	<L.D.	0,16	0,70			0,81		0,12
	15:30		0,05	3,55			1,81	0,84	0,64	0,05	0,54	0,39	0,28	0,94			0,83		0,13
	16:30		0,05	3,33			0,47	0,51	0,40	0,05	0,42	0,05	0,23	0,90			0,81	0,59	0,20
	17:30		1,30	7,02			0,90	1,13	0,88	0,24	0,43	0,09	0,39	1,52	0,24		0,97		1,40
07.05.2011	07:30	<L.D.	56,18	14,15	<L.D.		45,17	2,62	1,78	40,31	0,48	0,14	0,62	2,38	0,34	<L.D.	1,02		0,62
	08:30	<L.D.	<L.D.	2,00	<L.D.		0,45	0,42	0,29	0,02	0,38		0,10	0,42	0,13	<L.D.	0,79	0,54	0,01
	09:30	<L.D.	7,66	3,03			2,28	0,66	0,50	0,65			0,11	0,48			0,73		0,11
	10:30	<L.D.	0,70	1,41	<L.D.		0,37	0,26	0,26	0,05			0,06	0,29		<L.D.	0,72		0,07
	11:30	<L.D.	0,80	6,96	<L.D.		0,72	0,53	0,41	0,16	0,39		0,14	0,59		<L.D.	0,84		0,15
	12:30	<L.D.	2,01	1,93			1,30	0,34	0,29	1,63			0,08	0,36		<L.D.	0,81		<L.D.
	13:30		1,62	2,02		0,41	1,10	0,44	0,41	0,98	0,43	0,11	0,31	0,98		<L.D.	0,95	0,63	0,40
	14:30	<L.D.	25,02	6,22			15,35	1,28	0,95	5,40	0,42		0,26	0,96		<L.D.	0,76		0,31
	15:30		<L.D.	2,32			0,52	0,52	0,39	0,05			0,14	0,55			0,77		0,02
	16:30	<L.D.	<L.D.	1,30			0,47	0,61	0,45	0,07	0,40		0,20	0,79			0,72		0,05
17:30	<L.D.	0,62	3,24			1,30	1,07	0,74	0,19	0,40		0,30	1,12		<L.D.	0,83		0,10	

DATA	HORA	COMPOSTOS CUBATÃO - CENTRO($\mu\text{g.m}^{-3}$)																	
		2-Butanona	Benzeno	Tolueno	Tetracloreto	Cloro benzeno	Etil benzeno	m,p-Xileno	o-Xileno	Estireno	Isopropil benzeno	n-Propil benzeno	Trimetil benzeno	Trimetil benzeno	u-Limoneno	Isopropil tolueno	o-Diclorobenzeno	n-Butil benzeno	Naftaleno
01.10.2011	07:30	<L. D.	1,4 2	1,8 7	<L. D.		0,9 3	0,4 2	0,3 8	0,1 3	0,0 3	<L. D.	0,1 6	0,6 3	0,0 4	<L. D.	0,2 2	0,4 9	0,3 6
	08:30	<L. D.	0,8 9	1,3 8	<L. D.		0,5 7	0,2 6	0,3 0	0,0 6	0,0 3	<L. D.	0,1 2	0,4 8	0,0 3	<L. D.	0,1 8		0,3 1
	09:30	<L. D.	0,6 9	1,7 0	<L. D.		0,6 7	0,3 5	0,3 7	0,0 6	0,0 4	<L. D.	0,1 1	0,5 4	0,0 3	<L. D.	0,2 4	0,4 9	0,2 9
	10:30	<L. D.	0,3 2	1,7 0	<L. D.	0,3 4	0,5 0	0,2 9	0,2 9	0,0 4	0,0 4	<L. D.	0,1 0	0,4 5	0,0 3	<L. D.	0,2 4	0,4 9	0,1 8
	11:30	<L. D.	<L. D.	1,4 3	<L. D.		0,3 5	0,1 7	0,2 0	0,0 4	0,0 3	<L. D.	0,0 9	0,3 6	0,0 3	<L. D.	0,2 2	0,4 9	0,1 6
	12:30	<L. D.	<L. D.	1,0 3	<L. D.		0,3 0	0,1 1	0,1 5	0,0 3	0,0 2	<L. D.	0,0 7	0,3 2	0,0 3	<L. D.	0,1 8		0,1 6
	13:30	<L. D.	<L. D.	1,4 0	<L. D.		0,2 7	0,1 3	0,1 5	0,0 4	0,0 2	<L. D.	0,0 8	0,3 6	0,0 2	<L. D.	0,1 8		0,3 0
	14:30	<L. D.	<L. D.	1,1 2	<L. D.		0,3 6	0,4 4	0,3 5	0,0 3	0,0 4	<L. D.	0,1 3	0,4 9	0,0 2	<L. D.	0,1 8		0,1 3
	15:30	<L. D.	<L. D.	1,1 0	<L. D.		0,2 6	0,1 4	0,1 5	0,0 9	0,0 2	<L. D.	0,0 8	0,3 5	0,0 3	<L. D.	0,1 7	0,4 8	0,5 2
	16:30	<L. D.	<L. D.	0,8 3	<L. D.		0,3 0	0,1 4	0,1 5	0,0 1	0,0 1	<L. D.	0,0 6	0,2 4	0,0 1	<L. D.	0,1 3		0,0 8
	17:30	<L. D.	<L. D.	0,9 2	<L. D.		0,2 3	0,1 4	0,1 6	0,0 4	0,0 2	<L. D.	0,0 8	0,2 9	0,0 1	<L. D.	0,1 8	0,4 8	0,1 4
22.10.2011	07:30		12,92 3	8,0 3		0,0 0	4,6 5	1,3 4	1,0 4	0,9 3	0,4 4	0,1 2	0,5 8	2,3 9	0,4 1	<L. D.	0,7 1		0,4 1
	08:30		6,02 6	8,8 6		0,4 0	2,9 7	1,3 5	0,8 6	0,6 7	0,4 9	0,1 8	0,6 5	2,6 0	0,2 4	<L. D.	0,7 5		0,4 1
	09:30		1,43 3	5,5 3		0,4 5	2,5 2	1,7 5	0,8 0	0,6 0	0,6 7	0,3 3	0,8 5	3,2 6	0,1 6	<L. D.	0,7 1		0,3 7
	10:30		0,96 6	6,6 0	<L. D.	0,4 9	3,2 7	2,4 4	1,0 0	0,6 2	0,8 3	0,5 2	1,1 1	4,1 5	0,0 9	<L. D.	0,7 0		0,3 7
	11:30		0,62 2	6,1 7	<L. D.	0,5 0	3,2 9	2,5 7	1,0 6	0,6 3	0,8 6	0,5 9	1,2 2	4,5 5	0,1 0	<L. D.	0,7 2		0,3 0
	12:30		0,37 3	4,9 3	<L. D.	0,4 6	2,3 9	1,9 2	0,8 4	0,5 3	0,7 1	0,4 1	0,9 7	3,7 6	0,0 8	<L. D.	0,7 2		0,3 5
	13:30		<L. D.	4,2 6		0,4 5	2,0 5	1,6 4	0,6 9	0,4 8	0,6 5	0,3 3	0,8 2	3,2 2	0,0 9	<L. D.	0,7 1		0,2 9
	14:30		<L. D.	4,4 2	<L. D.	0,4 2	1,4 0	1,1 4	0,5 6	0,4 1	0,5 4	0,2 2	0,6 2	2,5 7	0,0 7	<L. D.	0,7 0		0,2 4
	15:30		<L. D.	3,7 1		0,3 9	0,9 6	0,7 8	0,4 3	0,3 0	0,4 7	0,1 2	0,4 7	1,9 2	0,0 5	<L. D.	0,6 9		0,2 1
	16:30		<L. D.	2,9 4		0,3 7	0,7 0	0,5 2	0,3 4	0,2 6	0,4 2	0,0 7	0,3 6	1,5 5	0,0 4	<L. D.	0,6 9		0,2 3
	17:30		<L. D.	2,6 5		0,3 9	0,8 8	0,7 5	0,5 0	0,3 6	0,4 4	0,1 0	0,4 5	1,9 1	0,0 8	<L. D.	0,7 4		0,2 7

DATA	HORA	COMPOSTOS CUBATÃO - CENTRO($\mu\text{g.m}^{-3}$)																	
		2-Butanona	Benzeno	Tolueno	Tetracloreto	Cloro benzeno	Etil benzeno	m,p-Xileno	o-Xileno	Estireno	Isopropil benzeno	n-Propil benzeno	Trimetil benzeno	Trimetil benzeno	g-Limoneno	Isopropil tolueno	Diclorodibenzeno	n-Butil benzeno	Naftaleno
25.10.2011	07:30	<L. D.	1,7 1	6,6 5		0,3 7	1,5 0	1,6 5	1,1 1	0,7 3	0,1 2	0,1 7	0,6 8	2,6 7	0,3 7		0,8 5		0,5 4
	08:30	<L. D.	1,1 6	5,1 6		0,3 9	1,5 8	1,5 1	0,9 5	0,6 1	0,1 8	0,2 0	0,6 8	2,7 3	0,2 2		0,6 4		0,4 8
	09:30	0,9 7	4,2 8	8,3 8		0,4 6	4,9 0	3,8 3	2,3 6	1,9 4	0,5 9	0,7 6	1,2 3	4,6 7	0,4 1		0,5 7		0,5 3
	10:30	<L. D.	1,8 5	8,6 7		0,5 2	5,2 5	4,1 0	1,8 0	0,8 7	0,8 2	0,9 0	1,6 8	6,0 6	0,1 0		0,3 8		0,2 1
	11:30	1,7 8	0,6 6	9,4 9		0,5 7	6,2 7	4,8 8	1,8 4	1,1 6	1,0 7	1,1 8	2,0 8	7,3 5	0,0 9		0,3 1		0,3 4
	12:30	0,6 9	0,2 4	7,8 0		0,5 4	4,5 6	3,7 6	1,3 3	0,8 1	0,8 3	0,9 1	1,7 4	6,2 5	0,0 4		0,2 8		0,3 3
	13:30	<L. D.	<L. D.	5,4 9		0,4 5	2,3 7	2,0 0	0,7 6	0,6 4	0,4 3	0,4 9	1,1 0	4,2 8	0,0 5		0,2 3		0,8 1
	14:30	<L. D.	<L. D.	3,2 7		0,4 2	1,6 2	1,3 5	0,5 3	0,5 2	0,2 9	0,3 1	0,7 6	3,0 3	0,1 1		0,1 9		0,1 1
	15:30	<L. D.	<L. D.	4,0 5		0,3 9	1,3 1	1,0 0	0,4 3	0,3 7	0,1 9	0,2 0	0,5 7	2,3 1	0,0 2		0,1 9		0,2 3
	16:30	<L. D.	<L. D.	2,5 4		0,3 7	1,0 6	0,7 8	0,3 4	0,2 4	0,1 3	0,1 0	0,4 2	1,7 4	0,0 0		0,1 6		0,1 9
17:30	<L. D.	0,6 9	6,1 2		0,4 4	2,8 2	2,3 3	1,1 9	0,8 2	0,2 9	0,4 0	1,0 0	4,1 2	0,1 1		0,5 0		0,6 1	
28.10.2011	07:30	<L. D.	2,0 9	4,8 6	<L. D.	0,3 8	3,3 5	1,4 0	1,1 2	0,8 8	0,4 8	0,1 9	0,7 8	3,1 1	0,3 2	<L. D.	0,8 3		0,5 8
	08:30	<L. D.	1,5 1	3,5 6	<L. D.	0,3 7	2,2 2	1,0 7	0,8 1	0,6 5	0,4 2	0,1 1	0,5 5	2,2 3	0,2 3	<L. D.	0,8 4		0,7 5
	09:30	<L. D.	0,3 9	2,7 5		0,3 7	1,2 3	0,7 7	0,5 6	0,4 6	0,4 1	0,0 6	0,4 4	1,8 2	0,1 8	<L. D.	0,8 2		0,5 7
	10:30	<L. D.	<L. D.	2,6 8		0,3 7	1,2 3	0,7 5	0,4 4	0,4 4	0,4 3	0,0 6	0,3 5	1,4 7	0,1 4	<L. D.	0,7 3		<L. D.
	11:30	<L. D.	<L. D.	3,0 6	<L. D.	0,3 9	1,5 2	1,1 2	0,4 8	0,3 8	0,5 2	0,1 3	0,4 8	1,8 7	0,1 3	<L. D.	0,7 3		<L. D.
	12:30	<L. D.	<L. D.	2,9 1		0,3 9	1,3 7	1,0 1	0,4 3	0,4 1	0,5 1	0,1 5	0,4 9	1,9 4	0,1 3	<L. D.	0,7 2		<L. D.
	13:30	<L. D.	<L. D.	2,3 8		0,3 8	0,9 8	0,6 8	0,3 3	0,3 2	0,4 6	0,0 8	0,4 0	1,6 7	0,1 2	<L. D.	0,7 0		<L. D.
	14:30	<L. D.	<L. D.	2,2 5		0,3 8	0,9 4	0,6 7	0,3 6	0,3 1	0,4 4	0,0 8	0,3 8	1,5 8	0,1 2	<L. D.	0,7 0		<L. D.
	15:30	<L. D.	<L. D.	2,9 9		0,3 8	1,0 4	0,7 5	0,4 2	0,3 6	0,4 4	0,0 8	0,4 3	1,7 7	0,1 3	<L. D.	0,7 2		<L. D.
16:30	<L. D.	<L. D.	1,9 7	<L. D.	0,3 7	0,6 7	0,4 4	0,2 8	0,2 5	0,4 0	<L. D.	0,2 8	1,2 2	0,1 3	<L. D.	0,6 7		<L. D.	
17:30	<L. D.	<L. D.	2,9 8		0,3 7	0,9 0	0,6 2	0,4 0	0,3 2	0,4 2	0,0 6	0,3 5	1,5 0	0,1 4	<L. D.	0,7 0		<L. D.	

DATA	HORA	COMPOSTOS CUBATÃO - CENTRO (µg.m ⁻³)																	
		2-Butanona	Benzeno	Tolueno	Tetracloreto	Cloro benzeno	Etil benzeno	m,p-Xileno	o-Xileno	Estireno	Isopropil benzeno	n-Propil benzeno	Trimetil benzeno	Trimetil benzeno	u-Limoneno	Isopropil tolueno	picroclorobenzeno	n-Butil benzeno	Naftaleno
28.10.2011	07:30	<L.D.	2,07	5,60		0,39	1,44	1,30	0,96	0,47	0,44	0,11	0,51	2,03	0,33		0,30		0,42
	08:30	<L.D.	1,41	5,82		0,41	1,62		0,75	0,55	0,53	0,18	0,59	2,34	0,14		0,25		0,41
	09:30	<L.D.	2,23	9,58		0,45	2,59	1,96	0,91	0,70	0,70	0,39	0,87	3,37	0,08		0,20		0,48
	10:30	0,95	2,18	8,56		0,48	4,32	2,93	1,39	2,64	1,17	1,02	1,12	4,23	0,17		0,20		0,41
	11:30	0,75	0,89	8,86		0,49	3,44	2,69	1,10	0,63	0,89	0,56	1,17	4,41	0,07		0,23		0,30
	12:30	<L.D.	0,24	4,84		0,43	2,24	1,46	0,71	0,74	0,64	0,31	0,74	2,97	0,05		0,21		0,28
	13:30	<L.D.	<L.D.	2,61		0,40	2,47	1,16	0,71	1,73	0,68	0,42	0,49	2,05	0,09		0,18	0,51	0,26
	14:30	<L.D.	<L.D.	2,45		0,39	5,43	1,79	1,13	2,04	0,55	0,16	0,36	1,53	0,05		0,17		0,21
	15:30	<L.D.	<L.D.	2,68		0,38	5,21	2,18	1,40	0,42	0,43	<L.D.	0,31	1,32	0,04		0,15		0,19
	16:30	<L.D.	<L.D.	2,21		0,37	1,90	0,96	0,67	0,23	0,40	<L.D.	0,27	1,12	0,04		0,13		0,20
17:30	<L.D.	0,33	2,26		0,38	1,45	0,79	0,55	0,54	0,43	<L.D.	0,34	1,40	0,06		0,15		0,25	

11. ANEXO II. Valores de concentrações dos COVs obtidas no Núcleo Itutinga-Pilões.

DATA	HORA	COMPOSTOS PILÕES (µg.m ⁻³)																	
		2-Butanona	Benzeno	Tolueno	Tetracloreto	Cloro benzeno	Etil benzeno	m,p-Xileno	o-Xileno	Estireno	Isopropil benzeno	n-Propil benzeno	Trimetil benzeno	Trimetil benzeno	Limoneno	Isopropil tolueno	Diclorobenz.	n-Butil benzeno	Naftaleno
26.11.2011	07:30	<L. D.	<L. D.	0,5 2	<L. D.		0,1 3	<L. D.	0,1 6	0,0 5	0,3 2	<L. D.	0,0 4	0,1 4	<L. D.	<L. D.	0, 75		0,1 0
	08:30	<L. D.	<L. D.	0,8 1	<L. D.		0,2 0	<L. D.	0,2 0	0,0 9	0,3 3	<L. D.	0,0 5	0,2 2	0,1 8	<L. D.	0, 87		0,1 9
	09:30	<L. D.	<L. D.	0,7 0	<L. D.		0,1 7	<L. D.	0,1 5	0,0 2	0,3 3	<L. D.	<L. D.	0,0 8	0,1 5	<L. D.	0, 79		0,1 0
	10:30	<L. D.	<L. D.	0,4 5	<L. D.		0,1 2	<L. D.	0,0 8	0,0 1	0,3 2	<L. D.	0,0 1	0,0 5		<L. D.	0, 74		0,0 6
	11:30	<L. D.	<L. D.	0,2 6	<L. D.		0,0 7	<L. D.	0,0 3	<L. D.		<L. D.	0,0 0	0,0 1		<L. D.	0, 77		0,0 3
	12:30	<L. D.	<L. D.	0,1 0			0,0 3	<L. D.	0,0 1	0,0 1		<L. D.	0,0 1	0,0 3	<L. D.	<L. D.	0, 72		0,0 2
	13:30	<L. D.	<L. D.	0,0 9	<L. D.		0,0 2	<L. D.	0,0 2	0,0 1	0,3 2	<L. D.	0,0 1	0,0 4		<L. D.	0, 68		<L. D.
	14:30	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.		0,0 1	<L. D.	0,0 1	0,0 1		<L. D.	0,0 1	0,0 3		<L. D.	0, 64		0,0 2
	15:30	<L. D.	<L. D.	0,5 3	<L. D.		0,0 6	<L. D.	0,0 2	0,0 2		<L. D.	0,0 1	0,0 5		<L. D.	0, 69		0,0 6
	16:30	Amostra perdida																	
17:30	<L. D.	<L. D.	0,1 0	<L. D.		0,0 2	<L. D.	0,0 2	0,0 1				0,0 1	0,0 1	<L. D.	<L. D.	0, 75		0,0 1
29.11.2011	07:30	<L. D.	<L. D.	1,1 8			0,0 9	<L. D.	0,0 8	0,0 4	0,3 2		0,3 0	0,1 2	0,1 3		0, 67	0,4 6	0,1 0
	08:30	<L. D.	<L. D.	0,3 6			0,0 7	<L. D.	0,0 7	0,0 2			0,2 8	0,0 6	0,1 1		0, 64		0,0 7
	09:30	<L. D.	<L. D.	0,7 2			0,2 3	<L. D.	0,1 8	0,0 5	0,3 2		0,3 1	0,1 6	<L. D.		0, 75		0,1 3
	10:30	<L. D.	0,2 1	0,8 2			0,3 7	0,0 7	0,2 1	0,0 5	0,3 3		0,3 0	0,1 5	<L. D.		0, 75		0,1 1
	11:30	<L. D.	<L. D.	0,6 7			0,1 6	<L. D.	0,1 1	0,0 1	0,3 2			0,0 7			0, 74		0,0 5
	12:30	<L. D.	<L. D.	0,6 3			0,5 8	0,2 4	0,3 0	0,0 6	0,3 2		0,2 9	0,1 2	<L. D.		0, 79	0,4 6	0,0 5
	13:30	<L. D.	<L. D.	0,3 6			0,1 1	<L. D.	0,0 7	0,0 1	0,3 2		0,2 8	0,0 6			0, 78		0,0 3
	14:30	<L. D.	<L. D.	0,7 9			0,1 7	<L. D.	0,0 6	0,0 1				0,0 8			0, 76		0,0 4
	15:30	<L. D.	<L. D.	0,3 0			0,0 6	<L. D.	0,0 4	0,0 1				0,0 5			0, 71		0,0 1
	16:30	<L. D.	<L. D.	0,2 1			0,0 5	<L. D.	0,0 3	0,0 0			0,2 7	0,0 2			0, 73		0,0 3
17:30	<L. D.	<L. D.	0,3 6			0,1 1	<L. D.	0,0 7	0,0 1	0,3 2		0,2 8	0,0 6			0, 78		0,0 3	

12. ANEXO III. Currículo Lattes

Moacir Ferreira da Silva

Graduado em Engenharia Modalidade Civil pela Universidade de Taubaté (1982), Pós-graduado "Latu Sensu" em Engenharia de Controle de Poluição pela Universidade Santa Cecília dos Bandeirantes (1990), Mestre em Saúde Pública/Saúde Ambiental pela Universidade de São Paulo (2007).

Atualmente é Engenheiro da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). Tem experiência na área da Engenharia Ambiental, com ênfase em Saneamento Ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: controle da poluição do ar, análise de risco e gestão ambiental.

Certificado pelo autor em 03/02/2011.

João Vicente de Assunção

Graduado em Engenharia Industrial Modalidade Química pela Faculdade de Engenharia Industrial FEI da PUC-SP(1970), graduado em Engenharia Sanitária pela Universidade de São Paulo (1977), Master of Science em Hygiene/Air Pollution - University of Pittsburgh, EUA (1974), doutorado e livre-docência em Saúde Pública/Saúde Ambiental pela Universidade de São Paulo (1993 e 2006).

Atualmente é Professor Titular da Universidade de São Paulo, lecionando na Faculdade de Saúde Pública e na Escola Politécnica da USP. Tem experiência na área da Engenharia Ambiental, com ênfase em poluição do Ar, atuando principalmente nos seguintes temas: Tecnologias de controle da poluição do ar, poluentes tóxicos, monitoramento do ar, ventilação industrial e gestão ambiental.

Certificado pelo autor em 09/10/2012.