

1

Caracterização da qualidade do ar atmosférico na cidade de São Paulo para compostos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), utilizando amostradores passivos¹

Rafael Leocádio Franklin
João Vicente de Assunção
Regina Maura de Miranda
Átila Ferreira Pessoa

INTRODUÇÃO

A cidade de São Paulo, bem como a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), é notadamente conhecida pelos polos industriais existentes desde o início do século passado como também possui uma grande frota de veículos automotores. Em função deste intenso processo de urbanização os principais poluentes encontrados na cidade estão relacionados principalmente a processos de combustão e compreendem grandes concentrações de monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), compostos orgânicos voláteis (COVs), material particulado (MP) e ozônio (O₃), (Ueda, 2010).

Segundo dados da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb), cerca de 187 mil t de poluentes de origem veicular foram lançadas na atmosfera da RMSP, em 2018, ao passo que deste total 26 mil t foram

¹ Este capítulo tem como base a dissertação do primeiro autor. FRANKLIN, R. L. *Caracterização da qualidade do ar atmosférico na Cidade de São Paulo para compostos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), utilizando amostradores passivos*. 2022. Dissertação (Mestrado em Ambiente, Saúde e Sustentabilidade) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

especificamente de COVs (Cetesb, 2019a). A frota circulante de veículos automotores da cidade de São Paulo representa 62% dessa frota, mostrando sua importância na região, conforme Cetesb (2022a).

Com relação às emissões industriais, de acordo com Cetesb (2013), cerca de 38 mil t de poluentes foram lançadas na atmosfera da RMSP, em 2013, sendo 9 mil t somente de COVs. Não há informações específicas para a cidade de São Paulo.

Conforme Cetesb (2022b) e Usepa (2009), COVs, ou na sigla em inglês VOCs, são compostos orgânicos voláteis constituídos de carbono que participam de reações fotoquímicas atmosféricas, exceto monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbeto metálicos ou carbonatos, além de carbonato de amônia.

Ainda dentro dos COVs, encontra-se o grupo de compostos classificados como hidrocarbonetos (HC), constituídos apenas por carbono e hidrogênio, e em sua grande maioria são provenientes do petróleo ou do gás natural, tendo como fontes as emissões veiculares, processos industriais, entre outras.

Com relação às emissões de hidrocarbonetos na RMSP, cerca de 70% delas são provenientes de emissões veiculares, enquanto os processos industriais são responsáveis por 18% das emissões deste grupo de compostos, conforme Cetesb (2023). Não há informações específicas para a cidade de São Paulo.

Os impactos decorrentes da poluição atmosférica podem ser observados a partir dos dados da Organização Mundial da Saúde (OMS), onde estima-se que cerca de 50 mil pessoas morreram no Brasil, em 2016, decorrentes da poluição do ar vitimadas por doenças pulmonares e/ou cardíacas de acordo com WHO (2022).

Com relação aos COVs, destaca-se o benzeno, notadamente cancerígeno (IARC, 2023; Usepa, 1998), e o etilbenzeno, classificado como possivelmente carcinogênico conforme IARC (2023).

Outra importante razão para o interesse nos COVs é o fato deles serem precursores de poluentes secundários formados na atmosfera, em especial por processo fotoquímico, tais como ozônio, nitrato de peroxiacetila (PAN) e aerossóis secundários orgânicos (Alvim et al., 2011). Além disso, mais de 40% da formação de massa final de partículas pode ser devida à emissão de hidrocarbonetos (HC), principalmente os aromáticos, (Andrade et al., 2017).

De modo geral, os compostos aromáticos se caracterizam por possuir um ou mais anéis benzênicos em sua formação como o próprio benzeno e etilbenzeno, como também tolueno e xilenos. Estes compostos são

denominados como grupo BTEX, grupo este que foi o alvo da presente pesquisa em função da sua representatividade dentro das atmosferas urbanas, bem como decorrente da toxicidade que estes compostos possuem.

A Cetesb possui programas de monitoramento da qualidade do ar, contudo, tais programas não possuem foco detalhado na quantificação dos principais hidrocarbonetos. Dentro esses compostos, apenas benzeno e tolueno são monitorados e apenas em um único ponto dentro das 17 estações automáticas da rede de amostragem do ar na cidade de São Paulo, conforme observado em Cetesb (2019b).

Com relação à legislação brasileira, nota-se que não existem padrões de referência vigentes para avaliação e controle dos compostos BTEX na atmosfera, mesmo para o benzeno.

A quantificação e caracterização da qualidade do ar atmosférico no Brasil, especialmente para o composto benzeno, com amostradores passivos, já foi objeto de estudo em cidades como São Paulo, Rio de Janeiro, Curitiba, Salvador, Manaus, entre outras. Foram verificados estudos similares, para benzeno, que utilizaram amostradores passivos em grandes centros urbanos em Albuquerque (2007), Oliveira (2008), Godoi et al. (2013), Cruz et al. (2017) e Paralovo et al. (2016). Os resultados estão indicados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados de benzeno em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em estudo com amostradores passivos no Brasil

Local	Ano/Período Coleta	Concentração Média de Benzeno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referência
RMSP – SP	2004/2005	4,6	Albuquerque, 2007
São Paulo – SP	2007	2,6	Oliveira, 2008
Curitiba – PR	2009/2010	1,6	Godoi et al., 2013
Salvador – BA	2014	1,5	Cruz et al., 2017
Manaus – AM	2012/2013	0,7	Paralovo et al., 2016

Os primeiros estudos sobre COVs realizados no estado de São Paulo ocorreram nas décadas de 1990/2000 (Cetesb, 2016). Contudo, poucos dados de monitoramento da qualidade do ar e estudos destes compostos na cidade de São Paulo estão disponíveis na literatura, especialmente estudos que buscam uma caracterização analítica com ampla distribuição espacial de coleta de amostras, tendo em vista as dimensões da cidade.

Desta forma, verificou-se da necessidade de caracterizar a qualidade do ar atmosférico resultante de emissões veiculares e industriais na cidade de São Paulo com uma distribuição espacial maior e com foco no grupo BTEX, tendo em vista também que, atualmente, somente uma estação de monitoramento da Cetesb contempla poluentes deste grupo, mas apenas benzeno e tolueno. A avaliação do ar atmosférico foi realizada com a utilização de amostradores passivos de ar, distribuídos por áreas selecionadas na cidade.

Adicionalmente, a pesquisa também teve como objetivo identificar a principal fonte de emissão dos compostos de interesse e indicar a distribuição espacial das concentrações de BTEX nas áreas selecionadas na cidade de São Paulo.

MÉTODO

Para seleção dos locais de amostragem de ar buscou-se identificar áreas na cidade de São Paulo com diferentes tipos de intensidade de fluxo de veículos, ou seja, congestionado, moderado e baixo. Também foi considerado o tipo de uso e ocupação do solo, considerando regiões ou bairros com as principais vocações; industrial, comercial e residencial.

Desta forma, para o plano de amostragem, e consequentemente coleta de amostras do ar atmosférico, inicialmente foram definidas áreas que possuíam as seguintes características: i) próximas a vias de tráfego congestionado e a vias com baixo fluxo, para verificar a influência de fontes móveis; ii) próximas a áreas industriais, para avaliação da influência de fontes fixas; iii) próximas a estações de qualidade do ar da Cetesb, para acompanhamento de outros poluentes atmosféricos; iv) em zonas residenciais e mistas (comerciais e residenciais), para verificar o nível de exposição da população e v) em regiões de *background* para avaliação da qualidade do ar sem influência das fontes.

Considerando os critérios anteriores foram selecionados os seguintes locais/áreas, que estão mostrados na Figura 1:

- **Área 1 – Mooca:** Avenida Radial Leste, final do viaduto Alcântara Machado. Esta área, segundo a Companhia de Engenharia de Tráfego – (2019), possui o terceiro maior volume de veículos nos horários de pico na cidade de São Paulo e num raio de 1 km existe uma estação de qualidade do ar da Cetesb. Essa área é caracterizada por uma ocupação mista segundo a Prefeitura do Município de São Paulo (PMSP) 2016, com residências, comércios e algumas poucas indús-

trias nas proximidades.

- **Área 2 – Paraíso:** Avenida 23 de Maio, entre o viaduto da Beneficência Portuguesa e Viaduto Tutóia. De acordo com CET (2019), essa região possui o maior volume de veículos nos horários de pico na cidade de São Paulo. A estação de qualidade do ar da Cetesb mais próxima está a 2,5 km no Parque do Ibirapuera. Conforme PMSP (2016), a área se caracteriza por ocupações residenciais e comércios/serviços.
- **Área 3 – Santo Amaro:** Avenida das Nações Unidas, próxima a Ponte do Socorro. Além da avenida das Nações Unidas ser uma das principais vias de tráfego da cidade de São Paulo, a região da Ponte do Socorro possui uma ocupação do solo preferencialmente industrial, com alguns comércios e poucas residências. Adicionalmente, a estação da Cetesb de Santo Amaro está num raio de 1,5 km de distância.
- **Área 4 – Jaguaré:** Avenida Jaguaré, por volta do número 1.500. Nesta via o tráfego de veículos pode ser considerado moderado e a ocupação e uso do solo é preferencialmente comercial e residencial. Os pontos de amostragem estão distantes cerca de 500 m da Marginal Pinheiros. A estação da Cetesb está num raio de 1,5 km, localizada no interior da Universidade São Paulo, campus Butantã.
- **Área 5 – Pinheiros:** Quadra entre a Avenida dos Semaneiros e Avenida Professor Frederico Hermann Júnior. Este perímetro apesar de estar próximos a importantes avenidas como a Nações Unidas e Pedroso de Moraes, caracteriza por ser uma região residencial e com baixo tráfego nas ruas do contorno selecionado. A estação da Cetesb encontra-se dentro de um raio de 0,5 km do perímetro acima e adicionalmente esta estação realiza medições diárias das concentrações de benzeno e tolueno, sendo a única estação da cidade de São Paulo a realizar avaliação de compostos orgânicos voláteis (COVs).
- **Área 6 – Pico do Jaraguá:** Altura do número 4.000 da Estrada Turística do Pico do Jaraguá e com altitude média de 950 m. Essa região será caracterizada como *background* da cidade de São Paulo por estar situada fora da influência de vias de tráfego moderado a intenso e sem ocupações industriais nas proximidades. No local sugerido do

ponto de amostragem não existem ocupações num raio de 500 m. Dentro de um raio de 1 km existe uma estação da Cetesb.



Figura 1 – Áreas de amostragem definidas na cidade de São Paulo

Fonte: adaptada de Google Earth

Em cada área selecionada para amostragem foram posicionados três amostradores passivos distribuídos dentro de um raio máximo de 500 m entre eles. A coleta em triplicata teve o objetivo de minimizar potencial ausência de dados em caso de vandalismo e para melhorar a representatividade dos dados em cada área.

Os amostradores passivos foram instalados a 1,5 m a 2,0 m de altura em relação ao solo, em estruturas já existentes nas vias públicas como postes, grades ou outros possíveis suportes que propiciassem uma ampla circulação do ar no entorno do amostrador e o mantivesse em segurança

contra furto e vandalismo. A instalação foi feita com arame para fixação no ponto desejado.

Após fixação no ponto de amostragem os amostradores ficaram coletando por 21 dias (três semanas) e, após a sua retirada, os mesmos foram enviados diretamente para análise química em laboratório. Foi escolhido o tempo de coleta de 21 dias para se obter uma melhor representatividade temporal das amostras. Estudos como de Oliveira (2008) e Albuquerque (2007) já utilizaram este período de amostragem. As amostragens foram realizadas em três campanhas nos períodos de 18 de julho a 08 de agosto de 2020, 30 de janeiro a 20 de fevereiro de 2021 e 31 de julho a 21 de agosto de 2021.

O amostrador passivo utilizado neste estudo possui tamanho aproximado de 4 cm de diâmetro e sua área de abertura é de 0,053cm². Ele possui um corpo de vidro âmbar no formato cilíndrico e, em seu interior, possui uma resina adsorvente. A movimentação de contaminantes acontece pelo fenômeno de difusão dos gases e é criada pelo gradiente de concentração gerado pela presença do amostrador onde, nas suas proximidades, a concentração é menor, pois os contaminantes vão sendo retidos no elemento adsorvente. Comercialmente é chamado de Vsorber® e pertence ao Laboratório Vapor Solutions, representado pelo laboratório Econsulting, com sede em São Paulo – Capital e em Viamão, Rio Grande do Sul. O material adsorvente utilizado no amostrador foram as resinas Tenax Ta® e Carboxen®, ambas hidrofóbicas e muito utilizadas para quantificação de compostos aromáticos e clorados.

A análise das amostras foi realizada em dessorvedor térmico da marca Markes®, acoplado à um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas da marca (GCMS) Agilent, modelo 7890A® e 5973®, na sede do laboratório Vapor Solutions, na cidade de Viamão-RS. O método analítico que foi utilizado é o da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (Usepa), Method TO-17 (Usepa, 1999). Este método é específico para análise de elementos adsorvidos, com remoção por dessorção térmica e ele define diversos procedimentos e controles de qualidade. O método utilizado pelo laboratório é acreditado conforme norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT ISO/IEC 17025/2017, norma brasileira que trata de requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Os laudos analíticos do laboratório apresentam os controles de qualidade analíticos exigidos pela norma acima. O resultado é obtido em massa de contaminantes, em nanograma (ng), sendo o limite de quantificação (LQ), de 25 nanograma (ng) para cada um dos compostos BTEX. Excepcionalmente, nas amostras dos amostradores passivos, o laboratório também identificou

outros COVs, como cloreto de vinila, percloroetileno, 1,2,3 trimetilbenzeno e 1,2,4 trimetilbenzeno, utilizando a mesma metodologia analítica.

A conversão dos resultados em massa (ng) para concentração da amostra, em micrograma por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), foi realizada através de uma taxa de entrada específica de cada tipo de composto. Conforme Albuquerque (2007), esta taxa, também conhecida como *uptake rate*, fornece a massa efetivamente adsorvida em um dado tempo de amostragem e para uma determinada concentração média do poluente no ambiente. O *uptake rate* se pode ser obtido empiricamente e também pelas características físicas do amostrador e pelas características químicas dos compostos, principalmente a constante de difusividade no ar. Esta constante de difusividade no ar foi obtida em Usepa (2023a).

Na maioria dos casos as taxas de amostragem são fornecidas diretamente pelos fabricantes dos amostradores. Neste caso o próprio fabricante do amostrador forneceu as seguintes taxas ou *uptake rates* para os compostos: benzeno 0,35; tolueno 0,31; etilbenzeno 0,27; o-xileno 0,27 e xileno (m+p) 0,27. Para estas taxas de amostragem foram consideradas as seguintes condições meteorológicas: i) temperatura do ar: 25°C, permitindo uma oscilação de 10°C com alteração máxima de 5% na taxa, ii) velocidade do vento entre de 0,1m/s e 10m/s e iii) umidade relativa do ar entre 15% a 90%.

Para auxílio no tratamento dos dados obtidos nesta pesquisa foram utilizadas ferramentas estatísticas e modelos matemáticos como a Análise de Componentes Principais, de sigla PCA em inglês. Esta ferramenta foi utilizada através da linguagem de programação Python. Outra ferramenta estatística utilizada no tratamento dos foi a Fatoração de Matriz Positiva, de sigla PMF em inglês, tendo sido utilizado o software disponível em Usepa (2023b).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação da Frota de Veículos entre as Campanhas de Amostragem

Uma condição importante que deve ser mencionada na análise dos dados dos poluentes atmosféricos foi o isolamento social necessário em função da pandemia de Covid-19. Para que tal condição fosse avaliada no decorrer do tratamento dos dados, buscou-se entender qual era a frota circulante de veículos automotores na cidade de São Paulo no período de cada campanha de amostragem, tendo em vista que o número de pessoas em isolamento social variou ao longo da pandemia.

Desta forma, foi realizada uma consulta à CET e, a partir dos dados obtidos, foi elaborada a Tabela 2 que apresenta a circulação de veículos automotores no decorrer das campanhas.

Tabela 2 – Circulação de Veículos Automotores Durante as Campanhas de Amostragem

1º Campanha			2º Campanha			3º Campanha		
Data	Dia de Semana	Nº de Veículos	Data	Dia de Semana	Nº de Veículos	Data	Dia de Semana	Nº de Veículos
18/07/2020	Sábado	3.000.000	30/01/2021	Sábado	2.600.000	31/07/2021	Sábado	6.050.000
19/07/2020	Domingo	1.200.000	31/01/2021	Domingo	1.600.000	01/08/2021	Domingo	1.950.000
20/07/2020	Segunda-feira	5.700.000	01/02/2021	Segunda-feira	6.100.000	02/08/2021	Segunda-feira	6.250.000
21/07/2020	Terça-feira	5.900.000	02/02/2021	Terça-feira	6.300.000	03/08/2021	Terça-feira	6.350.000
22/07/2020	Quarta-feira	5.800.000	03/02/2021	Quarta-feira	6.400.000	04/08/2021	Quarta-feira	6.500.000
23/07/2020	Quinta-feira	5.700.000	04/02/2021	Quinta-feira	6.300.000	05/08/2021	Quinta-feira	6.550.000
24/07/2020	Sexta-feira	6.200.000	05/02/2021	Sexta-feira	6.700.000	06/08/2021	Sexta-feira	6.900.000
25/07/2020	Sábado	3.200.000	06/02/2021	Sábado	4.700.000	07/08/2021	Sábado	6.100.000
26/07/2020	Domingo	1.100.000	07/02/2021	Domingo	1.600.000	08/08/2021	Domingo	4.250.000
27/07/2020	Segunda-feira	5.600.000	08/02/2021	Segunda-feira	6.200.000	09/08/2021	Segunda-feira	6.550.000
28/07/2020	Terça-feira	5.900.000	09/02/2021	Terça-feira	6.400.000	10/08/2021	Terça-feira	6.600.000
29/07/2020	Quarta-feira	6.000.000	10/02/2021	Quarta-feira	6.500.000	11/08/2021	Quarta-feira	6.600.000
30/07/2020	Quinta-feira	5.600.000	11/02/2021	Quinta-feira	6.700.000	12/08/2021	Quinta-feira	6.650.000
31/07/2020	Sexta-feira	6.300.000	12/02/2021	Sexta-feira	6.700.000	13/08/2021	Sexta-feira	6.900.000
01/08/2020	Sábado	3.600.000	13/02/2021	Sábado	5.600.000	14/08/2021	Sábado	5.800.000
02/08/2020	Domingo	1.100.000	14/02/2021	Domingo	1.700.000	15/08/2021	Domingo	2.550.000
03/08/2020	Segunda-feira	5.900.000	15/02/2021	Segunda-feira	5.800.000	16/08/2021	Segunda-feira	6.450.000
04/08/2020	Terça-feira	6.000.000	16/02/2021	Terça-feira	5.400.000	17/08/2021	Terça-feira	6.600.000
05/08/2020	Quarta-feira	6.100.000	17/02/2021	Quarta-feira	6.300.000	18/08/2021	Quarta-feira	6.550.000
06/08/2020	Quinta-feira	6.100.000	18/02/2021	Quinta-feira	6.300.000	19/08/2021	Quinta-feira	6.650.000
07/08/2020	Sexta-feira	6.400.000	19/02/2021	Sexta-feira	6.500.000	20/08/2021	Sexta-feira	6.800.000
08/08/2020	Sábado	4.800.000	20/02/2021	Sábado	4.800.000	21/08/2021	Sábado	5.650.000
Total Veículos		107.200.000	Total Veículos		117.200.000	Total Veículos		131.250.000
Média Diária		4.872.727	Média Diária		5.327.273	Média Diária		5.965.909

Fonte: Adaptado de CET (2020).

Analisando os dados da Tabela 2, nota-se que a média diária de veículos circulantes na cidade apresentou um acréscimo de cerca de 9% entre a primeira campanha e a segunda campanha e outro acréscimo de 12% entre a segunda campanha e a terceira campanha.

Avaliando a campanha do inverno de 2020 e a do inverno de 2021 nota-se um aumento mais substancial, de cerca de 22,4%. Ou seja, a campanha do inverno de 2021 teve uma média diária com mais de 1.000.000 (um milhão) de veículos circulando nas ruas a mais que na campanha de 2020. A diferença no total de veículos circulantes no período de amostragem entre a primeira campanha (inverno 2020) e a terceira campanha (inverno 2021) foi de 24.050.000, uma diferença significativa de veículos. Tal fato se justifica pelo enfraquecimento das medidas de isolamento social no decorrer da pandemia.

Este aumento substancial do número de veículos entre as campanhas do inverno pode resultar num aumento das concentrações de poluentes atmosféricos, tendo em vista que as fontes móveis são a principal causa de poluição atmosférica em grandes centros urbanos como a cidade de São Paulo, conforme Sánchez (2019) e Albuquerque (2007).

Resultados Analíticos de BTEX no Ar Atmosférico

Para elaboração da tabela de resultado analítico dos amostradores passivos foram utilizadas as concentrações acima dos limites de quantificação do método bem como as concentrações acima dos limites de detecção. Tal prática foi adotada para aumentar o número de amostras com resultados analíticos e por consequência melhorar a representatividade estatística da pesquisa.

Desta forma foi solicitado ao laboratório Vapor Solutions o envio dos resultados analíticos das amostras que obtiveram concentrações acima dos limites de detecção do método para os compostos do grupo BTEX, assim como dos resultados para 1,2,4 trimetilbenzeno, 1,3,5 trimetilbenzeno, cloreto de vinila e tetracloroetano, estes com a finalidade de analisar possível contribuição de origem industrial ou uso de solventes. As médias obtidas nas diversas campanhas estão apresentadas na Tabela 3.

Os resultados mostram que foram quantificadas concentrações de BTEX em cinco áreas da cidade, em todas as três campanhas realizadas. Em relação à Área 6 – Pico do Jaraguá, considerada como *background* da cidade neste estudo, os resultados deram abaixo do limite de detecção, na primeira e segunda campanhas. Porém, na terceira campanha desta área, houve

detecção e quantificação de tolueno em dois amostradores e de benzeno em um amostrador.

Observa-se que, na primeira campanha todos os resultados de benzeno ficaram abaixo do valor inferior das médias urbanas ($5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) mencionadas pela OMS (WHO, 2000), com uma média geral entre as áreas de $2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A média de BTEX nesta campanha para todas as áreas foi de $22,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A Área 3 – Santo Amaro foi a que mais quantificou BTEX nesta campanha ($30,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$), e a Área 1 – Mooca apresentou a menor quantificação, com $17,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

A Tabela 3 Médias das concentrações de cada composto do grupo BTEX, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, obtidas nas campanhas de amostragem, por área e por campanha de coleta.

Tabela 3 – Médias das concentrações de cada composto do grupo BTEX, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, obtidas nas campanhas de amostragem, por área e por campanha de coleta

Compostos	ÁREA 1 - Mooca			Área 2 - Paraíso			Área 3 - Santo Amaro		
	1º Campanha 18/07/20 - 08/08/20	2º Campanha 30/01/21 - 20/02/21	3º Campanha 31/07/21 - 21/08/21	1º Campanha 18/07/20 - 08/08/20	2º Campanha 30/01/21 - 20/02/21	3º Campanha 31/07/21 - 21/08/21	1º Campanha 18/07/20 - 08/08/20	2º Campanha 30/01/21 - 20/02/21	3º Campanha 31/07/21 - 21/08/21
	Média* da Campanha			Média* da Campanha			Média* da Campanha		
Benzeno	2,8	5,2	7,8	2,9	4,4	8,1	3,6	4,3	7,3
Tolueno	4,3	5,7	10,4	3,7	3,8	9,0	5,2	5,0	12,2
Etilbenzeno	2,1	3,3	2,9	2,3	1,5	2,3	4,5	2,3	6,4
Xileno (m+p)	5,8	8,2	6,4	6,0	2,5	5,4	12,4	5,0	14,3
o-Xileno	2,6	3,5	3,3	2,8	1,3	2,4	4,7	2,4	5,5
Soma BTEX	17,6	25,9	30,9	17,7	13,6	27,1	30,4	19,0	45,8

continua...

Compostos	Área 4 - Jaguaré			Área 5 - Pinheiros			Área 6 - Pico do Jaraguá - Background		
	1º Campanha 18/07/20 - 08/08/20	2º Campanha 30/01/21 - 20/02/21	3º Campanha 31/07/21 - 21/08/21	1º Campanha 18/07/20 - 08/08/20	2º Campanha 30/01/21 - 20/02/21	3º Campanha 31/07/21 - 21/08/21	1º Campanha 18/07/20 - 08/08/20	2º Campanha 30/01/21 - 20/02/21	3º Campanha 31/07/21 - 21/08/21
	Média* da Campanha			Média* da Campanha			Média* da Campanha		
Benzeno	2,1	3,7	8,0	3,1	3,1	5,0	< L.D.	< L.D.	2,9
Tolueno	4,7	3,7	21,3	6,7	4,2	10,1	< L.D.	< L.D.	4,0
Etilbenzeno	4,3	1,0	3,3	2,4	1,8	3,8	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Xileno (m+p)	12,0	2,5	7,0	4,8	3,6	7,7	< L.D.	< L.D.	< L.D.
o-Xileno	4,5	1,3	3,2	2,1	1,5	3,2	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Soma BTEX	27,6	12,2	42,8	19,1	14,1	29,8	-	-	-

Legenda

< L.D. – concentração menor que o limite de detecção do método analítico

* – média aritmética

8,0 – concentração de benzeno superior ao valor do limite inferior das médias urbanas da WHO (2000, p. 62), definido em **5,0 µg/m³**

Na segunda campanha apenas a Área da Mooca, apresentou a concentração de benzeno superior, mas muito próxima, ao valor do limite inferior das médias urbanas (5,0 µg/m³) mencionado pela OMS (WHO, 2000), com média de 5,2 µg/m³. A média geral de benzeno em todas as áreas desta campanha foi de 4,2 µg/m³, e a média geral de BTEX foi de 17 µg/m³. A Área 1 – Mooca apresentou a maior média de BTEX com 25,9 µg/m³, enquanto a Área 4 – Jaguaré a menor média com 12,2 µg/m³.

Na terceira campanha a média dos amostradores das áreas 1 a 5 apresentaram concentrações de benzeno superiores ao valor mínimo das médias urbanas constante do guia da OMS da Comunidade Europeia, defi-

nido em $5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO, 2000, p. 62). A concentração média do benzeno ficou em $7,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, acima desse valor apresentado no guia da OMS. A média de BTEX na campanha foi de $35,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com a Área 3 – Santo Amaro, com a maior média de BTEX em $45,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, e a Área 2 – Paraíso com a menor média com $27,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Com relação especificamente ao benzeno, a média obtida em todas as áreas de amostragem e em todas as campanhas realizadas neste trabalho foi de $4,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Desta forma, verifica-se que a média de benzeno obtida no presente estudo é maior do que as dos demais estudos com amostradores passivos realizados em outras cidades no Brasil, conforme indicado na Tabela 1. Tal fato deve estar relacionado com o tamanho da frota de veículos dessas cidades. Na RMSP o trabalho realizado por Albuquerque (2007), resultou na mesma média de benzeno ($4,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), e os estudos desenvolvidos por Oliveira (2008), na cidade de São Paulo, resultaram em $2,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de concentração média deste composto.

Foram realizadas coletas de Branco de Campo na segunda e na terceira campanha e somente tolueno foi detectado e sua quantificação resultou, nessas duas campanhas, em concentrações de $4,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

Para ilustrar o comportamento das concentrações médias de BTEX em cada campanha de amostragem e a distribuição por área, é apresentada a Figura 2.

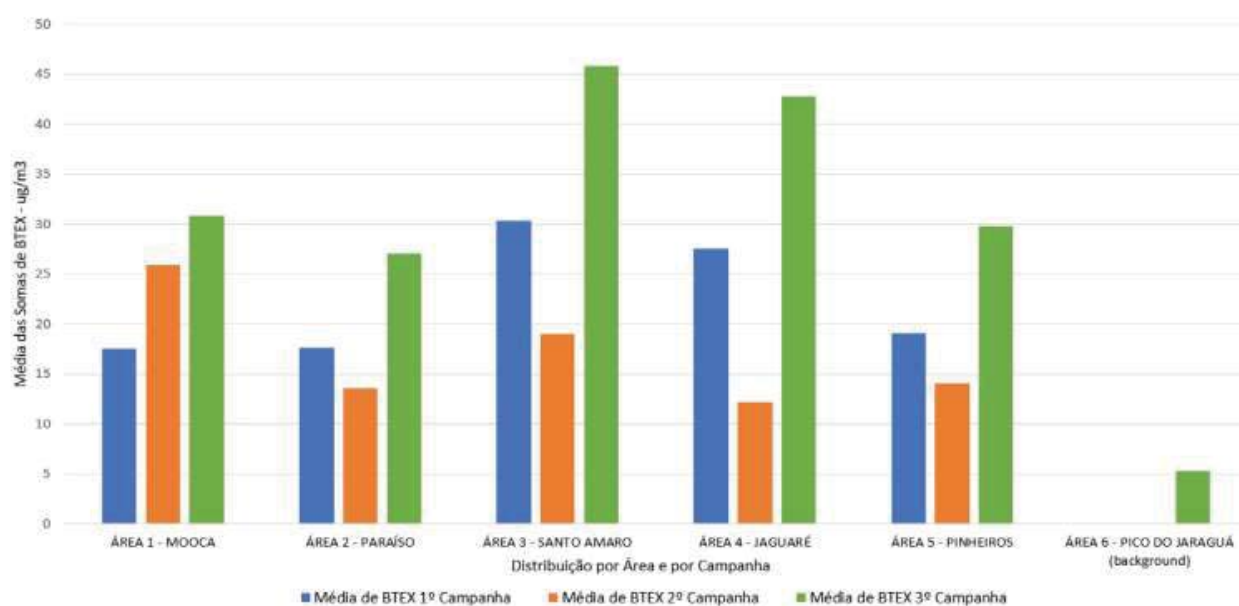


Figura 2 – Distribuição das concentrações médias de BTEX por campanha e por área amostrada

A partir deste gráfico é possível observar que a terceira campanha quantificou as maiores concentrações do grupo BTEX, inclusive com quantificações no *background*.

Em função da diminuição do isolamento social causado pela pandemia Covid-19, no decorrer da segunda campanha de amostragem a média diária de circulação de veículos teve um aumento de 500.000 veículos. Contudo, mesmo com este aumento a segunda campanha apresentou as menores médias de concentrações de BTEX quando comparados com a primeira campanha. Tal fato pode estar associado com as condições de dispersão de poluentes, em função da atmosfera, na estação verão, apresentar melhores condições para dispersão e remoção de poluentes, como maior velocidade do vento e precipitação, respectivamente. A única exceção foi na Área 1 – Mooca, onde na primeira campanha obteve-se uma concentração média menor que na segunda campanha.

Comparando as campanhas de amostragem realizadas somente na estação inverno, a terceira campanha obteve uma média de concentração sempre maior que a primeira campanha. Este comportamento pode ser decorrente do aumento relevante da média diária de circulação de veículos, cerca de 1.000.000 de veículos a mais na última campanha.

Nota-se que as Áreas Jaguaré e Santo Amaro possuem perfis semelhantes em termos de concentrações de BTEX, e tal condição pode estar associada a presença de postos de combustíveis cuja distância dos pontos de coleta foram entre 100 m e 500 m, respectivamente e podem contribuir para emissões de BTEX na atmosfera. As emissões do abastecimento de veículos nos pontos contribuem em cerca de 26% para o aporte de hidrocarbonetos para a atmosfera, conforme Cetesb (2022b).

As áreas Paraíso e Pinheiros também possuem perfis de concentrações semelhantes. Uma possível explicação para tal condição de similaridade pode estar associada ao perfil de ocupação da região, sendo ambas as áreas com perfil residencial e comercial localizado em zonas mais centrais da cidade. Tal característica possivelmente pode indicar um mesmo padrão de flutuação de veículos, que foi alterado em função da pandemia da Covid-19.

A única área que apresentou um padrão de aumento das concentrações entre a primeira campanha para a segunda campanha foi a Mooca. Tal fato pode estar associado ao aumento de veículos diretamente relacionado com a diminuição do isolamento social decorrente da pandemia.

A influência que o isolamento social necessário em função da Covid-19 causou em estudos de emissões atmosféricas para COVs em centros urbanos, também foi notada em outros estudos, conforme Pei et al. (2022), Connerton et al. (2020), Sahu et al. (2022), Rudke et al. (2021) e Ce-

tesb (2022b). De modo geral, nestes estudos citados foram identificadas quedas das concentrações de diversos poluentes como, NO_2 , $\text{MP}_{2,5}$, MP_{10} , CO, e COVs no maior período do isolamento e um aumento gradual das concentrações conforme o isolamento diminuía com o tempo. Em Sahu et al. (2022), durante o isolamento social o decaimento das concentrações de BTEX foi quatro a cinco vezes quando comparado a períodos anteriores a pandemia da Covid-19. Outros estudos voltados para São Paulo, conforme Cetesb (2022b), foram notados decréscimos mais discretos de concentrações de BTEX em função do isolamento social, na ordem de 12% de diminuição. Em Rudke et al. (2021), outros poluentes na cidade de São Paulo como CO e NO_x reduziram 30% e $\text{MP}_{2,5}$, MP_{10} reduziram 15% e 8%, respectivamente.

Na Figura 3 está apresentada a distribuição das concentrações médias de BTEX das três campanhas de cada área estudada. Para a construção do gráfico foram utilizadas todas as concentrações de BTEX detectadas em todos os pontos de amostragem em todas as campanhas realizadas e efetuada a média por área.

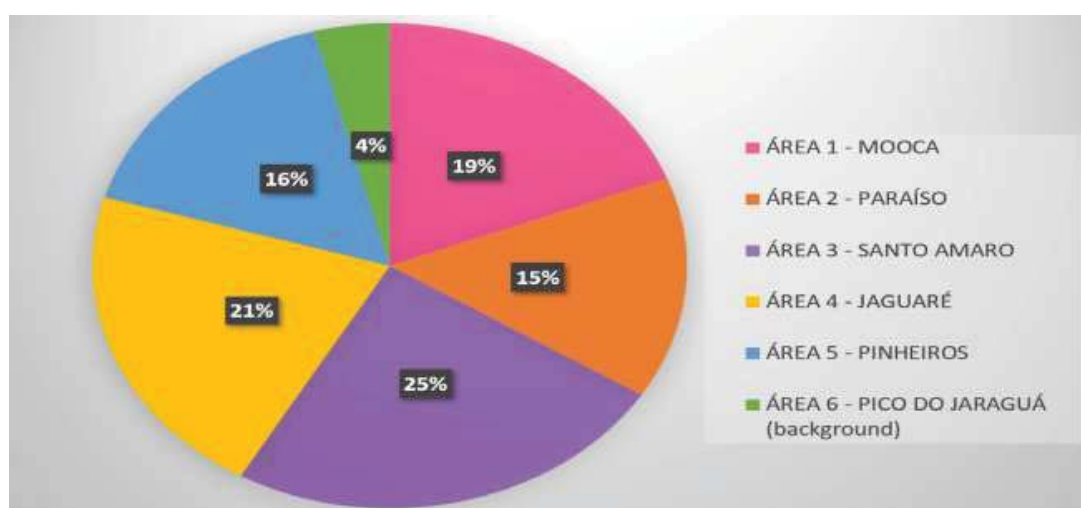


Figura 3 – Distribuição das concentrações médias de BTEX das três campanhas, por área estudada

Observa-se, na Figura 3, que a região de Santo Amaro foi a mais impactada, com 25% das concentrações médias de BTEX. Na sequência aponta-se a Área 4 – Jaguaré com 21%, Área 1 – Mooca com 19%, Área 5 – Pinheiros com 16%, Área 2 – Paraíso com 15%, e por último a Área 6 – Pico do Jaraguá com 4%, sendo esta último o ponto de *background*.

Ressalta-se que a região de Santo Amaro possui um caráter industrial/comercial com alguns locais residenciais. É notório que a região possui vias de tráfegos intenso como a avenida das Nações Unidas e avenida Washington Luís.

Com relação a Área 5 – Pinheiros, o local de instalação dos amostradores passivos é uma rua residencial e com baixo tráfego de veículos. Esta característica ajuda a explicar as menores concentrações de BTEX encontradas frente as demais áreas. Já a Área 2 – Paraíso, apesar de estar localizada em umas das vias com maiores congestionamento da cidade, Avenida 23 de maio, conforme CET (2019), foi notada a menor média de BTEX, este fato provavelmente está relacionado a redução significativa de veículos no decorrer da pandemia.

Em todas as áreas estudadas, com exceção da Área 6 – Pico do Jaraguá, existem postos de combustíveis nas adjacências. Considerando um raio de 500 m a partir dos pontos de amostragem, a Área 1 – Mooca, Área 2 – Paraíso e Área 4 – Jaguaré, possuem quatro postos de combustíveis nas proximidades, com destaque para a Área 4 com dois postos há menos de 100 m de pelo menos um ponto de amostragem.

A Área 3 – Santo Amaro possui três postos de combustíveis nas adjacências e a Área 2 – Pinheiros, possui apenas dois postos num raio de 500 m.

Emissões durante o abastecimento de combustível nos veículos, contribuem para emissão de hidrocarbonetos para atmosfera. Além deste tipo de emissão, também existe a emissão evaporativa, que se constitui em emissões a partir da evaporação dos gases armazenados nos tanques dos veículos, e também as emissões a partir do tubo de escapamento dos veículos, diretamente ligadas a queima incompleta dos combustíveis nos motores.

De acordo com Cetesb (2022b), no estado de São Paulo, em 2020, a distribuição das emissões de hidrocarbonetos a partir da soma de todos os tipos de combustíveis utilizados em automóveis é a seguinte: i) escapamento de veículos: 16 mil t; ii) evaporativa: 11 mil t; e iii) abastecimento: 9,7 mil t, representando cerca de 44%, 30% e 26% respectivamente para cada tipo de emissão. Desta forma, a principais contribuições de hidrocarbonetos em automóveis são a partir das emissões dos tubos de escapamento, seguidas das evaporativas e por último das emissões de transferência de combustíveis em postos de combustível.

Assim, a influência de postos de combustíveis devido a sua proximidade com os pontos de amostragem pode ser considerada relevante e pode influenciar os resultados obtidos nas campanhas de amostragens.

Razões entre Tolueno e Benzeno (T/B)

Uma das formas comumente utilizadas na literatura para avaliar se os compostos benzeno e tolueno são provenientes da mesma origem é a determinação da razão das concentrações de tolueno e benzeno (T/B). Gelen-

csér, Siszler e Hlavay (1997) e Miller et al. (2011), sugeriram que esta razão seria um bom indicador para avaliar a proximidade de fontes veiculares.

Deve-se observar que as reatividades e tempos de vida na atmosfera são diferentes entre os diversos compostos BTEX, especialmente em reações fotoquímicas de formação de ozônio troposférico (Alves; Tomé, 2007; Alvim et al., 2011; 2014; Carter, 2010; Carter; Heo, 2013). Com relação ao tolueno e benzeno especificamente, o primeiro se mostra muito mais reativo e com tempo de vida menor na atmosfera do que o benzeno e isto pode interferir na razão T/B, dependendo da distância das fontes de emissão (Gelencsér; Siszler; Hlavay, 1997).

Para se obter as razões entre tolueno e benzeno (T/B) neste estudo, utilizou-se a média aritmética de todas as concentrações quantificadas de benzeno e tolueno resultando na razão T/B igual a 1,6. Isto indica que, neste estudo, a origem das concentrações de benzeno e tolueno de forma geral são provavelmente as emissões veiculares. A razão T/B no presente trabalho variou entre 0,3 a 4,2 entre os diversos pontos de amostragem. O Quadro 1 apresenta um resumo das razões T/B obtidas.

Quadro 1 – Resumo das razões entre as concentrações de tolueno e benzeno (T/B) por área

Áreas	Razão T/B
1 – Mooca	1,4
2 – Paraíso	1,2
3 – Santo Amaro	1,4
4 – Jaguaré	2,0
5 – Pinheiros	1,8
Média das Áreas	1,6

Analisando os dados do Quadro 1 nota-se que as áreas com as maiores razões de T/B foram Jaguaré e Pinheiros, respectivamente. Mooca e Santo Amaro apresentaram a mesma razão e Paraíso apresentou a menor razão entre as áreas avaliadas. Conforme literatura citada, todas as razões indicam que as concentrações de tolueno e benzeno são provenientes de emissão veiculares.

Conforme indicado por Miller et al. (2011), são esperadas razões entre 1,5 a 3,0, e as variações encontradas podem ser decorrentes da composição dos combustíveis utilizados em diferentes regiões, bem como tipos diferentes de veículos. Em outros estudos, como Sánchez (2019), nota-se que as razões T/B apresentadas variam entre 0,2 a 4,8 no Brasil, com média de 2,7.

Ainda se nota, em estudo conduzido em Cetesb (2022a), que foram observadas razões de T/B entre 3,2 a 4,2 no bairro de Pinheiros utilizando amostragem ativa com 24 horas de coleta; em São José dos Campos foram verificadas razões entre 2,6 a 4,7 também utilizando amostradores ativos.

Ainda de acordo com Gelencsér, Siszler e Hlavay (1997), o radical hidroxila (OH), contribui para a redução das concentrações de tolueno e benzeno através do ciclo fotoquímico na atmosfera. De todo modo, em função da alta reatividade do tolueno quando comparado com o benzeno é de se esperar que haja uma diminuição das razões T/B ao se distanciar das fontes em função da rápida degradação do tolueno.

Avaliação dos Dados com Análise de Componentes Principais (PCA)

Para auxílio no tratamento de dados e para identificar quais são as variáveis com maior peso nas alterações da qualidade do ar neste estudo, foi realizado um tratamento estatístico utilizando Análise de Componentes Principais (PCA).

Conforme Abdi e Williams (2010), PCA é provavelmente a técnica estatística multivariada mais popular atualmente e tem sido usada por quase todas as disciplinas científicas. O uso desta técnica permite avaliar uma estrutura oculta dentro de um conjunto de dados intercorrelacionados e identificar um padrão de similaridade das variáveis e representá-las em planos ortogonais. Outros estudos para avaliação de poluição atmosférica com amostradores passivos também utilizaram esta ferramenta estatística conforme notado em Cruz et al. (2017), Bozkurt et al. (2018) e Petracchini et al. (2016).

Desta forma, para realizar a avaliação com a técnica estatística PCA foram utilizados todos os resultados das campanhas de amostragem realizadas, com exceção da Área 6 – Pico do Jaraguá, pois possui apenas dois dados.

Juntamente com os resultados analíticos foram utilizadas as concentrações de poluentes atmosféricos, CO, MP_{2,5}, MP₁₀, NO_x e NO₂ das estações da Cetesb, bem como os dados meteorológicos de temperatura, velocidade do vento e precipitação, provenientes da estação IAG-USP. Também foram utilizados os dados obtidos da quantidade de veículos em circulação ao longo das campanhas.

No momento da quantificação dos resultados analíticos dos compostos do grupo BTEX, obteve-se do laboratório a detecção dos compostos cloreto de vinila, percloroetileno, substâncias importantes para verificar se a origem pode ser a partir de uso de solventes ou de indústrias, e os compostos 1,3,5 trimetilbenzeno e 1,2,4 trimetilbenzeno que podem ser emitidos por fontes veiculares como também por fontes industriais.

Os limites de detecção dos compostos acima são os seguintes; cloreto de vinila 3,2 μg e; percloroetileno 1,85 μg ; 1,2,4 trimetilbenzeno 1,84 μg ; 1,3,5 trimetilbenzeno 1,11 μg . Os compostos 1,2,4 trimetilbenzeno e 1,3,5 trimetilbenzeno foram quantificados em cerca de 35% das amostras analisadas, o composto percloroetileno foi quantificado em cerca de 20% das amostras e o composto cloreto de vinila em cerca de 10% das amostras.

As substâncias cloreto de vinila e percloroetileno são compostos eteno clorados, com átomos de cloro e carbono em sua composição. O composto percloroetileno é amplamente usado como solvente em indústrias e como desengraxante de metais. O produto cloreto de vinila é um subproduto resultante da degradação do percloroetileno. Ambos os compostos são carcinogênicos, conforme Usepa (2012).

De acordo com Usepa (2016), os compostos 1,2,4 trimetilbenzeno e 1,3,5 trimetilbenzeno são isômeros do trimetilbenzeno conhecido como um hidrocarboneto aromático. Estes compostos são obtidos durante o refino do petróleo e são comumente utilizados nas indústrias, e podem ser encontrados na gasolina.

A partir dos resultados obtidos conforme Figura 4, verifica-se que quatro componentes são suficientes para explicar quase 85% da variância dos dados e três componentes explicam cerca de 80% da variância. Observa-se ainda que uma componente já explica cerca de 40% da variância obtida, e assim, possui uma forte influência nos dados obtidos. As demais componentes identificadas como 2 a 4 possuem influências próximas entre si, de 10% a 20%. As demais componentes 5 a 7 possuem influência menor, abaixo de 10% nos dados obtidos.

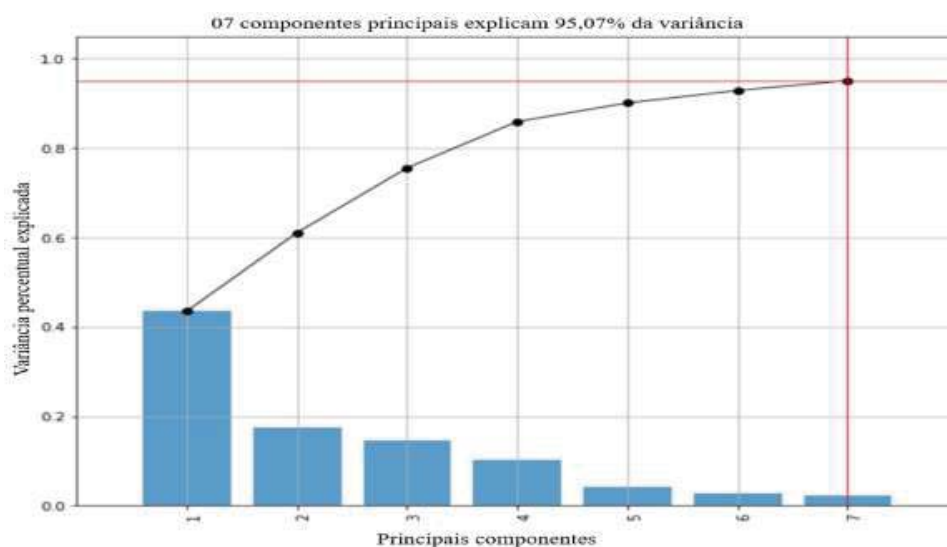


Figura 4 – Distribuição das sete Componentes Principais – Explicação da variância cumulativa

Nas Figura 5 e 6 são apresentados os gráficos das principais componentes com todos os dados obtidos nas campanhas de amostragem em 2 e 3 dimensões, respectivamente.

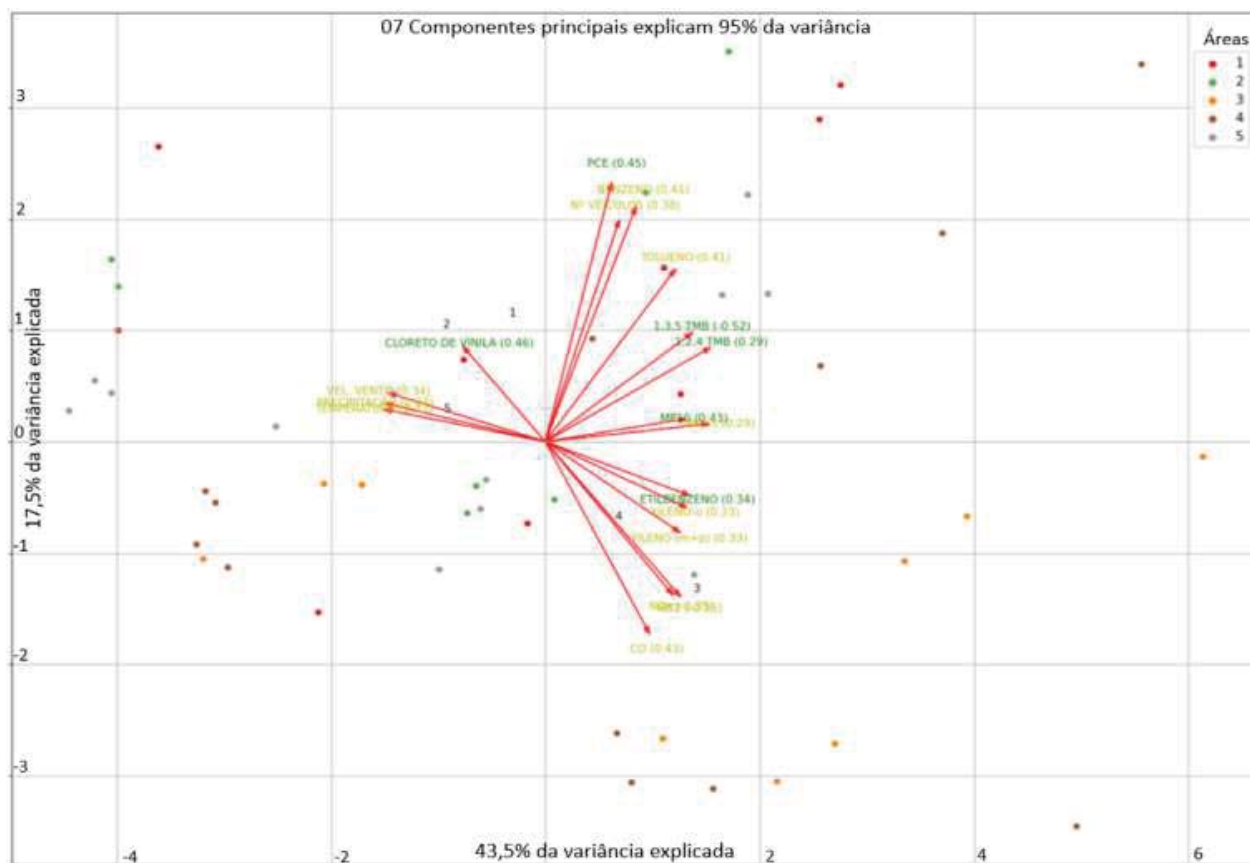


Figura 5 – Gráfico das principais componentes com todos os dados obtidos nas campanhas de amostragem, em duas dimensões

De modo geral, o eixo da componente principal do gráfico representa 43,5% e neste são observados os poluentes atmosféricos, os compostos BTEX, os isômeros trimetilbenzeno e o número de veículos em circulação nas campanhas. Enquanto o segundo eixo das componentes apresenta variáveis meteorológicas com 17,5% de representatividade.

O fato de as variáveis meteorológicas estarem em eixo oposto aos dos poluentes indica a influência que estas variáveis têm nas concentrações dos compostos, possuindo um comportamento inversamente proporcional, como já observado anteriormente nos estudos de correlação.

É possível verificar que o número de veículos foi um fator de forte correlação e influência para compostos como benzeno e tolueno indicando uma grande similaridade entre si, pois as componentes de benzeno, tolue-

no e número de veículos, em ambas as figuras, sempre são muito próximas entre si e possuem uma maior distância do eixo de origem.

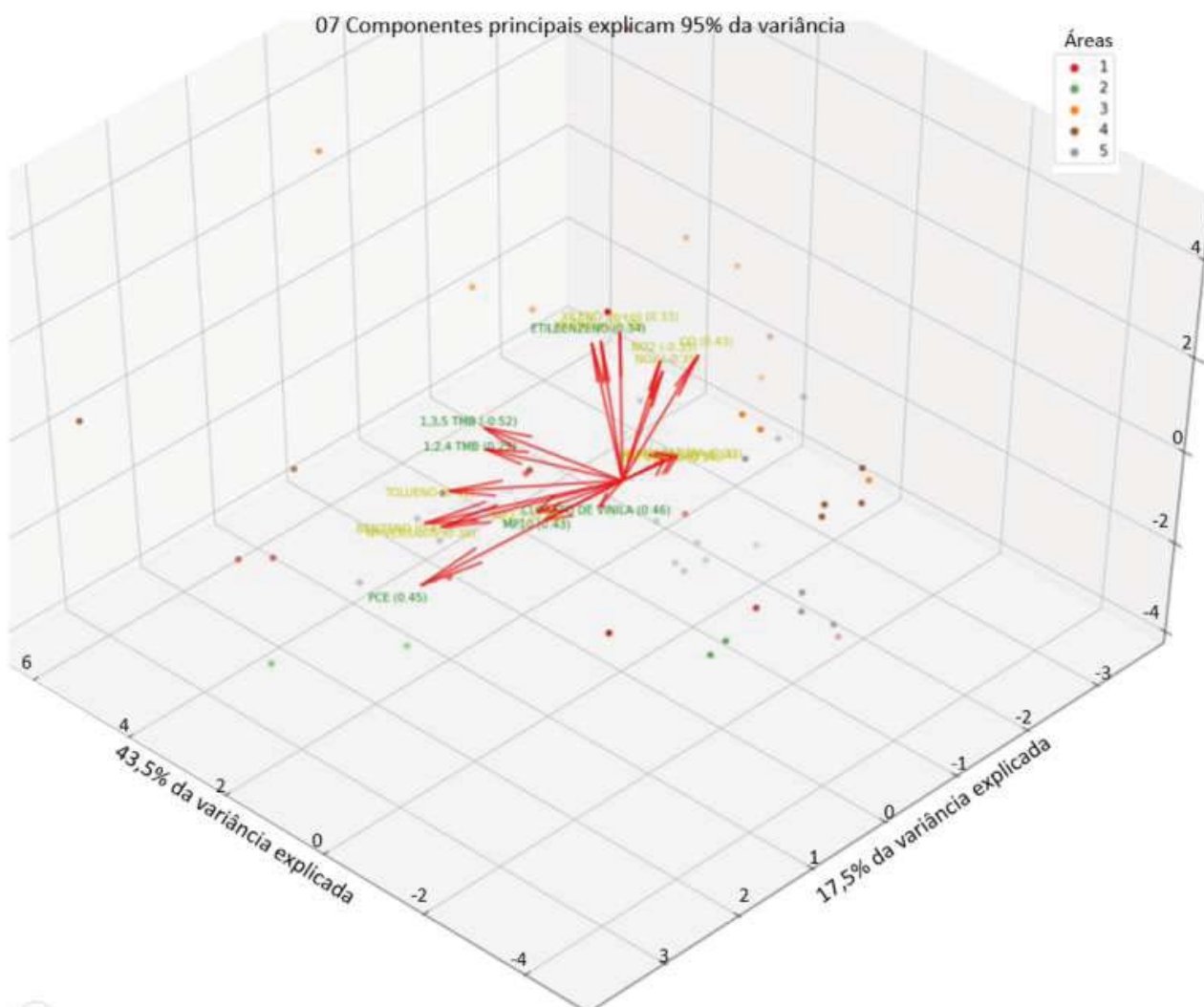


Figura 6 – Representa a análise das principais componentes em três dimensões

Foram notadas outras similaridades entre os isômeros do trimetilbenzeno e $MP_{2,5}$ com MP_{10} , etilbenzeno e xilenos, NO_x e NO_2 . Apenas o composto cloreto de vinila não apresentou correlação com os dados avaliados na análise de componentes principais. Esperava-se que o cloreto de vinila apresentasse uma correlação maior com o composto percloroetileno pelo fato de ser um subproduto deste último.

Os resultados obtidos com a técnica PCA foram satisfatórios e foi possível verificar que o aumento no número de veículos durante as campanhas foi o fator com maior peso para os resultados de benzeno e tolueno identificados no ar na cidade de São Paulo, neste estudo.

Avaliação dos Dados com Fatoração de Matriz Positiva (PMF)

A existência de múltiplas fontes em amostras provenientes de ar atmosférico pode ser comum, especialmente em grandes centros urbanos como na cidade de São Paulo, notadamente por conta de emissões veiculares e decorrentes de processos industriais.

Assim, com o intuito de identificar as principais fontes e a sua contribuição nas amostras de ar atmosférico coletadas neste estudo, foi realizada uma análise dos dados usando a técnica de fatoração de matriz positiva.

De acordo com Brown et al. (2015), a fatoração de matriz positiva é um modelo e ferramenta de análise de dados que decompõe uma matriz de dados de amostra especiada em duas ou mais matrizes para entender as fontes que afetam os dados da amostra especiada e as suas contribuições.

O modelo usado neste estudo é o EPA PMF 5.0 2022, disponibilizado gratuitamente pela Usepa. Conforme, Usepa (2023b), o modelo EPA PMF é um modelo matemático que analisa um grande número de variáveis em conjunto de dados analíticos complexos para combinação de tipos de fontes e contribuição de cada uma delas.

Ainda de acordo com Usepa (2023b), este modelo pode analisar uma ampla gama de dados de amostras ambientais como; sedimentos, águas de superfície e ar ambiente.

Para realizar a análise de dados utilizando o PMF, foram consideradas todas as amostras de ar atmosférico coletadas neste estudo, com exceção da Área 6 – Pico do Jaraguá, por esta região ser o *background* deste estudo.

A análise com o PMF necessita os dados de concentração dos compostos orgânicos voláteis, as medições dos poluentes atmosféricos e, deve ser considerada uma margem de incerteza nos dados. A margem de incerteza considerada na análise do PMF foi de 30%. Esta margem foi considerada de acordo com a variação de resultados permitida no método analítico Usepa TO-17, referente aos amostradores passivos, conforme Usepa (1999).

Juntamente com os resultados analíticos deste trabalho foram utilizadas as medições de poluentes atmosféricos, CO, MP_{2,5}, MP₁₀, NO_x e NO₂ das estações da Cetesb.

Após realizar as primeiras estimativas de análises com o PMF, o padrão de fontes que melhor se ajustou, considerando os poluentes considerados neste estudo, foi para três fatores, indicando a contribuição de três principais fontes.

As possíveis principais fontes foram definidas como: 1) emissões veiculares a partir de veículos pesados ou movidos a diesel; 2) emissões

industriais e uso de solventes; 3) emissões veiculares a partir de veículos leves, ou movidos principalmente a gasolina.

Para cada padrão de fonte foi utilizado um composto marcador de origem, que foi definido com base na literatura. Este tipo de associação entre compostos marcadores e fontes potenciais foi utilizado em estudos similares como Dumanoglu et al. (2014).

Para o fator 1 o composto marcador utilizado foram os óxidos de nitrogênio. Conforme Cetesb (2022b), 67% das emissões de óxidos de nitrogênio são provenientes de caminhões movidos a diesel.

O composto marcador utilizado para definição da fonte potencial do fator 2 foi o cloreto de vinila. Conforme Cetesb (2013) e Dumanoglu et al. (2014), este composto é comumente utilizado em indústrias, geralmente petroquímicas, e também utilizado na formulação de solventes e na limpeza industrial.

Com relação ao fator 3, o composto marcador utilizado para esta fonte foi o benzeno. Conforme Cetesb (2022b), uma das principais fontes deste composto são os veículos a gasolina, tanto pela emissão de produtos não queimados pelo escapamento, quanto pela evaporação em diferentes partes do veículo.

Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 7 que apresenta a distribuição dos poluentes em relação às principais fontes potenciais.

De acordo com esta figura, nota-se que os óxidos de nitrogênio possuem as maiores contribuições dentro do fator 1, relacionado às emissões de veículos movidos a diesel. Na sequência, outros compostos como CO e MP_{10} , $MP_{2,5}$ e 1,2,3 tricloropropano tiveram contribuições relevantes dentro desta fonte.

Os compostos aromáticos como o grupo BTEX e os isômeros do trimetilbenzeno tiveram participação menores. E, por fim, os compostos do grupo tetracloroetano e cloreto de vinila possuem as menores concentrações dentro desta fonte.

Já para o fator 2, fonte relacionada a emissões industriais e uso de solventes, destaca-se o composto cloreto de vinila com a maior contribuição. Na sequência nota-se o 1,2,3 tricloropropano, material particulado e o composto tetracloroetano. Especialmente o tetracloroetano pode ser encontrado junto com cloreto de vinila por pertencerem ao grupo de compostos halogenados. Os demais compostos como o grupo BTEX, trimetilbenzeno, óxidos de nitrogênio e CO tiveram participação menor dentro desta fonte.

Com relação a potencial fonte do fator 3, relacionado às emissões de veículos leves, especialmente gasolina, o grande destaque são os compostos do grupo BTEX. Os demais compostos tiveram participação menores, com

exceção do tetracloroetano que manteve uma contribuição relevante. Tal fato pode indicar a atuação de uma contribuição difusa para este composto dentro desta fonte.

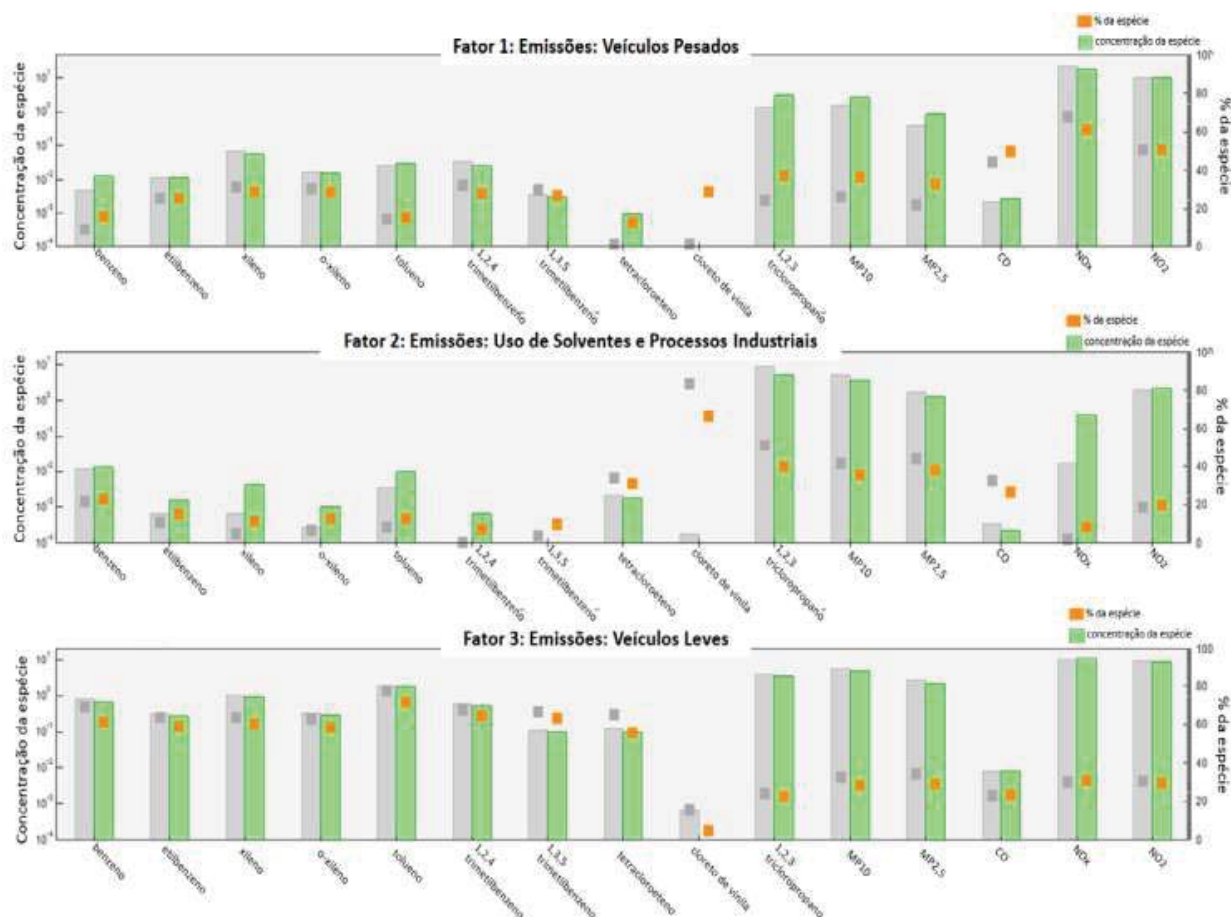


Figura 7 – Distribuição dos poluentes em relação às principais fontes potenciais

Para sintetizar os resultados de participação de cada poluente foi elaborado o gráfico mostrado na Figura 8. Nela, temos os fatores relacionados às emissões veiculares, sendo fator 1 (veículos pesados), e 3 (veículos leves), correspondem a cerca de 75 a 85% das concentrações do grupo BTEX. Enquanto as emissões relacionadas a processos industriais, fator 2, contribuem com cerca de 25% a 15% das concentrações do grupo BTEX. Tal distribuição é compatível com dados da Cetesb (2019b), onde é observado que 16% das emissões de hidrocarbonetos na cidade de São Paulo são provenientes de processos industriais.

Desta forma, a análise com PMF permitiu identificar três principais fontes para os poluentes considerados neste estudo. A principal fonte identificada foi a emissão veicular, a qual foi particionada em emissões prove-

nientes de veículos movidos a gasolina e emissões provenientes de veículos a diesel. Além destas fontes, também foi identificada potencial fonte relacionada às emissões industriais e uso de solventes.

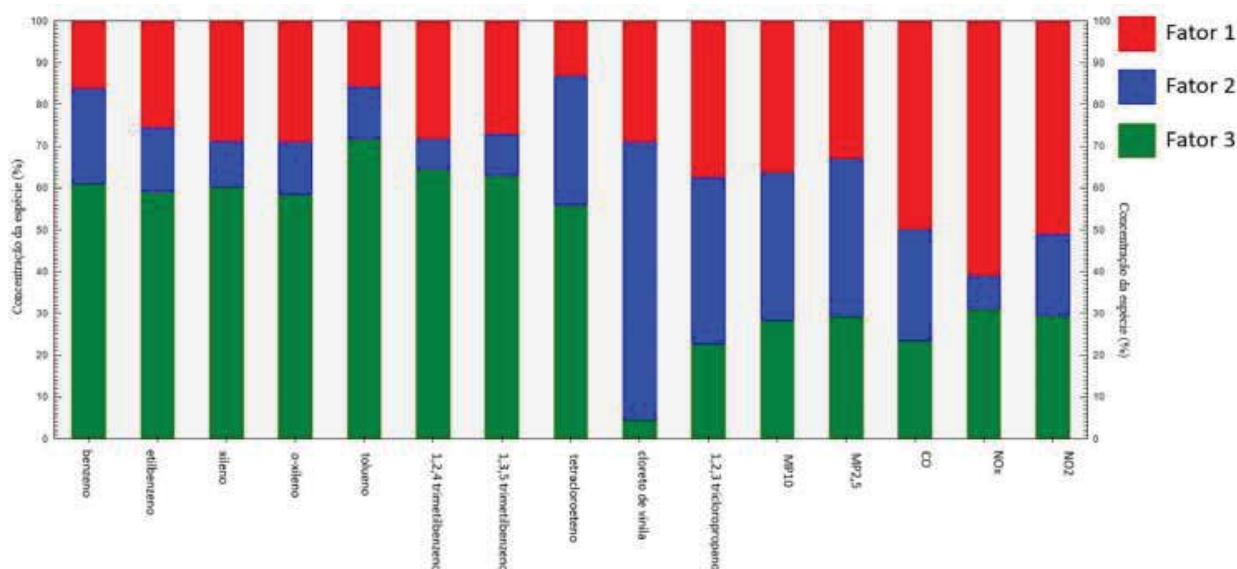


Figura 8 – Participação de cada poluente avaliado dentro os fatores observados

CONCLUSÃO

Foram verificadas concentrações de BTEX em todas as áreas selecionadas por este estudo na cidade de São Paulo, em todas as três campanhas, inclusive foram detectadas concentrações de benzeno e tolueno na Área 6, definida como *background*, localizada no Pico do Jaraguá, na última campanha.

Os locais apresentaram concentrações significativas de BTEX, sendo que, considerando as três campanhas, a Área 3 – Santo Amaro foi a de maior presença destes compostos, com média de $31,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$; a Área 4 – Jaguaré foi a de segunda maior presença, com média $27,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, seguida por Área 1 – Mooca com média de $24,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Área 5 – Pinheiros com média de $21,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Área 2 – Paraíso com média de $19,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Na terceira campanha, realizada já com menores restrições em termos de epidemia de Covid-19 e no período de inverno, foram verificadas concentrações de benzeno acima do valor guia da OMS da Comunidade Europeia, definido em $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, em várias áreas da cidade, o que é preocupante em termos de saúde da população.

Os resultados obtidos com a técnica PCA foram satisfatórios e foi possível verificar que o aumento no número de veículos durante as cam-

panhas foi o fator com maior peso para os resultados de benzeno e tolueno obtidos no ar da cidade de São Paulo, neste estudo. O eixo da principal componente explicou cerca de 43% dos dados e aglomera elementos como os poluentes atmosféricos, BTEX, e o aumento do número de veículos. Sendo este último fator o que possui maior similaridade nos resultados de benzeno e tolueno, justificando suas concentrações.

Especialmente com relação aos BTEX, as análises com o modelo PMF permitiram identificar três principais fontes. A principal fonte identificada são as emissões provenientes de veículos leves, especialmente a gasolina, seguida das emissões de veículos a diesel. Além destas principais fontes, também foi verificada potencial contribuição de emissões provenientes de indústrias e uso de solventes.

Ainda em relação às principais fontes identificadas, cabe ressaltar que, conforme Cetesb (2022a), a frota de veículos da cidade de São Paulo está distribuída da seguinte forma; 6% por veículos a diesel, 29% por veículos a gasolina, 63% por veículos movidos a gasolina e etanol (*flex fuel*) e 1% por veículos somente a etanol. A partir desta distribuição nota-se que a composição de veículos que contribuem para emissão de BTEX no ar atmosférico da cidade de São Paulo, diesel e gasolina, é relevante e sugere-se a adoção de políticas públicas que incentivem a substituição destes combustíveis por outros com menores taxas de emissão de BTEX.

De forma geral, o conhecimento que este estudo trouxe, a partir dos resultados obtidos com os amostradores passivos, permitiu caracterizar a qualidade do ar nas regiões selecionadas na cidade de São Paulo, período de 2020 e 2021, e identificar as regiões mais afetadas com concentrações de BTEX, especialmente o benzeno com concentrações acima do valor do limite inferior das médias urbanas de benzeno apresentado pelo guia da WHO (2000).

As conclusões obtidas neste estudo contribuíram para identificar que a principal fonte relacionada à presença dos BTEX na cidade de São Paulo tem origem veicular, com destaque principal para veículos movidos a gasolina e associadas diretamente a vias com tráfego intenso de veículos.

Em função das fases do isolamento social decorrente da pandemia de Covid-19, notou-se um aumento gradual e relevante de veículos no curso das campanhas de amostragem à medida que o isolamento diminuía. Esta condição permitiu entender melhor o peso que as emissões veiculares possuem em atmosferas urbanas.

Este trabalho de pesquisa foi o primeiro na cidade de São Paulo a distribuir amostradores passivos para ar atmosférico em função das principais vias de tráfego, associado ao uso e ocupação do solo. Espera-se que

mais estudos como estes sejam realizados com o intuito de confirmar os resultados observados, principalmente em função da pandemia de Covid-19 ter alterado os fluxos normais de circulação de veículos ao longo das campanhas.

Em função das dimensões geográficas e populacionais da cidade de São Paulo, verifica-se a necessidade de ampliação da rede de monitoramento da Cetesb para monitoramento das concentrações de BTEX em mais áreas, não ficando restrita somente à região de Pinheiros.

REFERÊNCIAS

- ABDI, H.; WILLIAMS, L. Principal component analysis. *WIREs Computational Statistics*, v. 2, n. 4, p. 433-459, 2010. <https://doi.org/10.1002/wics.101>
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO/IEC17025:2017 *Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração*: Referências. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.
- ALBUQUERQUE, E. L. *Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da Região Metropolitana de São Paulo*. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2007.
- ALVES, C.; TOMÉ, M. Assessment of air quality in Viana do Castelo, Portugal, in the scope of the Polisprogramme. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1555-1562, 2007.
- ALVIM, D. S.; GATTI, L. V.; SANTOS, M. H.; YAMAZAKI, A. Estudo dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 16, n. 2, p. 189-196, 2011. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522011000200013>
- ALVIM, D. S.; GATTI, L. V.; CORREA, S. M.; PRETTO, A.; ROSSATTI, C. S.; ORLANDO, J. P. Compostos orgânicos voláteis: principais precursores de ozônio na Cidade de São Paulo. *Ciência e Natura*, v. 36, n. 2, p. 434-444, 2014. <https://doi.org/10.5902/2179460X13126>
- ANDRADE, M. F. et al. Air quality in the megacity of São Paulo. Evolution over the last 30 years and future perspectives. *Atmospheric Environment*, v. 159, p. 66-82, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.051>

BOZKURT, Z. et al. Atmospheric concentrations of SO₂, NO₂, ozone and VOCs in Düzce, Turkey using passive air samplers: Sources, spatial and seasonal variations and health risk estimation. *Atmospheric Pollution Research*, v. 9, n. 6, p. 1146-1156, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.05.001>

BROWN, S. G. et al. Methods for estimating uncertainty in PMF Solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF Results. *Science of The Total Environment*, v. 518-519, p. 626-635, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.022>

CARTER, W. P. L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, v. 44, n. 40, p. 5324-5335, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.026>

CARTER, W. P. L.; HEO, G. Development of revised SAPRC aromatics mechanisms. *Atmospheric Environment*, v. 77, 404-414, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.021>

CET – COMPANHIA DE ENGENHARIA DE TRÁFEGO. *Mobilidade no sistema viário principal* - volume 2018. São Paulo, CET, 2019. Disponível em: <https://www.cetsp.com.br/media/969813/relatorio-msvp-2018.pdf> Acesso em: 20 jan. 2020.

CET – COMPANHIA DE ENGENHARIA DE TRÁFEGO. Especial Covid-19, Boletins diários de mobilidade e trânsito. São Paulo, CET, 2020. Disponível em: [https://www.cetsp.com.br/consultas/especial-covid-19/boletins-diarios-de-mobilidade-e-transito-\(divididos-ano-a-ano\)/boletins-2020.aspx](https://www.cetsp.com.br/consultas/especial-covid-19/boletins-diarios-de-mobilidade-e-transito-(divididos-ano-a-ano)/boletins-2020.aspx) Acesso em: 07 out. 2021.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *1º Inventário de emissões antrópicas de gases de efeito estufa diretos e indiretos do Estado de São Paulo*. Emissões do setor de processos industriais e uso de produtos. São Paulo: Cetesb, 2013. Disponível em https://cetesb.sp.gov.br/inventario-gee-sp/wp-content/uploads/sites/34/2014/04/primeiro_inventario_setor_industria_web1.pdf Acesso em: 15 fev. 2020.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Avaliação de benzeno, tolueno, o-xilenos, m, p-xileno e etilbenzeno na atmosfera da estação de monitoramento de Pinheiros* – Município de São Paulo – SP 2013-2014. São Paulo, Cetesb, 2016. Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2013/12/Relatorio-BTEX.pdf>. Acesso em: 14 maio 2020.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO.

Emissões Veiculares no Estado de São Paulo, 2018. São Paulo: Cetesb, 2019a. Série Relatórios. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/wp-content/uploads/sites/6/2020/02/Relat%C3%B3rio-Emiss%C3%B5es-Veiculares-no-Estado-de-S%C3%A3o-Paulo-2018.pdf> Acesso em: 29 nov. 2020.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, 2018*. São Paulo, Cetesb, 2019b. Série Relatórios. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2019/07/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-do-Ar-2018.pdf> Acesso em: 29 nov. 2020.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Emissões Veiculares no Estado de São Paulo, 2020*. São Paulo, Cetesb, 2022a. Série Relatórios. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/wp-content/uploads/sites/6/2022/03/Relatorio-Emissoes-Veiculares-2020.pdf> Acesso em: 04 jul. 2022.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Estudo dos compostos orgânicos voláteis (COVs) na atmosfera do município de São Paulo (Pinheiros) – SP. São Paulo: Cetesb, 2022b. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2022/05/Estudo-dos-Compostos-Organicos-Volateis-COV-na-atmosfera-do-municipio-de-Sao-Paulo-Pinheiros-SP.pdf> Acesso em: 27 jul. 2022.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, 2022*. Série Relatórios. São Paulo, Cetesb, 2023. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2023/07/Relatorio-de-Qualidade-do-Ar-no-Estado-de-Sao-Paulo-2022.pdf> Acesso em: 16 nov. 2023.

CONNERTON, P. et al. Air Quality during COVID-19 in Four Megacities: Lessons and Challenges for Public Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 17, n. 14, 5067, 2020. <https://doi.org/10.3390/ijerph17145067>

CRUZ, L. P. S. et al. Assessment of BTEX concentrations in air ambient of gas stations using passive sampling and the health risks for workers. *Journal of Environmental Protection*, v. 8, n. 1, p. 12-25, 2017. <http://dx.doi.org/10.4236/jep.2017.81002>

DUMANOGLU, Y. et al. Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region. *Atmospheric Environment*, v. 98, p. 168-178, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.048>

GELENCSE, A.; SISZLER, K.; HLAVAY, J. Toluene-benzene concentration ratio as a tool for characterizing the distance from vehicular emission sources. *Environmental Science and Technology*, v. 31, n. 10, p. 2869-2872, 1997.

GODOI, R. H. M. et al. Healthy environment – indoor air quality of Brazilian elementary schools nearby petrochemical industry. *Science of the Total Environment*, v. 463-464, p. 639-646, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.043>

IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. *Agents classified by the IARC monographs*. volumes 1–129. Lyon: IARC, 2023. Last update: 5 May 2023. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php> Acesso em: 10 jul. 2023.

MILLER, L. et al. Spatial variability and application of ratios between BTEX in two Canadian cities. *The Scientific World Journal*, v. 11, p. 2536-2549, 2011. <https://doi.org/10.1100/2011/167973>

OLIVEIRA, M. C. C. *Uso de coletor passivo radial para medidas de BTEX atmosférico para aplicação em estudos de Saúde Pública*. 2008. Tese (Mestrado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PARALOVO, S. L. et al. Observations of atmospheric monoaromatic hydrocarbons at urban semi-urban and forest environments in the Amazon region. *Atmospheric Environment*, v. 128, p. 175-184, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.053>

PEI, C. et al. Decrease in ambient volatile organic compounds during the COVID-19 lockdown period in the Pearl River Delta region, south China. *Science of the Total Environment*, v. 823, 153720, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153720>

PETRACCHINI, F. et al. Gaseous pollutants in the city of Urumqi, Xinjiang: spatial and temporal trends, sources and implications. *Atmospheric Pollution Research*, v. 7, n. 5, p. 925-934, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2016.05.009>

PMSP – PREFEITURA DO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO. *Parcelamento, uso e ocupação do solo*. Lei municipal nº 16.402, de 22 de março de 2016. Zoneamento ilustrado. Disponível em: https://gestaourbana.prefeitura.sp.gov.br/wp-content/uploads/2016/03/GEST%C3%83O2-smdu-zoneamento_ilustrado.pdf Acesso em: 25 nov. 2019.

RUDKE, A. P. et al. How mobility restrictions policy and atmospheric

conditions impacted air quality in the State of São Paulo during the COVID-19 outbreak. *Environmental Research*, v. 198, 111255, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111255>

SAHU, L. K. et al. Impact of COVID-19 Pandemic Lockdown in Ambient Concentrations of Aromatic Volatile Organic Compounds in a Metropolitan City of Western India. *JGR Atmospheres*, v. 127, n. 6, e2022JD036628, 2022. <https://doi.org/10.1029/2022JD036628>

SÁNCHEZ, D. Y. *Influência das condições meteorológicas nas concentrações do benzeno e tolueno na Região Metropolitana de São Paulo: Interação com outros poluentes atmosféricos*. 2019. Tese (Mestrado em Ciências) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

UEDA, A. C. *Estudo de compostos orgânicos voláteis na atmosfera da Região Metropolitana de Campinas*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

USEPA – UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Carcinogenic effects of benzene: An update (draft report)*, 1998. EPA/600/P-97/001F. Washington: Usepa, 1998.

USEPA – UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Compendium Method TO-17 - Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in ambient air using active sampling onto sorbent tubes*. Washington: Usepa, 1999. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-11/documents/to-17r.pdf> Acesso em: 28 nov. 2023.

USEPA – UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Definition of VOC and ROG*. Last Revised January 2009. Disponível em https://www.arb.ca.gov/ei/speciate/voc_rog_dfn_1_09.pdf Acesso em: 12 maio 2020.

USEPA – UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Toxicological review of tetrachloroethylene*. EPA/635/R-08/011F. Washington: Usepa, 2012. Disponível em: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0106tr.pdf Acesso em: 27 jun. 2021.

USEPA – UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Toxicological review of trimethylbenzenes*. Washington: Usepa, 2016. Disponível em <https://iris.epa.gov/static/pdfs/1037tr.pdf> Acesso em: 28 abr. 2022.

USEPA – UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.

CY. *RSLs Regional Screening Levels – Generic Tables*. 2023a. Disponível em <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables> Acesso em: 30 nov. 2023.

USEPA – UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Positive Matrix Factorization Model for environmental data analyses*. 2023b. Disponível em: <https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses> Acesso em: 28 nov. 2023.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Air quality guidelines for Europe*. Second Edition – Regional Publications European Series, nº 91, 2000, 273p. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/107335> Acesso em: 21 mar. 2020.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Global Health Observatory - deaths by country*. Last updated in 2022-08-26. Disponível em: <http://apps.who.int/gho/data/node.main.BODAMBIENTAIRDTHS?lang=en> Acesso em: 30 set. 2023.