

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

Dayana Yordy Sánchez

**Influência das condições meteorológicas nas concentrações do
benzeno e tolueno na Região Metropolitana de São Paulo:
Interação com outros poluentes atmosféricos.**

São Paulo
2019

Dayana Yordy Sánchez

Influência das condições meteorológicas na concentração do benzeno e tolueno na Região Metropolitana de São Paulo: Interação com outros poluentes.

Versão Corrigida. O original encontra-se disponível na Unidade.

Dissertação apresentada ao Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Meteorologia
Orientadora: Prof. Dra. Adalgiza Fornaro

São Paulo
2019

AGRADECIMENTOS

A meus pais e família por todo seu amor, compreensão e apoio

A meu marido Jose Luis e meu filho por me dar forças e amor nos momentos mais difíceis

A minha orientadora Adalgiza Fornaro por ter acreditado e pela confiança depositada em mim, por todo o apoio, paciência, e por ter-se tornado parte de minha família

A minha sogra por sua ajuda e apoio

Aos amigos que me acompanharam desde o começo: Janet, Jose Angel, Maciel, Andrea, Yusvelys, Ramón, obrigada por todo seu apoio

Aos professores do IAG pela contribuição nesse trabalho

A CAPES pelo apoio financeiro

SUMÁRIO

1. Introdução.....	7
1.1. Região Metropolitana de São Paulo – RMSP.....	13
1.2. Influência das condições meteorológicas na concentração e dispersão de poluentes.....	16
1.3. Caracterização do problema e justificativa.....	21
1.4. Objetivos.....	22
2. Metodología.....	23
2.1. Coeficiente de correlação de Pearson.....	24
2.2. Gráficos Boxplot.....	25
3. Resultados e discussões.....	27
3.1. Caracterização das condições meteorológicas na RMSP durante o ano 2017.	27
3.2. Variação mensal das concentrações. Influência dos parâmetros meteorológicos.....	31
3.2.1 Condições meteorológicas e evolução temporal da CLP: Impacto na concentração de poluentes para o mês de agosto de 2017.....	37
3.3 Variabilidade horária das concentrações durante o ano 2017.....	54
3.4 Comparação com dados ambientais de outros locais de São Paulo, Brasil e outras cidades do exterior.....	56
4. Conclusões.....	58
5. Referências bibliográficas.....	60

RESUMO

Yordy D. S. **Influência das condições meteorológicas na concentração do benzeno e tolueno na Região Metropolitana de São Paulo: interação com outros poluentes.** Dissertação de Mestrado em Meteorologia, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

Os hidrocarbonetos (HCs) aromáticos monocíclicos, como o benzeno e o tolueno, estão entre os compostos orgânicos voláteis (COVs) de grande interesse tanto para estudos de reatividade atmosférica, devido à contribuição para formação de smog fotoquímico, quanto por efeitos nocivos diretos à saúde humana. A evaporação e queima incompleta de combustíveis é a principal fonte de benzeno e tolueno, além de atividades industriais e uso de solventes. A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é uma das maiores aglomerações urbanas do mundo com 21 milhões de habitantes e frota de mais de 7 milhões de veículos. A poluição do ar, com destaque para eventos de smog fotoquímico com altas concentrações de ozônio, tem sido um dos grandes problemas ambientais da RMSP. Devido à importância do benzeno e tolueno, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) iniciou o monitoramento destes compostos com frequência horária na estação Pinheiros, em conjunto com o monitoramento de outros poluentes. Neste trabalho avaliou-se o efeito das condições meteorológicas na variabilidade temporal da concentração do benzeno e tolueno medidos na estação Pinheiros durante o ano 2017, e as interações com outros poluentes (NO_2 , O_3 e CO). As concentrações mais altas foram observadas no período do inverno e a primavera (julho, agosto e setembro), decorrentes das condições desfavoráveis à dispersão dos poluentes, com máximos de 2,81 e 14,2 ppbv para benzeno e tolueno respectivamente, 3,70 ppm para CO, 203 e 208 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para NO_2 e O_3 , respectivamente. Os valores de concentração máxima do benzeno, tolueno, CO e NO_2 foram obtidos entre as 08 e 10 h da manhã e depois das 20 h, coincidindo com os horários de maior tráfego, e, portanto, aumento das emissões por queima de combustíveis. Valores mínimos foram obtidos entre as 13 e 18 h, associados à diluição e remoção em função do aumento da altura da camada de mistura e/ou da velocidade do vento nestes horários; assim como processos de remoção por reações fotoquímicas. A variação diária da concentração do O_3 , apresentou níveis mínimos de manhã cedo entre as 6 e 8 horas, iniciando uma subida por volta das 10 horas, atingindo os valores máximos as 15 horas. O benzeno e tolueno apresentaram correlação positiva significativa ($r > 0,8$) com o CO, reforçando influência das emissões veiculares. Análise mais detalhada para agosto de 2017 mostrou a complexidade das condições meteorológicas afetando a concentração dos compostos estudados, envolvendo eventos sinóticos como a passagem de frentes frias (FF) determinantes na diminuição na concentração de benzeno e tolueno. Enquanto que dias em que as alturas da camada limite convectiva e estável foram abaixo de 500m apresentaram concentrações mais altas de poluentes.

Palavras-chave: Benzeno, tolueno, condições meteorológicas, poluição do ar, megacidade.

ABSTRACT

Yordy, D.S., **Influence of meteorological conditions on the concentration of benzene and toluene in the Metropolitan Region of São Paulo: interaction with other pollutants.** Dissertation (Master in Meteorology). Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences, University of São Paulo, 2019.

Monocyclic aromatic hydrocarbons (HCs), such as benzene and toluene, are among the volatile organic compounds (VOCs) of great interest for both atmospheric reactivity studies, due to their contribution to the formation of photochemical smog, and for direct harmful effects on human health. The evaporation and incomplete burning of fuels is the main source of benzene and toluene, as well as industrial activities and the use of solvents. The Metropolitan Region of São Paulo (RMSP) is one of the largest urban agglomerations in the world with 21 million inhabitants and more than 7 million vehicles. Air pollution, especially photochemical smog events with high concentrations of ozone, has been one of the major environmental problems for RMSP. Due to the importance of benzene and toluene, the Environmental Company of the State of São Paulo (CETESB) began an hourly monitoring of these pollutants, among others, at Pinheiros Station. This work evaluated the meteorological conditions effects on the temporal variability of the benzene and toluene concentration and their interaction with other pollutants (NO₂, O₃ and CO) measured at the Pinheiros station during 2017. The highest concentrations were observed during winter (July, August and September), due to the unfavorable conditions for dispersion of pollutants, with maximums of 2.81 and 14.2 ppbv for benzene and toluene, respectively, 3.70 ppm for CO; 203 and 208 µg/m³ for NO₂ and O₃, respectively. The maximum concentration values of benzene and toluene were obtained between 08 and 10 a.m. and after 8 p.m., due to the heaviest traffic, at that time, which increases fuel-burning emissions. The minimum values were obtained between 1 and 6 p.m., which was associated to the dilution and transport as a function of the increase of the height of the mixture layer and/or the wind speed, as well as processes of removal by photochemical reactions. These compounds showed a significant positive correlation ($r > 0.8$) with CO, reinforcing the influence of vehicular emissions. More detailed analyses for August 2017 showed the complexity of the meteorological conditions affecting the concentration of the studied compounds. For example, synoptic events such as the passage of cold fronts (FF) caused the decrease in the concentration of benzene and toluene, while higher concentrations of benzene and toluene were associated with convective and stable layer conditions below 500 m.

Keywords: Benzene, toluene, weather conditions, atmospheric pollutants, megacity.

1. Introdução

O crescimento da população, o desenvolvimento industrial e urbano, somada a elevada frota de veículos automotores, provocaram aumento crescente da emissão de poluentes atmosféricos no mundo todo. Considera-se poluente qualquer substância presente no ar e que, pela sua concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, causando inconveniente ao bem-estar público, danos aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (<https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>). Historicamente, têm-se registros de eventos graves de poluição do ar desde metade do século vinte, com destaque para Donora-Pensilvânia em 1948 e Londres em 1952 (Seinfeld, 2004). Nesta última, a tragédia associada à intensa emissão de compostos de enxofre e material particulado pela queima de combustíveis (aquecimento nas residências, sistema de transporte e indústrias) com condições meteorológicas de estagnação atmosférica causou 4000 mortes agudas na primeira semana de dezembro de 1952, e mais de 12 000 fatalidades devido aos efeitos crônicos ocorridos até o final do inverno, em março de 1953 (Bell and Davis, 2001). Estes eventos de poluição do ar em condições de baixas temperaturas, alta umidade e concentrações de compostos de enxofre e material particulado foi denominado *smog* (*smoke+fog*). Também neste período na cidade de Los Angeles, em condições meteorológicas distintas dos eventos acima, observou-se situações extremas de poluição do ar, em dias quentes e alta incidência de radiação solar somada a intensa emissão de gases por queima de combustíveis por veículos, principalmente óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) e compostos orgânicos voláteis (COVs), ingredientes para reações fotoquímicas produzirem altas quantidades de ozônio troposférico, causadores de problemas respiratórios na população e, que foi denominado “*smog* fotoquímico” (Seinfeld, 2004). Assim a palavra *smog* torna-se sinônimo de “poluição do ar urbana, lembrando que seu sentido original na língua inglesa não se aplica às condições observadas em Los Angeles. Assim, a partir da década de 1960, na Europa e Estados Unidos intensificam-se leis mais rigorosas de controle de emissões de poluentes atmosféricos, assim como toda a legislação para taxas de emissão, novas tecnologias para veículos e indústrias, a implementação de padrões de qualidade do ar e redes de monitoramento com vistas a se conhecer as

condições atmosféricas e possibilidades de mais restrições para atingir os padrões estabelecidos, melhorando a qualidade do ar (Seinfeld, 2004).

Desde 2005, as diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS – WHO, 2006) recomendam que os padrões de qualidade do ar (PQAr) devem balancear riscos à saúde, viabilidade técnica, considerações econômicas e vários outros fatores políticos e sociais, que, por sua vez, dependem, entre outras coisas, do nível de desenvolvimento e da capacidade do Estado de gerenciar a qualidade do ar. As recomendações da OMS levam em conta a heterogeneidade das nações e estados e em particular, reconhecendo que, ao formularem políticas de qualidade do ar, os governos devem considerar cuidadosamente suas circunstâncias locais antes de adotarem os valores propostos como padrões nacionais. A OMS também preconiza o processo de estabelecimento de padrões para atingir as menores concentrações possíveis no contexto de limitações locais, capacidade técnica e prioridades em termos de saúde pública (<https://cetesb.sp.gov.br/ar/padroes-de-qualidade-do-ar/>). No Brasil, os padrões de qualidade do ar foram estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução CONAMA nº 03 de 1990 e são apresentados na Tabela 1. Destaca-se que nesta resolução não há indicação de padrão para material particulado fino (MP_{2,5}), associado a problemas respiratórios e cardiovasculares (Seinfeld, 2004). Porém, os Estados brasileiros têm autonomia para reverem estes padrões e assim o Estado de São Paulo avança na busca de melhoria da qualidade do ar a partir do Decreto Estadual nº 59113 de 2013, que além de incluir MP_{2,5}, diminui os valores dos padrões para os demais poluentes (Tabela 1). Neste decreto estadual estão previstas três metas intermediárias até se atingir valores da OMS.

Além dos poluentes legislados alguns gases recebem atenção especial com legislação específica para o controle de suas emissões e mesmo valores referência de concentrações atmosféricas. Entre estes, um conjunto de compostos denominados compostos orgânicos voláteis (COVs) recebem atenção diferenciada, pois desempenham papel fundamental na fotoquímica atmosférica, contribuindo para formação de ozônio, poluente responsável pela perda da qualidade do ar em grandes centros urbanos ao redor do mundo, além de impactos diretos e indiretos sobre o meio ambiente e clima (Dominutti, 2016). Destacam-se o benzeno e tolueno, hidrocarbonetos (HCs) que fazem parte do grupo chamado BTEX

(benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), reconhecidos como perigosos para a saúde humana, sendo o benzeno classificado como carcinogênico (CETESB, 2016). Portanto, o monitoramento desses compostos na atmosfera é muito importante, sendo classificados como poluentes prioritários, cancerígenos e neurotóxicos pela Agência Americana de Proteção Ambiental, EPA. O valor de referência para o benzeno adotado pela União Européia é $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (média aritmética anual), e a OMS indica o valor guia de $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de tolueno, média semanal, para a proteção à saúde da população (CETESB, 2018).

Tabela 1: Valores de concentração dos poluentes atmosféricos de acordo com o padrão nacional (CONAMA nº 03/90), do Estado de São Paulo (Decreto Estadual nº 59.113 de 23/04/2013, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e recomendações da Organização Mundial da Saúde (OMS, 2006).

Poluente	Tempo de amostragem	CONAMA Padrão primário (1) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 2018	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) MI ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 2013	Organização Mundial da Saúde (OMS) Recomendações ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 2005
Partículas finas ($\text{MP}_{2,5}$)	24 horas	60	60	25
	1 ano	20	20	10
Partículas Inaláveis (MP_{10})	24 horas	120	120	50
	1 ano (2)	40	40	20
Dióxido de enxofre (SO_2)	24 horas	125	60	20
	1 ano (2)	40	40	-
Monóxido de carbono (CO)	1 hora	-	-	30 000
	8 horas	9 ppm (PF)	9 ppm (PF)	10 000
Dióxido de nitrogênio (NO_2)	1 hora	260	260	200
	1 ano (2)	60	60	40
Ozônio (O_3)	1 hora	-	-	-
	8 horas	140	140	100

Notas:

- 1) Ficam definidas como condições de referência a temperatura de 25°C e a pressão de 101,32 KPa.
- 2) Média geométrica para PTS, para as restantes substâncias as médias são aritméticas.
- 3) Não deve ser excedida mais de uma vez por ano.
- 4) Meta Intermediária Etapa 1 (MI1): valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados a partir de 24/04/2013.
- 5) PF: Padrão final

Benzeno e tolueno

O benzeno (C_6H_6 - $78,11 \text{ g mol}^{-1}$) é um líquido incolor à temperatura ambiente (ponto de fusão $5,5^\circ\text{C}$) com uma densidade de $0,87\text{g/cm}^3$ a 20°C . Tem um ponto de ebulição relativamente baixo ($80,1^\circ\text{C}$) e uma alta pressão de vapor ($9,95 \text{ kPa}$ a 20°C), causando a evaporação rápida à temperatura ambiente. É ligeiramente solúvel em água ($1,8 \text{ g / litro}$ a 25°C) e é miscível com a maioria dos solventes orgânicos. O benzeno existe predominantemente no ar na fase de vapor, com tempos de residência que variam entre algumas horas e alguns dias, dependendo do ambiente, do clima e da concentração de outros poluentes. A reação com radical hidroxila é o processo mais importante de sua degradação. Também pode ser removido do ar pela chuva (Air Quality Guidelines – Second Edition, 2000). O tolueno ($C_6H_5CH_3$ – $92,14 \text{ g mol}^{-1}$) é um líquido transparente e límpido, com odor aromático bastante característico e idêntico ao do benzeno e no qual, é possível sentir-se o seu odor quando atinge concentrações na ordem de 8ppm no ar (Dorsey et al., 2000; Drive, 2005). É um composto volátil, que em condições normais de pressão e temperatura evapora rapidamente, entrando diretamente na atmosfera terrestre. É um composto inflamável, explosivo, (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1991) e não corrosivo, não reagindo com ácidos nem com bases diluídas e apresenta baixa solubilidade em água.

O tolueno é um composto químico com várias aplicações industriais, o que desta forma faz com que seja um produto produzido em grandes quantidades. De uma forma purificada, o tolueno contém normalmente menos de $0,01 \%$ de benzeno mas o de grau industrial pode possuir até cerca de 24% na sua constituição (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1991). Enquanto às emissões de tolueno para a atmosfera terrestre, as principais fontes a partir das quais este composto pode ser emitido são as de origem antropogênica como a evaporação de combustíveis fósseis (principalmente de gasolina), pelo vazamento de produtos químicos, pelo fumo de cigarros e pelo tratamento de resíduos como por exemplo a incineração (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1991). Pode também ser emitido a partir de fontes naturais como erupções vulcânicas ou incêndios florestais. É também muito utilizado como um solvente em vários

processos industriais como na produção de tintas, diluentes, vernizes adesivos, produtos farmacêuticos e cosméticos, que também se apresentam como fontes potencialmente emissoras (Serralheiro, 2015).

O benzeno e o tolueno, são liberados para a atmosfera, principalmente por atividades humanas, tais como emissões de processos industriais, queima de óleo e carvão, evaporação de solventes e de postos de gasolina e escape de veículos motorizados.

Pilar e Graydon (1973) fizeram uma tentativa para obter mapas instantâneos de concentrações individuais de hidrocarbonetos (benzeno, tolueno) em Toronto por meio da amostragem de até 12 locais urbanos simultaneamente. Mais de 1000 amostras de ar foram analisadas para hidrocarbonetos menos o metano (NMHC) durante o verão de 1971. Concentrações variaram por um fator de 40 ou mais entre os locais de amostragem. Benzeno e tolueno foram identificados, e variações de sua concentração com o tempo foram comparadas com a concentração total de hidrocarbonetos no mesmo local. As concentrações médias globais de benzeno e tolueno foram 13 e 30 ppbv, respectivamente. A proporção global de tolueno-benzeno foi de 2,4:1. O estudo das variações de concentração com a distância e o estudo da variação da concentração com o tempo revelaram padrões distintos relacionados ao tráfego automobilístico.

Estudos de benzeno e tolueno no ar na Região Metropolitana de México, Bravo et al. (2002) coletaram amostras de ar em canister em diferentes lugares no mesmo bairro: o campus universitário, um posto de gasolina e uma área de condomínio. Os resultados mostraram variação significativa entre as concentrações de benzeno e tolueno nos locais estudados, sendo os valores mais críticos aqueles registrados no posto de gasolina (média de 25,8 ppbv e um máximo de 141 ppbv de benzeno). Há regulamentação de combustível para a gasolina no México, que permite máximo de 1% de benzeno. No entanto, uma vez que mais de 60% dos veículos não possuem conversores catalíticos (modelos anteriores a 1991), espera-se que a maior parte deste benzeno seja emitida através do tubo de escape (Bravo et al., 2002).

Silva et al. (2009) fizeram um estudo sobre os BTEX em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí. O GC-FID foi empregado para quantificar estes hidrocarbonetos em 50 amostras de gasolina. Técnicas de análise estatística, como Análise de Componentes Principais (ACP) e Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA), foram utilizadas para analisar os dados. A gasolina comercial do estado do Piauí conforme a portaria da ANP nº. 309 contém concentrações de BTEX relativamente baixas e inferiores a 1% de benzeno e 45% de compostos aromáticos totais, com máximos de 0,53 e 3,79 % v/v para o benzeno e tolueno respectivamente. As gasolinas comerciais não são relativamente diferentes das gasolinas de refinarias nos teores de BTEX. Dentre as gasolinas que se destacaram quanto à concentração de BTEX, duas são de refinarias e duas são comerciais de postos bandeira branca.

Borbon et al. (2013) usaram medições de COVs nas megacidades de Los Angeles, Califórnia, Paris e França para examinar a variabilidade espacial da composição de emissões urbanas de COVs e avaliar inventários regionais de emissões. Foram utilizados dois traçadores (monóxido de carbono (CO) e o acetileno) de emissão veicular, levando em consideração o efeito da química, para determinar as razões de emissão dos COVs. Um método comumente usado para determinar as razões de emissão é utilizar um ajuste de regressão linear (ARL) para calcular o declive do gráfico de dispersão (coeficiente angular) entre dois compostos, um COV específico versus acetileno ou CO. O método baseia-se na afirmação de que as emissões de CO ou acetileno urbanas não sofrem variação ao longo do dia, considerando sua baixa reatividade na atmosfera. Os resultados sugerem que as emissões de gasolina dos veículos ainda dominam a distribuição de hidrocarbonetos nas áreas urbanas do norte das latitudes médias.

Na área de circulação de postos de combustíveis observaram-se concentrações de benzeno e tolueno de 492 (150 ppb) e 110 (29 ppb) $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, que em geral, foram de 6 a 20 vezes mais altas do que as observadas 200 metros distante dos postos. Enquanto que durante atividades de abastecimento dos tanques subterrâneos as concentrações atingiram valores acima de 1000 (310 ppb) $\mu\text{g m}^{-3}$ para benzeno e 260 (69 ppb) $\mu\text{g m}^{-3}$ para tolueno, no Rio de Janeiro em 2012 (Amaral et al., 2017). Este estudo também avaliou que a exposição a estes compostos contribui para o risco genotóxico à saúde humana, mesmo em baixas concentrações, principalmente o benzeno, tanto para os trabalhadores de postos de

combustíveis como para a população do entorno, ainda que as concentrações estejam dentro dos limites legais estabelecidos em um raio de aproximadamente 200 m (Amaral et al., 2017).

A gasolina é a principal fonte de BTEX para a atmosfera tanto por evaporação quanto por queima, assim no Brasil, a Portaria nº 40 de 2013 da Agência Nacional de Petróleo (ANP), especificou 1% em volume o teor máximo de benzeno na gasolina comum e não há especificação para tolueno. Amostras de gasolina provenientes da Refinaria de Paulínia, REPLAN, responsável pelo refino de 20% do petróleo no Brasil apresentaram teores de benzeno e tolueno de 0,41 e 2,3 % v/v, respectivamente (CETESB, 2016). No Brasil, desde 2001, as especificações para a qualidade da gasolina automotiva têm evoluído com a diminuição das olefinas (instáveis) e dos aromáticos (prejudiciais à saúde e de queima difícil), possibilitando a estabilidade do armazenamento e maior eficiência na combustão levando à diminuição das emissões de poluentes (Lopes-Neto et al., 2018).

1.1 Região Metropolitana de São Paulo – RMSP

A RMSP é uma das maiores aglomerações urbanas do mundo, cobre uma área de 8051 km², sendo a área densamente urbanizada de 2000 km², com mais de 22 milhões de habitantes (IBGE, 2018). A RMSP está localizada a 23ºS e 46ºW, na porção sudeste do Brasil e apresenta um total de 39 municípios (Figura 1). Encontra-se num platô a aproximadamente 720 m acima do nível do mar e a 60 km de distância da costa do Atlântico Sul.



Figura 1: Imagem de satélite da RMSP (Landsat ETM + órbita ponto 219-076; de 17/07/2008: resolução 30mx30m) e municípios que compõem a RMSP (Fonte: Base cartográfica do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)).

A topografia da região é altamente complexa com a Serra da Mantiqueira a noroeste e Serra do Mar ao sul (S) e sudeste (SE) (Silva Dias e Machado, 1997; Freitas et al., 2005). Por conta desta configuração e na ausência da influencia de sistemas de escala sinótica, as circulações de mesoescala possuem um importante papel no transporte de poluentes na região durante todo o ano (Silva Dias et al., 1995; Silva Dias e Machado, 1997).

Possui um grande número de fontes de poluição antropogênica: indústrias, queima de combustíveis fósseis por veículos leves e pesados, armazenamento e manipulação de produtos químicos. As emissões atmosféricas provenientes da frota de mais de 7 milhões de veículos e cerca de 2000 indústrias são responsáveis pela forte degradação do ar (CETESB, 2018). Na RMSP em 2017, os veículos leves foram os principais responsáveis pela maior parte das emissões de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HCs), enquanto que a emissão de NO_x foi quase 50% devido queima de diesel por veículos pesados (Figura 2)

(CETESB, 2018), destacando que o benzeno e tolueno estão inclusos no total de HCs (CETESB, 2016).

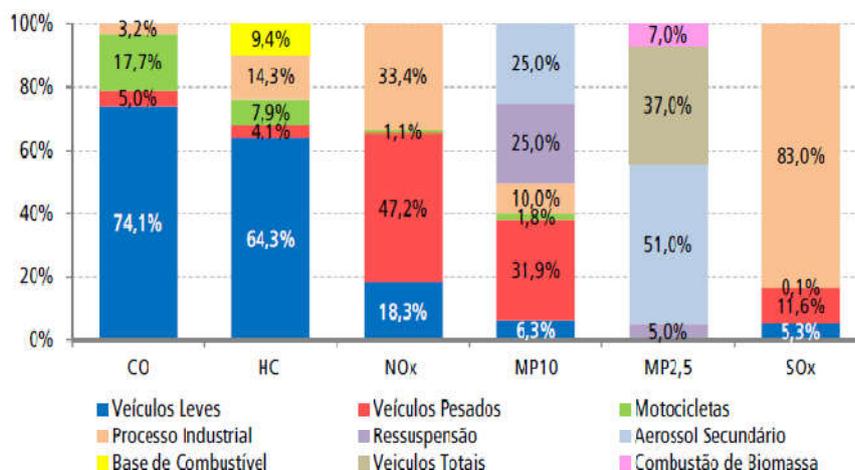


Figura 2: Estimativas de contribuições relativas das emissões por tipo de fonte para importantes poluentes atmosféricos na RMSP em 2017 (CETESB, 2018).

Ccoyllo e Andrade (2002) analisaram a influência das condições meteorológicas no comportamento de concentrações de poluentes na RMSP, para o período do 13 de junho e até o 2 de setembro de 1994. Foi observado que os dias com baixa concentração de poluentes estavam associados a uma Frente fria (FF) que ficava ao norte da costa da RMSP, com condições de presença de alta umidade relativa na atmosfera, ventos fortes e precipitação, produzindo o efeito de dispersar e diluir os poluentes. Os dias com alta concentração foram associados a uma forte inversão de temperatura pela influência da Alta Subtropical do Atlântico Sul, o que confinou os poluentes a residir em baixos níveis próximos à superfície.

Albuquerque (2007) estudou os COVs na atmosfera da RMSP e identificou que o poluente mais abundante foi o tolueno, encontrado na faixa de 7,8 a 28,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Além disso, os BTEX representaram aproximadamente 53% do total de COVs estudados.

Brito et al. (2015) fizeram a avaliação das razões de emissão de um grupo selecionado de COVs em relação ao monóxido de carbono (CO) sob condições ambientais. As medições foram realizadas de 8 a 23 de abril de 2013 em um local de amostragem no centro de São Paulo, localizado na Faculdade de Saúde Pública. Os resultados de razão de emissão COVs (pptv)/CO(ppbv) foram de 1,03 para benzeno/CO e 3,10 para tolueno/CO. Apesar da especificidade da composição do combustível brasileiro com alto teor de etanol, as razões de emissão foram próximas com outras megacidades na Europa ou na América do Norte, como Londres (1,59 para benzeno/CO e 3,09 para tolueno/CO) e Los Angeles (1,30 para benzeno/CO e 3,18 para tolueno/CO).

A CETESB (2016) fez uma avaliação dos BTEX na atmosfera de São Paulo, usando os dados da Estação de Monitoramento de Pinheiros para os anos 2013-2014. As coletas foram efetuadas nos períodos de fevereiro a agosto de 2013, por 24 horas, e de fevereiro a outubro de 2014, por 12 horas. Em 2013, foram analisadas 21 amostras, e em 2014, 27 amostras. As médias aritméticas de concentração em 2013 foram: benzeno $2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e tolueno $12,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em 2014: benzeno $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e tolueno $7,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. As médias aritméticas das concentrações do benzeno foram inferiores ao valor de referência da União Europeia - $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em geral as concentrações de tolueno foram bem superiores às de benzeno. Os resultados de relação Benzeno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/CO (ppm) obtidos em 2 túneis em São Paulo, a saber, túnel Jânio Quadros (0,7), cuja passagem é permitida somente para veículos leves, ou seja, carros e motocicletas, e túnel do Rodoanel (0,8), com passagem de veículos pesados e leves, mostraram relações próximas às obtidas na atmosfera da estação Pinheiros (0,8), confirmando assim a contribuição predominante das emissões veiculares para estes parâmetros na estação. Porém para a razão Tolueno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/CO (ppm) o valor na Estação Pinheiros (2,5) foi mais alto que os observados nos túneis Jânio Quadros (1,4) e Rodoanel (1,5), já que nessa estação existem contribuições de outras fontes.

1.2 Influência das condições meteorológicas na concentração e dispersão de poluentes.

A maioria dos fenômenos de poluição do ar ocorrem na parte mais baixa da atmosfera, ou Camada Limite Planetária (CLP). Esta camada é definida como a região na qual a atmosfera

sofre os efeitos oriundos da superfície através de trocas verticais de momento, calor e mistura de massas de ar (Zannetti,1990). A difusão e o transporte dos poluentes se produzem ao nível desta camada limite.

O conhecimento das propriedades da CLP tem grande importância científica, pois permitem descrever de forma adequada os processos de dispersão de poluentes, determinar de forma objetiva o potencial eólico de uma determinada região e estimar os padrões de ventilação, etc. A espessura da CLP varia com o tempo e o espaço, estendendo-se desde alguns metros (50-300 m) até poucos quilômetros (1-2 km). Suas características variam de acordo com a hora do dia, principalmente devido à influência da radiação solar (Piñero,2017).

Em condições de estabilidade a CLP sobre os continentes apresenta dois ciclos em resposta ao aquecimento da superfície durante o dia e o resfriamento durante a noite, observando-se uma Camada Limite Convectiva (CLC) no período diurno e uma Camada Limite Estável (CLE) ou Camada de Inversão Térmica Superficial (CITS) durante o período noturno (Piñero, 2017).

Durante o Período diurno pode ser identificada a presença de 3 camadas: Camada Limite Superficial (CLS), Camada de Mistura (CM) e Camada de Entranhamento (CE) ou Camada de Transição (CT) (Notas de aulas de ACA 0321, Micrometeorologia. Profs Jacyra Soares e Amuri P. Oliveira) (Figura 3).

- CLS: Mais próxima da superfície, onde os gradientes verticais das propriedades médias apresentam grande variação vertical e os fluxos verticais turbulentos são constantes, em período diurno ocupa cerca de 10 % da extensão vertical da CLP.
- CM: A região da CLP onde o gradiente vertical das propriedades médias são aproximadamente zero. A homogeneização vertical da CM é produzida pela mistura turbulenta intensa.
- CE: A região de transição entre a CM e a atmosfera livre.

Durante o Período noturno: Camada de Inversão Térmica Superficial (CITS) e Camada de Mistura Residual (CMR) que não forma parte da CLE (Figura 3).

- CITS: No final do dia, a turbulência perde sua fonte de energia térmica e a sua intensidade começa a decair, nestas condições uma inversão térmica de superfície começa a se desenvolver e se propagar para cima.
- CMR: Na região da atmosfera ocupada originalmente pela CM no período convectivo, deixa de ser turbulenta e dá origem a uma camada de estabilidade neutra.

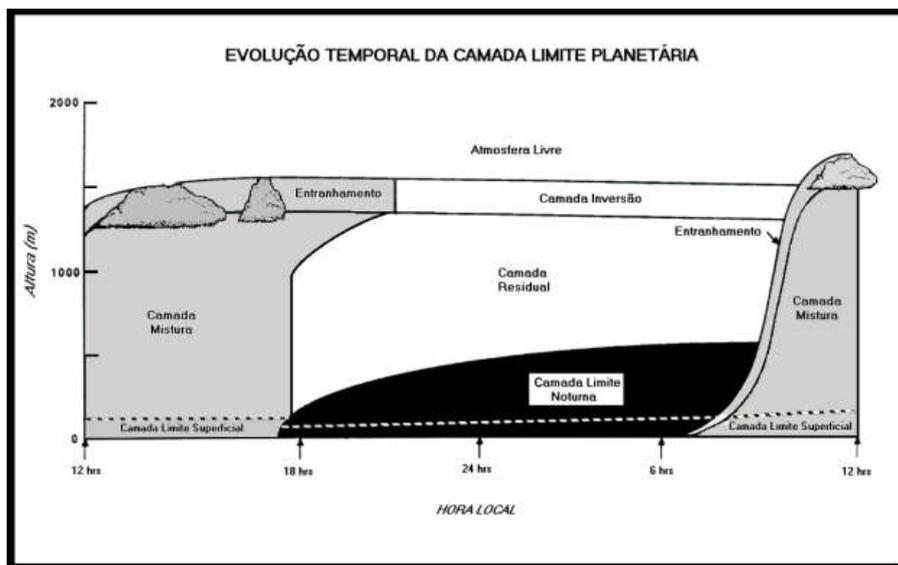


Figura 3: Evolução temporal da CLP (Adaptado de Stull, 1988).

Segundo Seibert et al. (2000), Seidel et al. (2010), Wang e Wang (2016), a forma mais prática e mais utilizada de estimar a altura da CLP é através da análise visual dos perfis verticais de temperatura potencial, umidade específica e velocidade e direção do vento obtidos em geral através de sondagens da atmosfera com radiossondas. A análise é feita utilizando como referência o comportamento esperado dessas propriedades em condições ideais, ou seja, o comportamento de uma CLP sobre uma superfície continental horizontalmente homogênea e em uma região de topografia plana (Piñero, 2017).

A temperatura potencial de uma parcela de ar é definida como a temperatura que a parcela teria se fosse expandida ou comprimida adiabaticamente de seu estado real de pressão e temperatura para uma pressão padrão (geralmente 1000 mb) (Equação 1).

$$\theta = T \cdot \left(\frac{P_0}{P} \right)^{R/C_p} \quad (\text{temperatura potencial}) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: $R = R_d = 287 \text{ J/Kkgcp} = 1004 \text{ J/Kkg}$.

Piñero (2017) fez um estudo das principais propriedades dinâmicas e termodinâmicas da CLP na RMSP por meio da análise de 160 radio sondagens realizadas no Aeroporto do Campo de Marte (ACM). Também foi analisado o impacto que as condições sinóticas têm na evolução diurna da CLP. De maneira geral durante os dias estudados do mês de agosto de 2013 o tempo na RMSP esteve dominado pela presença de um padrão de altas pressões associado com a circulação de Alta Subtropical do Atlântico Sul (ASAS). Este padrão foi alterado pela passagem de dois sistemas frontais e posteriormente pela influência do anticiclone migratório associado a estes sistemas frontais. Foi observado um bom desenvolvimento da CLC em condições de marcada influência da ASAS. Durante a noite foram identificadas muito bem a CITS e a CMR em presença deste sistema. A passagem de sistemas frontais provocou um incremento da nebulosidade e a ocorrência de precipitação, o que limitou a produção térmica de Energia Cinética Turbulenta (ECT) e, portanto, a estrutura e o crescimento da CLP.

Outro parâmetro meteorológico que influencia na qualidade do ar é a radiação solar, principalmente na formação de oxidantes atmosféricos e poluentes secundários como o O_3 . É importante ressaltar, que a temperatura, associada à taxa de radiação solar afeta também as reações químicas que ocorrem na atmosfera. Nas reações do NO_2 a absorção da radiação ultravioleta conduz à formação de oxigênio atômico e NO, levando à formação do oxigênio molecular, O_3 e a regeneração do NO_2 (Boubelet al., 1984).

A velocidade e direção do vento são essenciais para a determinação da concentração dos poluentes. Com a diminuição do gradiente de pressão, há estagnação do ar, e com isso a concentração de poluentes na atmosfera aumenta (Graedel e Crutzen, 1997). A precipitação

e umidade relativa do ar, também são fatores importantes para a diluição e deposição dos poluentes na atmosfera, mas é importante destacar que o benzeno e tolueno são compostos pouco solúveis em água.

Os sistemas de escala sinótica também podem afetar os processos de dispersão de poluentes, sendo que os centros de altas pressões apresentam condições de grande estabilidade com pouca mistura vertical, desfavoráveis para a dispersão de poluentes. Enquanto que os sistemas de baixas pressões e Frentes Frias (FF) com condições de instabilidade e turbulência favorecem a dispersão.

A RMSP pertence a uma região subtropical com o clima Subtropical Úmido de Altitude (Alvares et al., 2014). Este clima é caracterizado por um inverno (junho, julho e agosto) seco e frio, com valores de média climatológica (1933-2017) para temperaturas mínimas mensais atingindo 10,6°C em julho e precipitação de 38,2 mm em agosto. O verão (dezembro, janeiro e fevereiro) é úmido e quente com valores de média climatológica (1933-2017) para temperaturas máximas mensais atingindo 28,0°C em fevereiro e precipitação de 232,7 mm em janeiro (<http://www.estacao.iag.usp.br/Boletins/2017.pdf>). Em geral os ventos em superfície são fracos durante todo o ano, com intensidades aproximadamente de 1-2 m/s e predominantemente de SE e Sul-Sudeste (SSE), os quais são controlados pela posição do Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (ASAS) e pela influência da Baixa Continental. Esses padrões com frequência são afetados pela passagem de sistemas frontais, que penetram na RMSP com ventos pré-frontais de NW e pós-frontais de SE (Oliveira et al., 2003).

A cidade de São Paulo também é afetada por circulações locais como as brisas marítima/terrestre, circulações vale/montanha e as ilhas de calor urbana. Outro fenômeno importante, principalmente nos meses mais frios, são as inversões térmicas que influenciam nas condições de estagnação dos poluentes perto da superfície. O efeito da brisa marítima começa no fim da manhã, atinge o máximo no princípio da tarde e desaparece ao anoitecer. Este vento é mais forte nos dias quentes e tem grande papel na dispersão de poluentes, podendo contribuir para o aumento da turbulência e transporte dos poluentes para áreas distantes.

Estudos realizados na RMSP mostram que os episódios mais intensos de poluição do ar, exceção feita aos episódios por O_3 , ocorrem na presença de um sistema de alta pressão semi-estacionário sobre a região, que provoca condição meteorológica desfavorável à dispersão dos poluentes, com a atuação de ventos fracos e a formação de inversões térmicas próximas à superfície, entre outros fenômenos observados.

A estação da primavera no Hemisfério Sul ocorre após a segunda quinzena do mês de setembro, geralmente no dia 22. Na RMSP com a chegada dessa estação a atmosfera começa a ficar mais úmida e aquecida e iniciam-se as primeiras chuvas que precederão o verão. Nesta estação também são medidas as maiores temperaturas do ano. Com isso, é nesta época do ano que são medidos os maiores índices de O_3 na troposfera. Com a chegada do verão (22 de dezembro), a atmosfera fica mais úmida e começa a chover com regularidade. Os poluentes de forma geral são removidos por deposição úmida (chuva). Já os níveis de O_3 diminuem por causa do excesso de nebulosidade (Castanho, 1992; Ccoyllo, 1998). No início do outono (21 de março) ainda se observam chuvas e calor. A partir de meados desta estação, a circulação atmosférica começa a mudar para a chegada do inverno.

No outono, as temperaturas começam a cair e a atmosfera fica com menor teor de umidade e, por isso, as chuvas diminuem. Nesta estação ocorrerem os primeiros dias de inversão térmica. Com isso, os índices de poluição começam a aumentar na RMSP, piorando no período de inverno. No inverno predomina Alta Subtropical da América do Sul e os sistemas frontais não conseguem chegar à região por causa da configuração dos ventos influenciados por ela. Com isso, os ventos de S e SE diminuem sua frequência favorecendo uma menor penetração da brisa marítima. Nota-se nesta estação a diminuição da intensidade dos ventos, favorecendo um maior desenvolvimento de circulações locais, tais como a ilha de calor urbana (Oliveira e Silva Dias, 1982).

1.3 Caracterização do problema e justificativa

A RMSP possui uma frota superior a 7 milhões de veículos que queimam além de gasohol e etanol, diesel contendo 7% de biodiesel e gás natural veicular (GNV), responsáveis por mais de 90% da emissão de hidrocarbonetos totais, CO e NO_x (CETESB, 2018). Em função dos veículos flex, que podem queimar gasohol ou etanol puro, nos últimos anos o consumo de gasolina e etanol atingiram patamares similares na RMSP (Dominutti et. al., 2016). Mesmo com a utilização em grande escala de etanol, a composição do perfil dos hidrocarbonetos na atmosfera da RMSP indica que as emissões por queima da gasolina é a fonte mais importante destes compostos, além de apresentar concentrações mais altas comparadas com outras megacidades como Beijing, London, Los Angeles e Paris (Dominutti et. al., 2016).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), o benzeno é cancerígeno e nenhum nível seguro de exposição pode ser recomendado. A exposição crônica a este poluente pode causar danos ao sistema imunológico (alterações nos níveis de anticorpos e perda de células brancas do sangue), e exposições de curto prazo, a determinadas concentrações, podem causar sonolência, tontura, dores de cabeça e perda da consciência em humanos. A exposição ao tolueno pode afetar o sistema nervoso central de humanos e animais. Exposição aguda a elevados níveis de tolueno provoca fadiga, sonolência, dor de cabeça e náusea, irritação nos olhos e no trato respiratório superior, além de dor de garganta, vertigem e dor de cabeça (CETESB, 2016).

Com o crescimento da urbanização e a população nos últimos anos, cada vez mais pessoas são expostas à contaminação nas grandes cidades. Por outro lado, as condições atmosféricas exercem forte influência sobre a concentração e dispersão de poluentes, e por tanto sobre a sociedade e as condições de saúde, sendo as doenças uma das manifestações mais nefastas dessa interação. Neste sentido, o desenvolvimento de pesquisas relacionadas com os níveis de concentração de poluentes atmosféricos tais como o benzeno e tolueno, sua interação com outros poluentes e as influências das condições meteorológicas sobre seu tempo de permanência na atmosfera, tem ocupado a atenção da comunidade científica, principalmente nas megacidades do mundo, como o grande São Paulo.

1.4 Objetivos

A finalidade do presente estudo é analisar a influência das condições meteorológicas na variabilidade mensal e horária das concentrações de benzeno e tolueno na RMSP, em 2017, sendo os objetivos específicos:

- Avaliar as condições meteorológicas de 2017 comparando com a média climatológica de 1993-2017;
- Analisar a variabilidade mensal e horária de tolueno e benzeno junto com outros poluentes (CO, NO₂ e O₃) medidos na mesma estação Pinheiros de qualidade do ar;
- Determinar aspectos meteorológicos relevantes atuando na variabilidade das concentrações;
- Determinar as correlações entre os poluentes e parâmetros meteorológicos (temperatura do ar, velocidade do vento e umidade relativa);
- Avaliar correlações do benzeno e tolueno com o CO, indicador de emissão por queima de combustível;
- Analisar a influência da CLP urbana sobre a variabilidade horária das concentrações no período de inverno.

2. Metodologia

Os dados do benzeno, tolueno, CO, NO₂ e O₃, assim como de direção do vento (DV - °), velocidade do vento (VV - m/s), umidade relativa (UR - %) e temperatura (T - °C), foram coletados na estação automática de monitoramento de qualidade do ar da CETESB localizada em Pinheiros durante o ano 2017. O benzeno e tolueno são quantificados a partir de analisador automático com cromatografia gasosa modelo GC955 da empresa Synspec, que faz separação em coluna cromatográfica e análise de fotoionização por UV (luz ultravioleta) (UV-PID). Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são medidos através de quimiluminescência, o monóxido de carbono (CO) usando o método infravermelho não dispersivo (GFC) e o ozônio (O₃) mediante fotometria ultravioleta, utilizando as propriedades das moléculas para absorver parte da radiação, permitindo estimar a concentração ambiente em função da atenuação da mesma.

A estação Pinheiros localiza-se a 7 metros da Av. Prof. Frederico Hermann Júnior e sofre o impacto das emissões do tráfego dessa avenida. Além disso, a cerca de 300 m encontra-se a marginal do Rio Pinheiros, uma das vias expressas mais importantes do município (Figura 4). Esta marginal dá acesso a várias rodovias e, por conta disso, recebe em seu trajeto grande fluxo de veículos (CETESB, 2016).

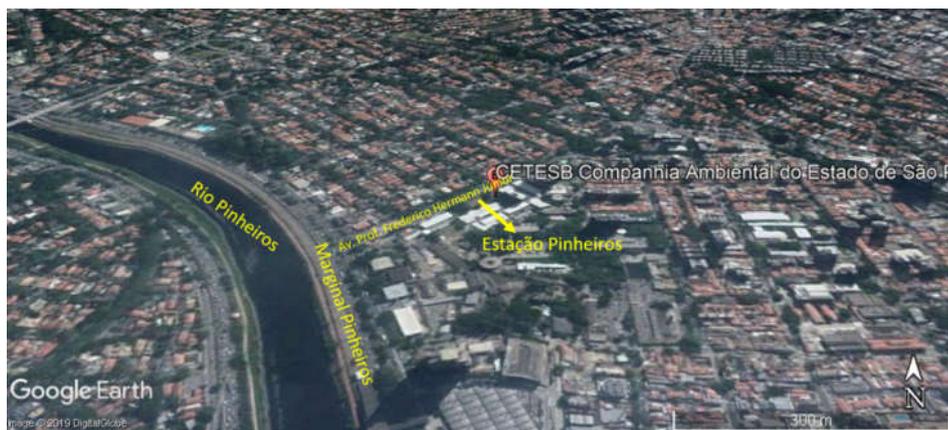


Figura 4: Visão da localização da estação Pinheiros, Coordenadas Latitude UTM : 326324 , Longitude UTM : 7393337 (CETESB, 2006).

Os dados de precipitação (mm), Irradiação solar global (MJ/m^2) e a pressão atmosférica (hPa) foram tomados da estação meteorológica do IAG-USP, localizada no Parque de Ciência e Tecnologia da USP, localizado na Av Miguel Stéfano, no. 4200, Água Funda, São Paulo, SP.

A análise sinótica foi realizada usando os relatórios climáticos (<http://infoclima1.cptec.inpe.br/>) e as cartas sinóticas de superfície e imagens de satélite do canal infravermelho e vapor de água do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC-INPE) (<https://www.cptec.inpe.br/>). Nas imagens do canal infravermelho quanto mais calor for emitido pela superfície, mais escura ela é representada, e quanto menos, mais próxima do branco. As partes brancas representam nuvens. Já nas imagens do vapor de água quanto mais próximo ao vermelho, mais seco está o ar observado e quanto mais próximo do verde, mais úmido. A emissividade é obtida através da radiância medida pelo satélite no comprimento do infravermelho. Essas medidas detectam o vapor de água presente em níveis mais altos da atmosfera.

Os dados de radiossondagens de temperatura do ar e temperatura potencial foram obtidos da página da Universidade de Wyoming (<http://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html>), usando como referencia o Aeroporto Campo de Marte de São Paulo. Os dados foram

medidos com uma frequência de 12 horas (as 09 e 21 hora local (HL)) e escala temporal de 50 segundos.

Para determinar a altura da CLP foram analisados os perfis verticais de temperatura e temperatura potencial entre a superfície e o nível de 3000 metros, o perfil de temperatura foi utilizado nos casos em que houve dificuldade em usar somente o perfil vertical de temperatura potencial. A altura de Camada Limite Convectiva (Z_{CLC}) foi estimada como a altura da base da inversão térmica de altitude (Fischet al., 2004). Também foi determinada, nas sondagens realizadas durante o período diurno, a altura da CLS (Z_{CLS}) e a extensão vertical da CM (Figura 5A). Para estimar a Altura da Camada Limite Estável (Z_{CLE}) foi utilizado o critério baseado na identificação da altura da CITS, assim durante a noite foi determinada a altura da CMR (Z_{CMR}), e a altura da CITS (Z_{CITS}) (Figura 5B).

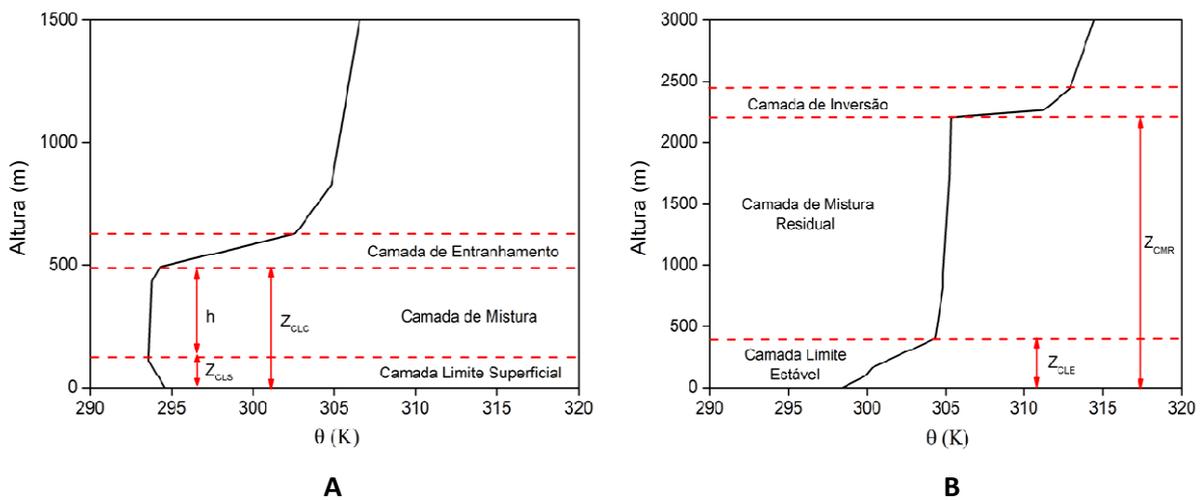


Figura 5: Estruturas da CLP durante: a) período diurno a partir do perfil de temperatura potencial (radiossondagem realizada no dia 12/08/2017 as 09 HL); b) período noturno a partir do perfil de temperatura potencial (radiossondagem realizada no dia 01/08/2017 as 21 HL). Onde Z_{CLS} indica a altura da CLS, h indica a extensão vertical da CM, Z_{CLC} é a altura da CLC, Z_{CLE} indica a altura da CLE ou CITS e Z_{CMR} indica a altura da CMR.

Para fazer os gráficos da rosa dos ventos foi usado WRPlot View versão 8.0.2 e o Google Earth. Os gráficos de concentrações dos poluentes e perfil de variáveis meteorológicas anuais, mensais e horários, assim como os gráficos de evolução da CLP, foram gerados usando códigos de programação na linguagem Python e também usando o software OriginPro versão 9.0.

2.1 Coeficiente de correlação de Pearson

Foi analisado o nível de correlação entre os diferentes poluentes com as variáveis meteorológicas, assim como também do benzeno e tolueno com o CO, através do coeficiente de correlação de Pearson. Este coeficiente, também chamado coeficiente de correlação, mede o grau de dependência linear entre duas variáveis da amostra, pode variar entre -1 (correlação negativa perfeita) e $+1$ (correlação positiva perfeita). Se existe relação direta, é positivo. Se a relação é inversa, é negativo. Um valor de $r = 0$ representa ausência de correlação. Através da correlação foi possível determinar as razões de emissão benzeno/CO e tolueno/CO, usando o slope (inclinação) da curva de correlação.

O coeficiente de correlação é o resultado da divisão da covariância amostral de X e Y, pela raiz quadrada do produto das variâncias amostrais de X e Y como mostrado na Equação 2:

$$r = \frac{\sum(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{\sqrt{\sum(X - \bar{X})^2 \sum(Y - \bar{Y})^2}} \quad (\text{Equação 2})$$

onde X e Y são variáveis (Bunchaft e Kellner, 1999).

Logo é possível escrever a matriz de correlação R para o conjunto de dados como:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 1 & r(x,y) & r(x,z) \\ r(y,x) & 1 & r(y,z) \\ r(z,x) & r(z,y) & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{Equação 3})$$

onde R é o coeficiente de correlação.

2.2 Gráficos Boxplot

Gráficos do tipo boxplot foram usados para representar as variações mensais das concentrações dos poluentes. A estrutura básica deste tipo de gráfico inclui a caixa (box), que assume comumente o formato retangular; a mediana (desenhada como uma linha dentro da caixa e simbolizada por Q2, ou seja, segundo quartil). Caso haja a representação de um conjunto de dados com distribuição normal, a linha é desenhada no centro da caixa, simbolizando a aproximação com a média aritmética; a haste (bigode ou *whisker*), assemelhando-se à letra “T”, representativa dos valores compreendidos entre a caixa e os valores limites, inferior e superior, do conjunto de dados. Portanto, gráficos do tipo boxplot exibem a tendência central não paramétrica (mediana), dispersão (quartis 25% e 75%), forma de distribuição ou simetria da amostra (valores pontuais, mínimo e máximo), valores atípicos (outliers) e extremos, que em conjunto de amostras reais podem ser considerados valores mínimos e máximos medidos (Figura 6).

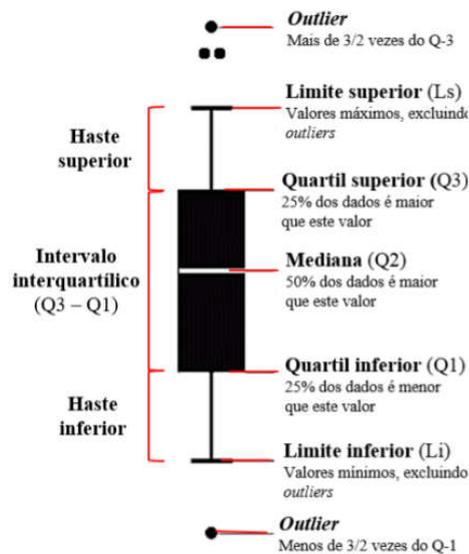


Figura 6: Descrição das informações contidas no boxplot (Neto, 2017).

3. Resultados e discussões

Neste trabalho foram analisadas as condições meteorológicas e seu impacto na concentração, diluição e dispersão de benzeno e tolueno, assim como de outros poluentes (CO, NO₂ e O₃) na atmosfera da RMSP durante o ano 2017. Escolheu-se o mês de agosto para uma análise mais detalhada por apresentar variabilidade significativa das concentrações de benzeno e tolueno, resultado de condições meteorológicas mais complexas, com passagem de frentes frias (FF) com e sem chuva, variações significativas na velocidade e direção do vento, e momentos de estagnação com alturas da CLP abaixo de 500 m na maior parte do mês. Foi avaliado também o impacto de sistemas sinóticos na concentração destes compostos na RMSP.

3.1 Caracterização das condições meteorológicas na RMSP durante o ano 2017.

No ano de 2017 tanto a precipitação total (1648,8 mm) quanto a temperatura média (19,7°C) foram acima da média climatológica (1933-2017) em 16,7% e 5,5%, respectivamente (Estação Meteorológica IAG-USP). Em relação às chuvas, apesar de que o total anual esteve acima da média, nos meses de fevereiro, julho, setembro e dezembro, ocorreram valores abaixo da climatologia, com destaque para setembro com chuvas em apenas três dias ao longo de todo o mês. Importante ressaltar que durante os meses de verão (janeiro e fevereiro) os padrões de circulação atmosférica foram influenciados pelo estabelecimento da Alta da Bolívia sobre a América do Sul e à atuação de vórtices ciclônicos em altitude que favoreceram a formação de áreas de instabilidade (<http://infoclima1.cptec.inpe.br/>). As chuvas foram acima da média climatológica no mês de janeiro (368,2 mm), sendo o mês mais chuvoso do ano, enquanto nos meses de fevereiro e março a formação de condições de bloqueio atmosférico inibiu eventos de precipitação (Figura 6). No outono (março, abril e maio) observou-se precipitações acima de média nos meses de abril e maio, devido a passagem de sistemas frontais sobre a região. O inverno de 2017 pode ser considerado um dos mais favoráveis à dispersão de poluentes dos últimos dez anos, ocorrendo somente 23 dias desfavoráveis (CETESB, 2018). Nesse período observou-se

a ocorrência de precipitação superior às médias climatológicas nos meses de junho e agosto, mas no mês de julho a chuva ficou muito abaixo da média climatológica, sendo o mês menos chuvoso do ano (Figura 7) e em agosto as chuvas ficaram concentradas em apenas 9 dias, principalmente na segunda quinzena do mês. Esses períodos de escassa precipitação durante o inverno contribuíram para o aumento das concentrações ambientais dos poluentes. Em setembro, praticamente não houve precipitação, devido à influência de um sistema de bloqueio atmosférico, dessa forma o total mensal de chuva se manteve abaixo da média climatológica. Em novembro, houve o fim das condições de bloqueio atmosférico, e observo-se a formação de dois episódios de ZCAS (Zona de Convergência do Atlântico Sul) e a passagem de Frentes Frias (FF) (<http://infoclima1.cptec.inpe.br/>) que propiciaram a ocorrência de precipitação acima da média. Para o mês de dezembro se manteve a influência de zonas de instabilidade e condições próprias do verão que favoreceram a ocorrência de chuvas, mas bem abaixo de média climatológica (Figura 7).

Um aspecto importante para remoção dos poluentes atmosféricos por eventos de chuva é o número de dias com precipitação. Durante o período de estudo o pior mês foi setembro em que choveu apenas 3 dias, enquanto que os meses de maior número de dias com precipitação foram janeiro, fevereiro, março, abril, maio e dezembro.

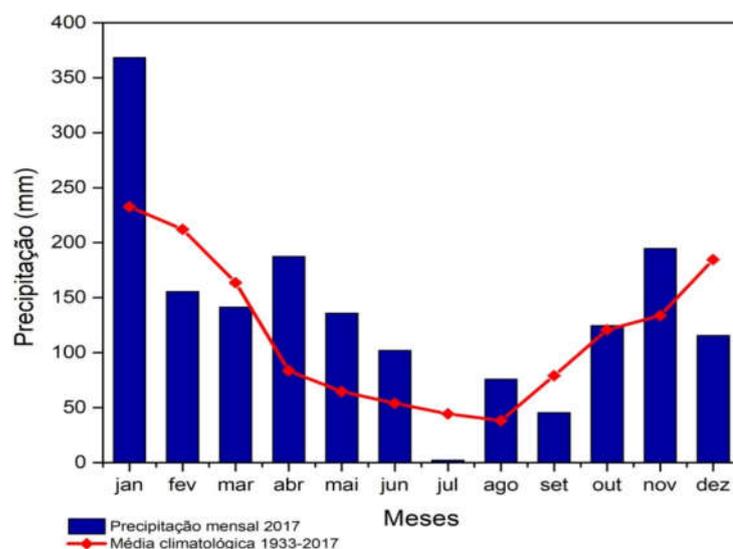


Figura 7: Precipitação mensal acumulada (mm) durante o ano 2017 (barras azuis) e a média climatológica (1933-2017) (linha vermelha), dados da Estação Meteorológica IAG-USP.

A temperatura máxima média mensal ficou acima da média climatológica (1933-2017), também observado para a temperatura média mensal, principalmente nos meses de janeiro e fevereiro (Figura 8). Em geral a temperatura máxima mensal ficou acima da média climatológica durante todo o ano, enquanto a média mínima mensal se manteve mais baixa que a climatologia. A média mensal da temperatura ficou perto da média climatológica nos meses de março e abril, enquanto no mês de maio esteve acima da média. A transição entre as estações de inverno e primavera, teve como destaque médias mensais de temperatura e temperaturas máximas, mais elevadas que as médias climáticas (temperatura máxima média mensal 20% acima da média climatológica).

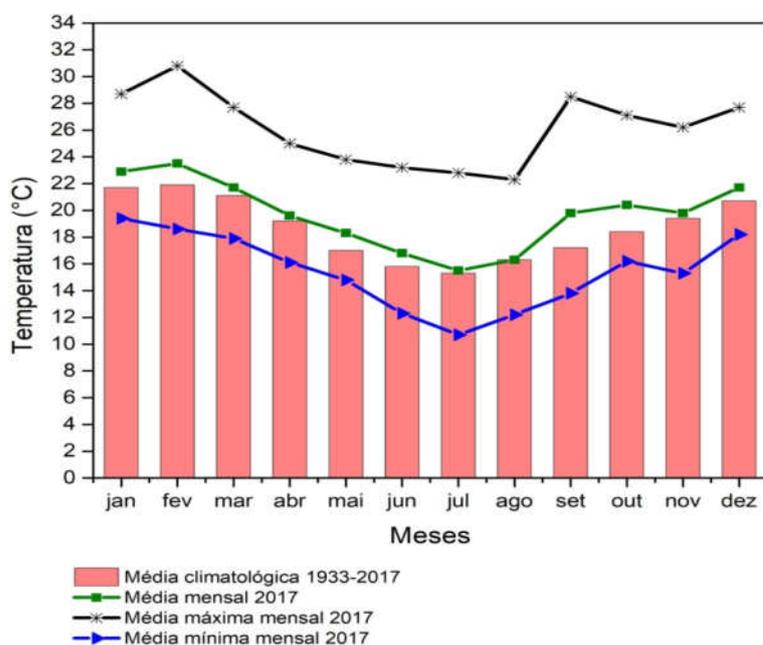


Figura 8: Temperatura média mensal do ar ($^{\circ}\text{C}$) (linha verde), média máxima mensal (linha preta) e média mínima mensal (linha azul) para o ano 2017, e a média climatológica (1933-2017) (barras vermelhas), dados da Estação Meteorológica IAG-USP.

Considerando a umidade relativa média, os meses de abril, maio, junho e agosto ficaram acima da média climatológica. O mês de setembro se destacou por pouca chuva (45,5 mm), ocorridos nos três últimos dias do mês, como mencionado acima, e 16 dias com umidade relativa inferior a 30%, quando a média climatológica é de 5 dias, sendo a menor umidade relativa do ano (15%) registrada o dia 15 de setembro (Estação Meteorológica IAG-USP, 2017) (Figura 9).

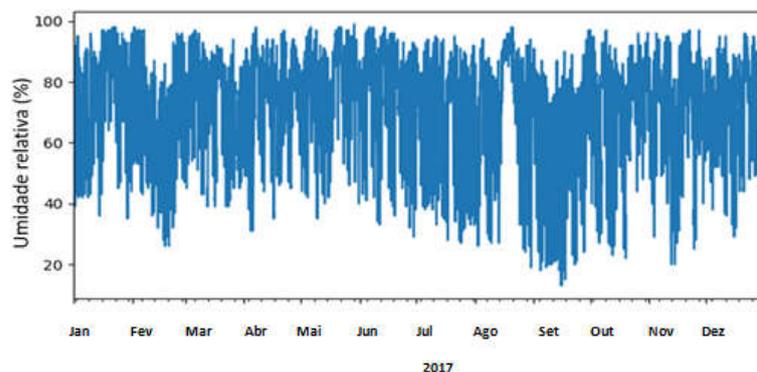


Figura 9: Variabilidade horária da umidade relativa do ar (%) na Estação Meteorológica IAG-USP, durante o ano 2017.

A Figura 10 mostra a rosa dos ventos para o ano 2017, feita com os dados da velocidade e direção do vento da Estação Pinheiros de monitoramento de qualidade do ar da CETESB. Em geral a direção do vento predominante durante todo o ano foi do Sudeste (SE) e Sul-Sudeste (SSE) com velocidades entre 2,1 e 3,6 m/s.



Figura 10: Rosa dos ventos com os dados de velocidade (m/s) e direção do vento ($^{\circ}$) da Estação Pinheiros de monitoramento de qualidade do ar da CETESB para o ano 2017.

Em geral, a pesar de que as precipitações terem sido na metade do ano, superiores às médias, estas condições não foram suficientes para evitar episódios de alta concentração de benzeno e tolueno, assim como de outros compostos (CO , NO_2 e O_3) em alguns dias do ano, principalmente nos meses de inverno e início da primavera com condições de vários dias

consecutivos sem chuva, altas temperaturas e elevados valores de irradiação, destacando-se os meses de agosto e setembro.

3.2 Variação mensal das concentrações. Influência dos parâmetros meteorológicos.

A Figura 11 ilustra os dados da variação horária da concentração do benzeno, tolueno e o CO durante o período de estudo. Observam-se máximos de concentração durante os meses de junho, julho, agosto e setembro, coincidindo com o período invernal e começo da primavera. Nesse período, apesar de que a precipitação foi superior às médias climatológicas nos meses de junho e agosto, como discutido anteriormente, no mês de julho a chuva ficou muito abaixo da climatologia, e o mesmo aconteceu em setembro, onde praticamente não houve precipitação, além de que o benzeno e o tolueno têm baixa solubilidade na água, condições que contribuíram para o aumento das concentrações ambientais neste período.

Durante os meses de março, abril, maio e dezembro, foram observadas as menores concentrações (Figuras 12), o que pode estar relacionado com a passagem de sistemas frontais e precipitações acima de média, principalmente nos meses de abril, maio e dezembro, indicadores de que a atmosfera está instável, com movimentos de ar que favorecem a diluição e dispersão de poluentes. Em geral as concentrações de tolueno foram superiores às de benzeno. Para o NO₂ as maiores concentrações ocorreram nos meses de agosto, setembro e outubro, enquanto que os mínimos em janeiro, fevereiro e abril. O O₃ teve seus máximos nos meses de janeiro, fevereiro, agosto, setembro e outubro, com picos maiores em setembro (Figura 12 e 13), mês em que se observaram níveis de insolação mais elevados que favorecem as reações fotoquímicas com os NO_x e COV_s acumulados durante o inverno. Os valores mínimos de O₃ foram observados nos meses de maio, junho e julho.

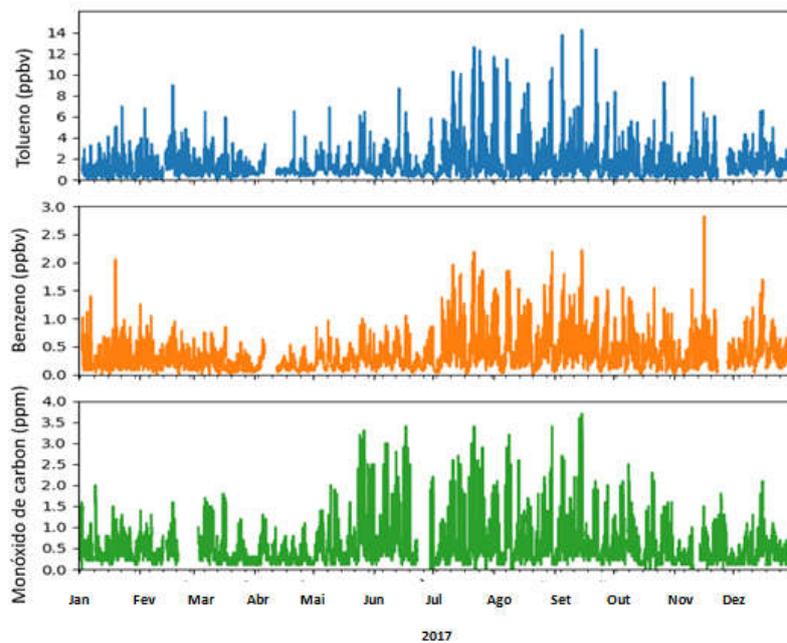


Figura 11: Variação horária dos níveis de concentração do benzeno (ppbv), tolueno (ppbv) e o monóxido de carbono (ppm) na Estação Pinheiros de monitoramento de qualidade do ar (CETESB) para o ano 2017.

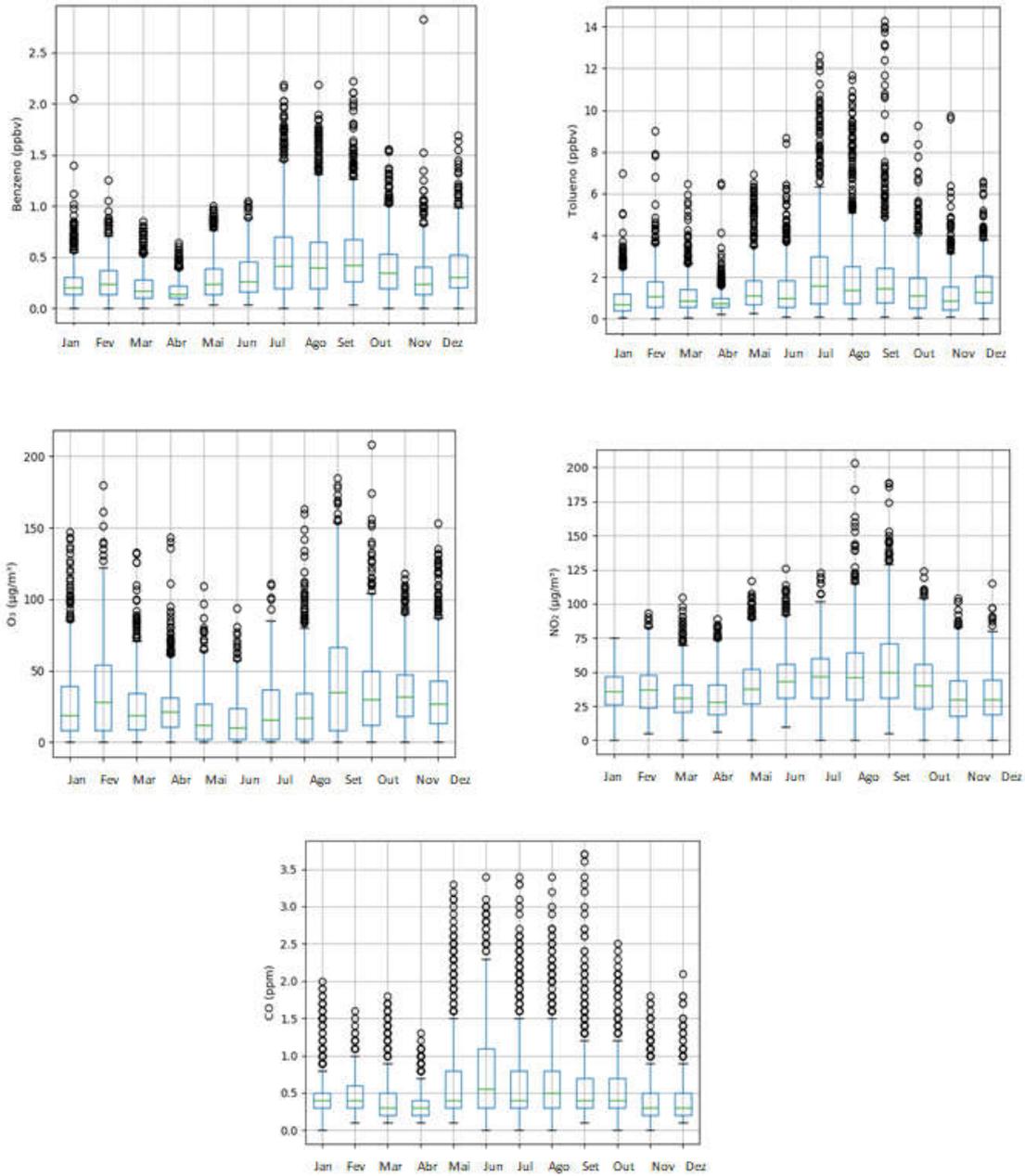


Figura 12: Gráfico boxplot da variação mensal das concentrações de benzeno, tolueno, O₃, NO₂ e CO durante o ano de 2017 para a Estação Pinheiros de monitoramento de qualidade do ar (os valores outliers podem ser considerados valores máximos do conjunto de dados).

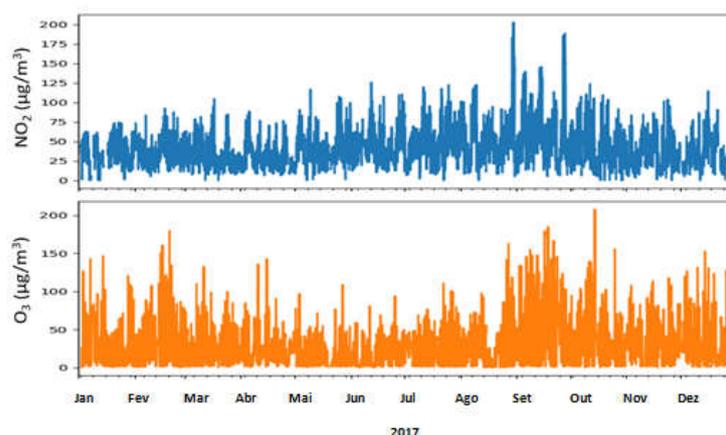


Figura 13: Variação horária dos níveis de concentração do NO₂ e O₃ na Estação Pinheiros de monitoramento de qualidade do ar (CETESB) durante o ano 2017.

Os resultados do análise estatístico para o ano 2017 são apresentados na Tabela 2. Importante chamar a atenção como o valor mínimo em todos os compostos, exceto o O₃, foi observado no mês de abril que teve precipitações acima de média, no caso do O₃ o mínimo foi no mês de junho.

Tabela 2: Resumo estatístico das concentrações do benzeno, tolueno, CO, NO₂ e O₃ durante o ano 2017.

Compostos	Média	DP	Máx	Mín	Mediana
Benzeno (ppbv)	0,35	0,30	2,82	0,03	0,27
Tolueno (ppbv)	1,5	1,4	14,2	0,02	1,06
CO (ppm)	0,53	0,47	3,7	0,10	0,4
NO ₂ (µg/m ³)	40,5	22,4	20,3	1	37
O ₃ (µg/m ³)	28,2	27,4	20,8	1	22

A Figura 14 mostra os valores do coeficiente de Pearson das correlações entre os poluentes e alguns parâmetros meteorológicos. Observou-se uma correlação positiva significativa do O₃ (r = 0,67) com a temperatura e negativa com a umidade relativa do ar (r = -0,69). O NO₂ mostrou alta correlação com o CO (r = 0,65), com o benzeno (r = 0,68) e tolueno (r = 0,59), indicando fontes e processos de dispersão e diluição comuns na atmosfera. Como era de se esperar a velocidade do vento tem coeficiente de correlação negativo com a maioria dos compostos (exceto com o O₃), mas lembrando que os ventos foram, predominantemente abaixo de 3,6 m/s, considerados como brisa leve pela Organização Meteorológica Mundial (WMO, 2008).

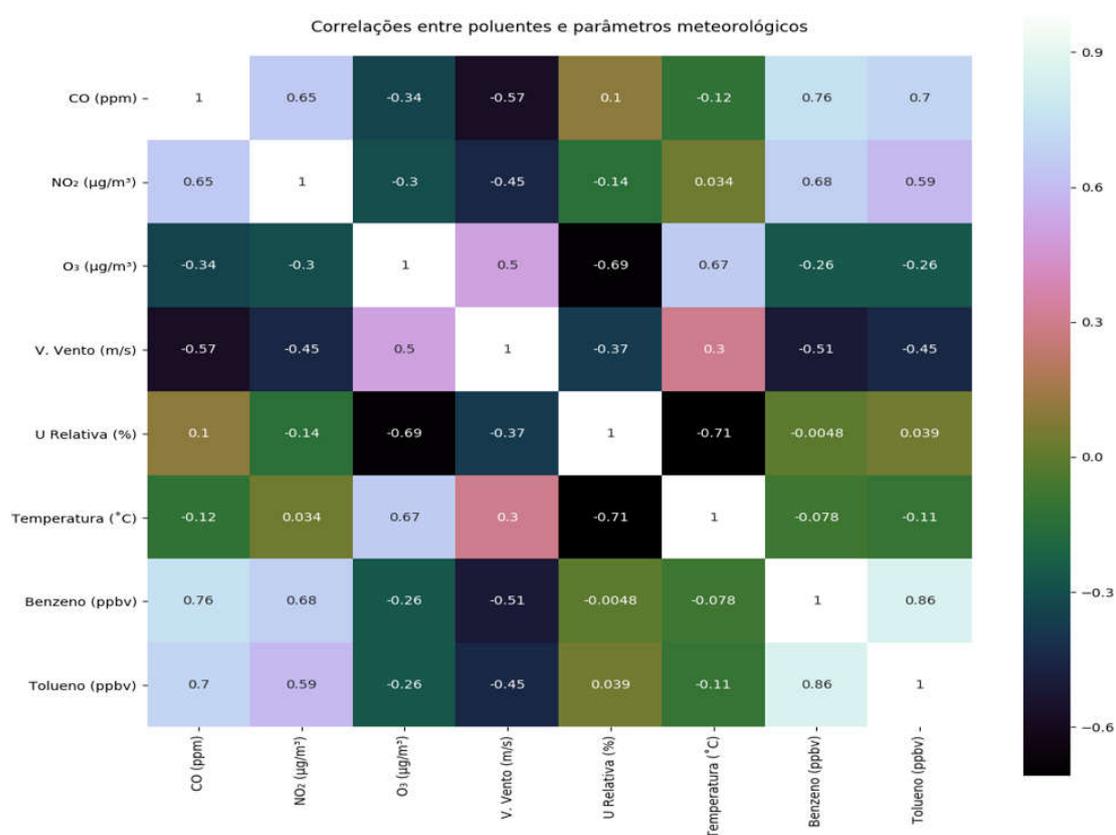
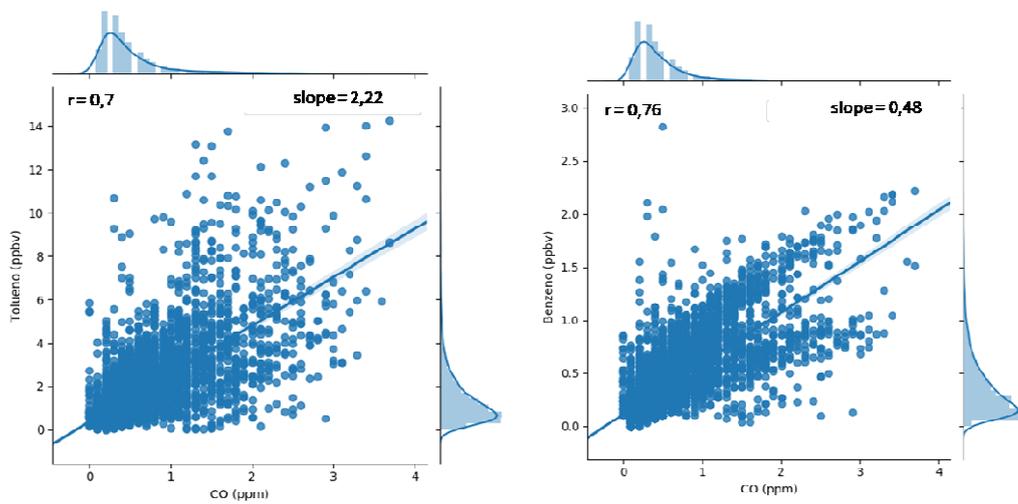


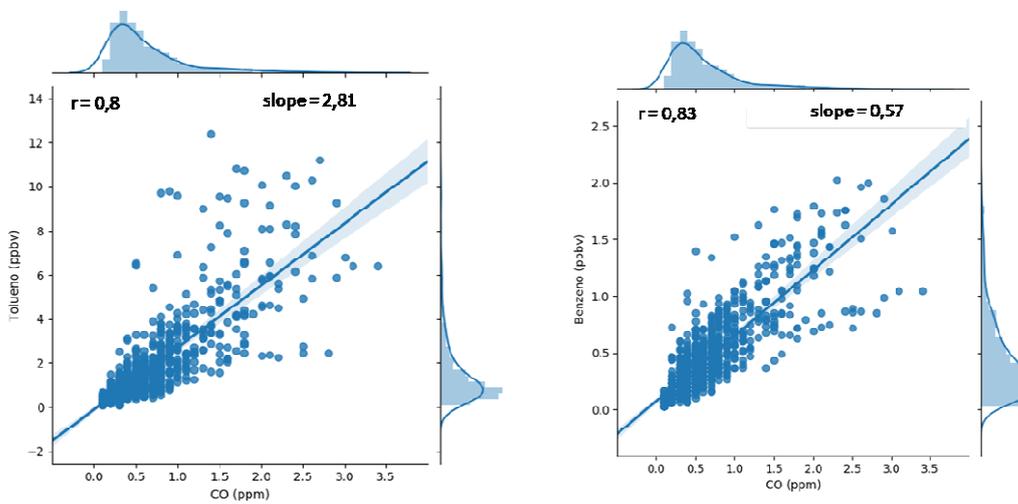
Figura 14: Correlação entre os poluentes e os diferentes parâmetros meteorológicos para o ano 2017.

Utilizando o CO como indicador da emissão veicular, foi determinada sua correlação com o tolueno e o benzeno (Figura 15), no caso A durante o dia todo, e no caso B só nos horários

da manhã (07, 08 e 09 horas). Pode-se observar que segundo o coeficiente de correlação de Pearson (r), os compostos apresentaram alta correlação linear positiva ($r > 0,7$), indicando importância das fontes veiculares nas emissões destes compostos. Essa correlação foi mais alta ($r > 0,8$) nas primeiras horas da manhã, onde há tráfego intenso e a atividade fotoquímica é bem reduzida. Os valores do coeficiente angular (slope) também foram mais altos nas correlações das primeiras horas da manhã, isto porque que o CO é menos reativo que benzeno e tolueno ao longo do dia, e enquanto que estes compostos são consumidos por reações fotoquímicas, a concentração do CO sofre menos variação na atmosfera.



A - 00 as 23 horas



B - 07, 08 e 09 horas

Figura 15: Correlação do tolueno e benzeno com CO, em A para os dados horários completos (1- 24 h), e em B nos horários das 07 às 09 horas da manhã, para o ano de 2017.

3.2.1 Condições meteorológicas e evolução temporal da CLP: Impacto na concentração de poluentes para o mês de agosto de 2017.

Durante o mês de agosto as variações das concentrações do benzeno e tolueno (Figura 16) apresentaram um perfil similar, com valor de coeficiente de Pearson $r = 0,89$. Os maiores picos nas concentrações foram observados nos primeiros horários da manhã (07-10 hrs) e depois das 17 hrs (Figura 17), coincidindo com os horários de maior fluxo de veículos e velocidade do vento fraca ($VV < 1,5$ m/s), valores baixos de temperatura ($T < 18$ °C) e umidade relativa superior a 80% (Figura 18) . Também foram observados altas concentrações entre as 02 e 04 hrs da madrugada, o que pode dever-se a presença de inversões térmicas e resíduos das emissões diurnas que ficaram confinados na CLE durante a noite. Enquanto que as concentrações mais baixas foram observadas entre as 12 e 16 hrs (Figura 17) associadas ao aumento da VV nestes horários (mas lembrando que ainda é considerado brisa leve pela OMM), diminuição da UR, e ocorrência de reações fotoquímicas indicadas pelo máximo de temperatura nestes horários (Figura 18), que são uma fonte de remoção destes compostos da atmosfera.

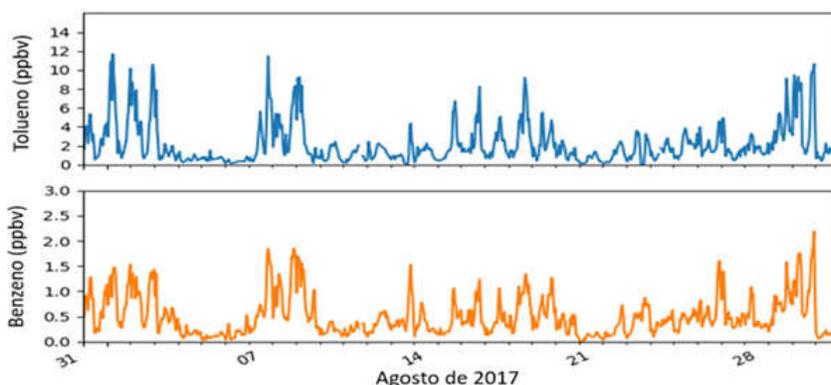


Figura 16: Variabilidade das concentrações do benzeno (ppbv) e tolueno (ppbv) (média horária) durante o mês de agosto 2017.

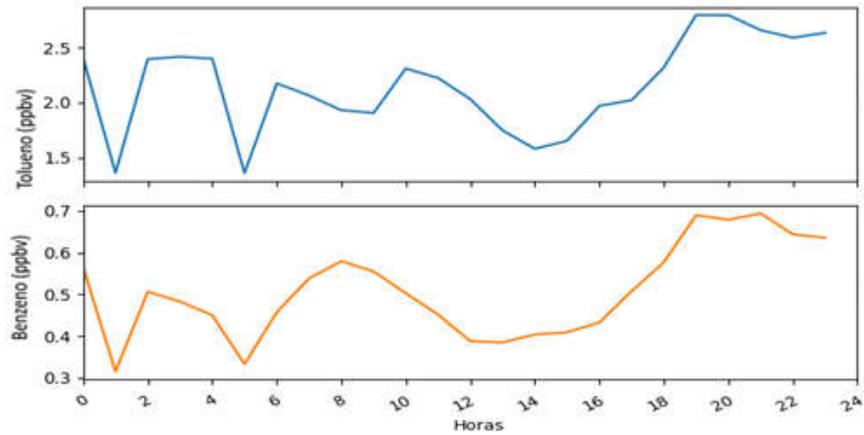


Figura 17: Variabilidade horária das concentrações do benzeno (ppbv) e tolueno (ppbv) durante o mês de agosto 2017.

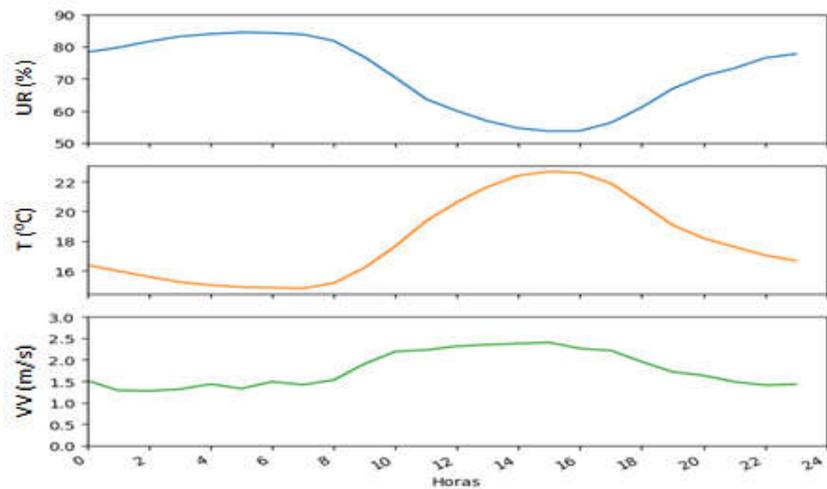


Figura 18: Variabilidade horária da Umidade relativa (%), Temperatura ($^{\circ}$ C) e Velocidade do vento (m/s) durante o mês de agosto 2017.

Os períodos de mínima concentração no mês de agosto (Figura 19) estiveram associados à passagem de sistemas frontais pela região (Figura 20), com ocorrência de precipitação, aumento de VV (Figura 21) e da nebulosidade, fatores que inibiram o desenvolvimento e em alguns casos destruíram a estrutura da CLP, tornando se difícil sua identificação, principalmente durante o período noturno (Figura 22). Todas estas condições de instabilidade atmosférica provocaram uma diminuição na concentração dos poluentes. Os

períodos de máximas concentrações (Figura 23) em geral estiveram associados a condições de baixa precipitação (Figura 20), influencia de sistemas de altas pressões pós-frontal com condições de estabilidade favorecendo episódios de inversão térmica e estagnação, e como média velocidades do vento fracas (Figura 21). Destaca-se o período do dia 14 até o dia 20 (Figura 23) que teve acumulado de precipitação 64,5 mm, mas como se pode observar, a pesar de ter chovido bastante, as concentração se mantiveram altas, isto porque estes compostos são pouco solúveis em água, além disso, este período teve como média a irradiação solar mais baixa ($< 4 \text{ MJ/m}^2$) (Figura 24), a temperatura mais baixa e umidade relativa mais alta em dias consecutivos (Figura 25), condições atmosféricas que contribuíram para o aumento das concentrações. Isto demonstra que a interação das condições meteorológicas com estes compostos é bem complexa.

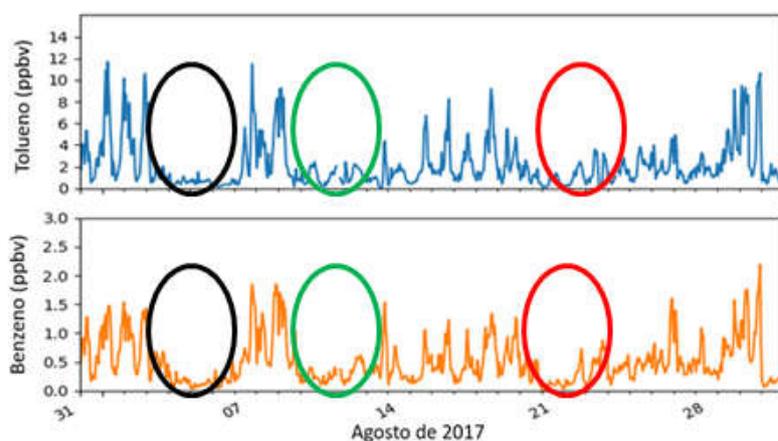


Figura 19: Variabilidade das concentrações do benzeno (ppbv) e tolueno (ppbv) (média horária) durante o mês de agosto 2017. Os períodos de baixas concentrações estão marcados com os círculos preto, verde e vermelho.

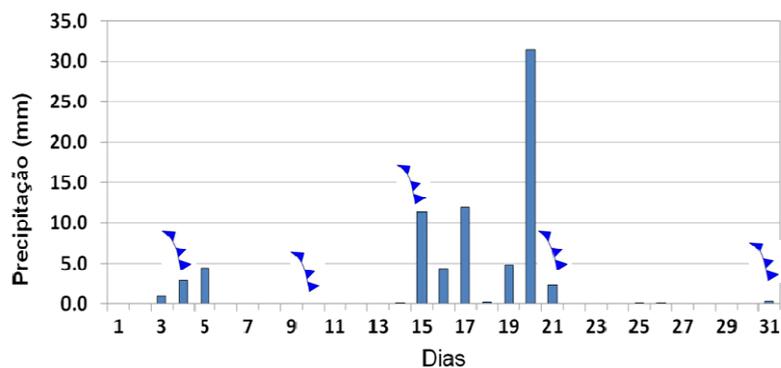


Figura 20: Variação diária da precipitação (mm) em agosto de 2017 na cidade de São Paulo. Os símbolos de triângulos azuis representam os dias de entradas de frentes frias (FF) que atingiram o litoral de São Paulo (Relatório GREC, agosto/2017) http://www.grec.iag.usp.br/data/frentes-frias_BRA.php).

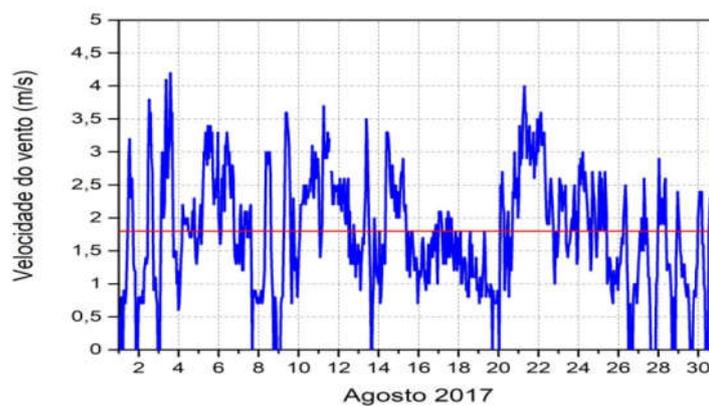


Figura 21: Evolução temporal da velocidade do vento (m/s) em superfície para a estação CETESB para o mês de agosto 2017 (linha vermelha indica o valor médio).

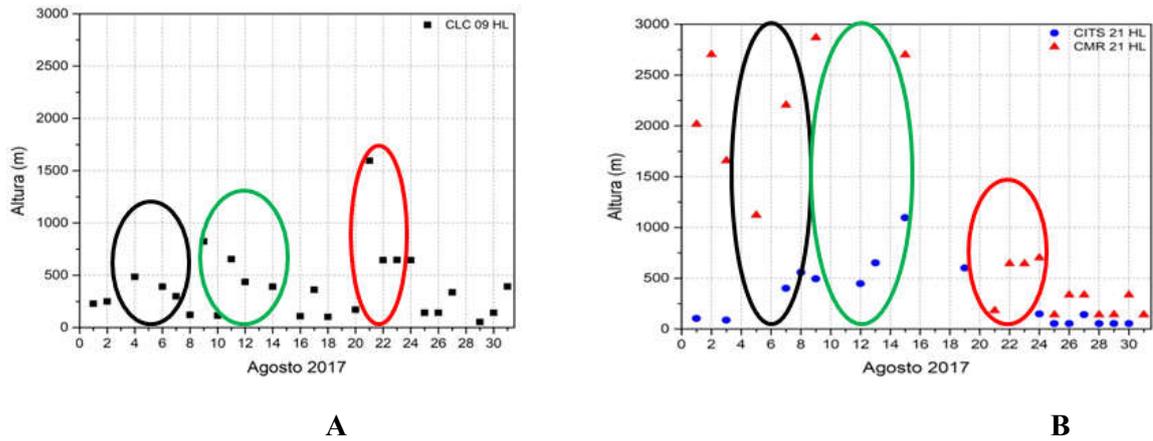


Figura 22: Evolução temporal da altura da CLP no caso **A** as 09 HL e no caso **B** as 21 HL para o mês de agosto de 2017 na RMSP. Os períodos de baixas concentrações de benzeno e tolueno estão marcados com os círculos preto, verde e vermelho.

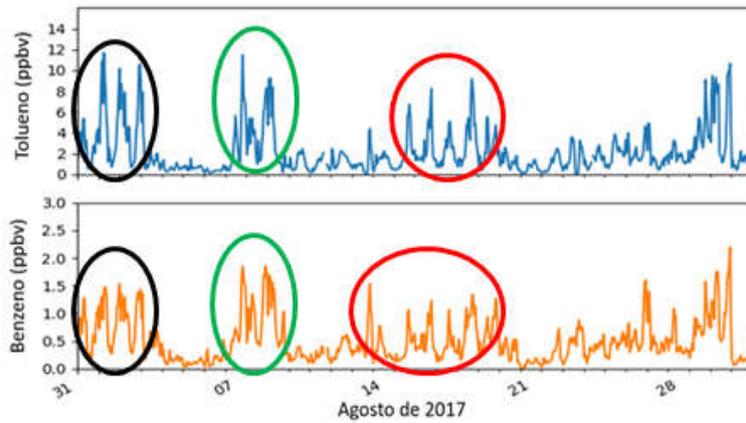


Figura 23: Variabilidade das concentrações do benzeno (ppbv) e tolueno (ppbv) (média horária) durante o mês de agosto 2017. Os períodos de altas concentrações estão marcados com os círculos preto, verde e vermelho.

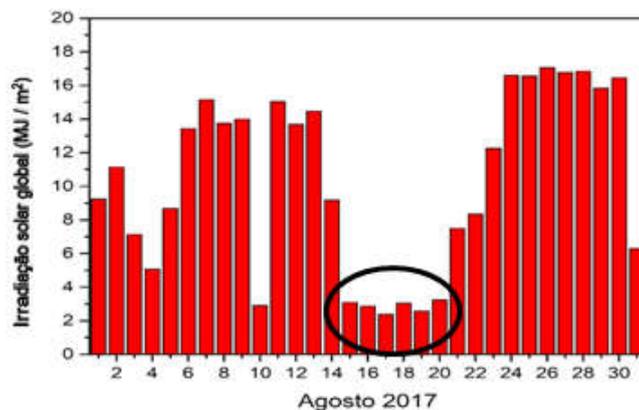


Figura 24: Irradiação solar global (MJ/m^2) para o mês de agosto de 2017, Estação Meteorológica IAG-USP. O círculo preto representa os dias consecutivos com mais baixa irradiação de todo o mês.

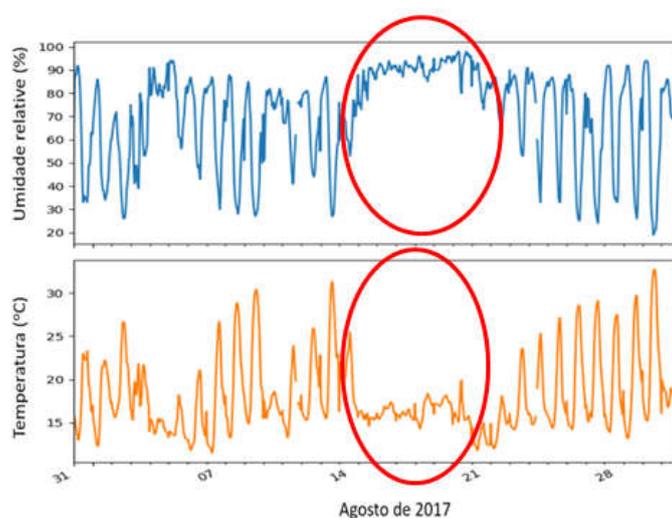


Figura 25: Dados horários da Umidade Relativa (%) e Temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$) durante o mês de agosto 2017. Os círculos vermelhos representam os dias consecutivos com maior umidade relativa e menor temperatura de todo o mês.

A partir do dia 24 e até o final do mês foi observado um aumento nas concentrações (Figura 26) associadas a condições de ausência de precipitação (Figura 20), diminuição da VV (Figura 21) e marcada influência do Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (ASAS) sobre o Estado de São Paulo (Figura 27), mantendo condições de pouca nebulosidade e uma massa de ar seco em altos níveis como pode ser observado nas imagens de satélite do canal infravermelho e vapor de água na Figura 28. Em geral predominaram condições de

estabilidade, fator desfavorável para a dispersão de poluentes. Já no dia 31 observou-se um sistema frontal que se aproximava ao Estado de São Paulo (Figura 29).

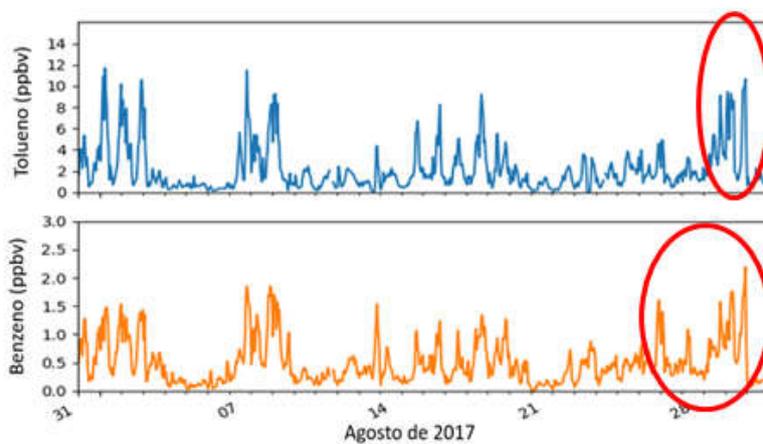


Figura 26: Variabilidade das concentrações do benzeno (ppbv) e tolueno (ppbv) (média horária) durante o mês de agosto 2017. Os círculos vermelhos representam os dias com altas concentrações ao final do mês.

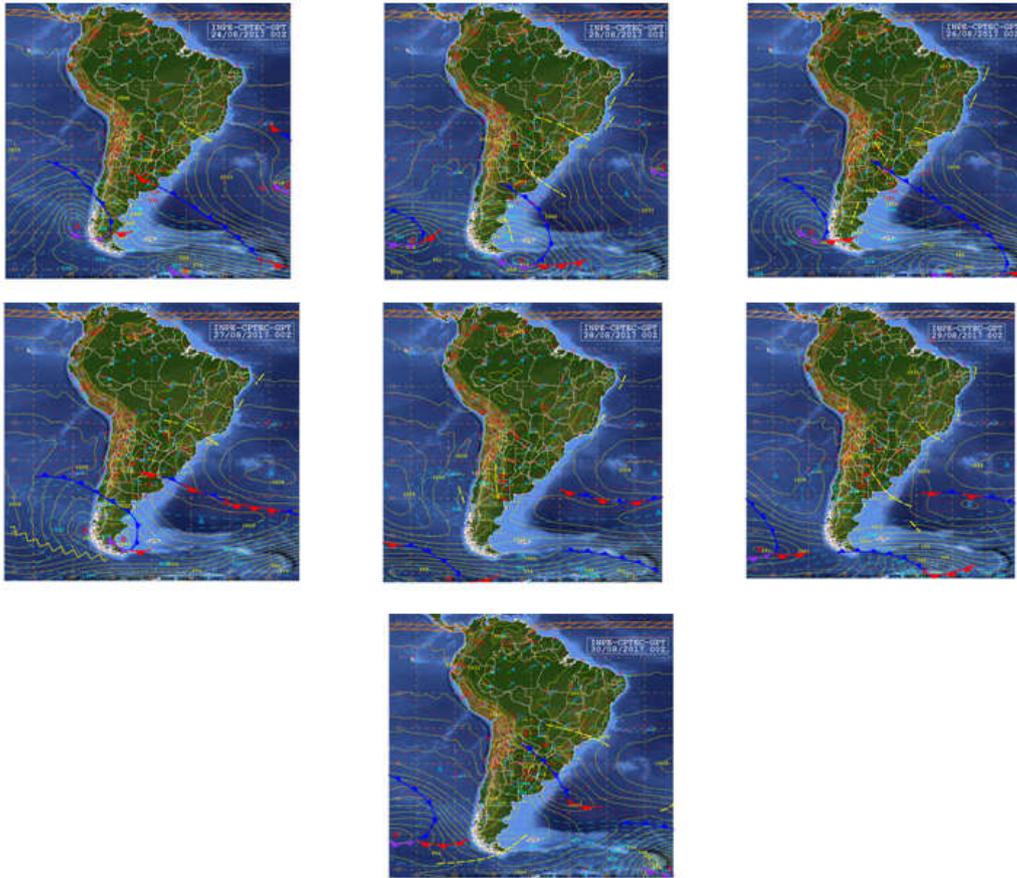


Figura 27: Cartas sinóticas de superfície geradas pelo CPTEC/INPE do dia 24 até o dia 30 de agosto de 2017 às 00Z. Observa-se a presença de um cavado sobre o estado de São Paulo a influência da ASAS.
 (<http://tempo.cptec.inpe.br/boletimtecnico/pt>),(<http://tempo.cptec.inpe.br/boletimtecnico/pt>),(<http://tempo.cptec.inpe.br/boletimtecnico/pt>),(<http://tempo.cptec.inpe.br/boletimtecnico/pt>),(<http://tempo.cptec.inpe.br/boletimtecnico/pt>),(<http://tempo.cptec.inpe.br/boletimtecnico/pt>),(<http://tempo.cptec.inpe.br/boletimtecnico/pt>).

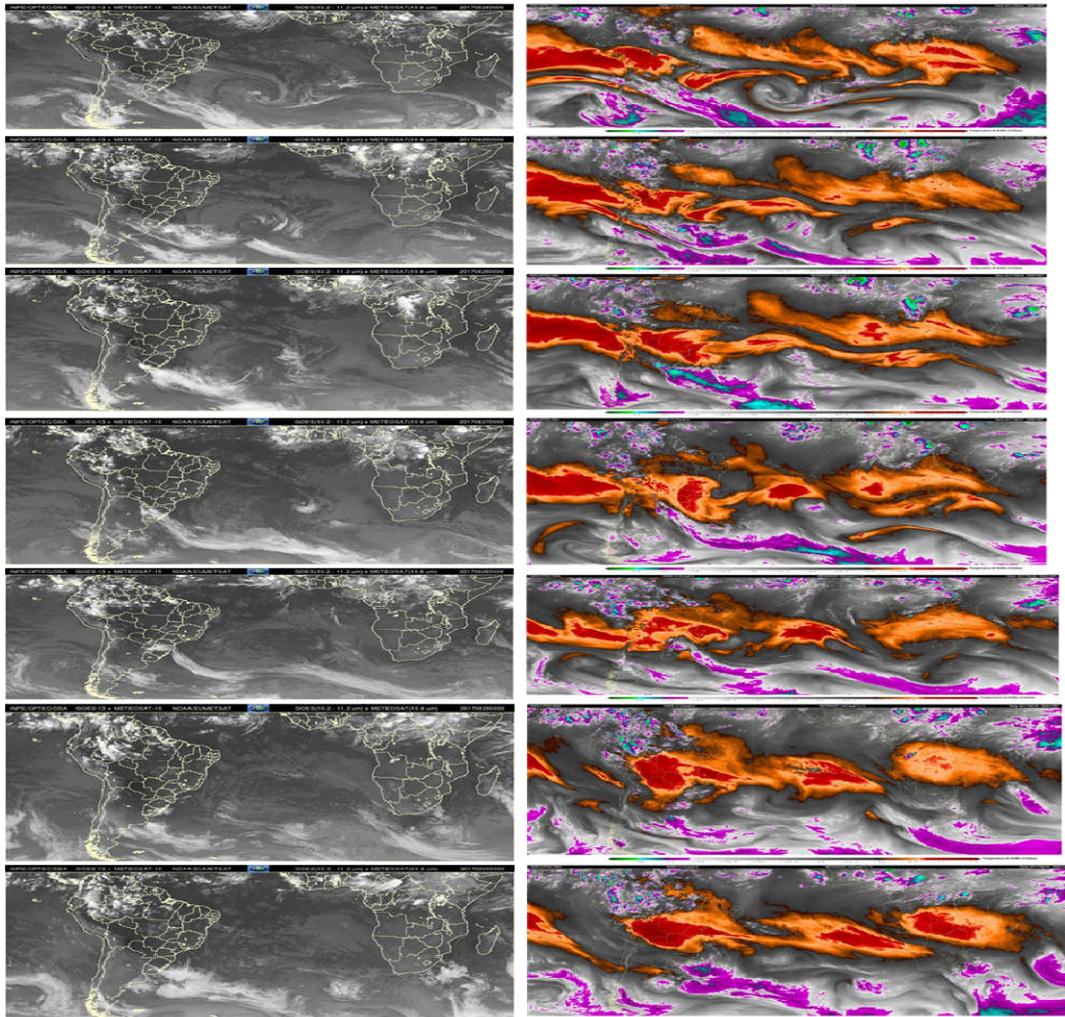


Figura 28: Imagens de satélite do canal infravermelho (à esquerda) e do vapor de água (à direita) dos satélites GOES-13 e Meteosat-10 do dia 24 até o dia 30 de agosto de 2017 às 00Z.

(http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_alta_jpg/2017/08/S11185873_201708240000.jpg),(http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_vapor_realcada_alta/2017/08/S11185890_201708240000.jpg),(http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_alta_jpg/2017/08/S11185873_201708250000.jpg),(http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_vapor_realcada_alta/2017/08/S11185890_201708250000.jpg),(http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_alta_jpg/2017/08/S11185873_201708260000.jpg),(http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_vapor_realcada_alta/2017/08/S11185890_201708260000.jpg),(http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_alta_jpg/2017/08/S11185873_201708270000.jpg),(http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_vapor_realcada_alta/2017/08/S11185890_201708270000.jpg),(http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_alta_jpg/2017/08/S11185873_201708280000.jpg),(http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_vapor_realcada_alta/2017/08/S11185890_201708280000.jpg).

[lcada_alta/2017/08/S11185890_201708280000.jpg](http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_alta_jpg/2017/08/S11185873_201708290000.jpg)),(http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_vapor_realcada_alt_a/2017/08/S11185890_201708290000.jpg),(http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_alta_jpg/2017/08/S11185873_201708300000.jpg),(http://satelite.cptec.inpe.br/repositorio7/goes13_met10/goes13_met10_web/ams_afc_vapor_realcada_alta/2017/08/S11185890_201708300000.jpg).

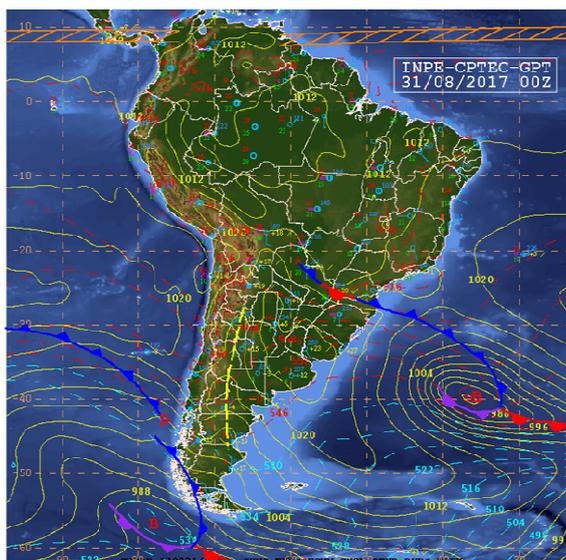


Figura 29: Carta sinótica de superfície gerada pelo CPTEC/INPE do dia 31 de agosto de 2017 às 00Z. Observa-se a atuação de um sistema frontal, que se aproxima ao estado de São Paulo (<http://tempo.cptec.inpe.br/boletimtecnico/pt>).

Sob estas condições de marcada influencia da ASAS, a altura da CLP ficou bem baixa tanto no período diurno como noturno (altura da CLE < 149m, CMR < 337m e CLC < 644m) (Figura 30). Isto porque a CLP possui a tendência de ser mais fina em regiões de alta pressão, já que a subsidência do ar e os movimentos divergentes em altos níveis retiram a camada para alturas menores, mantendo os poluentes confinados perto da superfície. Comparando com os resultados obtidos por Piñero (2017), onde foi determinado que a altura máxima média durante o inverno da CLC é de 1122 m e da CLE = 326 m, pode-se concluir que no inverno de 2017 a altura da CLP foi bem mais baixa comparada com os valores médios.

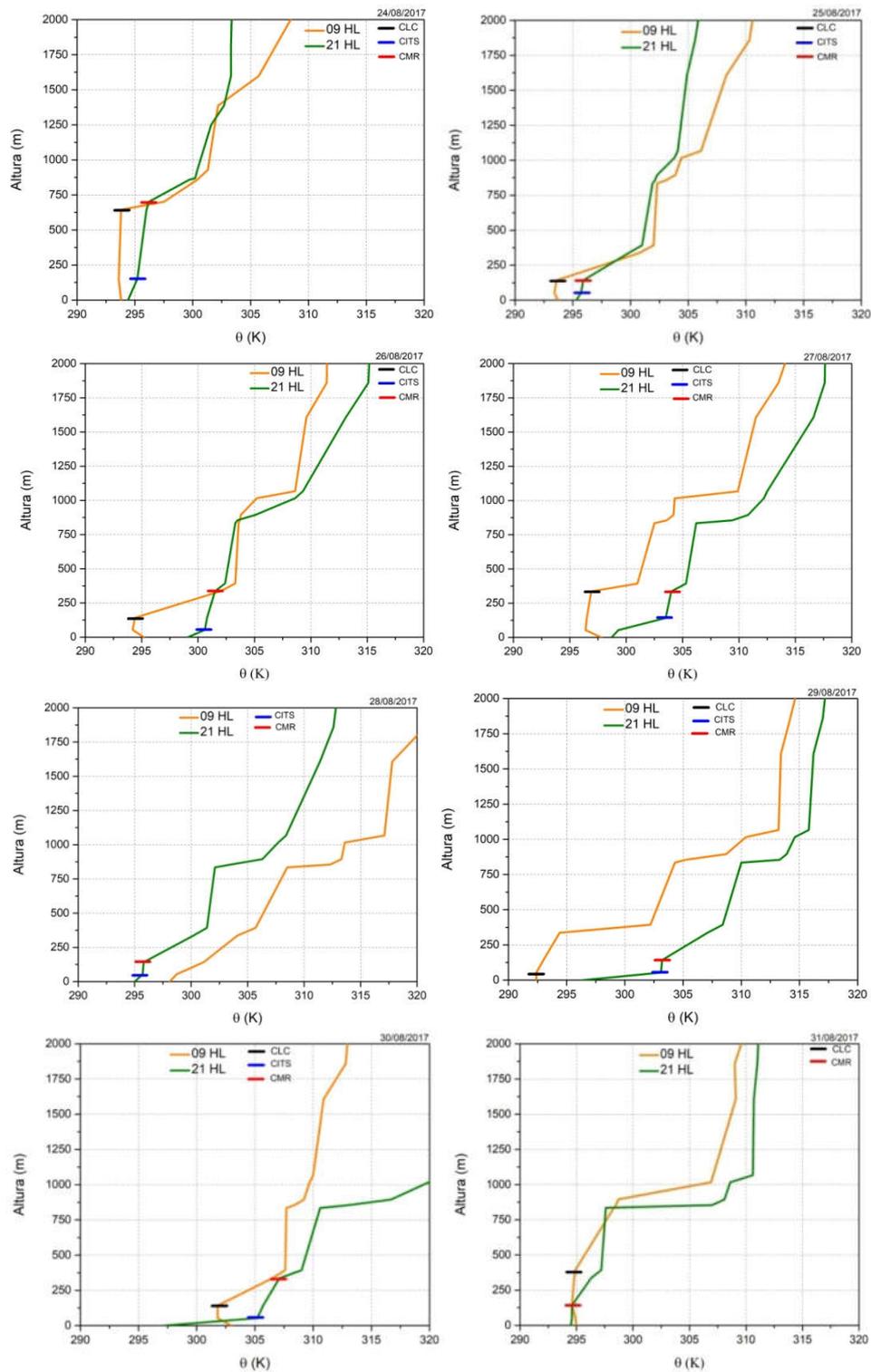


Figura 30: Perfis verticais de temperatura potencial correspondente a os períodos diurno (09 HL) e noturno (21 HL), desde o dia 24 até o 31 de agosto 2017 na RMSP. Extensão vertical da CLC (barra horizontal preta), CLE (barra horizontal azul) e CMR (barra horizontal vermelha).

Segundo a análise da variação horária da velocidade e direção do vento desde o dia 24 até o 31 de agosto, foi observado que em geral não houve entrada da brisa marítima, exceto nos dias 26 e 27, com leves mudanças na velocidade e direção do vento de NE para SE entre as 12 e 14 horas da tarde (Figura 31). Em geral neste último período do mês as condições de estabilidade, ausência de precipitação, VV fraca e alturas da CLP inferiores a 500 m contribuíram para o aumento das concentrações dos poluentes.

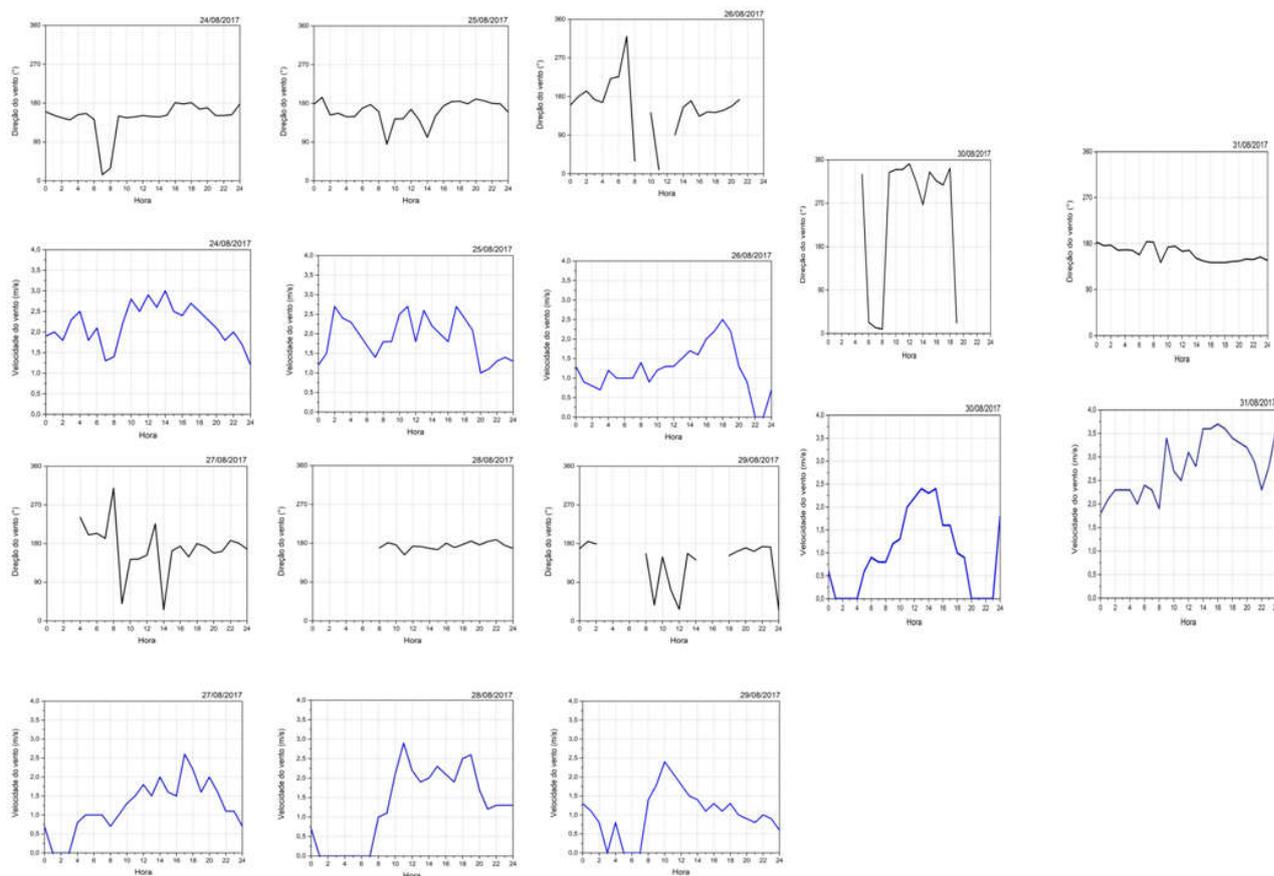


Figura 31: Variação horária da direção e velocidade do vento desde o dia 24 até o 31 de agosto.

A Tabela 3 mostra os parâmetros característicos da estrutura da CLP durante o período diurno e noturno para todo o mês de agosto de 2017. Nos dias em que o desenvolvimento da CLP foi afetado pelo incremento da nebulosidade e a ocorrência de precipitação, não foi possível estimar sua extensão vertical.

Tabela 3: Parâmetros da estrutura da CLP no período diurno e noturno na RMSP determinados pelo método visual, a partir de dados de radiossondagens tomados do site da Universidade de Wyoming (<http://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html>) durante o mês de agosto 2017. Onde ZCLC indica a altura da CLC, ZCLS a altura da CLS, h_{CM} o espesor da CM, Z_{CITS} a altura da CITS e Z_{CMR} a altura da Camada de mistura residual (CMR).

Dia	Z _{CLC} (09 Hora Local) (m)	Z _{CLS} (09 Hora Local) (m)	h _{CM} (09 Hora Local) (m)	Z _{CITS} (CLE) (21 Hora Local) (m)	Z _{CMR} (21 Hora Local) (m)
1	229	64	165	105	2016
2	249		249		2703
3				88	1657
4	485		485		
5				653	1122
6	390	142	248		
7	299	126	173	402	2205
8	122	66	56	559	3218
9	824			495	2869
10	113		113		
11	654	123	531		
12	436	11	425	447	
13				652	3420
14	391	97	294		
15				1097	2700
16	109	109	109		
17	361	64	297		
18	102		102		
19				601	
20	171	59	112		
21	1595				183
22	644		644		644
23	646	149	497		645
24	644	145	499	149	702
25	142	53	89	53	142
26	142	53	89	54	336
27	336	54	282	142	337
28				53	142
29	53			54	143

30	142	53	89	53	336
31	393	142	251		142

3.3 Variabilidade horária das concentrações durante o ano 2017.

Segundo a análise da variação horária das concentrações dos poluentes e gases nas diferentes estações do ano 2017 (Figura 32), foi observado que em todos os compostos (com exceção do O₃), os valores de concentração máxima foram obtidos entre as 07 e 10 horas da manhã e depois das 17 horas aproximadamente, coincidindo com os horários de maior tráfego. É importante destacar como o máximo do NO₂ no horário da manhã é observado entre as 09 e 10 horas, enquanto que o do CO ocorre perto de umas 08 horas, isto acontece porque a concentração de NO₂ é dependente da razão de emissão de óxidos de nitrogênio, da oxidação de NO em NO₂ e da taxa de oxidação de NO₂ em outras espécies. Os compostos, com exceção do O₃, que precisa de radiação solar para sua formação, mostraram altos valores também entre as 02 e as 04 horas da madrugada, o que pode dever-se a presença de inversões térmicas e resíduos que ficam confinados na CLE durante a noite. Entretanto os valores mínimos foram obtidos entre as 12 e 18 horas da tarde, associados principalmente a vários fatores: aumento da velocidade do vento nestes horários (Figura 33); aumento da altura da camada de mistura; ocorrência de precipitação por processos de instabilidade e convecção facilitando a dispersão, remoção e deposição dos poluentes.

Em geral o benzeno e o tolueno apresentaram um perfil semelhante ao CO e ao NO₂, podendo indicar fontes de emissão e diluição similares na RMSP. Pode-se observar que a variação diária da concentração do O₃, apresentou níveis mínimos de manhã cedo, iniciando uma subida por volta das 10 horas, atingindo os valores máximos no início da tarde (15 horas aproximadamente). As concentrações máximas do benzeno, tolueno e o CO foram observadas no inverno. O NO₂ teve seus máximos no final do período invernal e começo da primavera; enquanto que os máximos de O₃ foram observados na primavera e no verão.

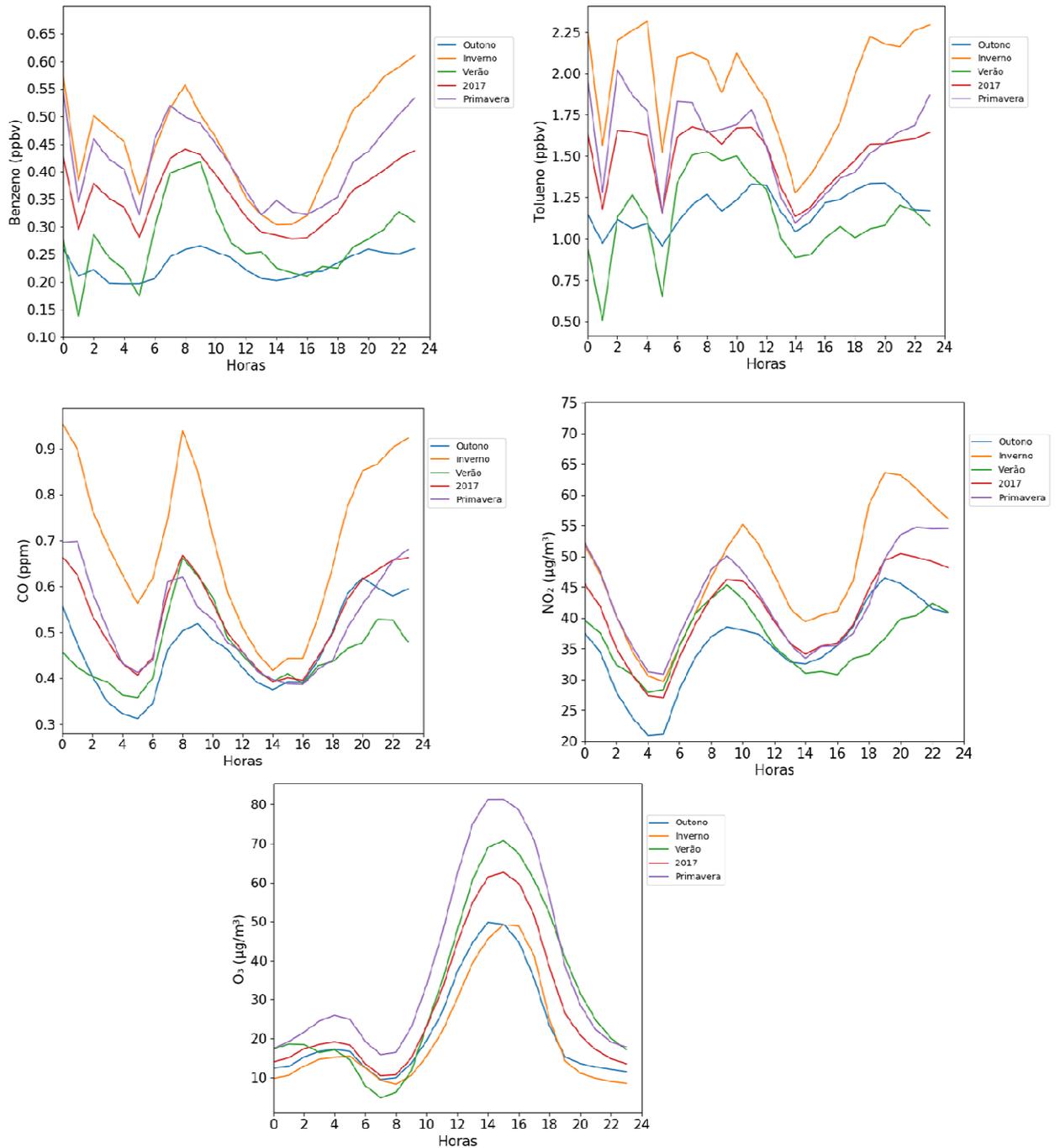


Figura 32: Variabilidade horária das concentrações do benzeno, tolueno, CO, NO₂ e O₃ diferenciadas entre outono, inverno, primavera e verão no ano 2017, dados da Estação Pinheiros de monitoramento da qualidade do ar.

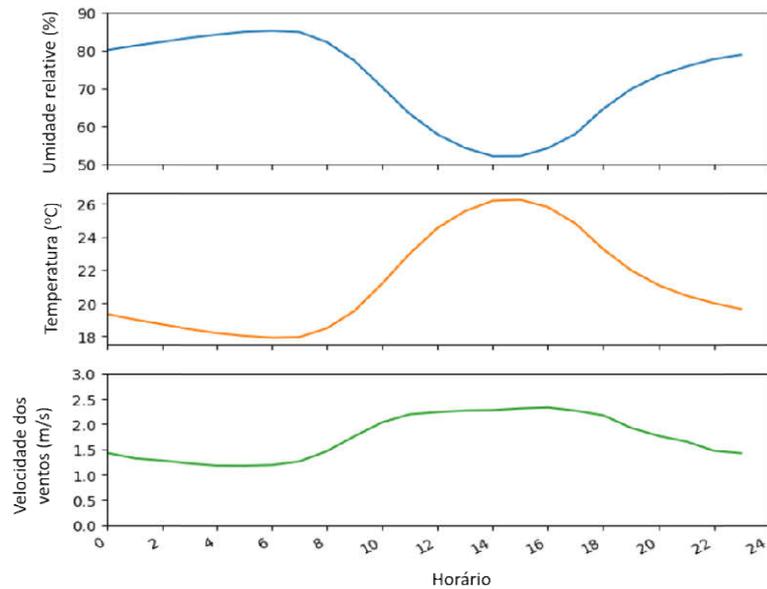


Figura 33: Variabilidade horária da umidade relativa, temperatura do ar e velocidade do vento no período de estudo.

3.4 Comparação com dados ambientais de outros locais de São Paulo, Brasil e outras cidades do exterior.

Na Tabela 4 são mostradas as concentrações médias do tolueno e o benzeno em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, assim como as razões tolueno/benzeno em outros locais de São Paulo, Brasil e outras cidades do exterior e os resultados obtidos neste estudo. Observa-se que em São Paulo, embora os locais e períodos de amostragem tenham sido diferentes, em geral há uma redução dos níveis de concentração média medidos em 2017 em relação a 1998, 2013, 2014 e 2016. A razão tolueno/benzeno (T/B) há sofrido um aumento desde 1998 na maioria dos estudos, isto porque a concentração do benzeno tem diminuído muito mais que a de tolueno devido ao incremento do uso do etanol nos últimos anos. As concentrações medidas em Rio de Janeiro em 2017, em diferentes postos de abastecimento de combustível e a 200 metros ao redor, são bem maiores em comparação com outros lugares de amostragem em São Paulo, principalmente as de benzeno.

Na tabela também é possível comparar as relações com áreas urbanas de diferentes cidades do mundo, observa-se que em London no ano 2014 as concentrações são menores que as medidas na estação Pinheiros da CETESB na RMSP, e segundo o estudo feito no Norte da Eurásia em 2017 a concentração do tolueno foi bem menor que os valores analisados neste estudo, mas a comparação dos resultados é muito complexa, porque dependem de diferentes situações como métodos utilizados para amostragem e análise, período de coleta e característica espacial e fontes do lugar donde os dados foram coletados.

Comparando os valores de concentração média obtidos para o ano 2017 do benzeno ($1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e do tolueno ($5,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) com as recomendações da União Europeia e a OMS, pode-se concluir que os valores medidos na estação Pinheiros estão por debaixo do recomendado.

Tabela 4: Níveis de concentração média de tolueno e benzeno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) em São Paulo, Brasil e outras cidades do exterior.

LOCAL (Brasil)	Tolueno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Benzeno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	T/B	Referências
S. Paulo CETESB/EPA .1998	33,9	8,3	4,1	(CETESB, 2016)
S. Paulo, Pinheiros (tráfego). 2013	12,6	2,9	4,3	(CETESB, 2016)
S. Paulo, Pinheiros (tráfego). 2014	7,2	1,6	4,5	(CETESB, 2016)
S. Paulo, diferentes lugares da cidade (urbana e tráfego). 2016	6,1	2,8	2,1	
S. Paulo, São José dos Campos-Vista Verde (industrial e tráfego). 2016	6,2	1,9	3,2	(CETESB, 2017)
S. Paulo, Pinheiros (tráfego). 2017	5,3	1,1	4,8	Presente estudo
R. Janeiro, Posto de combustível número 1/ e ao redor de 200 metros do posto. 2017	7,5 / 4,3	6,4 / 3,5	1,1 / 1,2	(Amaral et AL. 2017)
R. Janeiro, PC 2/200 m	97,1 / 8,5	27,2 / 1,8	3,5 / 4,7	
R. Janeiro, PC 3/200 m	101,7 / 14,2	362,7 / 60,9	0,2 / 0,2	
R. Janeiro, PC 4/200 m	92,3 / 10,1	452,8 / 23,6	0,2 / 0,4	
R. Janeiro, PC 5/200 m	110,5 / 18,1	492,5 / 75,6	0,2 / 0,2	
Cidades do exterior				
Hong Kong, China (tráfego) .1998	28,8	4,9	5,9	(CETESB, 2016)
Chicago (urbana). 2003-2005	4,7	1,1	4,3	(CETESB, 2016)
Shizuoka, Japão (industrial). 2006	4,3	0,5	9,1	(CETESB, 2016)
Hong Kong, China (urbana). 2007	10,4	1,3	8,0	(CETESB, 2016)
EUA (urbanas). 2007	2,38	1,03	2,3	(CETESB, 2016)
London (urbana). 2014	1,58	1,43	1,1	(Valach et al. 2014)
Norte da Eurásia (industrial e tráfego). 2017	1,0	0,6	1,6	(Skorokhod ET AL. 2017)

4. Conclusões

Durante o ano de 2017 os padrões meteorológicos da RMSP foram dominados pela influência de sistemas de alta pressão atmosférica e situações de bloqueio. Tanto a precipitação total (1648,8 mm) quanto a temperatura média (19,7°C) foram acima da média climatológica (1933-2017) em 16,7 e 5,5%, respectivamente. A direção do vento predominante durante todo o ano foi do Sudeste (SE) e Sul-Sudeste (SSE) com velocidades entre 2,1 e 3,6 m/s.

Os máximos de concentração do benzeno (2,82 ppbv), tolueno (14,2 ppbv) e o CO (3,7 ppm), ocorreram durante os meses de junho, julho, agosto e setembro, principalmente entre as 07 e 10 horas da manhã e depois das 17 horas, horários de maior tráfego na cidade.

Os mínimos: benzeno (0,03 ppbv), tolueno (0,02 ppbv) e CO (0,10 ppm) foram observados nos meses de março, abril, maio e dezembro, decorrentes da passagem de sistemas frontais e períodos com precipitações acima da média. Estes mínimos foram observados principalmente nos horários entre as 12 e 18 horas da tarde, com valores mais baixos as 15 horas aproximadamente, associados ao aumento da velocidade do vento; aumento da temperatura, diminuição da umidade relativa, incremento da altura ou ausência da camada limite convectiva e ocorrência de reações fotoquímicas indicadas pelo máximo de O₃. Em geral as concentrações de tolueno foram superiores às de benzeno.

Os maiores valores de concentração de NO₂ (20,3 µg/m³) e O₃ (20,8 µg/m³) foram observados nos meses de setembro, outubro e novembro, e os mínimos NO₂ (1µg/m³) e O₃ (1 µg/m³) em janeiro, fevereiro, abril, junho e julho.

Observou-se correlação positiva significativa do O_3 ($r = 0,67$) com a temperatura e negativa com a umidade relativa do ar ($r = -0,69$). O NO_2 mostrou alta correlação com o CO ($r = 0,65$), com o benzeno ($r = 0,68$) e tolueno ($r = 0,59$), indicando fontes e processos de dispersão e diluição comuns na atmosfera; e o benzeno mostrou também alta correlação com o tolueno ($r = 0,86$). A velocidade do vento apresentou coeficiente de correlação negativo com a maioria dos compostos (exceto com o O_3), mas lembrando que os ventos foram, predominantemente, abaixo de 3,6 m/s, considerados como brisa leve.

O benzeno e tolueno mostraram correlação positiva estatisticamente significativa com o CO ($r > 0,7$), indicando uma maior influência das fontes veiculares. Foram observadas relações tolueno/CO e benzeno/CO mais altas nos horários das 07 às 09 horas com valores de 2,81 e 0,57 respectivamente, e correlação positiva estatisticamente significativa ($r > 0,8$).

O mês de agosto de 2017 apresentou variabilidade significativa das concentrações de benzeno e tolueno, resultado de condições meteorológicas mais complexas, com a passagem de 5 frentes frias, provocando eventos de chuva e uma em especial em que não ocorreu precipitação, variações na velocidade e direção do vento, temperatura e umidade. No final do mês, foi observada a influência da ASAS causando períodos de estagnação com alturas da CLP abaixo de 500 m em quase todo o período, condições que propiciaram altos níveis de concentração.

Em geral foi observado a complexidade da interação das condições atmosféricas com o benzeno e tolueno, poluentes que além de apresentar papel fundamental na fotoquímica atmosférica, têm baixa solubilidade em água, e por tanto para explicar as variações nas suas concentrações, é preciso análise mais detalhada das condições atmosféricas.

Comparando os valores de concentração média obtidos para o ano 2017 do benzeno ($1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e do tolueno ($5,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) com as recomendações da União Europeia e a OMS, pode-se concluir que os valores medidos na estação Pinheiros estão por debaixo do recomendado.

5. Referências bibliográficas

- Air Quality Guidelines for Europe ; second edition. WHO regional publications. European series ; No. 91, ISSN 0378-2255, 2000.
- Albuquerque, É. L. Compostos Orgânicos Voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 499 p. tese (doutorado), 2007.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Notice of intended changes – toluene, trimethylamine, and vinyl acetate. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 6: 966–977, 1991.
- Amaral, I. C., Barreto de Carvalho, V. L., Silva Pimentel, J. N., Pereira, A. C., Vieira, J. A., Castro, V. S., Borges, R. M., et al. *Rev Bras Saude Ocup*; 42(supl 1):e8s, ISSN: 2317-6369 (online), 2017.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 40, de 25/10/2013 – 28/10/2013 - republicada 30/10/2013. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/outubro&item=ranp-40-2013>>.
- Alvares, C.A., Stape, J.L.; Sentelhas, P.C., de Moraes Gonçalves, J.L., 2014: Sparovek, G. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorol. Z.*, 22(6), 711–728.
- Bell, M.L., Davis, D.L., Reassessment of the Lethal London Fog of 1952: Novel Indicators of Acute and Chronic Consequences of Acute Exposure to Air Pollution, *Environmental Health Perspectives*, 109(3), 389-394, 2001.
- Borbon, A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Grand, N., Chevallier, S., Colomb, Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-Estevé, R., Holloway, J., Stutz, J., Petetin, H., McKeen, S., Beekmann, M., Warneke, C., Parrish, D.D., Gouw, J.A. Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(4), 2041–2057. doi:10.1002/jgrd.50059, 2013.
- Brasil. CONAMA. Resolução CONAMA nº 03/90, de 28 de junho de 1990. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 22 ago. 1990. Seção 1, p. 15937-15939. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>.
- Bravo, h., Sosa, R., Sánchez, P., Bueno, E., González, L. Concentrations of benzene and toluene in the atmosphere of the southwestern area at the Mexico City Metropolitan Zone. *Atmospheric Environment* 36 (2002) 3843–3849, 2002.
- Brito, J.; Wurm, F.; Yáñez-serrano, A. M.; De Assunção, J. V.; Godoy, J. M.; Artaxo, P. Vehicular Emission Ratios of VOCs in a Megacity Impacted by Extensive Ethanol Use: Results of Ambient Measurements in São Paulo, Brazil. *Environmental Science & Technology*, v. 49, n. 19, p. 11381–11387, São Paulo, SP, 2015. (<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b03281>).

- Bunchaft e Kellner. Estatística sem mistérios, 1999.
- Boubel, R. W. et al. Fundamentals of Air Pollution. Orlando, Flórida, 1984. p. 530.
- Castanho, A. D. A., ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*, 35: 4889-4902, 1992.
- Ccoyllo, O. R. Interação entre os poluentes atmosféricos e a circulação local na cidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado, IAG-USP, 138pgs, 1998.
- Ccoyllo, O. R., Andrade, M. F. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brasil. *Environmental Pollution*, n.116, p. 257-263, 2002.
- CETESB. Qualidade do Ar no Estado de São Paulo -2015. Série Relatórios /CETESB. ISSN 0103-4103. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>>, CETESB, 2016.
- CETESB. Qualidade do Ar no Estado de São Paulo -2016. Avaliação de Benzeno; Tolueno; o-Xileno; m, p-Xileno e Etilbenzeno na Atmosfera da Estação de Monitoramento de Pinheiros - Município de São Paulo - SP 2013 - 2014. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>>, CETESB, 2016.
- CETESB. Qualidade do Ar no Estado de São Paulo -2017. Série Relatórios/CETESB. ISSN 0103-4103. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>>, CETESB, 2018.
- CPTEC- INPE - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos <<https://www.cptec.inpe.br/>>.
- CPTEC-INPE-Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos, InfoClima<<http://infoclima1.cptec.inpe.br/>>.
- Dominutti, A.P., Nogueira T., Borbon A., Andrade F., M., Fornaro A. One-year of NMHCs hourly observations in São Paulo megacity: meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context, *Atmospheric Environment* 142 (2016) 371-382, 2016.
- Dominutti, A.P. Elucidando a composição atmosférica e as fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis na megacidade de São Paulo. Tese de doutoramento, Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2016.
- Dorsey, A., McClure, P., McDonald, R., & Singh, M., Toxicological Profile for Toluene. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp56.pdf>>, Atlanta, Georgia, 2000.
- Drive, H., Toluene: Health Information Summary. Environmental Facts Sheet, New Hampshire Department of Environmental Services, Vol. 29, p. 1-3, 2005.
- Freitas, E. D., Martins, L. D., Silva Dias, P. L., Andrade, M. F. A simple photochemical module implemented in RAMS for tropospheric ozone concentration forecast in the Metropolitan Area of São Paulo - Brazil: coupling and validation. *Atmospheric Environment* 39(34), 6352-6361, 2005.

- Fisch, G.; Tóta J.; Machado, L.A.T.; Silva Dias, M.A.F.; Lyra, R. F. da F.; Nobre, C. A.; Dolman, A. J.; Gash, J. H. C., 2004: The convective boundary layer over pasture and forest in Amazonia. *Theoretical and Applied Climatology*, v.78, n.1-3, p. 47-59.
- GREC. Grupo de estudos climáticos: <http://www.grec.iag.usp.br/data/index_BRA.php>.
- Graedel, T. E., Crutzen, P. J. *Atmosphere and Climate Change*. New York: Scientific American Library, 1997.
- IBGE, 2014. Estimativa da população residente no Brasil. Diretoria de Pesquisas - Coordenação de População e Indicadores Sociais. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/>.
- IAG/USP. Boletim Climatológico Anual da Estação Meteorológica do IAG/USP/Seção Técnica de Serviços Meteorológicos – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://www.estacao.iag.usp.br/boletim.php>>.
- Lopes Neto, R. V., Moreno, M. R., Santos, M. N., Andrade da Cruz, M. T., Martins, P. I. Evolução das especificações da gasolina automotiva no Brasil a partir de 2002. III congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás natural e B combustíveis, 2018.
- Neto, J. V., Santos, C. B., Torres, E. M., Estrella, C. Boxplot: um recurso gráfico para a análise e interpretação de dados quantitativos, ISSN 1981-3708. *Revista Odontológica Brasileira* 2017; 26(76): 1-6, 2017.
- Notas de aulas de AGM 5804, Micrometeorologia. Profs. Jacyra Soares e Amuri P. Oliveira, IAG-USP.
- Oliveira, A. P.; Silva Dias, P. L. Aspectos observacionais da brisa marítima em São Paulo. In: Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2, Pelotas, 129-145., 1982.
- Oliveira, A. P., Bornstein, R. D., Soares, J. Annual and diurnal wind patterns in the city of São Paulo. *Air and Soil Pollution: FOCUS*, 3, 03 – 15, 2003.
- OMS – WHO - Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial 2005, Resumen de evaluación de los riesgos, 2006.
- Operação Inverno -2017. São Paulo, 2018. Disponível em: <[http://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-Relatorios/CETESB 2018](http://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-Relatorios/CETESB%2018)>
- Pilar, S., Graydon, F. W. Benzene and Toluene Distribution in Toronto Atmosphere. Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Toronto, Ont., Canada, 1973.
- Piñero, M. S., Investigaçã da Camada Limite Urbana na Região Metropolitana de São Paulo 2017. 136 f. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

- São Paulo (Estado). Decreto no 59.113, de 23 de abril de 2013. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59113-23.04.2013.html>>.
- Seibert, P., Beyrich, F., Gryning, S.-E., Joffre, S., Rasmussen, A., and Tercier, P., 2000: Review and intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height. *Atmospheric Environment*, 34, 1001-1027.
- Seidel, D.J., Ao, C.O., Li, K., 2010: Estimating climatological planetary boundary layer heights from radiosonde observations: Comparison of methods and uncertainty analysis. *Journal of Geophysical Research*, 115, D16113, doi:10.1029/2009JD0136800.
- Seinfeld, J.H., Air Pollution: A Half Century of Progress, *AIChE Journal*, 50(6), 1096-1108, 2004.
- Serralheiro, C. L. R. P. Caracterização do Tolueno e o seu Tempo de Permanência na Atmosfera Terrestre, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia, Universidade Nova de Lisboa, setembro, 2015.
- Silva Dias, M. A. F.; Machado, A. J. The role of local circulations in summertime convective development and nocturnal fog in São Paulo, Brazil. *Boundary-Layer Meteorology*, v. 82, p. 135-157, 1997.
- Silva, F. L., Santos Jr, J. R., Neto, J. M., N.P. da Silva, R. L., Flumignan, D. L., Oliveira, J. E. Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do Estado Do Piauí. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 1, 56-60, 2009.
- Skorokhod I. A., Berezina V. E., Moiseenko B. K., Elansky F. N., Belikov B. I. benzene and toluene in the surface air of Northern Eurasia from troica-12 campaign along the Trans-Siberian Railway, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 5501–5514, 2017.
- Stull, R. B. An introduction to Boundary Layer Meteorology, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- Universidade de Wyoming. Dados de radiosondagens, Aeroporto Campo de Marte, São Paulo, SP. Disponível em: <<http://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html>>.
- Valach A.C., Langford B., Nemitz E., MacKenzie, C.N. Hewitt A.R. Concentrations of selected volatile organic compounds at kerbside and background sites in central London, *Atmospheric Environment* 95 (2014) 456e467, 2014.
- Wang, X. and Wang, K., 2016: Homogenized Variability of Radiosonde-Derived Atmospheric Boundary Layer Height over the Global Land Surface from 1973 to 2014. *Journal of Climate*, 29, 6893-6908.
- WMO-Guide to Meteorological Instruments and Methods Observation, WMO – no 8, Seventh edition, Geneva, Switzerland, ISBN 978-92-63-10008-5, 2008.
- Zanetti, P. Air Pollution Modelling. Southampton - UK: Comp. Mech. Publications, 1990. 500 p.