UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS
NA ATMOSFERA DA CIDADE DE SÃO PAULO**

Larisse Montero
Tese de Doutorado

Profa. Dra. Lilian Rothschild Franco de Carvalho
Orientadora

São Paulo
Janeiro de 2001

DEDALUS - Acervo - CQ

30100003728

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Montero, Larisse

M778c Caracterização de compostos carbonílicos na atmosfera da
cidade de São Paulo / Larisse Montero. -- São Paulo, 2001.
148p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Carvalho, Lilian Rothschild Franco de

1. Química ambiental 2. Cromatografia a líquido : Química
analítica 3. Poluição do ar : Saúde pública 4. Composto
carbonílico : Química orgânica 5. Fotoquímica : Físico-química :
Orgânica I. T. II. Carvalho, Lilian Rothschild Franco de,
orientador.

540amb CDD

“Caracterização de Compostos Carbonílicos na Atmosfera da Cidade de São Paulo”

LARISSE MONTERO

*Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.*

Aprovada por:

Profa. Dra. LILIAN ROTHCHILD FRANCO DE CARVALHO
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ
IQ - USP

Prof. Dr. ARNALDO ALVES CARDOSO
IQ - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES
PUC - RS

Profa. Dra. MARIA DE FÁTIMA ANDRADE
IAG - USP

SÃO PAULO
11 DE JANEIRO DE 2001.

Vista do Campus da USP, São Paulo

**A meus pais, Marino e Helga,
e a minhas irmãs,
Christine e Alicia
pelo carinho, apoio e cumplicidade,
dedico esta tese,**

**por todos os momentos
que não passamos juntos.**

**À Profa. Dra. Lilian,
uma mulher admirável,
pela orientação e
principalmente pela amizade.**

AGRADECIMENTOS

Aos amigos do L.E.M.A., Andrea, Célia, Cristina, Emy, Maurício, Gisele, Heliara, Sonia, Silvia e Pérola, pela camaradagem e frutífera convivência. Em especial a Denise (👩), pela amizade e pela grande colaboração nas campanhas e análises.

Ao Dr. Jorge Moreira Vaz, pelas sugestões e auxílio valiosíssimos durante a realização dos trabalhos com SPME.

Ao Prof. Dr. Marçal J. R. Pires, pela amizade e pelas sugestões sempre inestimáveis e frutíferas.

Aos amigos do IAG-USP, Profa. Dra. Maria de Fátima, Odon e Rita, pelas valiosas discussões e contribuições meteorológicas, e pela agradável companhia durante as campanhas de amostragem.

À Patrícia Busko di Vitta, pelas longas tardes ao pé do destilador e pela amizade.

A toda a equipe da CETESB, em especial à Lúcia, pelo apoio e empréstimo do amostrador seqüencial, nossa caixinha verde “levíssima” e inestimável.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

À Waters do Brasil, pelos cartuchos Sep-Pak de sílica cedidos.

Ao Prof. Dr. Sergio Massaro e ao Prof. Dr. Ivano Gutz, pelas sugestões brilhantes e discussões valiosas durante a qualificação.

Aos amigos do B8 superior: aos “vizinhos do lado”, Cristiane, César, Chico Wu, Gilberto, Marcelo, PC, pela feliz convivência, às vizinhas da frente, Profas. Dras. Silvia Serrano e Nina Coichev, pela amizade, e ao Prof. Lúcio, vizinho mais recente, pelas alegres conversas de corredor.

Ao pessoal da secretaria de pós-graduação, em especial a Inês, Milton e Cibele, pela amizade e apoio.

Ao Chiquinho do xerox, ao Ilton e Luiz, e a todos os demais funcionários, que ajudaram a concretizar esta tese,

meu muitíssimo obrigada, e que todo este carinho e amizade sejam por vocês recebidos em dobro num futuro próximo.

***“This little light of mine, I’m gonna let it shine,
all through the night, I’m gonna let it shine,
everywhere I go, I’m gonna let it shine.”***

Negro Spiritual

“Life is a self-fulfilling prophecy”

*Quem é que pode viver só?
E quem se liberta da solidão
se a solidão se esconde
no pântano de nós mesmos,
se o sentir e o pensar
são como duas correntes
ora opostas, ora coincidentes,
que se enredam, se enroscam
e se confundem, inseparáveis?
Se os mistérios de cada ser são insondáveis,
se há expectativa imensa
sobre algo que se busca
e não se sabe definir,
e os passos que nos levam ao futuro
em breve serão pegadas
esquecidas nalgum caminho...
Se a vida e a morte se confrontam,
inutilmente,
pois a vitória de uma delas
é sempre certa.
Se o tempo é um trem
que nunca podemos alcançar,
embora sempre leve algo nosso consigo,
se o amor é algo tão fácil de amar,
mas tão difícil de oferecer,
viveremos como planetas num sistema solar,
em sua própria órbita, distantes.
Acompanhados,
porem sós.*

Larisse Montero

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 O SMOG FOTOQUÍMICO.....	2
1.2 OS COMPOSTOS CARBONÍLICOS	7
1.2.1 Processos de formação de compostos carbonílicos	8
1.2.2 Processos de remoção de carbonílicos.....	9
1.2.3 Emissão de compostos carbonílicos	12
1.3 CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS COMPOSTOS ESTUDADOS NESTE TRABALHO	17
1.4 NÍVEIS DE CARBONÍLICOS ATMOSFÉRICOS.....	21
1.4.1 Panorama mundial.....	21
1.5 METEOROLOGIA E POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	25
1.5.1 Condições que favorecem episódios críticos de poluição	26
1.5.1.1 Velocidade do vento.....	26
1.5.1.2 Estabilidade atmosférica.....	27
1.5.1.3 Inversões de temperatura.....	28
1.5.1.4 Topografia	30
1.5.1.5 Ilhas de calor.....	30
1.5.2 Modelos de simulação fotoquímica.....	30
1.5.3 Poluição atmosférica e meteorologia na RMSP.....	31
1.6 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE CARBONÍLICOS EM FASE GASOSA.....	39
1.6.1 Técnicas de análise	39
1.6.2 Amostragem	43
2 OBJETIVOS.....	48
3 PARTE EXPERIMENTAL	50

3.1	REAGENTES E SOLVENTES.....	51
3.2	LIMPEZA DOS MATERIAIS.....	52
3.3	PREPARO DA SOLUÇÃO DE DNPH.....	53
3.4	PREPARO DAS MICROCOLUNAS	53
3.5	AMOSTRAGEM	54
3.5.1	<i>Sistema coletor</i>	54
3.5.2	<i>Sítios e estratégia de amostragem</i>	57
3.5.3	<i>Avaliação do sistema coletor</i>	60
3.6	EXTRAÇÃO DAS MICROCOLUNAS	61
3.7	AVALIAÇÃO DO SPME PARA AMOSTRAGEM, EXTRAÇÃO E ANÁLISE	62
3.8	ANÁLISE DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS	64
3.8.1	<i>Instrumentação</i>	64
3.8.2	<i>Condições de análise</i>	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE AMOSTRAGEM.....	68
4.2	ESTUDOS PRELIMINARES PARA DESENVOLVER UM MÉTODO ALTERNATIVO PARA AMOSTRAGEM E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS	73
4.3	MEDIDAS DE CARBONÍLICOS EM SÃO PAULO NO INVERNO DE 1999	77
4.3.1	<i>Níveis ambientais de formaldeído e acetaldeído</i>	77
4.3.1.1	Medidas de formaldeído e acetaldeído no sítio Água Funda.....	78
4.3.1.2	Níveis ambientais de formaldeído e acetaldeído no sítio Cidade Universitária	83
4.3.1.3	Comparação dos níveis de aldeídos nos dois sítios	93
4.3.2	<i>Níveis ambientais de carbonílicos de maior peso molecular (>C₂)</i> ..	102
4.3.2.1	Níveis de carbonílicos (>C ₂) no sítio Água Funda.....	112
4.3.2.2	Estudo dos perfis encontrados no sítio Cidade Universitária.....	115
5	CONCLUSÕES.....	121
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema das reações fotoquímicas da atmosfera	6
Figura 2 - Rotas de formação e remoção de carbonílicos na atmosfera.....	11
Figura 3 - Poluentes e contribuição das principais fontes de emissão na RMSP ...	32
Figura 4 - Evolução da frota veicular licenciada da RMSP a partir dos anos 80 ...	33
Figura 5 - Topografia da RMSP	34
Figura 6 - Alguns tipos de coletores de ozônio existentes	47
Figura 7 - Sistema para amostragem de carbonílicos	55
Figura 8 - Esquema do procedimento para amostragem e análise de carbonílicos por SPE	56
Figura 9 - Estratégia de amostragem da campanha de avaliação ambiental, inverno de 1999.....	57
Figura 10 - Localização do sítio Água Funda, cidade de São Paulo.....	58
Figura 11 - Localização do sítio Cidade Universitária, cidade de São Paulo.....	59
Figura 12 - Sistema de coleta para testes de interferência do ozônio	60
Figura 13 - Sistema <i>vial + insert</i> para solubilização <i>off-line</i> das hidrazonas da fibra de SPME	62
Figura 14 - Seqüência de operações propostas nos estudos com SPME para formaldeído.....	64
Figura 15 - Cromatogramas obtidos com microcolunas de C ₁₈ sem coletor (A) e com coletor de ozônio (B)	69
Figura 16 - Razão de concentrações sem/com coletor de ozônio, amostragem diurna, utilizando: (A) cartucho de C ₁₈ ; (B) cartucho de sílica.....	70
Figura 17 - Razão de concentrações sem/com coletor de ozônio, utilizando cartucho de C ₁₈ : (A) amostragem diurna; (B) amostragem noturna	71
Figura 18 - Razão de concentrações sem/com coletor de ozônio, utilizando cartucho de sílica: (A) amostragem diurna; (B) amostragem noturna.....	72

Figura 19 - Dispositivo de SPME comercial	74
Figura 20 - Esquema das partes do dispositivo de SPME.....	74
Figura 21 - Estudo sobre a influência do tempo de impregnação (exposição da fibra à DNPH) na resposta de formaldeído-DNPHo	76
Figura 22 - Perfis diários de formaldeído e acetaldeído no sítio Água Funda no mês de julho.....	79
Figura 23 - Perfis diários de formaldeído e acetaldeído no sítio Água Funda no mês de agosto	79
Figura 24 - Razão acetaldeído/formaldeído (A/F) no sítio Água Funda para os meses de julho (A) e agosto (B).....	80
Figura 25 - Razão acetaldeído/formaldeído no sítio AF, em agosto: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td)	82
Figura 26 - Razão acetaldeído/formaldeído no sítio AF, em julho: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td)	83
Figura 27 - Perfis diários de formaldeído e acetaldeído no sítio Cidade Universitária no mês de julho.....	84
Figura 28 - Perfis diários de formaldeído e acetaldeído no sítio Cidade Universitária no mês de agosto	85
Figura 29 - Razão acetaldeído/formaldeído no sítio Cidade Universitária para os meses de julho (A) e agosto (B)	86
Figura 30 - Razão acetaldeído/formaldeído no sítio CID, em agosto: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td)	87
Figura 31 - Razão acetaldeído/formaldeído no sítio CID, em julho: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td)	88
Figura 32 - Correlação de aldeídos com (A) monóxido de carbono e (B) ozônio no mês de agosto. Sítio Cidade Universitária, período manhã (8-10h).....	90
Figura 33 - Correlação de aldeídos com (A) monóxido de carbono e (B) ozônio no mês de agosto. Sítio Cidade Universitária, período meio-dia (12-14h).....	90

Figura 34 - Correlação de aldeídos com (A) monóxido de carbono e (B) ozônio no mês de agosto. Sítio CID, período da tarde (16-18h).....	91
Figura 35 - Razão de concentração encontrada nos sítios Cidade Universitária e Água Funda (CID/AF) para formaldeído e acetaldeído no mês de agosto	93
Figura 36 - Fotos de satélite: A- dia 12/08/99 às 15 horas; B- dia 13/08/99 às 18 horas, onde se observa a chegada da frente fria sobre São Paulo (hora local) .	95
Figura 37 - Evolução temporal do campo de vento horizontal de 10 a 13 de agosto de 1999 (hora local).....	96
Figura 38 - Trajetórias do vento, chegando a 200 m da superfície, no dia 06 de agosto às 15:00, hora local.....	97
Figura 39 - Trajetórias do vento, a 200 m da superfície, no dia 11 de agosto às 15:00, hora local	98
Figura 40 - Níveis de formaldeído e acetaldeído nos períodos de amostragem meio-dia (md) e tarde (td), nos dias 06 e 11 de agosto de 1999	99
Figura 41 - Abundância relativa dos carbonílicos, sítio AF, julho, diurno.....	107
Figura 42 - Abundância relativa dos carbonílicos, sítio AF, agosto, diurno.....	107
Figura 43 - Abundância relativa para os carbonílicos no sítio CID, julho	108
Figura 44 - Abundância relativa dos carbonílicos, sítio CID,diurno, agosto.....	108
Figura 45 - Razão de concentração de carbonílicos ($>C_2$) nos sítios Cidade Universitária e Água Funda (CID/AF) em agosto	110
Figura 46 - Níveis de carbonílicos nos períodos de amostragem meio-dia (md) e tarde (td), durante o dia 06 de agosto de 1999.....	111
Figura 47 - Níveis de carbonílicos nos períodos de amostragem meio-dia (md) e tarde (td), durante o dia 11 de agosto de 1999.....	111
Figura 48 - Perfis diários de carbonílicos $>C_2$ no sítio Água Funda, julho	112
Figura 49 - Perfis diários de carbonílicos $>C_2$ no sítio Água Funda, agosto.....	113
Figura 50 - Níveis de carbonílicos $>C_2$ em julho no sítio Água Funda: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td)	114

Figura 51 - Níveis de carbonílicos $>C_2$ em agosto no sítio Água Funda: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td)	114
Figura 52 - Perfis diários de carbonílicos $>C_2$ no sítio Cidade Universitária em julho.	115
Figura 53 - Perfis diários de carbonílicos $>C_2$ no sítio Cidade Universitária em agosto	116
Figura 54 - Níveis de carbonílicos $>C_2$ em julho no sítio Cidade Universitária: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td).....	117
Figura 55 - Níveis de carbonílicos $>C_2$ em agosto no sítio Cidade Universitária: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td).....	118
Figura 56 - Correlação de carbonílicos $>C_2$ com (A)monóxido de carbono e (B) ozônio, mês de agosto. Sítio: Cidade Universitária, período manhã (8-10h)..	119
Figura 57 - Correlação de carbonílicos $>C_2$ com (A)monóxido de carbono e (B) ozônio, agosto. Sítio: Cidade Universitária, período meio-dia (12-14h)	119
Figura 58 - Correlação de carbonílicos $>C_2$ com (A)monóxido de carbono e (B) ozônio, agosto. Sítio: Cidade Universitária, período tarde (16-18h).....	120

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Classes de poluentes primários majoritários em área urbanas (fase gasosa)	4
Tabela 2 - Constantes de velocidade e tempo de meia-vida na atmosfera para alguns compostos carbonílicos	9
Tabela 3 - Propriedades físicas de alguns carbonílicos	18
Tabela 4 - Níveis de aldeídos no ar em diversas regiões (ppbv).	24
Tabela 5 - Configuração da Rede Automática da Cetesb.....	37
Tabela 6 - Níveis ambientais de aldeídos - 1993, CETESB	38
Tabela 7 - Níveis ambientais de aldeídos - 1996/1997, CETESB	38
Tabela 8 - Substâncias utilizadas neste trabalho.....	51
Tabela 9 - Composição da solução padrão de carbonil-hidrazonas em MeCN.....	52
Tabela 10 - Parâmetros das curvas analíticas construídas para as hidrazonas.	66
Tabela 11 - Resposta obtida para DNPH impregnada à fibra polimérica, com e sem adição de ácido.	75
Tabela 12 - Faixas, concentrações médias e medianas (ppbv) de formaldeído e acetaldeído encontrados durante os meses de julho e agosto de 1999, cidade de São Paulo.....	78
Tabela 13 - Correlações observadas para a primeira semana do mês de agosto, sítio CID	92
Tabela 14 - Correlações observadas para a segunda semana do mês de agosto, sítio CID	92
Tabela 15 - Níveis de carbonílicos em sítios urbanos do Brasil, inverno	101
Tabela 16 - Faixas, concentrações médias e medianas (ppbv) de outros carbonílicos (>C ₂) encontradas no sítio AF em julho e agosto de 1999	104
Tabela 17 - Faixas, concentrações médias e medianas (ppbv) de outros carbonílicos (>C ₂) encontradas no sítio CID em julho e agosto de 1999.....	105
Tabela 18 - Porcentagem de detecção para outros carbonílicos.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS

NMHC	-	Hidrocarbonetos não-metânicos
A/F	-	Razão de concentração acetaldeído/formaldeído
AF	-	Sítio de amostragem Água Funda
CG-EM	-	Cromatografia a gás com detecção por espectrometria de massas
CID	-	Sítio de amostragem Cidade Universitária
CNTP	-	Condições normais de pressão e temperatura
DNPH	-	2,4-dinitrofenilhidrazina
DNPHo	-	2,4-dinitrofenilhidrazona (aduto)
ECD	-	Detector por captura de elétrons
ETBE	-	Etil-terc-butil-éter
FID	-	Detector de ionização em chama
GC	-	Cromatografia a gás
GLP	-	Gás liquefeito de petróleo
HC	-	Hidrocarbonetos
HPLC	-	Cromatografia a líquido de alta eficiência
IAG/USP	-	Instituto de Astronomia e Geofísica da USP
LDQ	-	Limite de quantificação
Ma	-	Manhã, período de amostragem das 8-10 h
Md	-	Meio-dia, período de amostragem das 12-14 h
MeCN	-	Acetonitrila
MEG	-	Mistura metanol:etanol:gasolina
MTBE	-	Metil-terc-butil-éter
NO _x	-	Óxidos de nitrogênio (NO + NO ₂)
NPD	-	Detector de nitrogênio e fósforo
PAN's	-	Nitratos de peroxiacetila
PDMS	-	Polidimetilsiloxano
PFBHA	-	2,3,4,5,6-pentafluoro-benzil-hidroxilamina
PI	-	Partículas inaláveis
PM	-	Material particulado
RMSP	-	Região Metropolitana de São Paulo
RSD	-	Desvio padrão relativo
SBS	-	Sick Building Syndrome
SPE	-	Extração em fase sólida
SPME	-	Microextração em fase sólida
Td	-	tarde, período de amostragem das 16-18 h
U.R.	-	Umidade relativa do ar, %
USP	-	Universidade de São Paulo
VOC's	-	compostos orgânicos voláteis

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo avaliar os compostos carbonílicos na atmosfera da cidade de São Paulo. Para tal, medidas de carbonílicos foram feitas empregando metodologia analítica já existente.

A influência do ozônio na geração de artefatos durante a amostragem de compostos carbonílicos empregando sorventes sólidos, como C_{18} e sílica, observada em amostragens diurnas e noturnas (ausência de O_3) permitiu estabelecer um protocolo de amostragem que recomenda a utilização de um coletor de O_3 na entrada do cartucho de sílica impregnado com 2,4-dinitro-fenil-hidrazina (DNPH) para evitar possíveis artefatos de amostragem.

Os compostos carbonílicos presentes na fase gasosa da atmosfera da cidade de São Paulo foram medidos durante o inverno de 1999, em dois sítios distintos, Cidade Universitária (CID) e Água Funda (AF). Semelhante a outras regiões urbanas do mundo, os carbonílicos majoritários foram formaldeído (0,6-46,7 ppbv) e acetaldeído (1,2-75,3 ppbv). Os carbonílicos de peso molecular maior ($>C_2$) tiveram abundância relativa de 20-40%, sendo acetona (0,3-13,0 ppbv), acroleína (0,1-5,2 ppbv), propionaldeído (0,5-8,5 ppbv), isômeros C_4 (0,1-2,4 ppbv), benzaldeído (0,1-5,4 ppbv), valeraldeído (0,1-3,5 ppbv), m-tolualdeído (0,1-2,4 ppbv) e hexaldeído (0,1-4,5 ppbv). As razões de concentração para acetaldeído/formaldeído >1 em julho sugerem que a contribuição das emissões diretas é predominante. Já no mês de agosto, foi observada uma diminuição das razões médias, 1,1-1,3 (manhã), 0,7-0,8 (meio-dia) e 0,6 (tarde), indicando que há contribuição de emissões diretas na manhã e nos outros períodos prevalece a formação fotoquímica *in situ*.

Neste trabalho, a influência de parâmetros meteorológicos nos níveis dos compostos carbonílicos foi verificada em alguns eventos. Foram propostas fontes de emissão através de correlações com CO e O_3 . As correlações no sítio CID em agosto mostraram que a contribuição das emissões veiculares é muito importante pela manhã, mas a influência dos processos fotoquímicos foi observada nos períodos seguintes.

Finalmente, considera-se que este trabalho contribuiu para uma compreensão atual sobre o panorama dos carbonílicos na cidade e para o estudo em grande escala que permitirá diagnosticar e prever os episódios de poluição na cidade de São Paulo.

ABSTRACT

The goals of this study were to evaluate the carbonylic compounds in the atmosphere of São Paulo City. To accomplish this, measures were carried out using the pre-existent analytical methodology.

The ozone influence in artifacts generation during carbonyls sampling using solid sorbents such as C₁₈ and silica, observed through day and night samples, allowed to establish a sampling protocol which recommends the utilization of an ozone scrubber at the upstream end of the DNPH-impregnated silica cartridge to avoid eventual sampling artifacts.

Carbonyl compounds present in the gaseous phase of São Paulo atmosphere were measured during winter, 1999, at two different sites, Cidade Universitária (CID) and Água Funda (AF). As observed in other urban regions of the world, the major carbonyls were formaldehyde (0,6-46,7 ppbv) e acetaldehyde (1,2-75,3 ppbv). The higher molecular weight carbonyls (>C₂) showed relative abundances of 20-40%, being acetone (0,3-13,0 ppbv), acrolein (0,1-5,2 ppbv), propionaldehyde (0,5-8,5 ppbv), isomers C₄ (0,1-2,4 ppbv), benzaldehyde (0,1-5,4 ppbv), valeraldehyde (0,1-3,5 ppbv), m-tolualdehyde (0,1-2,4 ppbv) and hexaldehyde (0,1-4,5 ppbv). The acetaldehyde/formaldehyde (A/F) ratio >1 in July suggests that direct emissions influence is predominant. In August, a decrease in average concentration was observed, 1,1-1,3 (morning), 0,7-0,8 (midday) and 0,6 (evening), indicating the direct emissions contribution in the morning, while for the other periods the in situ photochemical formation prevails.

At the present work, the influence of meteorological parameters in carbonyls levels was also pointed out for some events. The emission sources are proposed by calculating the correlations between carbonyls and CO and O₃. The correlations found for the CID site in August showed that the vehicular emissions are very important in the morning, but the influence of photochemical processes was observed in the subsequent periods.

Finally, this work contributed to a current comprehension of the carbonyls panorama in the city and for the large scale study that will allow the diagnosis and mimic of the urban chemical environment in São Paulo City.

1 INTRODUÇÃO

1.1 O smog fotoquímico

A atmosfera terrestre contém, além dos componentes permanentes, um grande número de componentes menores, em quantidades variáveis, provenientes da emissão por processos naturais (vulcões, aerossol marinho, atividade biogênica, etc.), por processos antropogênicos (industriais, domésticos, agrícolas), das transformações químicas a partir de outros compostos. Os compostos podem ser removidos por processos físico-químicos como transporte e dispersão de compostos por ação de massas de ar, turbulência e convecção, transferência de fases (partição entre gases, sólidos e líquidos em suspensão), eliminação por deposição úmida ou seca, absorção pela vegetação, etc. [1].

A poluição do ar pode ser definida como qualquer condição atmosférica na qual os compostos presentes estão em condições acima do seu nível normal no ambiente, causando efeitos deletérios ao homem, animais, plantas e materiais [2,3].

A poluição do ar não é, no entanto, um fenômeno recente. Em 61 A.C. o filósofo romano Sêneca já se referia às péssimas condições do ar na cidade de Roma fazendo referência à fumaça, aos vapores e à fuligem provenientes das chaminés. Durante a Idade Média, a preocupação com o ar no interior dos castelos na Europa era notória, chegando a ser publicada, em 1661, uma brochura em Londres sobre as causas e possíveis medidas de controle da poluição do ar [2]. Foi, no entanto, a partir da Revolução Industrial, quando a máquina a vapor desenvolvida no início do século 18 foi gradualmente substituída por máquinas movidas por combustíveis vegetais ou fósseis, que o problema da poluição do ar nas grandes cidades se agravou. Entretanto, o desenvolvimento de tecnologias de controle da poluição do ar, como *scrubbers* para remoção de vapores

de ácidos e coletores de poeira, e a criação de regulamentações municipais limitando as emissões de fumaça preta e cinzas demonstra a preocupação com a qualidade do ar e, portanto, de vida nas cidades. No início do século 20, a utilização de motores elétricos apenas transferiu as emissões de fumaça e cinzas das plantas industriais para as usinas geradoras de energia elétrica. A substituição de carvão por óleo diminuiu a emissão de cinzas, mas por outro lado, houve um rápido crescimento do número de automóveis, de 4 mil em 1900 chegando a mais de 4 milhões em 1925 nos Estados Unidos [2].

Os poluentes podem estar presentes na atmosfera na forma de gases, líquidos ou partículas sólidas. De acordo com suas características, os poluentes atmosféricos recebem algumas classificações. A mais comum diz respeito à origem do poluente. Diz-se que um poluente é primário se este for emitido diretamente na atmosfera e secundário quando formado a partir de reações entre poluentes primários e compostos normalmente presentes na atmosfera [4]. As classes de poluentes primários importantes em atmosferas urbanas estão listados na Tabela 1.

Oxidantes fotoquímicos são poluentes secundários formados na atmosfera através de reações entre hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio sob ação da luz solar, o que leva à formação de uma mistura complexa de reagentes e produtos, fenômeno conhecido por *smog fotoquímico* [5,6]:

Além do *smog* ser responsável pela diminuição da visibilidade, a presença de agentes oxidantes no *smog* pode causar efeitos prejudiciais à

saúde humana, como a redução da capacidade respiratória dos pulmões, aumento dos índices de asma e irritação nos olhos, efeitos nocivos sobre as plantas, os animais e materiais [4,7]. Dentre os oxidantes fotoquímicos como o O_3 , o NO_2 e os nitratos de peroxiacetila (PAN's), o primeiro é muito importante na química atmosférica e pode ser usado como um indicador do *smog* fotoquímico [8,9].

Tabela 1 – Classes de poluentes primários majoritários em área urbanas (fase gasosa). Extraído de [2].

HIDROCARBONETOS

Alcanos: n-butano, isopentano, isooctano

Cicloalcanos: ciclohexano, metil-ciclopentano

Olefinas (alcenos): etileno, propileno, buteno

Cicloolefinas: ciclohexeno

Alcinos: acetileno

Aromáticos: tolueno, xileno

HIDROCARBONETOS CLORADOS

ALDEÍDOS, $RCHO$: formaldeído, acetaldeído, acroleína

CETONAS, $RCOR^a$: acetona, metil-etil-cetona

ÓXIDO NÍTRICO, NO^b

AMÔNIA, NH_3

MONÓXIDO DE CARBONO, CO

DIÓXIDO DE ENXOFRE, SO_2

^aR = grupo hidrocarboneto como metil, CH_3 , ou benzil, C_6H_5 .

^b NO_x é usado frequentemente para indicar óxidos de nitrogênio; é a soma de $NO + NO_2$, embora possam ser incluídas outras formas como NO_3 e HNO_3 . N_2O é relativamente inerte na baixa atmosfera e não se inclui no termo geral NO_x .

Para a compreensão do fenômeno do *smog* é preciso elucidar o chamado ciclo do NO_x e do Ozônio (Figura 1). Em baixas altitudes, a fonte significativa de produção de oxigênio atômico é a foto-dissociação do NO_2 , sob comprimentos de onda entre 280 e 430 nm (2). Em atmosferas “limpas” ou pouco poluídas, o ozônio fotoquimicamente formado pela combinação do oxigênio molecular com o oxigênio atômico (em presença de uma terceira molécula M) (3) pode ser rapidamente consumido pela reação com NO, regenerando-se NO_2 conforme se mostra em (4).

Este ciclo estabelece um estado estacionário da concentração de ozônio [10] cujo equilíbrio dinâmico pode ser expresso como:

$$[\text{O}_3] = \frac{k_2[\text{NO}_2]}{k_3[\text{NO}]} \quad (5)$$

Substituindo-se as constantes de velocidade normalmente encontradas em latitudes médias e à luz solar do meio-dia, para que a

razão NO_2/NO seja igual à unidade, a concentração de ozônio é de cerca de 20 ppbv [6,11]. O que se observa em atmosferas urbanas poluídas, no entanto, são concentrações maiores de ozônio, o que indica que este modelo é rompido em prol do acúmulo deste poluente quando outros compostos promovem oxidação de NO a NO_2 (2) fazendo com que o ozônio se acumule na baixa troposfera [10].

Figura 1 - Esquema das reações fotoquímicas da atmosfera. Extraído de [12].

1.2 Os compostos carbonílicos

Os compostos carbonílicos são divididos em 2 grupos, os aldeídos e as cetonas. Os aldeídos se subdividem em 3 grupos: alifáticos saturados, olefínicos e cíclicos/aromáticos.

A grande maioria dos compostos carbonílicos presentes no ar é encontrada em fase gasosa [13], muito embora tenham sido detectados compostos carbonílicos em material particulado [14,15]. No geral, o tempo de vida dos carbonílicos na fase gasosa é da ordem de horas [16,17].

Tais compostos carbonílicos têm atraído o interesse de pesquisadores uma vez que podem causar efeitos deletérios à saúde humana e porque são os primeiros intermediários estáveis formados no *smog* fotoquímico. Os carbonílicos são fontes significativas de radicais livres na atmosfera [1] e portanto contribuem para a ocorrência de reações fotoquímicas que determinam o fenômeno do *smog* atmosférico. Um aumento nas concentrações de carbonílicos está normalmente relacionado ao subsequente aumento na concentração de ozônio [18], um oxidante fotoquímico poderoso que é tradicionalmente usado como parâmetro para avaliar a gravidade de um episódio de *smog* [4,19,20]. Ainda, a presença de compostos carbonílicos em fase gasosa pode acarretar na formação de hidroxí-alceno-sulfonatos em águas superficiais e de chuva através da reação com sulfito em atmosferas úmidas. Estes compostos podem apresentar efeitos prejudiciais no metabolismo das plantas [21].

Neste sentido, os compostos carbonílicos são relevantes nos estudos da química atmosférica por serem fontes de radicais livres e aerossóis orgânicos, assim como precursores de ácidos carboxílicos e de oxidantes como ozônio e PAN's [22].

1.2.1 Processos de formação de compostos carbonílicos

Quatro reações são as responsáveis pela formação de carbonílicos na atmosfera: a oxidação de alcanos e/ou de alcenos, de hidrocarbonetos aromáticos, de álcoois e as reações de radicais peroxi-orgânicos. Estas reações ocorrem graças à presença do radical hidroxila, formado a partir da fotólise do ozônio e reações subsequentes [4,23,24], algumas das quais são descritas a seguir:

As equações gerais de formação de carbonílicos atmosféricos a partir de hidrocarbonetos saturados estão representadas de (11) a (14):

A equação (13) mostra que o óxido nítrico é oxidado a dióxido de nitrogênio sem consumir ozônio (como ocorreria na reação da equação (4)) resultando no aumento das concentrações de ozônio [25]:

1.2.2 Processos de remoção de carbonílicos

Alguns dos compostos carbonílicos são espécies reativas que permanecem por algumas horas apenas na atmosfera (Tabela 2) [1].

Tabela 2 – Constantes de velocidade e tempo de meia-vida na atmosfera para alguns compostos carbonílicos*.

Carbonílico	Constante de Velocidade $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		Tempo de meia-vida na atmosfera, h	
	Ozônio ($10^{18} \times k$)	Radical OH ($10^{11} \times k$)	$[\text{O}_3]=50 \text{ ppbv}$	$[\text{OH}]=1,0 \times 10^6$ $\text{molécula} \cdot \text{cm}^{-3}$
Formaldeído	Lenta	0,98	-	19,6
Acetaldeído	Lenta	1,58	-	12,1
Acetona	Lenta	0,023	-	835
Acroleína	0,26	2,0	600	9,6
Propanal	Lenta	1,96	-	9,8
2-Butanona	lenta	0,115	-	167
Metacroleína	1,02	3,35	152	5,8

* extraído de [16].

Os processos químicos mais importantes de remoção de carbonílicos presentes na atmosfera são as reações com radicais hidroxila e a fotólise [1], as reações com radicais peroxila, a oxidação a ácidos carboxílicos [26], a ácidos peroxi-carboxílicos, a peróxidos alquílicos e a formação de PAN [27], que merece destaque por seu caráter mutagênico [4].

No *smog* fotoquímico, a presença de carbonílicos (como também de hidrocarbonetos ou outros compostos reativos) pode levar à formação de peroxi-radicaís que oxidam o NO a NO₂ (consomem o NO preferencialmente competindo com o ozônio) formando PAN ((16) e (17)) [28,29].

As reações de formação e de remoção de aldeídos presentes em fase gasosa estão mostradas no esquema da Figura 2. Para as cetonas RC(O)R', os mecanismos de remoção são mais complexos, geralmente com formação de dois produtos[30].

Figura 2 – Rotas de formação e remoção de carbonílicos na atmosfera [31].

Como processos físicos de remoção de carbonílicos temos os processos de deposição úmida, como o *rain-out* (acúmulo em nuvens) e o *wash-out* (precipitação) [6]. Os processos de deposição seca consistem na remoção pela adsorção ou absorção dos gases pelo solo, vegetação ou águas superficiais [32], ou ainda, por impactação em aerossóis [2], muito embora a contribuição de aldeídos em material particulado seja pequena (cerca de 20 vezes menor) comparada à presença destes na fase gasosa [33].

Dada a importância dos carbonílicos na formação do *smog*, a grande maioria dos estudos reportados na literatura enfoca a fase gasosa, sendo que pouco tem sido estudado sobre a contribuição dos processos de remoção úmida [34].

Estudos recentes mostraram que devido à alta solubilidade dos carbonílicos em geral, foram encontradas concentrações dez vezes maiores de formaldeído em águas de chuva do que em águas superficiais, indicando provavelmente que os processos de remoção por via úmida são mais eficientes que os por deposição seca [35].

1.2.3 Emissão de compostos carbonílicos

Os compostos carbonílicos podem ser emitidos diretamente na atmosfera por fontes biogênicas e/ou antropogênicas.

Uma das fontes responsáveis pela presença de carbonílicos, principalmente em atmosferas urbanas, são as fontes antropogênicas. Dentre os exemplos de fontes antropogênicas estão as indústrias, os meios de transporte movidos a combustível, os esgotos domésticos, etc [36].

Em grandes centros urbanos, os veículos são considerados os grandes responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos. A combustão incompleta da gasolina e do diesel em um motor em funcionamento produz compostos como monóxido de carbono, NO_x , hidrocarbonetos e VOC's (compostos orgânicos voláteis) que são emitidos para a atmosfera [36]. A utilização de conversor catalítico, alterações e regulação nos motores diminui as emissões de CO, NO_x e HC [37].

Os veículos leves são tidos como as fontes móveis que mais contribuem para a emissão de carbonílicos, sendo que geralmente o

formaldeído é o aldeído emitido em maior quantidade tanto por veículos movidos a gasolina quanto a diesel [38]. Foram encontradas razões entre formaldeído/acetaldeído de 7,5 para emissões de veículos sem catalisador e de 2,3 para veículos equipados com catalisador [39].

Um valor médio de 0,4 para a razão acetaldeído/formaldeído (A/F) tem sido observado em áreas urbanas, mas os valores nas diferentes localidades têm variado consideravelmente (de 3,3 a 0,07) [40]. Diferenças quanto aos combustíveis utilizados, uso de conversores catalíticos, regulagem dos motores e outros, são provavelmente os responsáveis por esta variação. No Brasil, estas razões são normalmente altas devido ao uso expressivo de combustíveis oxigenados nos motores de automóveis [41,42].

Além da emissão direta de carbonílicos, os automóveis também contribuem para o *smog* emitindo monóxido de carbono e hidrocarbonetos durante o processo de combustão, cuja proporção depende da razão entre oxigênio/carbono (ar/combustível) presente no motor durante o processo. Um motor de combustão de automóvel utiliza normalmente uma mistura rica em combustível, ou seja, com menor quantidade de oxigênio que seria necessária para oxidar todo o combustível a dióxido de carbono e água, o que favorece a combustão incompleta com produção de monóxido de carbono. Os HC presentes no gás de exaustão veicular – tipicamente metano, etileno e acetileno - são moléculas muito menores do que os HC parafínicos (C₄ - C₉), olefínicos e aromáticos que compõem a gasolina. Dependendo da temperatura durante a combustão, também é possível encontrar compostos como pentano, benzeno, tolueno e xileno nos gases de exaustão. Temperaturas altas durante a combustão favorecem a formação de óxido nítrico, pela reação entre nitrogênio e oxigênio presentes no ar. Uma dificuldade no controle das emissões reside no fato

de que, ao se utilizarem misturas ricas em combustível (razão oxigênio/carbono baixa), as emissões de monóxido de carbono e HC aumentam.

A utilização de hidrogênio como combustível, mesmo não produzindo hidrocarbonetos, contribui para a poluição do ar porque a reação entre nitrogênio e oxigênio presentes no ar forma óxido nítrico [25]. Quando se utilizam aditivos oxigenados nos combustíveis ou mesmo como substitutos da gasolina, é observada uma diminuição na emissão de monóxido de carbono e HC, alternativa esta apontada como menos poluidora, muito embora a emissão de carbonílicos seja agravada. Como aditivos mais utilizados pode-se citar o metanol, o etanol, o etil-terc-butil-éter (ETBE), o metil-terc-butil-éter (MTBE) e o metil-terc-amil-éter (TAME) [36].

O metanol foi um aditivo proposto inicialmente como substituto do chumbo-tetraetila, aditivo este utilizado há alguns anos em países como os Estados Unidos [36,43], com o intuito de aumentar a octanagem da gasolina, mas que em contrapartida contribui para a presença de níveis altos de chumbo na atmosfera. A presença do metanol como aditivo gera, por outro lado, um aumento nos níveis de formaldeído, um agente potencialmente cancerígeno [44,45].

O MTBE surgiu como alternativa mais barata e menos tóxica que o metanol, sendo implantado em cidades como Porto Alegre [46] e Kuopio (Finlândia) [47], levando a um aumento no nível de aldeídos leves na atmosfera. Nos Estados Unidos, um programa que entrou em vigor a partir de 1995 implantou a gasolina reformulada com adição de MTBE para redução das emissões de CO, NMHC (hidrocarbonetos não-metânicos) e NO_x [36].

O etanol foi outro aditivo que surgiu como alternativa ao uso do chumbo-tetraetila e do metanol. Um aumento nos níveis de acetaldeído na

atmosfera foi associado à presença do etanol [36]. Os benefícios para a qualidade do ar associados ao uso de etanol como aditivo parecem ser menores do que para o metanol. O etanol é mais reativo, pode levar à produção de 15% a mais de ozônio e também à formação de PAN [36]. Além de aditivo, o etanol também surgiu como proposta de combustível alternativo de capacidade poluidora menor que a gasolina, considerando a diminuição na emissão de poluentes como CO, SO₂ e HC comparada à emissão por veículos movidos a gasolina [48]. No entanto, a utilização do etanol como substituto da gasolina contribui para um aumento nos níveis de compostos oxigenados emitidos [36]. A utilização simultânea de metanol e etanol ocorreu no Brasil em 1990, em uma proporção gasolina-metanol-etanol-gasolina de 33%-60%-7%, mistura conhecida como MEG [49], onde o metanol visava suprir o etanol em falta no mercado.

Gases como o propano e o gás natural (metano, >90%) podem também ser utilizados como combustíveis. O gás natural pode ser comprimido ou liquefeito, sendo que tem a capacidade de reduzir a formação de ozônio, graças à sua baixa reatividade fotoquímica. Esta vantagem pode ser diminuída pela presença de impurezas como etano, propano e olefinas. As emissões de outros produtos como os aldeídos são menores e as emissões de CO proveniente da combustão dos gases são 90% menores quando comparadas às emissões da combustão da gasolina. Já o propano ou GLP (gás liquefeito de petróleo) tem um potencial poluidor maior que o gás natural [36].

As contribuições de carbonílicos de origem biogênica podem ser derivadas de emissão vegetativa direta ou indireta. A maior contribuição atmosférica advém da oxidação de hidrocarbonetos não-metânicos (naturais) biogênicos (NMHC) por radicais atmosféricos. Os precursores biogênicos mais significativos são o isopreno e os terpenos [21,50,51], os

quais são os responsáveis pelas concentrações altas de carbonílicos como acetona e acroleína em regiões rurais. A correlação de isopreno com 1,3-butadieno, um composto de origem antropogênica [52], mostrou que as fontes de isopreno podem não ser exclusivamente biogênicas, sendo a ele associados carbonílicos como metacroleína e metil-vinil-cetona [53].

Os solos de florestas podem ainda atuar como sumidouros de gases atmosféricos, pela sua capacidade de absorvê-los, incorporá-los e transformá-los através de uma série de processos microbianos, biológicos, físicos e químicos [54]. Outra possibilidade é a combinação de poluentes atmosféricos absorvidos pelas plantas, levando à formação de compostos tóxicos em vários processos bioquímicos. Um exemplo disto é a combinação de aldeídos e cetonas com sulfito (proveniente do SO₂ atmosférico que penetra na planta através dos estômatos), formando hidroxí-alceno-sulfonatos que por sua vez reagem com bases pirimídicas no DNA e RNA da planta. Ainda, o sulfito (SO₃⁻) interfere em uma grande variedade de enzimas competindo com grupos fosfato e carbonato em sítios ativos, alterando a estrutura das enzimas ou formando compostos de inibição [55].

A emissão direta de carbonílicos pelas plantas varia de acordo com a espécie e as condições climáticas [56]. Carbonílicos biogênicos primários reportados na literatura incluem formaldeído, acetaldeído, propanal, acetona, butanal, 2-butanona, crotonaldeído, hexaldeído, benzaldeído, metil-vinil-cetona, etc [21,50,57].

Aldeídos, PAN e principalmente ozônio estão relacionados aos ecossistemas biogênicos de várias maneiras. Os HC liberados pelas folhagens de plantas podem ser importantes na formação de ozônio em atmosferas rurais. O solo e a vegetação de tais ecossistemas podem também remover quantidades substanciais de ozônio de ambientes

poluídos. No entanto, a maior importância destas interações reside nos danos causados às florestas devido ao transporte de poluentes por distâncias consideráveis [54].

1.3 Características de alguns compostos estudados neste trabalho [58,59]

Os compostos carbonílicos, mesmo quando presentes na atmosfera em níveis traço podem causar prejuízos à saúde humana. Os principais sintomas causados pela exposição a estes compostos são irritação dos olhos e do trato respiratório, náuseas, dor de cabeça e dermatite. Compostos alifáticos maiores que C_2 como propionaldeído, butiraldeído e valeraldeído mostraram menor toxicidade que os carbonílicos mais leves, sendo melhor tolerados por inalação. Já os compostos insaturados mostraram toxicidade muito maior que os equivalentes saturados, como por exemplo acroleína e propionaldeído, e crotonaldeído e butiraldeído [60]. Dos carbonílicos, três merecem atenção por sua abundância e/ou efeitos à saúde, sendo que algumas de suas propriedades físicas e químicas são apresentadas na Tabela 3.

O formaldeído é um gás incolor à temperatura ambiente, inflamável, com um odor pungente que é perceptível mesmo em concentrações menores que 1 ppm. É obtido industrialmente pela oxidação do metanol na presença de um catalisador (normalmente cobre ou prata). O formaldeído polimeriza facilmente originando paraformaldeído, e por seu estado gasoso à temperatura ambiente, é comercialmente disponibilizado em solução aquosa (conhecida como formalina ou formol). Esta solução aquosa contém 37-50% de formol em peso, sendo que 10-15% de metanol é

adicionado a esta solução como inibidor da polimerização. O formaldeído é largamente empregado na produção de plásticos e resinas (uréia-formaldeído, fenol-formaldeído e melamina-formaldeído), na indústria fotográfica, na produção de corantes, de borracha, de seda artificial, de fungicidas, germicidas e bactericidas, etc.

Tabela 3 – Propriedades físicas de alguns carbonílicos [58].

Propriedades	Formaldeído	Acetaldeído	Acroleína
Fórmula	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₂ CHCHO
Nomenclaturas	Aldeído fórmico	Aldeído etílico	Aldeído acrílico
	Metanal	Etanal	2-propenal
P.M. (g/mol)	30	44	56
p.e. (°C)	-21	20,8	52,5
Solubilidade	Alta em água, etanol e éter	Água, etanol, éter e benzeno	Alta em solventes orgânicos; água

O formaldeído, em baixíssimas concentrações, é um metabólito vital, que participa no metabolismo dos lipídeos e na síntese de várias substâncias essenciais ao ser humano. No entanto, mesmo a exposição a baixas concentrações de formaldeído pode causar irritação dos olhos e do trato respiratório. Uma concentração de 2-3 ppm pode causar irritação leve nos olhos, nariz e faringe; em 10–20 ppm, pode ocorrer dificuldade

respiratória severa, lacrimejamento dos olhos, irritação do nariz e traquéia e tosse intensa. Já a exposição de formaldeído em 50-100 ppm produz uma sensação de sufocação, dores de cabeça, palpitações, e em alguns casos, pode levar à morte devido a espasmos da traquéia. Sintomas asmáticos podem se manifestar mesmo em concentrações baixas, assim como urticária. A NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) recomenda que o formaldeído seja tratado como um agente carcinogênico ocupacional potencial por apresentar atividade mutagênica em vários testes biológicos e ter induzido câncer nasal em cobaias e camundongos. Também foram relatados casos de sensibilização e dermatite alérgica e inflamatória no contato com soluções ou sólidos (resinas) que continham formaldeído. Um marcador biológico para contaminação por formaldeído é o ácido acético, determinado em amostras de sangue e urina de trabalhadores expostos.

O acetaldeído é um líquido inflamável e incolor à temperatura ambiente. É obtido industrialmente pela oxidação do etanol na presença de cobre e pela oxidação do etileno na presença de cobre ou paládio. O acetaldeído é um intermediário importante em uma série de reações químicas. Um dos empregos importantes do acetaldeído é na indústria bélica e na produção de ácido acético, mas também é empregado na fabricação de acetato de etila, butanol, derivados piridínicos, etc. Quanto à toxicidade, o acetaldeído é um irritante das mucosas e apresenta um efeito narcótico no sistema nervoso central. A exposição em baixas concentrações causa irritação dos olhos, nariz, trato respiratório superior e brônquios. Concentrações altas podem causar dores de cabeça, estupor, bronquite e edema pulmonar. A exposição prolongada aos vapores de acetaldeído causa dermatite e conjuntivite. A ingestão pode causar náusea, vômitos, narcose e falha respiratória, danos aos rins ou degeneração do

fígado e dos músculos cardíacos, podendo causar a morte. O acetaldeído é um composto presente no sangue devido ao metabolismo de etanol, causando vermelhidão nas maçãs do rosto e palpitações, dentre outros sintomas. Em casos de intoxicação crônica, os sintomas lembram os de alcoolismo crônico, como perda de peso, anemia, delírio, alucinações, perda de inteligência e distúrbios físicos. A formação de acetaldeído em tecidos pulmonares foi associada ao stress oxidativo causado pela inalação de material particulado (PM) [61].

A acroleína é um líquido amarelado, inflamável e de odor pungente. Pode ser obtida industrialmente pela condensação catalítica do formaldeído e acetaldeído, ou pela oxidação catalítica do propileno, mas como é um dos produtos do craqueamento do petróleo, é obtida facilmente a custos baixos. É utilizada como matéria-prima na fabricação de vários produtos industriais, incluindo plásticos, plastificantes, acrilatos, fibras têxteis sintéticas, fármacos, rações animais. Vapores de acroleína também podem ser originados do aquecimento em temperaturas altas de óleos e gorduras que contenham glicerol, bem como da produção de sabão. É um dos compostos emitidos por veículos, principalmente quando se utiliza diesel. Juntamente com outros carbonílicos como formaldeído, é encontrada na fumaça de cigarro. A acroleína é tóxica, irritante e pode causar queimaduras. Os vapores podem danificar o trato respiratório e os olhos. Uma característica interessante é que a acroleína é um agente fortemente lacrimojante em concentrações muito menores que as consideradas fatais, o que implica no afastamento do indivíduo do local impedindo consequências mais graves. A inalação causa irritação do nariz, constrição da garganta e brônquios, diminuição do fôlego, náusea e vômito, e pode provocar seqüelas bronco-pulmonares. Dermatite e sensibilização também foram observadas. As propriedades mutagênicas da

acroleína são conhecidas desde 1948, mas efeitos carcinogênicos não foram comprovados. O que se sabe é que a acroleína é o aldeído que inibe mais fortemente os cílios das células brônquicas, levando ao acúmulo de mucosidade e à incidência de infecções respiratórias. A acroleína é um dos metabólitos resultantes da administração de medicamentos como a ifosfamida, destinados ao tratamento do câncer [62].

1.4 Níveis de carbonílicos atmosféricos

1.4.1 Panorama mundial

É reconhecido o interesse em utilizar o etanol e outros álcoois derivados de biomassa como combustíveis ou aditivos como fontes alternativas de energia. A utilização da mistura conhecida como gasool (adição de até 22% de etanol à gasolina) foi proposta como uma medida para o controle das emissões veiculares de CO em áreas urbanas, e também para aumentar a octanagem da gasolina dispensando a utilização de aditivos à base de chumbo, o que por outro lado leva ao aumento das emissões de carbonílicos na atmosfera [49,39]. Alguns estudos têm se preocupado com as variações sazonais dos níveis dos carbonílicos presentes na fase gasosa, detectando níveis mais altos nas épocas de maior insolação e/ou de condições de dispersão desfavoráveis [47]. Em países de

clima temperado esta época coincide com o verão, e em países tropicais, com o inverno.

Como o formaldeído e o acetaldeído são os carbonílicos mais abundantes encontrados na fase gasosa da atmosfera [63], seus níveis têm sido determinados em diferentes ambientes como atmosferas urbanas, rurais e semi-rurais e em amostras de chuva, sereno, gelo, etc [64].

Compostos carbonílicos também foram detectados em ambientes internos de residências, hospitais, restaurantes, escritórios, etc. Sua presença está associada ao uso de determinados materiais de construção, desde compensados e espumas isolantes até colas e resinas, além de produtos de limpeza e desinfecção. A contaminação de ambientes internos pode causar efeitos tóxicos à saúde humana, como dores de cabeça, náusea, irritação ocular e fadiga, conhecidos por SBS (Sick Building Syndrome) [65,66]. A qualidade do ar interno tem recebido muita atenção em países onde o clima no inverno é rigoroso exigindo a utilização de aquecimento interno, o que favorece a emissão dos VOC's presentes nos materiais de construção [67]. Tal preocupação levou à criação de diretivas de qualidade do ar em ambiente interno nos Estados Unidos, onde figura o formaldeído com concentração máxima de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (88 ppbv) [68,37]. Dependendo de condições como temperatura, umidade relativa do ar e tipos de materiais, podem ser encontradas concentrações de formaldeído da ordem de 0,25 a 2 ppm [42]. As concentrações de poluentes presentes nos ambientes externos também influenciam a qualidade do ar de ambientes internos devido à própria ventilação natural, principalmente em países de clima tropical como o Brasil [69,70].

Níveis ambientais de formaldeído na faixa de 5-60 ppbv foram encontrados em atmosferas poluídas nos Estados Unidos e outros países [39], onde as concentrações de acetaldeído correspondiam a cerca de 60%

da concentração de formaldeído. Estima-se que a produção industrial de formaldeído nos Estados Unidos seja da ordem de $1,5-2,0 \times 10^9$ kg/ano e a produção de acetaldeído seja cerca de um terço deste valor [39].

Além de formaldeído e acetaldeído, outros carbonílicos também podem estar presentes na fase gasosa em concentrações menores (cerca de 10% dos carbonílicos totais), como a acetona, a acroleína, o propionaldeído e o benzaldeído [71]. Níveis de carbonílicos no ar em diversas localidades são mostrados na Tabela 4. Na cidade de Los Angeles e na Cidade do México, áreas urbanas altamente poluídas, são encontradas concentrações máximas bastante altas de formaldeído e acetaldeído. Observa-se que, de maneira geral, há uma grande variação nos níveis de carbonílicos nas diferentes áreas urbanas do mundo. As concentrações de formaldeído e acetaldeído são majoritárias, sendo que as concentrações de formaldeído são maiores que as de acetaldeído. Dentre os outros carbonílicos, a acetona, propionaldeído e acroleína apresentaram geralmente as maiores concentrações.

Tabela 4 – Níveis de aldeídos no ar em diversas regiões (ppbv).

Sítio de Amostragem	HCHO (ppbv)	CH ₃ CHO (ppbv)	Razão A/F ^c	Aldeídos Totais(ppbv)	Outros (ppbv)	Referência
Los Angeles, CA, EUA	48 ^a	35 ^a	-	-	P (14), Bz (1) ^a	[72]
Los Angeles, CA, EUA	5,3 ^b	4,0 ^b	0,75	22,0 ^b	P(0,8), Act(1,6), Bz (0,2)	[73]
Novo Albuquerque, EUA	14,2 ^b	5,4 ^b	0,7	20,2 ^b	P(<0,5) ^b	[74]
Canadá	-	-	-	7,95 ^a	Act(1,6) P(1,8) ^a	[29]
Alemanha ^d	2,3 ^a	1,8 ^a	0,78	-	Act(4,8) ^a	[75]
Londres, Inglaterra	15,0 ^b	2,5 ^b	-	-	Hx (1,5)	[76]
Roma, Itália	17 ^b	9,3 ^b	-	-	Act(6,8) Ac(0,7), Bz(0,7)	[77]
Copenhague, Dinamarca	2,6 ^b	1,0 ^b	-	-	Act (1,0) ^b	[78]
"	0,9 ^{b,e}	0,7 ^{b,e}	-	-	Act (0,9) ^{b,e}	"
Tóquio, Japão	2,5-11,4	1,3-6,8	-	-	P (0,1-2,0)	[79]
México	5,9-110	2-66,7	0,43	-	-	[80]
Venezuela ^d	0,1-2	-	-	-	-	[81]

Act (Acetona); P (Propionaldeído); Bz (Benzaldeído); Ac (acroleína); Hx (hexanal). a-máxima, b-média, c-razão A/F=acetaldeído/formaldeído, d-rural, e-semi-rural.

1.5 Meteorologia e poluição atmosférica

A poluição atmosférica é afetada pelas condições meteorológicas. Parâmetros meteorológicos como direção e velocidade do vento, temperatura, umidade relativa do ar, cobertura de nuvens, pressão e precipitação são dados importantes no estudo da poluição atmosférica. O acompanhamento da movimentação das massas de ar via satélite, além da monitoração da velocidade do vento, da temperatura e da pressão com a altura (parâmetros verticais) com o auxílio de sondas e balões meteorológicos, também são parâmetros que auxiliam na interpretação da micrometeorologia [32,82].

O fenômeno de transporte leva os poluentes do ponto de emissão e/ou formação para os receptores. Para estudar os fenômenos de transporte de poluentes devem ser considerados fatores como localização, altura e duração da emissão, assim como a quantidade de poluente emitido.

Além do transporte de poluentes, uma variável importante no estudo da qualidade do ar atmosférico são os processos de auto-limpeza no ar. Devido a esses processos, até os traços de constituintes que não têm reservatórios químicos ou biológicos podem ser removidos rapidamente do ar. Assim, os processos físicos de remoção de poluentes, como a deposição seca e a deposição úmida (*rain-out* e *wash-out*) são de grande importância para o controle dos níveis de poluentes atmosféricos [83].

As condições climáticas podem influenciar os níveis dos poluentes, assim como os poluentes atmosféricos podem influenciar as condições climáticas de uma determinada região.

1.5.1 Condições que favorecem episódios críticos de poluição

Os poluentes atmosféricos são especialmente prejudiciais quando as condições atmosféricas reduzem a sua taxa de diluição. Uma vez emitidos, as suas concentrações tendem a diminuir à medida que se misturam com o ar limpo. Quanto mais eficiente a mistura, maior a taxa de diluição. Quando as condições da atmosfera favorecem a diluição rápida, o impacto da poluição atmosférica é geralmente menor. No entanto, em episódios críticos de poluição, a diluição é minimizada e a poluição atmosférica pode ser agravada. As duas condições meteorológicas que mais influenciam a velocidade de diluição são a velocidade do vento e a estabilidade atmosférica [84].

Contribuem para um aumento da poluição atmosférica fatores como presença de fontes de emissão, uma área de alta pressão estacionária sobre uma região, ventos superficiais fracos ineficientes para a dispersão dos poluentes, uma inversão de subsidência, uma camada de mistura de baixa altura com ventilação ineficiente, a topografia, céu aberto que permita a passagem da radiação solar e a formação de poluentes secundários [85].

1.5.1.1 Velocidade do vento

A velocidade do vento tem um papel importante na diluição da poluição. Quando são emitidas grandes quantidades de poluentes, a velocidade do vento estabelece a rapidez com que os poluentes se misturam com o ar e a rapidez com que estes se afastam da fonte emissora. Ventos fortes tendem a diminuir a concentração dos poluentes, favorecendo a mistura e o transporte, frentes de vento que diluem os

poluentes, misturando-os com o ar limpo. Por outro lado, em episódios de calmaria os poluentes não se dispersam e tendem a se concentrar [85].

1.5.1.2 Estabilidade atmosférica

A estabilidade está relacionada ao movimento vertical do ar. Convecção e turbulência são aumentadas quando o ar está instável e são inibidas quando o ar é estável. Assim, a estabilidade do ar influencia a velocidade na qual o ar poluído se mistura com o ar limpo. O ar estável inibe o movimento de poluentes, agindo como força restauradora. Uma camada superior de ar estável pode agir como um escudo sobre a baixa troposfera, aprisionando os poluentes atmosféricos, de maneira que a emissão contínua de contaminantes resulta na acumulação de poluentes [84].

A região de ar relativamente instável que vai da superfície até a base de uma inversão é chamada de camada de mistura [86]. A extensão vertical desta camada é chamada altura de mistura. Se a inversão se eleva, a altura da camada de mistura aumenta e os poluentes se dispersam em um volume de ar maior. Como a atmosfera tende a ser mais instável à tarde e mais estável nas primeiras horas da manhã, os maiores valores de altura de mistura são encontrados à tarde e os menores pela manhã [84].

Quando a altura da camada de mistura é grande (por exemplo vários quilômetros), a abundância relativa de ar limpo permite que os poluentes se misturem facilmente, aumentando a sua diluição. Quando estas alturas são pequenas (< 1 km), os poluentes ficam restritos a um volume de ar pequeno, e combinando-se às emissões de poluentes, podem haver um aumento das concentrações a níveis preocupantes. Quando o ar é estável, a

convecção e a turbulência são suprimidas e a altura de mistura é baixa. O aumento da convecção e da turbulência tornam o ar mais instável e a altura da mistura aumenta. Como o aquecimento solar provoca a convecção, a altura da mistura tende a ser maior nos períodos vespertinos do que nos matutinos, e também maior durante o dia do que à noite, e ainda maior no verão do que no inverno [84].

1.5.1.3 Inversões de temperatura

Um episódio de poluição atmosférica é fortemente influenciado por uma inversão de temperatura. Na camada de ar caracterizada por uma inversão, a temperatura do ar aumenta com a altitude, isto é, o ar mais quente e menos denso se sobrepõe à camada de ar mais fria e mais densa [86].

A estabilidade da atmosfera é também determinada pelo modo como a temperatura do ar muda com a altura (taxa de variação adiabática). Uma inversão representa uma atmosfera extremamente estável, onde o ar aquecido permanece sobre o ar mais frio. Qualquer parcela de ar que tenta ascender será resfriada e se tornará mais densa do que o ar aquecido que a circunda. Assim, a inversão atua como um escudo evitando movimentos do ar vertical [85].

Um tipo de atmosfera muito estável normalmente ocorre durante a noite e nas primeiras horas da manhã. Se o céu está aberto e os ventos são leves, o ar próximo ao solo pode se tornar mais frio do que a camada de ar superior. Esta situação é chamada inversão de radiação ou de superfície. Este tipo de inversão normalmente dura apenas algumas horas, enquanto que inversões de subsidência podem persistir por vários dias [84].

A inversão de subsidência se desenvolve durante um período onde a circulação favorece um anticiclone, sendo normalmente associada com episódios mais graves de poluição atmosférica. Um anticiclone é caracterizado por uma camada descendente de ar que é conseqüentemente aquecido por compressão adiabática. Esta camada de ar aquecido descendente é impedida, pela camada de mistura, de alcançar a superfície da Terra. A temperatura do ar no interior da camada de mistura diminui com a altitude, mas o ar imediatamente acima da camada de mistura, tendo sido aquecido por compressão adiabática, é mais quente do que o ar no alto da camada de mistura. Assim, a inversão separa a camada de mistura do ar superior aquecido. Sob essas condições, os poluentes são distribuídos ao longo da camada de mistura, mas não atingem a inversão, sendo confinados a um volume pequeno de ar onde as emissões contínuas irão elevar a concentração dos poluentes [84].

Estas inversões são responsáveis por muitos problemas regionais sérios de poluição, que têm ocorrido em atmosferas urbanas, como por exemplo Los Angeles e áreas de São Francisco, sudoeste dos EUA. Uma extensa zona de alta pressão ao longo da costa californiana permanece na primavera até o outono, resultando em céus abertos e ensolarados que favorecem as reações fotoquímicas causando a formação do *smog*. A situação é agravada porque não há fenômeno de remoção (*wash-out*) dos poluentes devido à falta de chuvas nesse período. A topografia da área de Los Angeles ainda pode exacerbar o problema porque as montanhas do interior impedem que os ventos dispersem os poluentes [84,85].

1.5.1.4 Topografia

A topografia tem um papel importante na concentração de poluentes. Vales totalmente rodeados por montanhas são muito mais sujeitos à poluição, já que estas tendem a bloquear os ventos. O problema de poluição em várias grandes cidades é pelo menos em parte devido à topografia, como é o caso da cidade de Los Angeles [85].

1.5.1.5 Ilhas de calor

Em regiões urbanas, devido à ausência de vegetação e maior exposição do solo, a maioria da energia solar é absorvida por estruturas urbanas e asfalto. Assim, durante o dia a dificuldade do resfriamento faz com que as temperaturas superficiais se elevem. É durante a noite que o efeito das ilhas de calor é mais intenso, produzindo aquecimento artificial e afetando a meteorologia. Assim, a brisa noturna sopra em direção à ilha de calor, trazendo consigo poluentes das imediações, fazendo com que estes se concentrem devido à temperatura da ilha de calor. Este efeito pode produzir uma névoa de poluição do subúrbio para o centro da cidade [85].

1.5.2 Modelos de simulação fotoquímica

O impacto da poluição do ar pode ser estimada através do uso de modelos de simulação matemática, sendo que atualmente existe uma variedade considerável de modelos matemáticos [87]. De maneira geral,

um modelo utiliza dois tipos de dados: dados químicos, como informação sobre fontes de emissão e níveis dos poluentes, e dados meteorológicos, como velocidade e trajetória do vento. O modelo simula matematicamente o transporte e a dispersão do poluente, e eventualmente os processos de remoção físicos e químicos, apresentando como resultado a concentração do poluente durante um certo período em determinada região [2]. Estudos mostraram que formaldeído é um poluente adequado para a validação de modelos fotoquímicos de transporte em larga escala [88].

1.5.3 Poluição atmosférica e meteorologia na RMSP

Vista aérea do centro da cidade.

A região metropolitana de São Paulo (RMSP), localizada no estado de São Paulo (sudeste do Brasil), possui uma extensão de aproximadamente 8051 km², sendo o segundo conglomerado humano do mundo com uma população de 16,3 milhões de

habitantes, um grande parque industrial e uma frota em torno de 5,5 milhões de veículos leves e cerca de 300 mil veículos pesados [89,90]. As principais fontes de poluição do ar na RMSP são os veículos automotores (Figura 3), seguidos dos processos industriais, da queima de resíduos, da movimentação e estocagem de combustíveis, queimadas, etc.

Figura 3 – Poluentes e contribuição das principais fontes de emissão na RMSP [90].

Com relação às emissões veiculares é importante o acompanhamento de sua evolução, uma vez que o cenário sofre constantes mudanças, quer pela alteração do perfil da frota (álcool e gasolina), quer pela eventual alteração na composição dos combustíveis, ou ainda pela alteração nos valores de emissão de poluentes pelos veículos novos com conversores catalíticos, injeção eletrônica de combustível, que entram em circulação. A Figura 4 apresenta a evolução da frota licenciada na RMSP. Atualmente, cerca de 4,2 milhões de veículos leves são movidos a gasool, e 1,2 milhão é movido a álcool hidratado. A razão entre o número de carros a álcool e a gasolina mudou drasticamente nos últimos anos. Em 1995, 95% dos carros produzidos no Brasil eram movidos a gasool, revelando uma redução substancial na produção de carros movidos a álcool hidratado, que chegou a representar mais de 76% da produção de veículos leves em 1986. Em

veículos leves em 1986. Em 1989, praticamente metade da frota era movida a gasool e a outra metade a álcool [90].

Figura 4 – Evolução da frota veicular licenciada da RMSP a partir dos anos 80. Fonte: Departamento Estadual de Trânsito, janeiro de 1999 [90].

Na Figura 5 é possível observar a complexa topografia da RMSP, localizada a 23° 33' latitude S e 46° 39' longitude W (Greenwich), e dominada por colinas que variam de 650 a 1200 m. Esta característica freqüentemente faz com que material particulado e poluentes fiquem retidos em camadas de inversão térmica sobre a região propiciando condições ideais para a ocorrência de reações fotoquímicas [89].

A RMSP sofre influências tanto da circulação terra-mar quanto do aquecimento continental, apresentando valores considerados intermediários com relação às variáveis meteorológicas. Ainda, as alterações no clima da RMSP foram verificadas como sendo efeito da

intensa urbanização e das ilhas de calor, destacando-se como prioritária para controle e monitoração da qualidade do ar [90].

Alguns estudos mostram que o desenvolvimento urbano acelerado da região, a partir dos anos 50, ocasionou o processo de formação de ilha de calor. Este processo pode ter provocado algumas mudanças no clima da região, tais como a diminuição de nevoeiros no centro da cidade, a diminuição da ocorrência da garoa típica que ocorria na região, que auxilia no processo de remoção de poluentes [90].

Figura 5 – Topografia da RMSP [89].

A RMSP apresenta um clima tropical continental com a estação chuvosa, desde setembro até maio, caracterizada por precipitação anual média de 1200 mm, e englobando o verão, com temperaturas mensais médias de até 23 °C. A estação chuvosa é influenciada pelo aquecimento

continental que associado à convecção tropical, a sistemas extratropicais (frentes frias) e áreas de instabilidade continental, favorece a ocorrência de chuvas abundantes [89].

A estação seca (maio a setembro) engloba o inverno, quando as temperaturas mensais médias permanecem ao redor de 16 °C (de junho a agosto), e a U.R. do ar pode chegar a 15%, principalmente em setembro. Na estação seca, o clima é predominantemente influenciado pela passagem rápida de frentes frias provenientes do sul do continente, sendo esta estação caracterizada não só pela diminuição da precipitação, mas também pela diminuição das temperaturas e ocorrência de períodos de grande estabilidade atmosférica, proporcionando com isso condições desfavoráveis à dispersão de poluentes na atmosfera [89,90].

Na estação seca, a RMSP encontra-se freqüentemente sob o domínio de sistemas de altas pressões (anticiclones subtropicais e polares) e com passagens de sistemas frontais de menor atividade convectiva. Os anticiclones que atuam nesse período são de dois tipos: os anticiclones polares (continentais ou marítimos) e os anticiclones subtropicais marítimos [90]. Estudos mostraram que, quando a RMSP está sob a influência do anticiclone subtropical marítimo e uma frente fria se encontra ao sul do estado, as condições meteorológicas na região provocam uma diminuição na velocidade do vento (normalmente inferior a 1,5 m/s), muitas horas de calmaria (velocidade do vento em superfície inferior a 0,5 m/s), céu claro, grande estabilidade atmosférica e formação de inversão térmica muito próxima à superfície (abaixo de 200 m), condições estas desfavoráveis à dispersão de poluentes na região. Normalmente, esta situação de estagnação atmosférica é rompida com a chegada na região de uma nova massa de ar (direção de ventos de noroeste) associada a um

sistema frontal, o que causa um aumento na ventilação, instabilidade e em muitos casos, a ocorrência de chuvas ou aumento da U.R. [90].

A circulação local na RMSP é dada por ventos de sudeste a nordeste, na maioria associados com a circulação da brisa provinda do Oceano Atlântico. Durante o inverno freqüentemente chegam massas polares associadas a sistemas frontais que podem intensificar a circulação vinda do sudeste. Esta circulação pode explicar a ocorrência de fenômenos de transporte de poluentes da região sudeste para a região noroeste da RMSP. Inversões térmicas podem freqüentemente ocorrer associadas à estagnação de uma massa polar sobre a RMSP. Antes da chegada de sistemas frontais, o vento sopra de noroeste, trazendo ar seco e quente do interior do continente que caracteriza o transporte de massas de ar destas regiões [89].

Estudos realizados na RMSP por instituições governamentais mostram que os episódios mais intensos de poluição do ar (exceto para ozônio) ocorrem na presença de um sistema de alta pressão (anticiclone) 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 mudança desta situação de estagnação ocorre normalmente quando um sistema frontal atinge a região, instabilizando e aumentando a ventilação, o que favorece a dispersão dos poluentes. Além disso, quando um sistema frontal passa sobre São Paulo, a massa de ar poluído é substituída por uma nova massa de ar, havendo diminuição brusca no nível de poluentes [90].

Além destas características gerais observadas nas duas estações, outros fatores influenciam na climatologia da RMSP, como relevo e vegetação, proximidade do mar, presença de montanhas, que criam fenômenos como brisa marítima, circulação vale-montanha, etc [90].

A CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), órgão estadual responsável pela monitorização e controle de poluição do ar no estado de São Paulo, possui algumas estações de monitorização de poluentes (Tabela 5), distribuídas na RMSP. Na América do norte há atualmente mais de 4 mil estações de monitorização de poluentes, organizadas em três redes centrais [91].

Tabela 5 - Configuração da Rede Automática da Cetesb [90].

ESTAÇÃO Nº	LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES	PARÂMETROS														
		PI	SO ₂	NO	NO ₂	NO _x	CO	CH ₄	HCNM	O ₃	UR	TEMP	VV	DV	P	RAD
01	Parque D. Pedro II	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
02	Santana	X											X	X		
03	Moóca	X								X			X	X		
04	Cambuci	X														
05	Ibirapuera	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X
06	Nossa Senhora do Ó	X														
07	São Caetano do Sul	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
08	Congonhas	X	X	X	X	X	X			X						
09	Lapa	X	X	X	X	X	X			X			X	X		
10	Cerqueira César	X	X	X	X	X	X									
11	Penha	X														
12	Centro	X	X	X	X	X	X									
13	Guarulhos	X											X	X		
14	Santo André - Centro	X					X						X	X		
15	Diadema	X														
16	Santo Amaro	X					X						X	X		
17	Osasco	X	X	X	X	X	X			X			X	X		
18	Santo André - Capuava	X											X	X		
19	São Bernardo do Campo	X											X	X		
20	Taboão da Serra	X														
21	São Miguel Paulista	X								X	X	X	X	X		
22	Mauá	X		X	X	X				X						
24	Cubatão - Centro	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X				X
25	Cubatão - Vila Parisi	X	X										X	X		
26	Lab. Volante I	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X		
27	Lab. Volante II	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		

PI - Partículas Inaláveis

HCNM - Hidrocarbonetos menos metano

VV - Velocidade do Vento

DV - Direção do Vento

UR - Umidade Relativa

P - Pressão Atmosférica

TEMP - Temperatura

RAD - Radiação Total e Ultravioleta

Através de estudos estatísticos ao longo dos anos, a CETESB verificou que os meses críticos (máximo de ultrapassagens do padrão e níveis críticos) para alguns poluentes são: agosto (para partículas inaláveis), junho a agosto (para CO), e agosto e setembro para ozônio (meses mais críticos) e também outubro a dezembro [90].

Os poluentes orgânicos não são geralmente monitorados pela CETESB, entretanto, os aldeídos foram medidos esporadicamente na RMSP. A Cetesb realizou alguns estudos em determinados períodos, nos anos de 1981, 85, 90, 93 e 97. Nos estudos de 81 e 85 as medidas foram realizadas para aldeídos totais, sendo observado um aumento na relação de concentração aldeídos/CO [92]. Estudos mais recentes (1993 e 1997) são mostrados nas Tabelas 6 e 7, onde foram realizadas medidas nos sítios Moóca, Cerqueira César e USP (laboratório volante) [90,92].

Tabela 6 - Níveis ambientais de aldeídos – 1993, CETESB [90].

	Moóca		Cerqueira César	
	Formaldeído	Acetaldeído	Formaldeído	Acetaldeído
Nº de Amostras	179	179	180	180
% de Detecções	72	93	86	93
1ª Máxima (ppb)	25	24	33	40
2ª Máxima (ppb)	19	21	31	39
Média (ppb)	4,2	6,1	7,6	10,6

Tabela 7 - Níveis ambientais de aldeídos - 1996/1997, CETESB [90].

	Cerqueira César				Cidade Universitária - USP			
	out/96-jan/97		julh/97-set/97		out/96-jan/97		julh/97-set/97	
	Form.	Acet.	Form.	Acet.	Form.	Acet.	Form.	Acet.
Nº de Amostras	132	132	155	155	60	60	132	132
% de Detecções	82	87	94	99	12	55	75	100
1ª Máxima (ppb)	22	30	27	40	5	8	77	28
2ª Máxima (ppb)	16	24	20	33	4	7	12	24
Média (ppb)	5,5	7,5	7,0	11,7	1,3	2,8	4,2	9,2

1.6 Métodos analíticos para determinação de carbonílicos em fase gasosa

A concentração de carbonílicos na atmosfera pode variar de sub-ppbv em atmosferas rurais de ar limpo até centenas de ppbv em sítios urbanos [1,93]. É devido a complexidade da matriz que a determinação destes compostos no ar atmosférico consiste em um desafio analítico. O progresso na instrumentação, entretanto, tem permitido desenvolver métodos cada vez mais sensíveis para determinar tais espécies presentes no ar.

1.6.1 Técnicas de análise

Uma grande limitação dos métodos até agora propostos é a dificuldade de adaptação à amostragem e à análise contínua dos carbonílicos atmosféricos, além da dificuldade de obtenção de resultados instantâneos dado o longo tempo de amostragem necessário para conseguir limites de detecção de sub-ppbv [93]. Como métodos *in situ* existem análise direta de carbonílicos (sem amostragem) por Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) [94], por Espectroscopia de absorção diferencial óptica (DOAS) [95], Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIF) [96] e (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) TDLAS [97]. Estas técnicas de monitoração são também específicas, não-destrutivas e quantitativas, mas exigem uma instrumentação complexa e cara. Por isso, são normalmente usadas as técnicas de espectrofotometria e cromatografia.

Anteriormente ao desenvolvimento de métodos cromatográficos, os métodos espectrofotométricos eram extensamente utilizados na determinação de compostos carbonílicos atmosféricos. Como os métodos espectrofotométricos normalmente se baseiam na detecção por grupo funcional, se obtinham medidas de carbonílicos totais. No entanto, para alguns carbonílicos que formam adutos coloridos ou fluorescentes característicos, por exemplo formaldeído e acroleína, as técnicas espectrofotométricas foram utilizadas para identificação individual [93].

Um método espectrofotométrico recentemente desenvolvido para a determinação de formaldeído baseia-se no uso de uma gota de solução do reagente MBTH, formada na ponta de um tubo cilíndrico que contém duas fibras óticas em contato com a solução. Uma das fibras conduz a luz proveniente de um diodo emissor até a gota, e a luz transmitida é medida por um sistema fibra ótica/fotodiodo, sendo que medidas de absorbância podem ser obtidas a cada 20 minutos [98,99].

Durante um longo período, os esforços se concentraram no desenvolvimento de métodos para formaldeído devido a sua abundância na atmosfera, sua importância na química atmosférica e sua ação toxicológica [1,93,100]. A partir da década de 70, a cromatografia aliada a técnicas de derivatização mostrou o caminho para a determinação seletiva e sensível de carbonílicos no ar com a minimização dos problemas de interferência. Dentre os diversos métodos cromatográficos propostos, o que recebeu extensa aceitação foi a derivatização dos carbonílicos com 2,4-dinitrofenilhidrazina acoplada à análise por HPLC.

De um modo geral, os métodos desenvolvidos para determinação de carbonílicos estão baseados em técnicas colorimétricas, fluorimétricas e cromatográficas. Dentre as técnicas colorimétricas, as mais utilizadas são aquelas que usam o reagente ácido cromotrópico [101] e a pararrosanilina

[102]. Dentre as técnicas fluorimétricas pode-se citar a reação de Hantsch, onde um aldeído reage com uma β -dicetona em presença de uma amina para formar um derivado dihidropiridina [103] e as reações de derivatização para fluorescência catalisadas por enzimas, como por exemplo a formiato desidrogenase [104,105].

A detecção de carbonílicos por cromatografia a gás é possível sem derivatização. A utilização de amostragem por criogenia ou com sorventes sólidos como Tenax GC, peneira molecular 13X, Chromosorb 105, Porapak N, Carbosieve B, etc., permite a pré-concentração dos carbonílicos no ar com a sensibilidade necessária à detecção [106].

A derivatização *in situ* oferece algumas vantagens sobre outras técnicas, como a estabilização dos carbonílicos, a simplicidade e flexibilidade na estocagem, transporte e análise das amostras, a possibilidade da utilização de técnicas cromatográficas melhorando seletividade e limite de detecção, a versatilidade na escolha do sistema de amostragem. A detecção por CG com derivatização é menos comum, em grande parte devido à relativa facilidade operacional apresentada pela derivatização para análise por HPLC. No entanto, alguns trabalhos mostram a possibilidade da análise das DNPHo (2,4-dinitro-fenil-hidrazonas) por CG-EM [107]. Além deste reagente, outros derivatizantes foram propostos, como as hidroxilaminas para utilização com detectores NPD [108], as etanolaminas para detecção por FID [109] e a PFBHA (penta-fluoro-benzil-hidroxilamina) para detecção por ECD [110] ou CG-EM [111,112]. Este reagente foi também recentemente aliado à técnica de SPME para análise por CG-EM [113,114].

Dentre as técnicas de derivatização para carbonílicos com aplicação em cromatografia a líquido pode-se citar a utilização dos reagentes DNPH, MBTH (3-metil-2-benzotiazolinona-hidrazina) e a antrona [93,115] com

detecção por UV. Para detecção por fluorescência, existem reagentes como a DIH (2-fenilacetil-1,3-indnadona-1-hidrazona), dimedonas e dansilhidrazinas [93,116].

A técnica de derivatização por DNPH com detecção por UV em cromatografia a líquido é a mais comumente usada. Esta técnica permite separar, identificar e quantificar os carbonílicos desde os mais leves até os mais pesados. Outra vantagem é a gama de técnicas de amostragem que são compatíveis com o método, como por exemplo a criogenia, a utilização de impingers, *demuders*, filtros impregnados, sorventes sólidos impregnados (sílica-gel, C₁₈, Florisil, Chromosorb P, Carboxack B, XAD-2, etc.). Além disso, a derivatização e pré-concentração simultânea permite um aumento da sensibilidade pela diminuição do risco de ocorrerem reações posteriores [93]. A reação de derivatização com DNPH se dá por adição nucleofílica do composto de nitrogênio básico ao carbono da carbonila, formando a 2,4-dinitrofenilhidrazona correspondente (eq.18).

Como o reagente DNPH é um nucleófilo fraco, muitas vezes torna-se necessário ajustar o pH da solução de forma a favorecer a protonação do átomo de oxigênio carbonílico, tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico [64,117].

(18)

1.6.2 Amostragem

A amostragem de ar é uma etapa crítica que pode afetar a precisão e a exatidão das medidas analíticas de carbonílicos. O objetivo da amostragem é pré-concentrar a amostra de maneira a aumentar a sensibilidade do método e diminuir ou eliminar a influência de interferentes.

O principal requisito de um sistema de amostragem é que este permita obter uma amostra que seja representativa da atmosfera e que possa ser avaliada como concentração dos analitos de interesse em massa ou volume de ar [2]. Os componentes do sistema de amostragem são basicamente uma bomba à vácuo, um medidor de vazão e um meio coletor da amostra.

Como meios coletores de amostra podem ser utilizados líquidos ou sólidos sorventes, uma superfície de filtro para a coleta de partículas ou ainda um recipiente ou câmara que possa conter uma alíquota da amostra de ar.

Existem dois tipos de recipientes para amostragem com líquidos: os *scrubbers* e os *impingers*, que são normalmente empregados na coleta específica de analitos presentes no ar, o qual é borbulhado em soluções eventualmente contendo reagentes derivatizantes específicos ou em um agente solubilizante contido no interior destes dispositivos [118].

Para amostragem do gas *in natura* existem recipientes conhecidos por *canisters* que podem ser evacuados e levados a campo para amostragem de volumes fixos de ar. Uma limitação deste tipo de coletor é a possibilidade da interação da amostra com as paredes do frasco e a durabilidade da amostra [119].

Vários tipos de sorventes sólidos podem ser empregados na amostragem seletiva de compostos em fase gasosa, na chamada Extração em Fase Sólida (SPE). Dentre estes, os mais comuns são carvão ativo, Tenax, sílica, etc. [120]. Materiais como a sílica podem ainda ter sua superfície modificada quimicamente, alterando suas características como sorvente, e ainda, estes materiais podem ser impregnados com reagentes de derivatização para tornar a amostragem ainda mais seletiva [121]. Outra possibilidade é a utilização de tubos de difusão, confeccionados em materiais como vidro ou cobre, cujas paredes funcionam como suporte, sendo impregnadas com o agente derivatizante [122]. Recentemente, filmes poliméricos utilizados em Micro-extração em Fase Sólida (SPME) vem sendo utilizados como amostradores [113].

Apesar dos inúmeros estudos de métodos analíticos para a determinação de carbonílicos atmosféricos, ainda existem problemas de amostragem, como interferências e artefatos [93,123]. Os principais fatores que podem afetar a exatidão das medidas são:

- Reação incompleta dos carbonílicos;
- Perda de carbonílicos por processos físicos como adsorção ou por reação química com compostos como O_3 e SO_2 ;
- Geração de carbonílicos como artefatos de amostragem;
- Formação de compostos interferentes;
- Níveis de branco variáveis resultantes da contaminação do reagente ou do sistema de amostragem.

Em amostras gasosas, os possíveis compostos interferentes na determinação de compostos carbonílicos incluem O_3 , NO_2 e SO_2 , dependendo da concentração e da proporção interferente/carbonílicos.

O ozônio é um dos gases mais reativos presentes no ar atmosférico e seu modo de ação como interferente pode se dar de três maneiras, quando se usa um substrato sólido impregnado com DNPH:

- Formação de carbonílicos como artefatos provenientes da reação com o substrato de amostragem;
- Degradação das DNPH-hidrazonas;
- Formação de outros compostos interferentes.

O ozônio reage com as hidrazonas formadas gerando artefatos negativos ao se utilizar sílica gel, e artefatos positivos e compostos carbonílicos de alto peso molecular [124] ao se utilizar C₁₈. Nesse último caso, o ozônio deve agir provavelmente com a fase quimicamente ligada do suporte, uma vez que se formam aldeídos até C₁₈.

Um estudo utilizando cartuchos de sílica impregnados com DNPH mostrou uma diminuição na concentração das hidrazonas com o aumento da concentração de ozônio, atribuída à reação do ozônio com as hidrazonas formadas. Este comportamento não foi verificado ao se utilizarem *impingers*, já que nestes recipientes as hidrazonas são protegidas pela DNPH em excesso que se encontra dispersa em solução [125]. Dentre os produtos de degradação da DNPH, foram identificados 2,4-dinitrofenol, 2,4-dinitroanilina e 1,3-dinitrobenzeno, sendo proposto o seguinte mecanismo [126]:

(19)

Em contraste com os cartuchos de sílica, a utilização de cartuchos de C₁₈ não mostrou perdas para as hidrazonas mais leves. Isto mostra que o substrato C₁₈ é um sítio preferencial para o ataque do ozônio, prevenindo o ataque das hidrazonas de carbonilas mais leves [127]. De fato, estudos posteriores mostraram a formação de hidrazonas mais pesadas até C₁₈ na presença de ozônio [124], que em trabalhos anteriores, tinham sido atribuídas a transporte de massas de ar de lugares remotos [128]. As hidrazonas mais pesadas, entretanto, devem ser originadas de artefatos de amostragem.

Para contornar a ação deste interferente na geração de artefatos de amostragem foram propostos alguns coletores para ozônio, por exemplo *denuder* (em vidro ou cobre) impregnado com solução de KI para remoção de O₃ previamente à amostragem [93,129]. O mecanismo da reação de ozônio com iodeto de potássio envolve a participação da água e procede com a formação de iodeto (equação 20):

Também foi proposto um mecanismo alternativo envolvendo a formação de hipiodito que não requer água (21):

Outros coletores de ozônio foram propostos [124,130,131], como por exemplo cartuchos contendo KI sólido ou óxidos metálicos que

decompõem cataliticamente o ozônio, como CuO ou MnO₂ (cartuchos ou redes de MnO₂) (Figura 6).

Figura 6 – Alguns tipos de coletores de ozônio existentes: a-cartucho comercial com KI sólido; b-denuder de cobre revestido internamente com KI; c-rede de MnO₂.

2 OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL:

- Contribuir para avaliar a poluição atmosférica da Cidade de São Paulo, através dos níveis de compostos carbonílicos presentes no *smog* fotoquímico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Quanto à análise química, estabelecer sistemas confiáveis para amostragem de compostos carbonílicos no ar, empregando sorventes sólidos;
- Determinar concentrações de carbonílicos no ar em dois sítios urbanos em São Paulo no inverno;
- Avaliar a influência de parâmetros meteorológicos nos níveis de compostos carbonílicos presentes no ar;
- Correlacionar os compostos carbonílicos com os indicadores de poluição CO e O₃;
- Propor, avaliar e discutir a importância das fontes de emissão para os níveis dos compostos carbonílicos.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Solventes

Na Tabela 8 estão listados os reagentes e solventes utilizados com os correspondentes grau de pureza e fornecedores.

Tabela 8 – Substâncias utilizadas neste trabalho.

Composto	Pureza	Fornecedor
Solventes		
Acetonitrila (MeCN)	g.c.	Merck
Metanol (MeOH)	g.c.	Merck
Reagentes		
2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH)	p.a.	Riedel de Häen
Ácido orto-fosfórico	p.a.	Reagen
Ácido sulfúrico	p.a.	Merck
Padrão		
Hidrazonas C ₁ -C ₈ (DNPHo)	g.c.	Radian Corp.
Formaldeído	p.a.	Merck

g.c. – grau cromatográfico

p.a. – grau para análise

Como padrão para as carbonil-hidrazonas (Tabela 9) foi utilizada uma solução padrão comercial produzida pela Radian Corp. (ERA 013K) constituída de uma mistura de 13 carbonílicos derivatizados (C₁ a C₈) com grau de pureza de 99% em concentrações de 3 ppm de cada carbonílico.

Tabela 9 – Composição da solução padrão de carbonil-hidrazonas em MeCN (Radian Corp).

Nome	fórmula aduto	P.M.	[aduto], ppm
Formaldeído	$C_7H_6N_4O_4$	210,15	21,0
Acetaldeído	$C_8H_8N_4O_4$	224,18	15,3
Acetona	$C_9H_{10}N_4O_4$	238,20	12,3
Acroleína	$C_9H_8N_4O_4$	236,19	12,6
Propionaldeído	$C_9H_{10}N_4O_4$	238,20	12,3
Crotonaldeído	$C_{10}H_{10}N_4O_4$	250,21	10,7
2-Butanona	$C_{10}H_{12}N_4O_4$	252,23	10,5
Metacroleína	$C_{10}H_{10}N_4O_4$	250,21	10,7
n-Butiraldeído	$C_{10}H_{12}N_4O_4$	252,23	10,5
Benzaldeído	$C_{13}H_{10}N_4O_4$	286,25	8,1
Valeraldeído	$C_{11}H_{14}N_4O_4$	266,26	9,3
m-Tolualdeído	$C_{14}H_{12}N_4O_4$	300,27	7,5
Hexaldeído	$C_{12}H_{16}N_4O_4$	280,28	8,4

3.2 Limpeza dos materiais

Todos os materiais e vidrarias utilizados foram limpos com detergente, enxaguados com água destilada e deionizada e secos em estufa. Os recipientes em contato direto com o reagente DNPH, como por exemplo, os frascos de estocagem das amostras, assim como suas tampas e septos, foram limpos no ultra-som seguindo o procedimento anterior, e finalmente foram enxaguados com MeCN.

3.3 Preparo da solução de DNPH

A partir do reagente DNPH purificado (recristalizado em etanol por duas vezes), foi preparada uma solução 1g/L de DNPH em acetonitrila, acidificada com 1% (v/v) de H_3PO_4 . Esta solução foi guardada em geladeira ao abrigo da luz [132]. O teste da contaminação da solução por carbonílicos foi feito através da análise por HPLC de uma alíquota da solução, sempre antes de sua utilização para impregnação de microcoluna (ou da fibra polimérica no caso dos estudos com SPME).

3.4 Preparo das microcolunas

Neste trabalho foram utilizadas as microcolunas ou cartuchos Sep-Pak (Waters) empacotados com C_{18} ou sílica. Estas microcolunas são disponíveis em dois modelos, Sep-Pak Classic e Sep-Pak Plus. Testes com o modelo Plus mostraram um altíssimo nível de contaminação por formaldeído. Este modelo possui um anel externo de fenolite[®] que é o responsável pela contaminação das microcolunas dentro da embalagem fechada. Assim, descartou-se a possibilidade de se utilizar o modelo Plus para este estudo, recomendando-se a utilização das microcolunas Sep-Pak Classic.

A limpeza e a reativação das microcolunas foi feita pela passagem de solventes isentos de carbonílicos com o auxílio de uma seringa de vidro (2,0 mL de metanol e 2,0 mL de acetonitrila). Para verificar o grau de eficiência da limpeza, passaram-se aproximadamente 4 mL de acetonitrila pela microcoluna, que foram recolhidos em frasco contendo 1 mL da

solução de DNPH. A solução resultante foi então analisada por HPLC (item 3.8.2) [124,132].

Em seguida, as microcolunas foram impregnadas com 1,0 mL da solução de DNPH, com fluxo controlado pela ação da gravidade.

A secagem das microcolunas foi feita em dessecador à vácuo por 24 horas na presença de um filtro de papel impregnado com a solução de DNPH, que agiu como coletor passivo de possíveis contaminantes na fase de secagem.

Após a secagem completa, as extremidades de cada microcoluna foram vedadas com fita Teflon[®]. Em seguida as microcolunas foram protegidas com papel alumínio e guardadas em geladeira dentro de sacos plásticos com fecho hermético, em cujo interior foram colocadas folhas de papel de filtro impregnadas com DNPH (coletores de possíveis contaminantes). Para verificar a contaminação das microcolunas durante preparação fez-se a eluição de uma microcoluna não amostrada por lote com acetonitrila, analisando-se a solução por HPLC (item 3.8.2). Os níveis de branco encontrados foram de 0,19 ppbv para formaldeído, 0,15 ppbv para acetaldeído e de 0,20 ppbv para acetona.

3.5 Amostragem

3.5.1 Sistema coletor

As amostragens dos compostos carbonílicos foram feitas utilizando-se um amostrador sequencial de gases (Research Appliance Company), ao qual foi acoplada uma microcoluna de sílica (Sep-Pak Classic, Waters) impregnada com DNPH e um coletor de ozônio de KI (Waters) (Figura 7).

Figura 7 - Sistema para amostragem de carbonílicos: a-amostrador seqüencial, b-microcoluna impregnada com DNPH, c-coletor de ozônio.

O fluxo total de ar que passa pelo sistema coletor de ozônio + microcoluna de sílica foi medido com o auxílio de um calibrador primário (bolhômetro PrimeAir Calibrator, Ametek) no início e no final do período de amostragem. A umidade relativa do ar (U.R.) e a temperatura também foram monitoradas no início e no final de cada amostragem (Termohigrômetro Higrotermo 95, Gulton do Brasil S.A.). Os valores médios de fluxo do ar amostrado (ao redor de 1,5 L/min), juntamente com os valores de pressão e temperatura do ar, foram utilizados no cálculo do volume total de ar coletado, corrigido para 25°C e 1 atm de pressão, de acordo com a eq. 22 [133],

$$V_{corr} = V_{amost} \times \left(P_{amost} / P_{std} \right) \times \left(T_{std} / T_{amost} \right) \quad (22)$$

onde *std* se refere aos valores dos parâmetros nas condições normais de pressão e temperatura (CNT), ou seja, 25°C e 760 mmHg, e *amost* se refere aos parâmetros medidos durante a amostragem.

Após a coleta, as extremidades das microcolunas foram envoltas com fita Teflon[®], e colocadas em embalagem plástica com fecho hermético contendo papel de filtro impregnado com DNPH, sendo mantidas em caixa de isopor com gelo ou em geladeira até a eluição.

Um esquema geral de todas as etapas envolvidas no procedimento analítico é mostrado na Figura 8.

Figura 8 – Esquema do procedimento para amostragem e análise de carbonílicos por SPE.

3.5.2 Sítios e estratégia de amostragem

A campanha de amostragem foi realizada no inverno de 1999 (julho e agosto), conforme está mostrado na Figura 9. Foram escolhidos dois sítios na RMSP: um sítio na Cidade Universitária / USP (sítio CID) e outro sítio na Água Funda / IAG-USP (sítio AF). Estes sítios distam entre si aproximadamente 15 Km e foram escolhidos com base na conveniência e nas características quanto aos tipos, distribuição e proximidade de fontes, bem como nas frequências da direção do vento.

Figura 9 – Estratégia de amostragem da campanha de avaliação ambiental, inverno de 1999.

O sítio AF, localizado na zona sudeste da cidade (Figura 10), consiste em uma extensa área com vegetação característica da Mata Atlântica. O impacto de fontes antropogênicas locais é mínimo sobre esta área. Não há atividades industriais significativas nas imediações do sítio mas há atividades comerciais e a presença do Zoológico Municipal. Cerca de 20 km a sudeste deste sítio se situa o maior parque industrial da América Latina com refinarias de petróleo e outras atividades petroquímicas. As amostragens de ar atmosférico no sítio AF foram efetuadas no alto de uma torre a cerca de 30 m do solo.

Figura 10 – Localização do sítio Água Funda, cidade de São Paulo.

O sítio CID, localizado na zona noroeste de São Paulo (Figura 11) pode ser considerado potencialmente influenciado por diferentes tipos de fontes. O sítio de amostragem está aproximadamente a 2 km de uma via importante com tráfego denso, a Marginal do Rio Pinheiros, e nas imediações das rodovias Raposo Tavares e Regis Bittencourt, onde circulam veículos movidos a gasool, diesel e etanol. Neste sítio, as

Parâmetros meteorológicos e concentrações de outros poluentes

3.5.3 Avaliação do sistema coletor

Para avaliar a extensão de interferência do ozônio na amostragem de carbonílicos no ar, foram feitos alguns estudos prévios. Os resultados levaram a estabelecer um protocolo analítico que foi empregado nas amostragens durante a campanha.

Foram estudados dois substratos (sílica e C_{18}) para verificar a extensão da influência do ozônio na formação de artefatos de amostragem. Neste experimento foi utilizado um sistema de amostragem em “Y” (Figura 12) com duas microcolunas em paralelo acopladas ao amostrador, sendo que em uma delas foi colocado um coletor de ozônio comercial de KI sólido, na entrada da microcoluna.

Figura 12 – Sistema de coleta para testes de interferência do ozônio: a-amostrador sequencial, b-microcolunas impregnadas com DNPH, c-coletor de ozônio.

Amostragens diurnas e noturnas (presença e ausência de O₃, respectivamente) foram feitas com diferentes sorventes sólidos, sílica e C₁₈. O fluxo de ar foi medido no início e no final de cada coleta (tempo de amostragem = 2 h) para corrigir o volume de ar coletado em cada microcoluna amostrada simultaneamente. Para uma mesma amostragem utilizou-se a razão das concentrações obtidas sem/com coletor de ozônio para tornar possível a comparação dos resultados.

Testes com dois cartuchos de sílica em série mostraram recuperação de 97% para acetaldeído e acetona e de 98% para formaldeído.

3.6 Extração das microcolunas

A eluição das hidrazonas foi feita no mesmo dia de coleta ou no dia seguinte para evitar a eventual contaminação ou perda dos compostos coletados. Uma microcoluna não amostrada (branco) foi eluída simultaneamente para detectar possíveis contaminações durante a etapa de eluição.

Os compostos carbonílicos coletados pelas microcolunas foram eluídos com acetonitrila utilizando-se uma seringa de vidro. Este eluato contendo as hidrazonas e ainda um excesso de DNPH foi coletado em balão de 10 mL. Após a filtragem em filtro de PTFE de 0,45 µm (Acrodisc® CR), o extrato foi armazenado em frasco âmbar com septo de Teflon® em geladeira ou freezer.

3.7 Avaliação do SPME para amostragem, extração e análise

Dois sistemas de geração de atmosfera de formaldeído gasoso foram propostos para a avaliação do dispositivo de SPME como proposta de metodologia alternativa para determinação de carbonílicos. O primeiro sistema consistiu de um frasco âmbar de 4 mL, com tampa de septo, em cujo interior foi colocado um *insert*, um tipo de frasco de 200 μ L, sem tampa, em cuja base foi encaixado um tripé plástico e maleável que permitiu a vedação pelo septo do frasco (Figura 13). Este sistema *vial* + *insert* possibilitou a dessorção *off-line* do analito presente na fibra do SPME com utilização de volumes muito pequenos (60 μ L) de solvente.

Figura 13 – Sistema *vial* + *insert* para solubilização *off-line* das hidrazonas da fibra de SPME.

O segundo sistema proposto consistiu de um balão de vidro de 2 L usado para simular uma atmosfera estática. O balão foi fechado com tampa esmerilhada contendo duas saídas, uma para passar nitrogênio antes do início dos experimentos, e outra adaptada com um septo para permitir a inserção de um volume de formalina medido com seringa para a geração de formaldeído gasoso ou a inserção da agulha de SPME durante a fase de extração.

Para este estudo foi utilizada uma fibra de 7 μm de PDMS (Polidimetilsiloxano, fase apolar quimicamente ligada), extração através da derivatização do analito na fibra impregnada com DNPH, redissolução em solvente (MeCN) e análise por HPLC.

Os procedimentos seguidos para este estudo estão apontados no esquema a seguir (Figura 14). Os estudos para avaliar a influência da utilização de solução de DNPH acidulada foram feitas seguindo as etapas B e D do esquema. A solução de DNPH preparada sem e com adição de ácido fosfórico, foi testada sem a exposição da fibra à atmosfera estática de formaldeído. As atmosferas foram geradas através da diluição de uma solução aquosa estoque de formaldeído, cuja concentração foi determinada pelo método do bissulfito de sódio [118,134]. A geração de atmosferas de formaldeído de concentração entre 3 e 300 ppbv foi testada pela sucção de um volume de 10 mL de gás do balão com o auxílio de uma seringa de *headspace* de 10 mL borbulhando-se este volume em uma alíquota de solução de DNPH. As soluções resultantes foram analisadas por HPLC.

Figura 14 – Seqüência de operações propostas nos estudos com SPME para formaldeído.

3.8 Análise dos compostos carbonílicos

3.8.1 Instrumentação

Os extratos foram analisados em um cromatógrafo líquido de alto desempenho HPLC Shimadzu com bombas de pistão LC-9A, válvula de

injeção Rheodyne de 6 vias, loop de injeção de 10 μ L, controlador do sistema SCL-6B e detector espectrofotométrico de absorção no UV-visível SPD-6AV.

A separação foi feita em uma coluna C_{18} (Brownlee Labs, RP-18, 100 x 4,6 mm, 5 μ m) conectada a uma pré-coluna C_{18} (Brownlee Labs, RP-18, 15 x 3, 2 mm, 7 μ m), operadas à temperatura ambiente.

A detecção foi feita em comprimento de onda fixo de 360 nm (lâmpada de Deutério) e atenuação 3-4 unidades.

A coleta e o tratamento dos dados foi feita através de uma interface Shimadzu CBM-101 empregando o software Shimadzu Class CR-10.

3.8.2 Condições de análise

Foram testadas algumas variações de condições cromatográficas da literatura, optando-se por um método anteriormente proposto [124], que consiste em uma vazão constante de 1,5 mL/min e um gradiente de duas fases móveis: a fase A (10% MeCN em H_2O ajustada com H_2SO_4 10M a pH 2,6), e a fase B (MeCN), utilizando-se um gradiente de 36-68% de B de 0-12 minutos. Nestas condições, a última hidrazona (DNPH-hexaldeído) eluiu em aproximadamente 10 minutos.

A identificação dos compostos carbonílicos foi feita através da comparação dos tempos de retenção dos picos da amostra com os da solução de padrão das hidrazonas, ou ainda, pela comparação do tempo de retenção ajustado em relação ao pico de formaldeído.

Como método de quantificação foram construídas curvas analíticas pelo método da calibração externa, utilizando-se soluções diluídas do

padrão de hidrazonas na faixa de 3 a 300 ppb de carbonílicos, obtendo-se os parâmetros mostrados na Tabela 10. Nesta, também são mostrados os limites de quantificação, calculados para formaldeído, acetaldeído e acetona conforme descrito na literatura [135], e para os demais carbonílicos considerando-se o limite de detecção instrumental [136].

Tabela 10 – Parâmetros das curvas analíticas* construídas para as hidrazonas.

Composto	Inclinação	R ²	LDQ, ppbv	RSD, %
Formaldeído	67,6	0,998	0,70	2,3
Acetaldeído	40,7	0,998	0,64	2,2
Acetona	36,3	0,998	0,71	2,4
Acroleína	39,5	0,998	0,09	0,9
Propionaldeído	30,3	0,998	0,09	1,1
Crotonaldeído 2-Butanona Metacroleína n-Butiraldeído	132,8	0,998	0,08 (C ₄)	2,1
Benzaldeído	22,4	0,998	0,08	1,8
Valeraldeído	15,0	0,998	0,09	1,4
m-Tolualdeído	4,3	0,997	0,09	2,5
Hexaldeído	9,1	0,997	0,09	1,7

* baseadas nas áreas dos picos. Volume amostrado ~ 180 L/min

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação do método de amostragem

Conforme apresentado anteriormente (capítulo 1), a amostragem de compostos carbonílicos no ar ambiente está sujeita à ação de interferentes presentes no ar. Um dos interferentes a que se tem dado crescente atenção é o ozônio, uma vez que este pode gerar artefatos contribuindo para um aumento ou uma diminuição na concentração dos carbonílicos amostrados, dependendo do tipo de substrato que preenche os cartuchos de SPE. Esta interferência, observada também em um estudo de terpenóides [131], foi percebida recentemente e para contornar o problema foram propostos coletores para reter ozônio [124].

Estudos sobre os dois substratos normalmente utilizados (sílica e C₁₈) mostraram a presença de artefatos negativos ao utilizar cartuchos de sílica impregnada com DNPH, e artefatos positivos ao utilizar cartuchos C₁₈ impregnados com DNPH [130]. Um trabalho recente mostrou a influência do ozônio na amostragem com microcolunas C₁₈ quando foram detectados carbonílicos de maior peso molecular que não poderiam estar presentes em amostras de ar [124]. O ozônio deve provavelmente oxidar a fase quimicamente ligada ao suporte, propiciando a formação de carbonílicos. Um cromatograma para confirmar tal comportamento é mostrado na Figura 15, onde é possível observar a presença de artefatos positivos de hidrazonas de até 18 carbonos quando o coletor de ozônio não foi utilizado.

Figura 15 - Cromatogramas obtidos com microcolunas de C₁₈ sem coletor (A) e com coletor de ozônio (B) [69].

O substrato C₁₈ foi sugerido por alguns pesquisadores, por ter a mesma composição da coluna cromatográfica usada para a análise das hidrazonas. O cartucho contendo substrato sílica impregnado com o reagente DNPH está disponível comercialmente (Waters), com níveis de branco de no máximo 2 µg de hidrazona para acetona, 1 µg para formaldeído e 0,75 µg para outras carbonil-hidrazonas (0,15 e 0,50 µg para formaldeído e acetona, respectivamente) [137]. A influência do ozônio como interferente nas medidas de carbonílicos do ar ambiente foi testada para dois substratos para estabelecer qual seria o substrato mais conveniente [138].

A partir das amostragens feitas com cartuchos em paralelo com e sem coletor de ozônio, foi possível obter os gráficos mostrados a seguir. A identificação dos compostos foi feita com a solução de padrão das carbonil-hidrazonas por comparação dos tempos de retenção. Os carbonílicos estão designados nos gráficos conforme os códigos: C1=formaldeído; C2=acetaldeído; C3K=acetona; Ac=acroleína; C3=propionaldeído; C4's=crotonaldeído, 2-butanona, metacroleína e n-butiraldeído; Bz=benzaldeído; mT=m-tolualdeído; C6=Hexaldeído.

A Figura 16 mostra as razões de concentração de carbonílicos com e sem coletor na amostragem diurna (presença de ozônio) empregando cartuchos de C₁₈ e sílica. O que se observa é a presença marcante de artefatos positivos ao serem utilizados cartuchos de C₁₈ e a presença de artefatos negativos ao serem utilizados cartuchos de sílica. As porcentagens de artefatos obtidas (em concentração) indicam que a presença de artefatos em amostragens diurnas com cartucho de C₁₈ (A) é muito mais pronunciada do que com cartuchos de sílica (B).

Figura 16 - Razão de concentrações sem/com coletor de ozônio, amostragem diurna, utilizando: (A) cartucho de C₁₈; (B) cartucho de sílica.

Para confirmar a influência do ozônio, também foram feitas amostragens diurnas e noturnas com o sistema de amostragem em paralelo utilizando cartucho de C₁₈ com e sem coletor de ozônio. As razões de concentração mostraram que há uma diminuição marcante dos artefatos positivos no período noturno, quando a produção e portanto a concentração de ozônio diminui (Figura 17). O fato de se obterem porcentagens de artefato bem maiores em amostragens diurnas (A) do que em noturnas (B) apontam o ozônio como o interferente de amostragem.

Figura 17 – Razão de concentrações sem/com coletor de ozônio, utilizando cartucho de C₁₈: (A) amostragem diurna; (B) amostragem noturna.

O mesmo estudo comparativo para confirmar a influência do ozônio em amostragens diurnas e noturnas foi realizado utilizando cartuchos de sílica impregnados com DNPH em amostragens em paralelo com e sem coletor de ozônio (Figura 18). O que se observou foi uma diminuição dos artefatos nas amostragens noturnas, principalmente nos aldeídos mais leves, conforme pode ser observado nos valores das porcentagens de artefato.

Figura 18 - Razão de concentrações sem/com coletor de ozônio, utilizando cartucho de sílica: (A) amostragem diurna; (B) amostragem noturna.

Comparando-se as Figuras 17 e 18 é possível verificar que o substrato C₁₈ é muito mais sujeito a artefatos de amostragem que o substrato sílica, (comportamento já verificado na Figura 16) sendo que o artefato é formado na presença do ozônio.

A realização deste estudo permitiu confirmar a influência do ozônio e concluir que o substrato sílica é menos sujeito à ação deste interferente, mas ainda assim se recomenda a utilização de coletor de ozônio. A partir destas conclusões, foi estabelecido um protocolo de amostragem cartucho de sílica + coletor de ozônio, utilizado em todas as medidas ao longo deste trabalho.

4.2 Estudos preliminares para desenvolver um método alternativo para amostragem e pré-concentração de compostos carbonílicos

Um estudo sobre a possibilidade de utilização da técnica de SPME como alternativa para a amostragem e pré-concentração de carbonílicos no ar foi feito para obter uma série de vantagens como a simplificação no manuseio, portabilidade, redução drástica no uso de solvente extrator, tempo menor de preparo e amostragem e portanto uma exposição menor a interferentes, como o ozônio. Além dessas vantagens, outras podem ainda ser citadas, como o baixo custo, a compatibilidade com diversos tipos de matrizes, a sensibilidade, e a possibilidade de automação e de interfaceamento direto com várias técnicas de análise, dentre elas a cromatografia [139].

O princípio da microextração em fase sólida está baseado na partição do analito entre uma fase extratora (filme imobilizado ou quimicamente ligado a uma fibra de sílica) e a matriz, que pode ser líquida, gasosa ou mesmo sólida, uma vez que a técnica permite a extração por inserção direta no meio amostral ou por *headspace* [140]. O controle da polaridade e da espessura do filme, a definição de um período de amostragem adequado e o ajuste de outros parâmetros de extração permitem obter resultados de análise para analitos voláteis e não-voláteis presentes em uma amostra em concentrações baixas (ppt) [141].

Até o momento existem 27 variações de filmes poliméricos de diversas espessuras e diferentes polaridades e mais de 400 artigos publicados utilizando a técnica, desde a sua proposta há uma década [142,141]. As Figuras 19 e 20 mostram um esquema do dispositivo comercial de SPME, que consiste em uma espécie de seringa adaptada.

Figura 19 – Dispositivo de SPME comercial.

Figura 20 – Esquema das partes do dispositivo de SPME.

O dispositivo possui uma agulha removível, em cujo interior se encontra a fibra extratora. A construção é tal que permite expor ou retrain a fibra que se desloca no interior da agulha (Figura 20).

Estudos preliminares foram feitos para avaliar a viabilidade do dispositivo SPME como amostrador de formaldeído. Como a acidulação da solução de DNPH à qual a fibra polimérica é exposta poderia eventualmente reduzir a vida útil da fibra, foram feitos testes para avaliar a capacidade da fibra na ausência do ácido. Os resultados na Tabela 11 indicam que a capacidade da fibra praticamente não se altera se a solução for acidulada ou não. Sabe-se, no entanto, que a acidulação promove a reação entre DNPH e carbonílicos, principalmente os mais pesados [117] e garante uma dissolução completa dos cristais de DNPH durante o preparo da solução. Assim, manteve-se a adição de ácido à solução de DNPH.

Tabela 11 – Resposta obtida para DNPH impregnada à fibra polimérica, com e sem adição de ácido.

Solução DNPH 1g/L	Área do pico de DNPH
Sem ácido	2237
Com ácido	2103

Os testes foram realizados com formaldeído em concentrações mais altas que as supostamente encontradas na atmosfera (~300 ppbv) para avaliar inicialmente o comportamento do sistema. Foi feito um estudo sobre o tempo de impregnação da fibra com DNPH e sua influência na resposta para formaldeído (Figura 21). Foi observado que 45 minutos são

suficientes para a saturação da fibra e o aumento do tempo de impregnação não influencia na extração do formaldeído [143].

Figura 21 – Estudo sobre a influência do tempo de impregnação (exposição da fibra à DNPH) na resposta de formaldeído-DNPHo.

Os testes feitos com formaldeído em concentração baixa, simulando atmosferas urbanas, não foram realizados devido aos detectores UV disponíveis, no momento do trabalho, não apresentarem sensibilidade suficiente. Apesar de poucos estudos terem sido realizados para validar o método de amostragem e pré-concentração com SPME, as especulações feitas apontaram a técnica como sendo promissora para este fim. É apresentado um sistema *off-line* versátil que, quando otimizado, poderá ser usado como amostrador e pré-concentrador de compostos carbonílicos no ar.

4.3 Medidas de Carbonílicos em São Paulo no inverno de 1999

4.3.1 Níveis ambientais de formaldeído e acetaldeído

Usando-se o protocolo definido no item 4.1, que consistiu de um cartucho Sep-Pak de sílica (impregnado com reagente DNPH) e acoplado a um coletor de ozônio de KI, foram realizadas amostragens de carbonílicos durante os meses de julho e agosto de 1999 mostradas na Figura 9.

Dentre os diversos carbonílicos que podem estar presentes em atmosferas urbanas, o formaldeído e o acetaldeído são os mais abundantes [144]. Os níveis ambientais de formaldeído e acetaldeído encontrados em São Paulo no inverno de 1999 estão apresentados na Tabela 12. Com exceção de acetaldeído no sítio CID, é possível observar que as concentrações médias e máximas em agosto foram maiores que as concentrações médias em julho, em ambos sítios estudados. Em um total de 28 amostras em julho e 66 amostras em agosto houve 100% de detecção de formaldeído e acetaldeído. As concentrações médias em agosto foram ligeiramente maiores no sítio AF, no qual as emissões biogênicas diretas também podem contribuir para o nível dos aldeídos [89].

Tabela 12 – Faixas, concentrações médias e medianas (ppbv) de formaldeído e acetaldeído encontradas durante os meses de julho e agosto de 1999, cidade de São Paulo.

Local	Período	Acetaldeído, ppbv			Formaldeído, ppbv		
		faixa	média	mediana	faixa	média	mediana
CID	12-16/julho	3,0 - 75,3	19,8	11,8	2,0 - 18,9	5,8	4,0
AF	19-23/julho	3,8 - 20,4	9,3	7,5	1,2 - 7,9	3,3	2,9
CID	02-14/ago	1,4 - 50,9	11,3	6,5	1,1 - 46,7	12,3	6,9
AF	02-14/ago	1,2 - 56,6	12,5	5,8	2,6 - 45,6	13,9	8,6

4.3.1.1 Medidas de formaldeído e acetaldeído no sítio Água Funda

Conforme se observa nas Figura 22 e 23, o perfil diário de acetaldeído e formaldeído é bastante similar nos meses de julho ($r=0,75$) e agosto ($r=0,98$), sinalizando a possibilidade dos dois aldeídos terem a mesma origem [78,145].

Examinando-se a variação diurna dos aldeídos no mês de agosto é possível distinguir dois grupos sob diferentes condições meteorológicas: dispersão (3-5 de agosto) e estagnação (11-13 agosto), com diferentes perfis para estes dois grupos. No período de dispersão, os níveis de aldeídos foram mais baixos, e no período de estagnação as concentrações obtidas foram maiores (Figura 23), principalmente no período da manhã, coincidindo com a baixa altura da camada de mistura (~200 m). No dia 08 de agosto não foram feitas medidas pois houve precipitação pluviométrica.

Figura 22 - Perfis diários de formaldeído e acetaldeído no sítio Água Funda no mês de julho.

Figura 23 – Perfis diários de formaldeído e acetaldeído no sítio Água Funda no mês de agosto.

Figura 24 – Razão acetaldeído/formaldeído (A/F) no sítio Água Funda para os meses de julho (A) e agosto (B).

Um parâmetro que tem sido utilizado para avaliar a possível fonte de emissão é a razão acetaldeído/formaldeído (A/F) [80,40]. Quando a razão é maior que 1 é possível sugerir a predominância de emissões diretas [40], que em atmosferas urbanas são principalmente as emissões veiculares. No sítio AF, mês de julho, a média da razão acetaldeído/formaldeído foi 3,3, o que sugeriu a emissão de aldeídos por veículos nesse período estudado (Figura 24 A). Por sua vez, razões acetaldeído/formaldeído < 1 podem sugerir a formação fotoquímica *in situ*. No sítio AF, mês de agosto, a média da razão acetaldeído/formaldeído foi 0,7, evidenciando a presença de aldeídos secundários (Figura 24 B). A razão A/F < 1 também foi encontrada em outras regiões urbanas onde se adiciona etanol à gasolina, como em Novo Albuquerque, Estados Unidos (etanol 10%, gasolina 90%) [74] e em Kuopio, na Finlândia, onde se utiliza gasolina reformulada com MTBE [47].

No sítio AF, as razões acetaldeído/formaldeído médias no mês de agosto para cada período de amostragem foram 1,1 (ma), 0,8 (md) e 0,6 (td). Esta diminuição progressiva ao longo do dia está mostrada na Figura 25. No período ma, as razões A/F médias se mantiveram >1 , indicando a contribuição predominante das emissões diretas, provavelmente as emissões veiculares. Ao meio-dia (md) e à tarde (td), as razões médias foram < 1 , sugerindo formação fotoquímica *in situ*, e portanto indicando que aldeídos secundários estariam prevalecendo nesses dois períodos. Adicionalmente, é possível que os processos químicos de remoção preferencial para acetaldeído também se tornem paulatinamente significativos no decorrer do dia [146].

Figura 25 — Razão acetaldeído/formaldeído no sítio AF, em agosto: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td).

Para o mês de julho (Figura 26), no entanto, as razões se mantiveram >1 em todos os períodos, sendo porém observada uma diminuição progressiva nas razões médias ao longo do dia, o que sugere a ocorrência de reações fotoquímicas competindo com as emissões diretas nos períodos meio-dia e tarde.

Figura 26 - Razão acetaldéido/formaldeído no sítio AF, em julho: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td).

4.3.1.2 Níveis ambientais de formaldeído e acetaldéido no sítio Cidade Universitária

Conforme se observa nas Figuras 27 e 28, o perfil diário de acetaldéido e formaldeído é bastante similar nos meses de julho ($r=0,99$) e agosto ($r=0,98$), sinalizando a possibilidade dos dois aldeídos serem emitidos pela mesma fonte no período estudado [78,145]. A maior concentração de acetaldéido durante toda a campanha (75,3 ppbv) foi encontrada no sítio CID no período da manhã do dia 16 de julho. Inicialmente se atribuiu este nível alto de acetaldéido a uma fonte emissora

local que não seria possível identificar. No entanto, é possível que algum fenômeno meteorológico (por exemplo, a altura da camada de mistura) auxiliasse na interpretação deste comportamento observado também na manhã do dia 15 de julho, onde o formaldeído apresentou comportamento similar ao do acetaldeído.

Figura 27 - Perfis diários de formaldeído e acetaldeído no sítio Cidade Universitária no mês de julho.

A variação diurna dos aldeídos no mês de agosto no sítio CID também mostra dois grupos sob diferentes condições meteorológicas: dispersão (3-5 de agosto) e estagnação (11-13 agosto), de diferentes perfis. No período de dispersão os níveis de aldeídos foram mais baixos, sendo que no período de estagnação foram obtidas as máximas

concentrações (Figura 28). Conforme dito anteriormente, no dia 08 de agosto não foram feitas medidas devido à precipitação pluviométrica.

Figura 28 - Perfis diários de formaldeído e acetaldeído no sítio Cidade Universitária no mês de agosto.

No caso do sítio Cidade Universitária, a razão acetaldeído/formaldeído (Figura 29) é semelhante à encontrada no sítio Água Funda (Figura 24). As razões médias são >1 em julho, o que sugere a origem primária dos aldeídos (Figura 29 A). As razões médias <1 em agosto sugerem a formação fotoquímica (origem secundária) dos aldeídos (Figura 29 B).

Figura 29 - Razão acetaldeído/formaldeído no sítio Cidade Universitária para os meses de julho (A) e agosto (B).

No sítio CID, as razões A/F médias no mês de agosto para cada período de amostragem foram 1,3 (ma), 0,7 (md) e 0,6 (td). Esta diminuição diária progressiva está mostrada na Figura 30. No período manhã, as razões A/F indicaram a contribuição predominante das emissões diretas, provavelmente veiculares. Ao meio-dia (md) e à tarde (td), as razões sugeriram a formação fotoquímica *in situ*, e portanto a presença de aldeídos secundários. Adicionalmente, a diminuição dos valores A/F ao longo do dia pode evidenciar a ocorrência dos processos químicos de remoção mais eficientes para acetaldeído do que para formaldeído [47].

Figura 30 - Razão acetaldeído/formaldeído no sítio CID, em agosto: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td).

Novamente os comportamentos em julho e em agosto foram bastante diferentes. Para o mês de julho (Figura 31) as razões se mantiveram >1 em todos os períodos, sendo porém observada uma diminuição progressiva nas razões médias ao longo do dia, sugerindo a ocorrência de reações fotoquímicas prevalecendo em relação às emissões diretas nos períodos meio-dia e tarde.

Figura 31 - Razão acetaldeído/formaldeído no sítio CID, em julho: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td).

Uma outra maneira usada para sugerir a origem de poluentes no ar é baseada nas correlações entre os níveis de aldeídos e indicadores de poluição como ozônio e monóxido de carbono. Uma correlação significativa ($r > 0,5$) com o ozônio pode indicar a formação fotoquímica dos aldeídos e uma correlação significativa com o monóxido de carbono pode sugerir emissão veicular [77,145,147].

No mês de agosto, a correlação entre acetaldeído e ozônio foi baixa, mas acetaldeído e CO foram bem correlacionados ($r = 0,78$), sugerindo que os aldeídos presentes neste sítio poderiam ter influência das emissões veiculares [78].

A correlação entre os indicadores de poluição, CO e O₃ (estação de monitoração da CETESB, Osasco) e aldeídos nos períodos de amostragem de 8-10h, 12-14h e 16-18h (ma, md e td, respectivamente) foi calculada e os valores para acetaldeído e formaldeído estão apresentados nas Figuras 32-34. Na Figura 32 observam-se perfis semelhantes de CO e aldeídos no período de 8-10h (manhã), o que sugere que na Cidade Universitária a fonte de emissão de acetaldeído é predominantemente veicular nesse período. Para o período do meio-dia (Figura 33) e da tarde (Figura 34), além da correlação entre monóxido de carbono e aldeído, se observa correlação entre acetaldeído e formaldeído e ozônio, indicando também a formação fotoquímica dos aldeídos.

Figura 32 – Correlação de aldeídos com (A) monóxido de carbono e (B) ozônio no mês de agosto. Sítio Cidade Universitária, período manhã (8-10h).

Figura 33 - Correlação de aldeídos com (A) monóxido de carbono e (B) ozônio no mês de agosto. Sítio Cidade Universitária, período meio-dia (12-14h).

Figura 34 - Correlação de aldeídos com (A) monóxido de carbono e (B) ozônio no mês de agosto. Sítio CID, período da tarde (16-18h).

Medidas de ozônio e acetaldeído realizadas em Roma [77] mostraram que o perfil dos níveis de O₃ foram similares aos de acetaldeído com defasagem de 1-2 horas, ou seja, a degradação fotoquímica de acetaldeído reflete na formação de ozônio após um certo tempo. Este comportamento seria esperado uma vez que os carbonílicos são considerados precursores do ozônio [77,25].

No presente trabalho, para o sítio CID em agosto foi observada a existência de correlação alta ($r=0,81$) entre o acetaldeído amostrado nos primeiros períodos (8-10h) e o ozônio medido no período seguinte (12-14h), o que sugere que o nível de ozônio ao meio-dia depende do nível de acetaldeído no período anterior, manhã.

Para interpretar o comportamento dos níveis de aldeídos na primeira semana (Tabela 13) e na segunda semana (Tabela 14) de agosto no sítio CID foram calculadas as correlações entre acetaldeído e CO e O₃. Na primeira semana foi observada uma correlação alta entre acetaldeído e monóxido de carbono em todos os períodos de amostragem e uma

correlação significativa com o ozônio no último período de amostragem. Na segunda semana foram observados comportamentos semelhantes, exceto correlações altas entre ozônio e acetaldeído no segundo e terceiro período estudado. Na primeira semana, as emissões veiculares devem ser as fontes responsáveis pelos níveis de acetaldeído, sendo que a origem fotoquímica é verificada à tarde. Na segunda semana, além da contribuição veicular, a produção fotoquímica durante o dia é mais intensa, sendo verificada em dois períodos. A confirmação desta hipótese poderia ser possível através da comparação com outros dados como radiação solar.

Tabela 13 – Correlações observadas para a primeira semana de agosto, sítio CID.

Período	Correlação – 1ª semana	
	O ₃ - Acetaldeído	CO – Acetaldeído
8-10h (ma)	0,06	0,78
12-14h (md)	0,05	0,70
16-18h (td)	0,77	0,87

Tabela 14 - Correlações observadas para a segunda semana de agosto, sítio CID.

Período	Correlação – 2ª semana	
	O ₃ - Acetaldeído	CO – Acetaldeído
8-10h (ma)	0,32	0,92
12-14h (md)	0,81	0,62
16-18h (td)	0,92	0,82

Ainda, para a segunda semana, foi observada uma correlação significativa ($r=0,51$) entre acetaldeído medido pela manhã (8-10h) e o ozônio produzido no período subsequente (12-14h), sugerindo que a concentração de ozônio ao meio-dia depende das concentrações de aldeídos no período da manhã [77].

4.3.1.3 Comparação dos níveis de aldeídos nos dois sítios

Uma comparação entre as concentrações encontradas no mês de agosto para formaldeído e acetaldeído nos dois sítios é apresentada em escala logarítmica na Figura 35 [148], muito embora seja difícil uma comparação entre os níveis ambientais uma vez que estes podem sofrer variações com os fatores meteorológicos e fontes de emissão locais.

Figura 35 – Razão de concentração encontrada nos sítios Cidade Universitária e Água Funda (CID/AF) para formaldeído e acetaldeído no mês de agosto.

O que se observou foi que, em média, as concentrações foram maiores no sítio CID. Na primeira semana de amostragem, durante o período de dispersão, as razões CID/AF foram em geral >1 , indicando níveis mais altos de carbonílicos no sítio Cidade Universitária, e na segunda semana, durante o período de estagnação, as razões CID/AF foram em geral próximas de 1, indicando níveis semelhantes dos carbonílicos em ambos os sítios.

Na primeira semana de agosto, particularmente nos dias 3 a 5 quando se observaram episódios de dispersão de poluentes, a razão de concentração CID/AF foi >1 , ou seja, o sítio CID apresentou níveis maiores que o sítio AF. Na segunda semana de agosto, especialmente nos dias 11 a 13 quando se observaram condições de estagnação, a razão foi ~ 1 , indicando que as concentrações nos dois sítios foram próximas.

Por apresentarem concentrações máximas e alta correlação com os poluentes, os resultados encontrados para aldeídos na segunda semana de agosto refletem uma situação particularmente interessante em termos de poluição e estagnação sobre toda a RMSP. Sob o ponto de vista meteorológico, a segunda semana foi precedida por uma frente fria de curta duração durante o fim de semana (7 e 8 de agosto), com alta U.R. e precipitação. Normalmente, as frentes propiciam a dispersão de poluentes. Assim, em termos de concentração de poluentes a semana seguinte se iniciou com níveis baixos de aldeídos. Estas concentrações, no entanto, aumentaram drasticamente a partir do terceiro dia da semana até a sexta-feira (de 11 a 13 de agosto), quando foram também observadas condições desfavoráveis à dispersão de poluentes (baixa velocidade de ventos, baixa umidade relativa do ar). Uma frente fria começou a se formar sobre os estados do sul do país no dia 12 e se aproximou do estado de São Paulo no final do dia 13, o que se verifica pelas fotos do satélite (Figura 36 A e B).

Figura 36 – Fotos de satélite: A- dia 12/08/99 às 15 horas; B- dia 13/08/99 às 18 horas, onde se observa a chegada da frente fria sobre São Paulo (hora local). Fonte: Departamento de Ciências Atmosféricas, IAG, USP.

A mudança de sudeste para nordeste na direção dos ventos também é característica da chegada de frentes frias sobre São Paulo. A Figura 37 mostra a evolução do campo de vento horizontal dos dias 10 a 13 de agosto, quanto à direção e velocidade do vento (m/s) em relação ao nível do solo. A mudança na direção do vento às 18 h do dia 13 de agosto veio acompanhada de aumento na velocidade, o que caracterizou a entrada da frente no final do dia e pode ter sido responsável pela baixa concentração de aldeídos encontrada no dia 14.

Figura 37 – Evolução temporal do campo de vento horizontal de 10 a 13 de agosto de 1999 (hora local). Fonte: Departamento de Ciências Atmosféricas, IAG, USP.

A influência do transporte de massas de ar sobre os dois sítios pode ser observada na Figura 38. As trajetórias do vento nos dias 6 e 11 de agosto às 15 horas (Figuras 38 e 39 respectivamente) mostram que as massas de ar originadas no sítio AF alcançam o sítio CID, sendo esperado o transporte de poluentes de um sítio para o outro.

Figura 38 - Trajetórias do vento, chegando a 200 m da superfície, no dia 06 de agosto às 15:00, hora local [89]. Fonte: Departamento de Ciências Atmosféricas, IAG, USP.

Figura 39 - Trajetórias do vento, a 200 m da superfície, no dia 11 de agosto às 15:00, hora local [89]. Fonte: Departamento de Ciências Atmosféricas, IAG, USP.

Comparando-se as medidas de aldeídos em cada sítio, nos períodos meio-dia e tarde dos dias 06 e 11 é possível sugerir que parte dos aldeídos no sítio AF tenham sido transportados até o sítio CID, o que foi constatado pelo aumento das concentrações no sítio CID no período da tarde em relação ao meio-dia, e pela diminuição das concentrações no sítio AF no período da tarde (Figura 40).

Figura 40 - Níveis de formaldeído e acetaldeído nos períodos de amostragem meio-dia (md) e tarde (td), nos dias 06 e 11 de agosto de 1999.

Medidas de formaldeído e acetaldeído foram realizadas em distintas regiões urbanas do Brasil (Tabela 15), mas para um estudo comparativo entre os níveis destes aldeídos, é necessário considerar as diferenças no número, no tipo e na distribuição de veículos (veículos/hectare), no tipo de combustível, na porcentagem de veículos equipados com catalisador, etc., e ainda considerar as variações sazonais, a localização dos sítios e a presença de fontes de emissão locais.

Com estas ressalvas, os níveis de formaldeído e acetaldeído encontrados neste estudo podem ser examinados com os níveis obtidos em outras localidades do Brasil (Tabela 15) e do mundo (Tabela 4). As máximas observadas em nosso estudo, são comparáveis às concentrações observadas em túneis. Quanto à razão A/F, o que se observa é que em julho as razões A/F médias são similares às razões A/F máximas obtidas na cidade em estudos anteriores. Já as razões de agosto estão de acordo com as razões encontradas em outras localidades do mundo, e, em alguns casos, com as razões mínimas encontradas em São Paulo. É interessante observar que, para as medições realizadas pela CETESB no sítio CID em 1997 (Tabela 7), a primeira máxima obtida no inverno de 1997 apresenta uma razão A/F de 0,36, com o formaldeído atingindo uma concentração de 77 ppbv.

Tabela 15 – Níveis de carbonílicos em sítios urbanos do Brasil, inverno.

Localidade	HCHO (ppbv)	CH ₃ CHO (ppbv)	Razão A/F	Outros carbonílicos ^b (ppbv)	Referência
Rio de Janeiro, RJ	10,1 - 15,0	13,3 - 17,3	1,25	-	[39]
Rio de Janeiro, RJ	70 ^a	241 ^a	3,45	-	[40]
Rio de Janeiro, RJ	0,7 - 6,5	2,6 - 6,6	1,14	-	"
São Paulo, SP	2,3 - 19,3	0,9 - 18,0	0,8 - 3,45	Act(1,4), Ac(0,5)	"
Salvador, BA	9,62 - 27,8	1,56 - 12,20	-	-	[14]
Salvador, BA	73,7 - 88,0 ^a	54,8 - 93,0 ^a	-	-	"
São Paulo, SP	4,2 ^b	9,2 ^b	2,08	-	[90]
Porto Alegre, RS	13,9	5,7	-	Act(5,3), P(0,6), Bz(1,1)	[46]
São Paulo, SP	0,6 - 18,9 ^c	3,0 - 75,3 ^c	1,5 - 5,2 ^c	Act(3,6), Ac(2,3), Bz(1,6) ^c	O presente
	1,1 - 46,7 ^d	1,2 - 56,6 ^d	0,6 - 1,3 ^d	Act(2,5), Ac(1,1), P(4,7) ^d	estudo

a – túnel; b – concentração média; c – julho; d – agosto; Act=acetona; Ac=acroleína; P=propionaldeído; Bz=benzaldeído.

4.3.2 Níveis ambientais de carbonílicos de maior peso molecular ($>C_2$)

Os VOC's têm papel importante para a química atmosférica, já que as reações envolvendo VOC's e NO_x podem levar à formação de ozônio e outros oxidantes fotoquímicos como PAN, compostos carbonílicos e ainda ácidos carboxílicos e aerossóis. Dentro da variedade de compostos formados, alguns merecem atenção especial pelos efeitos adversos à saúde humana, sendo a acroleína um exemplo [149].

A acetona é um dos carbonílicos mais abundantes presentes em emissões veiculares depois de formaldeído e acetaldeído, podendo ser também um produto gerado pela ação do ozônio sobre a superfície das folhas dos vegetais [150]. Um carbonílico considerado de origem estritamente biogênica é a heptenona (6-metil-5-hepten-2-ona), emitida por folhas e também por frutas como o kiwi [151]. Alguns trabalhos em áreas rurais e semi-rurais mostram a presença de hexaldeído em concentrações menores que 1 ppbv [128,151].

A atribuição de fontes de emissão para carbonílicos é em geral complexa, já que estes podem ser emitidos diretamente ou formados na atmosfera por fontes antropogênicas e biogênicas. A respeito da origem biogênica de carbonílicos, um trabalho propõe a análise do ^{14}C das hidrazonas dos extratos como maneira de inferir se a contribuição é antropogênica (combustão de materiais fósseis) ou biogênica [152].

A presença de carbonílicos e outros compostos tais como alcanos, alcenos, alcinos, aromáticos, fenóis e cresóis em emissões veiculares foi estudada recentemente [147], utilizando condições estabelecidas pelo US FTP 75 (Procedimento-teste federal americano), que consiste de três fases

que simularam as condições do tráfego urbano, e ainda condições de alta velocidade em rodovias que causam aumento nas emissões. Neste estudo, foram considerados automóveis movidos a gasolina com e sem catalisador e ainda movidos a diesel, sendo que as maiores emissões de carbonílicos totais ocorreram sem catalisador (até 25 g/km), seguidas dos veículos com catalisador (até 12 g/km), e por fim dos veículos a diesel (até 24 g/km). Os carbonílicos encontrados contribuíram para 2,6-25,7% das emissões de VOC's em veículos com catalisador, para 3,6-5,4% em veículos sem catalisador e para 16,3-39,3% das emissões em veículos a diesel.

Um trabalho recente, onde foram estudadas as emissões veiculares de carbonílicos de C₁-C₇ em modelos distintos de motores e combustíveis como gasolina e diesel, mostra que as concentrações dos carbonílicos é altamente dependente das condições de manutenção e de tráfego dos veículos, podendo variar de 340 a 2500 ppbv. A distribuição de carbonílicos nas emissões veiculares mostrou a predominância de acetaldeído e formaldeído, sendo que benzaldeído pode chegar a ser tão abundante quanto estes. Acetona não foi detectada em emissões de motores a diesel, mas é um carbonílico majoritário em motores movidos a gasolina, com emissões de 36-1790 ppbv [153]. Neste trabalho, no entanto, foi mostrado que os níveis de carbonílicos nas emissões veiculares podem ser até 500 vezes maiores do que os encontrados em amostras de ar. Este resultado indica que as emissões veiculares são uma fonte importante de carbonílicos primários, além de representarem uma contribuição na produção fotoquímica de carbonílicos a partir da oxidação de hidrocarbonetos (C₂-C₈). Ainda neste trabalho foram encontradas no outono concentrações de 0,12-0,53 ppbv para acetona e de 0,06-0,30 ppbv para hexanal contra 0,20-2,29 ppbv para C₁ e 0,23-1,58 ppbv para C₂, e C₄ não foi detectado [153].

Conforme mostrado na Tabela 15, os carbonílicos medidos no Brasil são na maioria acetaldeído e formaldeído. Apenas um estudo, em 1990 [40], determinou os níveis de acetona e acroleína na cidade de São Paulo, encontrando-se concentrações de 1,4 e 0,5 ppbv respectivamente.

No presente trabalho, carbonílicos de peso molecular maior ($>C_2$) também foram detectados, porém em concentração menor, conforme tem sido encontrado em outras regiões urbanas [154]. Em nosso trabalho os resultados das concentrações de carbonílicos $>C_2$ estão sumarizados nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16 – Faixas, concentrações médias e medianas (ppbv) de outros carbonílicos ($>C_2$) encontrados no sítio AF em julho e agosto de 1999.

outros carbonílicos	AF (19-23/julho)			AF (02-14/agosto)		
	faixa	média	mediana	faixa	média	mediana
acetona	1,0 - 3,7	2,5	2,6	1,0 - 11,5	2,4	1,8
acroleína	1,4 - 3,0	1,9	1,8	0,1 - 2,3	0,8	0,6
propionaldeído	nd	nd	nd	0,5 - 6,5	3,1	2,6
C ₄ ^a	0,2 - 2,2	1,1	0,9	0,1 - 1,9	0,5	0,4
benzaldeído	0,2 - 5,4	2,1	2,0	0,4 - 4,1	1,6	1,3
valeraldeído	0,5 - 1,3	0,9	0,9	0,1 - 0,8	0,3	0,2
m-tolualdeído	0,4 - 1,0	0,9	0,6	0,1 - 1,0	0,4	0,3
hexaldeído	0,3 - 2,5	1,1	1,1	0,1 - 1,5	0,6	0,5
Totais $>C_2$	1,6 - 16,2	8,4	8,5	1,2 - 20,8	6,1	5,0
Totais ^b	6,8 - 42,2	21,0	18,4	5,8 - 114,7	31,9	18,9

a - isômeros = crotonaldeído + 2-butanona + metacroleína + n-butiraldeído.

b - todos os carbonílicos medidos (formaldeído, acetaldeído e os $>C_2$).

Tabela 17 - Faixas, concentrações médias e medianas (ppbv) de outros carbonílicos ($>C_2$) encontrados no sítio CID em julho e agosto de 1999.

outros carbonílicos	CID (12-16/julho)			CID (02-14/agosto)		
	faixa	média	mediana	faixa	média	mediana
acetona	0,9 - 13,0	3,6	2,8	1,1 - 10,6	2,5	1,6
acroleína	0,5 - 5,2	2,3	1,9	0,4 - 2,9	1,1	1,0
propionaldeído	nd	nd	nd	1,3 - 8,5	4,7	4,6
C ₄ ^a	0,1 - 2,4	0,8	0,6	0,1 - 1,7	0,5	0,4
benzaldeído	0,8 - 2,7	1,6	1,6	0,1 - 3,4	1,1	0,8
valeraldeído	0,4 - 3,5	1,2	1,0	0,1 - 0,9	0,2	0,2
m-tolualdeído	0,1 - 2,4	0,8	0,8	0,1 - 0,6	0,2	0,2
hexaldeído	0,3 - 4,5	1,2	0,9	0,2 - 1,4	0,6	0,6
Totais $>C_2$	2,7 - 27,3	11,2	9,2	1,8 - 19,4	6,1	4,2
Totais ^b	7,8 - 121,5	36,8	24,5	3,6 - 116,9	30,1	15,3

a - isômeros = crotonaldeído + 2-butanona + metacroleína + n-butiraldeído.

b - todos os carbonílicos medidos (formaldeído, acetaldeído e os $>C_2$).

O que se nota é que os majoritários são a acetona, seguida do benzaldeído e da acroleína, encontrados em emissões veiculares ou biogênicas [13,154]. A acetona é a que apresenta maior % de detecção (Tabela 18), depois de formaldeído e acetaldeído. Níveis altos de acetona também foram encontrados no ar atmosférico em Salvador (12 ppbv) [40]. Apesar da menor toxicidade, a fotólise deste carbonílico pode representar uma contribuição significativa para a formação de PAN [30].

Tabela 18 – Porcentagem de detecção para outros carbonílicos.

carbonílicos	AF julho	AF agosto	CID julho	CID agosto
acetona	100	96,9	100	100
acroleína	78,6	87,5	100	94,1
propionaldeído	nd	12,5	nd	17,6
C ₄ *	100	96,9	100	97,1
benzaldeído	100	96,9	100	94,1
valeraldeído	100	96,9	100	100
m-tolualdeído	100	46,9	100	61,8
hexaldeído	100	84,4	100	94,1

* isômeros = crotonaldeído + 2-butanona + metacroleína + n-butiraldeído.

A abundância relativa dos carbonílicos em cada sítio e período de amostragem, estudado a partir das concentrações médias dos carbonílicos totais, é mostrada nas Figuras 41 a 44. O que se nota é que tanto as concentrações médias como a abundância relativa de outros carbonílicos (>C₂) são maiores no mês de julho que de agosto considerando o mesmo sítio. Assim, foram observadas abundâncias de outros carbonílicos >C₂ de 41% em julho contra 19% em agosto para o sítio AF, e de 29% (julho) contra 21% (agosto) para o sítio CID. Estas relações poderiam sugerir que os processos de emissão e/ou formação fotoquímica dos carbonílicos mais pesados foram mais significativos em julho.

Figura 41 – Abundância relativa dos carbonílicos, sítio AF, julho, diurno.

Figura 42 - Abundância relativa dos carbonílicos, sítio AF, agosto, diurno.

Figura 43 – Abundância relativa para os carbonílicos no sítio CID, julho.

Figura 44 - Abundância relativa dos carbonílicos, sítio CID,diurno, agosto.

As concentrações médias de carbonílicos **totais** (incluindo formaldeído e acetaldeído) no sítio CID foram similares em julho (36,8 ppbv) e agosto (32,6 ppbv). No sítio AF as concentrações médias foram maiores em agosto do que em julho (49,2 e 21,0 ppbv, respectivamente).

É interessante observar também a concentração de cada carbonílico nas amostragens simultâneas realizadas nos sítios CID e AF em agosto, muito embora seja difícil uma comparação entre os níveis ambientais uma vez que estes podem sofrer variações com os fatores meteorológicos e fontes de emissão locais. A Figura 45 mostra a razão CID/AF para cada composto. O que se observou foi que, em média, as concentrações foram maiores no sítio CID, comportamento também observado para formaldeído e acetaldeído (Figura 35). Na primeira semana de amostragem, durante o período de dispersão, as razões CID/AF foram em geral >1 , indicando níveis mais altos de carbonílicos no sítio Cidade Universitária, e na segunda semana, durante o período de estagnação, as razões CID/AF foram em geral próximas de 1, indicando níveis semelhantes dos carbonílicos em ambos os sítios.

Figura 45 - Razão de concentração de carbonílicos ($>C_2$) nos sítios Cidade Universitária e Água Funda (CID/AF) em agosto.

A influência do transporte de massas de ar sobre os dois sítios foi também observada em agosto para os carbonílicos $>C_2$. As trajetórias de massas de ar nos dias 6 e 11 de agosto às 15 horas nas Figuras 38 e 39, respectivamente, mostram que as massas de ar oriundas do sítio AF no dia 06 de agosto alcançam o sítio CID, sendo esperado que ocorra o transporte de poluentes de um sítio para o outro.

Comparando-se as medidas de aldeídos em cada sítio, nos períodos meio-dia e tarde dos dias 06 e 11 é possível sugerir que parte dos aldeídos no sítio AF tenham sido transportados até o sítio CID, o que foi constatado pela diminuição das concentrações no sítio AF no período da tarde (Figuras 46 e 47) e pelo aumento das concentrações no sítio CID no período da tarde em relação ao meio-dia.

Figura 46 - Níveis de carbonílicos nos períodos de amostragem meio-dia (md) e tarde (td), durante o dia 06 de agosto de 1999.

Figura 47 - Níveis de carbonílicos nos períodos de amostragem meio-dia (md) e tarde (td), durante o dia 11 de agosto de 1999.

4.3.2.1 Níveis de carbonílicos ($>C_2$) no sítio Água Funda

Conforme se observa nas Figuras 48 e 49, o perfil diário dos carbonílicos se manteve bastante similar nos meses de julho ($r=0,50-0,98$) e agosto ($r=0,47-0,89$), sinalizando a possibilidade de mesma fonte de origem/emissão para estes carbonílicos [78]. As concentrações em agosto foram maiores que em julho, de maneira geral, como ocorreu com formaldeído e acetaldeído.

Figura 48 - Perfis diários de carbonílicos $>C_2$ no sítio Água Funda, julho.

Figura 49 - Perfis diários de carbonílicos $>C_2$ no sítio Água Funda, agosto.

Os níveis de carbonílicos totais $>C_2$ por período de amostragem estão mostrados nas Figuras 50 e 51. As concentrações médias de carbonílicos totais $>C_2$ em agosto foram 7,7, 5,2 e 5,3 ppbv para os períodos ma, md e td, respectivamente (Figura 51). Em julho, as concentrações médias de carbonílicos totais $>C_2$ foram 6,2, 10,5 e 8,2 ppbv nos períodos ma, md e td, respectivamente (Figura 50).

Os dias de máximas concentrações coincidem com os dias de máximas de formaldeído e acetaldeído, o que sugere que os processos que influenciam estas concentrações devem ser os mesmos para todos os carbonílicos [78,155], considerando que a correlação dos carbonílicos $>C_2$ com acetaldeído é alta ($r=0,50-0,95$). Assim, este comportamento sugere que, conforme discutido no item 4.3.1.1, em julho os níveis dos carbonílicos tiveram influência de emissões diretas, e em agosto de processos fotoquímicos.

Figura 50 - Níveis de carbonílicos $>C_2$ em julho no sítio Água Funda: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td).

Figura 51 - Níveis de carbonílicos $>C_2$ em agosto no sítio Água Funda: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td).

4.3.2.2 Estudo dos perfis encontrados no sítio Cidade Universitária

Conforme se observa nas Figuras 52 e 53, o perfil diário dos carbonílicos $>C_2$ se manteve bastante similar nos meses de julho ($r=0,52-0,98$) e de agosto ($r=0,51-0,85$), sinalando a possibilidade de mesma fonte de origem/emissão para estes carbonílicos (com exceção de benzaldeído). As concentrações em agosto foram menores que em julho de maneira geral, como ocorreu no caso de formaldeído e acetaldeído.

Figura 52 - Perfis diários de carbonílicos $>C_2$ no sítio Cidade Universitária em julho.

Figura 53 - Perfis diários de carbonílicos >C₂ no sítio Cidade Universitária em agosto.

Os níveis de carbonílicos totais >C₂ por período de amostragem estão mostrados nas Figuras 54 e 55. As concentrações médias de carbonílicos totais >C₂ em agosto mostraram valores decrescentes de 8,6, 5,3 e 4,8 ppbv para os períodos ma, md e td respectivamente (Figura 55). Em julho as concentrações médias de carbonílicos totais >C₂ foram 18,3, 8,2 e 8,5 ppbv nos períodos ma, md e td respectivamente (Figura 54).

Os dias de máximas concentrações coincidem com os dias de máximas de formaldeído e acetaldeído, o que sugere que os processos que influenciam estas concentrações devem ser os mesmos para todos os

carbonílicos [78,155], considerando que a correlação dos carbonílicos $>C_2$ com acetaldeído é alta ($r=0,57-0,94$). Assim, este comportamento sugere que, conforme apresentado no item 4.3.1.2 para formaldeído e acetaldeído, de maneira geral, em julho os níveis dos carbonílicos tiveram influência predominante de emissões diretas, e em agosto houve influência de emissões diretas e processos fotoquímicos neste sítio.

Figura 54 – Níveis de carbonílicos $>C_2$ em julho no sítio Cidade Universitária: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td).

Figura 55 - Níveis de carbonílicos $>C_2$ em agosto no sítio Cidade Universitária: períodos manhã (ma), meio-dia (md) e tarde (td).

A correlação com CO pode ser uma ferramenta na atribuição de fontes de emissão de carbonílicos [46]. No sítio CID em agosto foram encontradas correlações significativas ($r=0,54-0,76$) entre CO e cada carbonílico $>C_2$, indicando origem veicular predominante para estes carbonílicos no período estudado, sendo que não houve correlação entre ozônio e cada carbonílico. No entanto, o estudo das correlações por período entre CO e O_3 e os carbonílicos totais $>C_2$ mostrou que as emissões veiculares são a principal fonte destes carbonílicos em todos os períodos de amostragem, sendo que a produção fotoquímica contribui para os níveis destes compostos no período da tarde (Figuras 56-58).

Figura 56 – Correlação de carbonílicos >C₂ com (A)monóxido de carbono e (B) ozônio no mês de agosto. Sítio: Cidade Universitária, período manhã (8-10h).

Figura 57 – Correlação de carbonílicos >C₂ com (A)monóxido de carbono e (B) ozônio no mês de agosto. Sítio: Cidade Universitária, período meio-dia (12-14h).

Figura 58 – Correlação de carbonílicos >C₂ com (A)monóxido de carbono e (B) ozônio no mês de agosto. Sítio: Cidade Universitária, período tarde (16-18h).

Com os resultados aqui apresentados, fica a proposta de que as emissões diretas – veiculares e eventualmente biogênicas – são as fontes importantes para os carbonílicos estudados em ambos os sítios de amostragem nos meses de julho e agosto. Além da influência das emissões veiculares, no mês de agosto foi possível observar a influência dos processos fotoquímicos e, em alguns eventos, os efeitos das condições meteorológicas nos níveis dos compostos carbonílicos.

5 CONCLUSÕES

Apesar da importância dos compostos carbonílicos na poluição atmosférica, poucos estudos em São Paulo têm focado estes compostos no ar. Além da importância na química atmosférica e nos fenômenos de *smog* fotoquímico, determinados carbonílicos causam efeitos prejudiciais à saúde humana.

Neste trabalho, medidas ambientais de compostos carbonílicos foram feitas na atmosfera urbana da cidade de São Paulo para avaliar a poluição do ar nessa megalópole brasileira.

Alguns critérios metodológicos quanto à amostragem dos compostos carbonílicos foram definidos e estabeleceu-se um protocolo de amostragem que recomenda a utilização de um coletor de ozônio antes da entrada do cartucho de sílica impregnado com DNPH para evitar possíveis artefatos de amostragem.

A caracterização dos compostos carbonílicos presentes na fase gasosa da atmosfera da cidade de São Paulo foi feita em dois sítios urbanos estrategicamente situados, Cidade Universitária (CID) e Água Funda (AF), em período considerado crítico para a poluição do ar, o inverno (1999). As medidas foram feitas em três períodos diurnos, das 8-10h (ma), das 12-14h (md) e das 16-18h (td). O sítio CID apresentou, em média, as concentrações mais altas, sendo encontrados carbonílicos totais na faixa de 5,8-114,7 ppbv no sítio AF e 3,6-121,6 ppbv no sítio CID.

Os carbonílicos majoritários foram formaldeído e acetaldeído, comportamento semelhante ao encontrado em outras regiões urbanas do mundo. No sítio AF, as concentrações de formaldeído foram de 0,6-7,9

ppbv em julho e 2,6-45,6 ppbv em agosto, e as concentrações de acetaldeído foram 3,8-20,4 ppbv em julho e 1,2-56,6 ppbv em agosto. As razões A/F médias >1 em julho mostraram que há predominância de emissões diretas nas concentrações dos carbonílicos. Em agosto foi observado uma diminuição das razões médias, 1,1 (ma), 0,8 (md) e 0,6 (td), indicando que há contribuição de emissões diretas na manhã e nos outros períodos prevalece a formação fotoquímica *in situ* dos carbonílicos.

No sítio CID, as concentrações de formaldeído foram de 2,0-18,9 ppbv em julho e 1,1-46,7 ppbv em agosto, e as concentrações de acetaldeído foram 3,0-75,3 ppbv em julho e de 1,4-50,9 ppbv em agosto. Assim como no sítio AF, razões A/F médias >1 em julho mostraram que há predominância de emissões diretas no sítio CID. Em agosto foi observada uma diminuição das razões médias, 1,3 (ma), 0,7 (md) e 0,6 (td), indicando uma contribuição maior das emissões diretas na manhã e uma predominância de formação fotoquímica ao longo da tarde. No sítio CID, a correlação alta entre CO e os carbonílicos em todos os períodos do dia sugeriu uma contribuição importante das emissões veiculares. Uma correlação significativa foi encontrada com o O₃ na primeira semana de agosto, nos períodos manhã e tarde, indicando a formação fotoquímica e conseqüentemente a presença de carbonílicos secundários.

A influência de parâmetros meteorológicos no nível ambiental de carbonílicos também foi observada. Nos dias 06 e 11 de agosto às 15 horas, as massas de ar originadas no sítio AF chegaram ao sítio CID, havendo transporte de poluentes, o qual foi constatado pelo aumento das concentrações no sítio CID no período da tarde em relação ao meio-dia e pela diminuição das concentrações no sítio AF no período da tarde.

Dois episódios meteorológicos, em agosto, evidenciaram uma condição de dispersão (3-5 de agosto), onde a concentração de carbonílicos foi mais baixa, e uma condição de estagnação (11-13 de agosto), caracterizada por baixas velocidades de vento e concentrações altas de carbonílicos. Ainda, a chegada de uma frente fria no final do dia 13 possibilitou a dispersão de poluentes, o que pode ter diminuído o nível de carbonílicos no dia 14 de agosto.

Medidas de carbonílicos de peso molecular maior ($>C_2$) foram feitas em ambos os sítios. As concentrações dos carbonílicos variaram de 0,3-13,0 ppbv para acetona, 0,1-5,2 ppbv para acroleína, 0,5-8,5 ppbv para propionaldeído, 0,1-2,4 ppbv para isômeros C_4 , 0,1-5,4 ppbv para benzaldeído, 0,1-3,5 ppbv para valeraldeído, 0,1-2,4 ppbv para m-tolualdeído e 0,1-4,5 ppbv para hexaldeído. Os carbonílicos $> C_2$ representaram 20-40% dos carbonílicos totais, sendo os majoritários acetona e benzaldeído. Todos estes compostos apresentaram boa correlação entre si, o que sugere serem provenientes da mesma fonte de emissão. As concentrações médias dos carbonílicos totais $>C_2$ foram maiores em agosto, sendo que neste mês as correlações com CO foram altas indicando uma contribuição importante das emissões veiculares. Para os carbonílicos totais $>C_2$ foi encontrada uma correlação significativa com o O_3 no período da tarde, indicando a formação fotoquímica e conseqüentemente a presença de aldeídos secundários.

Muito embora a poluição atmosférica seja exaustivamente estudada em várias áreas urbanas, ainda é difícil estabelecer com precisão a origem de um determinado poluente. Neste trabalho, foi proposto que as emissões veiculares e eventualmente biogênicas são as fontes primárias mais importantes para os carbonílicos. Foi possível observar também que a

produção fotoquímica de carbonílicos prevaleceu ao longo do período da tarde.

O presente trabalho é uma contribuição para o estudo em grande escala sobre a poluição atmosférica na cidade de São Paulo. Os resultados aqui apresentados, em conjunto com outros dados químicos e meteorológicos, serão, em um futuro próximo, aplicados em modelos matemáticos que permitirão diagnosticar e prever os episódios de poluição na cidade de São Paulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. CARLIER, P., HANNACHI, H., MOUVIER, G. The Chemistry of Carbonyl Compounds in the Atmosphere – a Review. *Atmos. Environ.* v.20, n.11, p.2079-2099, 1986.
- 2. BOUBEL, R. W., FOX, D. L., TURNER, D. B., STERN, A. C. *Fundamentals of Air Pollution*, N. York: Academic Press, 3a.ed., 1994.
- 3. ALLOWAY, B.J., AYRES, D.C. *Chemical principles of environmental pollution*. London: Chapman & Hall, 1993.
- 4. SEINFELD, J.H. *Air pollution: physical and chemical fundamentals*. New York: McGraw-Hill, 1975.
- 5. FINLAYSON-PITTS, B. J., PITTS, J. N. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. New York: Wiley, 1986.
- 6. GRAEDEL, T.E., CRUTZEN, P.J. *Atmospheric Change – an Earth System Perspective*. New York: Freeman, 1997.
- 7. MUDWAY, I.S.A., KELLY, F.J.A. Ozone and the lung: a sensitive issue. *Molec. Asp. Med.* v.21,n.15, p. 1-48, 2000.
- 8. JENKIN, M.E., CLEMITSHAW, K.C. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmos. Environ.* v.34, p.2499-2527, 2000.

- 9. BORREGO, C., GOMES, P., BARROS, N., MIRANDA, A. Importance of handling organic atmospheric pollutants for assessing air quality. *J. of Chromatogr. A*, v.889, p. 271-279, 2000.
- 10. COLBECK, I., MACKENZIE, A.R. *Air Pollution by Photochemical Oxidants, Air Quality Monographs*. London: Elsevier, v.1, 1994.
- 11. CARVALHO, C.R. Estudo de aldeídos e oxidantes fotoquímicos presentes na atmosfera das cidades de São Paulo e do Rio de Janeiro. Belo Horizonte, UFMG, 1992 (Dissertação de Mestrado).
- 12. SEINFELD, J.H. *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- 13. WILLIAMS, L. D., REVITT, D. M., HAMILTON, R. S. A comparison of carbonyl compound concentrations at urban roadside and indoor sites. *The Sci. of the Total Environ.* v.189/190, p. 475-483, 1996.
- 14. ANDRADE, J. B., PINHEIRO, H. L. C., ANDRADE, M. V. The Formaldehyde and Acetaldehyde Content of Atmospheric Aerosol. *J. Braz. Chem. Soc.* v.6, n.3, 287-290, 1995.
- 15. ANDRADE, J.B., PINHEIRO, H.L.C., ANDRADE, M.V. Determination of formaldehyde and acetaldehyde associated to atmospheric aerosols by HPLC. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* v.62, p. 49-56, 1996.

- 16. GROSJEAN, D. Atmospheric Chemistry of Biogenic Hydrocarbons: relevance to the Amazon. *Química Nova*, v.18, n.2, p.184-201, 1995.
- 17. ATKINSON, R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, a review. *Atmos. Environ.* v.24A, p.1-40, 1990.
- 18. ALTSHULLER, A. P. Production of Aldehydes as Primary Emissions and from Secondary Atmospheric Reactions of Alkenes and Alkanes during the Night and Early Morning Hours. *Atmos. Environ.* v.27A, n.1, p.21-32, 1993.
- 19. BAILEY, R.A., CLARK, H.M., FERRIS, J.P., KRAUSE, S., STRONG, R.L. *Chemistry of the Environment*. New York: Academic Press, 1978.
- 20. TRAINER, M., PARRISH, D.D., GOLDAN, P.D., ROBERTS, J., FEHSENFELD, F.C. Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations. *Atmos. Environ.* v.34, , p.2045-2061, 2000.
- 21. SHARKEY, T. D., HOLLAND, E. A., MOONEY, H. A. *Trace Gas Emissions by Plants*. New York: Academic Press, 1991.
- 22. LIGHTFOOT, P.D. Organic peroxiradicals: kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry. *Atmos. Environ.* v.26A, n.10, 1992.
- 23. LISSI, E., SANHUEZA, E. *Radiación solar y fotoprocesos atmosféricos*. Chile: Editorial de la Universidad de Santiago, 1996.

- 24. ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos Environ.* v.34, p. 2063-2101, 2000.
- 25. BRIMBLECOMBE, P. *Air, composition & chemistry*. 2.ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
- 26. SOUZA, S. R., VASCONCELLOS, P.C., CARVALHO, L. R. F. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in São Paulo city, Brazil. *Atmos. Environ.* v.33, 2563-2574, 1999.
- 27. CARTER, W.P.L. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. *Atmos. Environ.* v.24A, n.3, p.481-518, 1990.
- 28. ALTSHULLER, A.P. PANs in the atmosphere. *J. Air Waste Manage. Assoc.* v. 43, n.9, p. 1221-1230, 1993.
- 29. O'BRIEN, J.M., SHEPSON, P.B., WU, Q., BIESENTHAL, T., BOTTENHEIM, J.W., WIEBE, H.A. Anlauf, K.G.; Brickell, P.; Production and distribution of organic nitrates and their relationship to carbonyl compounds in an urban environment. *Atmos. Environ.* v. 31, n.14, p. 2059-2069, 1997.
- 30. SINGH, H.B., KANAKIDOU, M., CRUTZEN, P.J., JACOB, D.J. High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. *Nature*, v. 378, n.2, p.50-54, 1995.

- 31. BLOEMEN, H.J.T., BURN, J. *Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment*. London: Chapman e Hall, 1993.
- 32. MÉSZÁROS, E.; *Atmospheric Chemistry – Fundamental Aspects*, Amsterdam: Elsevier, 1981.
- 33. ALLEN, A.G., MIGUEL, A.H. Indoor organic and inorganic pollutants – in situ formation and dry deposition in southeastern Brazil. *Atmos. Environ.* v.29, p. 3519-3526, 1995.
- 34. NUCCIO, J., SEATON, P.J., KIEBER, R.J., Biological production of formaldehyde in the marine environment. *Limnol. Oceanogr.* v.40, n.3, 521-527, 1995.
- 35. KIEBER, R.J., ZHOU, X., MOPPER, K., Determination of picomolar concentrations of carbonyl-compounds in natural waters, including sea water by liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.* v.24, n.10, p.1477-1481, 1990.
- 36. GODISH, THAD; *Air Quality*, 3a. ed., New York, Lewis, 1997.
- 37. BOTKIN, D., KELLER, E. *Environmental Science, Earth as a living planet*. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- 38. TANNER, R.L., MIGUEL, A.H. Carbonaceous aerosol sources in Rio de Janeiro. *Aerosol Sci. Technol.* v.10, 213-223, 1989.
- 39. TANNER, R.L., MIGUEL, A.H., ANDRADE, J. B., GAFFNEY, J.S., STREIT, G.E. Atmospheric chemistry of aldehydes: enhanced

- peroxyacetyl nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions. *Environ. Sci. Technol.* v. 22, n.9, p.1026-1034, 1998.
- 40. GROSJEAN, D., MIGUEL, A.H., TAVARES, T. Urban air pollution in Brazil: acetaldehyde and other carbonyls *Atmos. Environ.* 24B, p. 101-106, 1990.
 - 41. MIGUEL, A. H., AQUINO NETO, F. R., CARDOSO, J.N., VASCONCELLOS, P. C., PEREIRA, A.S., MARQUEZ, K.S.G. Characterization of indoor air quality in the cities of São Paulo and Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Sci. Technol.* v.29, pg. 338-345, 1995.
 - 42. NRIAGU, J.O. *Gaseous pollutants, characterization and Cycling*. New York: John Wiley & Sons, 1992. in: *Advances in Environmental Science and Technology*, Wiley Series, 1992.
 - 43. SCHULZE, R. H. The 20-year history of the evolution of air pollution control legislation in the U.S.A. *Atmos. Environ.* v. 27B, n. 1, p. 15-22, 1993.
 - 44. GABELA, P.A. Characterization of emissions from a variable gasoline/methanol fueled car. *J. Air Waste Manage. Assoc.* v.40, 296-304, 1990.
 - 45. CARDOSO, A. A., PEREIRA, E. A. Importância e determinação de traços de formaldeído no ar – uma revisão. *Anais Assoc. Bras. Quím.* v.48, n.1, p. 63-69, 1999.

- 46. GROSJEAN, E., RASMUSSEN, R. A., GROSJEAN, D. Ambient Levels of Gas Phase Pollutants in Porto Alegre, Brazil. *Atmos. Environ.* v.32, n. 20, p.3371-3379, 1998.

- 47. VISKARI, E.-L., VARTIAINEN, M., PASANEN, P. Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland. *Atmos. Environ.* v. 34, p.917-923, 2000.

- 48. CETESB: Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, 1992. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1993.

- 49. CETESB: Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, 1990. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1991.

- 50. PIEROTTI, D., WFSY, S.C., JACOB, D., RASMUSSEN, R.A. Isoprene and its oxidation products: methacrolein and methyl vinyl ketone. *J. of Geophys. Res.* v. 95, n.D2, p. 1871-1881, 1990.

- 51. JANSON, R., DE SERVES, C., ROMERO, R. Emissions of isoprene and carbonyl compounds from a boreal forest and wetland in Sweden. *Agric. And Forest Meteorol.* v.98-99, p.671-681, 1999.

- 52. REIMANN, S., CALANCA, P., HOFER, P. The anthropogenic contribution to isoprene concentrations in a rural atmosphere. *Atmos Environ.* v.34, p. 109-115, 2000.

- 53. BIESENTHAL, T.A., SHEPSON, P.B. Observations of anthropogenic inputs of the isoprene oxidation products methyl vinyl ketone and methacrolein to the atmosphere. *Geophys. Res. Letters*, v.25, n.11, 1375-1378, 1997.

- 54. SMITH, W. H.; *Air Pollution and Forests – Interactions between Air Contaminants and Forest Ecosystems*. Heidelberg: Springer-Verlag, , 1981.

- 55. WALLACE, R.G., SPEDDING, D.J. The biochemical basis of plant damage by atmospheric sulphur dioxide; *Clean Air*, v.10, 61-64, 1976.

- 56. KESSELMEIER, J., STAUDT, M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology; *J. of Atmos. Chem.* v.33, p 23-88, 1999.

- 57. KESSELMEIER, J., KUHN, U., WOLF, A., ANDREAE, M.O., CICCIOLO, P., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., GUENTHER, A., GREENBERG, J., VASCONCELLOS, P. C., OLIVA, T., TAVARES, T., ARTAXO, P. Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmos. Environ.* v.34, p. 4063-4072, 2000.

- 58. PARMEGGIANI, L. *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety*. Geneva : International Labour Office, 3.ed., v. 1, 1991.

- 59. ROACH, S. *Health Risks from Hazardous Substances at Work – Assessment*. Pergamon Press Evaluation and Control: Oxford, 1992.

- 60. National research Council (Estados Unidos). Committee Medical Biologic effects of environmental pollutants – ozone and other photochemical oxidants, 1977.
- 61. MADDEN, M.C., THOMAS, M.J., GHIO, A.J. Acetaldehyde production in rodent lung after exposure to metal-rich particles. *Free Radical Biol. and Med.* v.26, n.11, p. 1569-1577, 1999.
- 62. PACI, A., RIEUTORD, A., GUILLAUME, D., TRAORÉ, F., ROPENGA, J., HUSSON, H.-P., BRION, F. Quantitative high-performance liquid chromatographic determination of acrolein in plasma after derivatization with Lumarin®3. *J. of Chromatogr. B: Biomedical Sciences and Applications*, v. 739, n.2, p. 239-246, 2000.
- 63. GROSJEAN, D. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air. *Environ. Sci. Technol.* v.16, p. 254-263, 1982.
- 64. HOUDIER, S., PERRIER, S., DEFRANCQ, E., LEGRAND, M. A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds: sensitivity improvement and application to environmental water samples. *Anal. Chim. Acta*, v. 412, p. 221-233, 2000.
- 65. STERLING, T.D., COLLETT, C., RUMEL, D. A epidemiologia dos “edifícios doentes”. *Rev. Saúde Públ.* v. 25, n.1, p. 56-63, 1991.
- 66. JONES, A.P.A. Indoor air quality and health. *Atmos. Environ.* v.33, 4535-4564, 1999.

- 67. KOSTIAINEN, R. Volatile organic compounds in the indoor air of normal and sick houses. *Atmos. Environ.* v. 29, n.6, p. 693-702, 1995.
- 68. BAUMBACH, G. *Air Quality Control*. Berlin: Springer, 1996.
- 69. PIRES, M., MONTERO, L., CARVALHO, L.R.F. The Presence of Carbonyl Compounds in Indoor/Outdoor Ambient Air in Sao Paulo City, Brazil. *Proceedings of the 8th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, v.5, p. 319-324, 1999.
- 70. RUBINO, F.M., FLORIDIA, L., TAVAZZANI, M., FUSTINONI, S., GIAMPICCOLO, R., COLOMBI, A. Height profile of some air quality markers in the urban atmosphere surrounding a 100 m tower building. *Atmos. Environ.* v.32, p. 3569-3580, 1998.
- 71. GROSJEAN, D., FUNG, K. Hydrocarbons and carbonyls in Los Angeles air. *J. Air Waste Manage.* v.34, p. 537-543, 1984.
- 72. GROSJEAN, D., SWANSON, R.D., ELLIS, E.C. Carbonyls in Los Angeles air: contribution of direct emissions and photochemistry. *Sci. Total Environ.* v.28, p. 65-85, 1983.
- 73. GROSJEAN, E., GROSJEAN, D., FRASER, M.P., CASS, G. R. Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 2. C1-C14 Carbonyls in Los Angeles Air; *Environ. Sci. Technol.* v.30, 2687-2703, 1996.
- 74. GAFFNEY, J. S., MARLEY, N.A., MARTIN, R. S., DIXON, R. W., REYES, L. G., POPP, C. J. Potential air quality effects of using

- ethanol-gasoline fuel blends: a field study in Albuquerque, New Mexico; *Environ. Sci. Technol.* v.31, p. 3053-3061, 1997.
- 75. SLEMR, J., JUNKERMANN, W., VOLZ-THOMAS, A. Temporal variations in formaldehyde, acetaldehyde and acetone and budget of formaldehyde at a rural site in southern Germany; *Atmos. Environ.* v.30, n. 21, pg. 3667-3676, 1996.
 - 76. WILLIAMS, I.D., REVITT, D.M., HAMILTON, R.S. A comparison of carbonyl compound concentrations at urban roadside and indoor sites; *The Sci. of the Total Environ.* v.189, pg. 475-483, 1996.
 - 77. POSSANZINI, M., DI PALO, V., PETRICCA, M., FRATARCANGELI, R., BROCCO, D. Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air; *Atmos. Environ.* v. 30, n. 22, p 3757-3764, 1996.
 - 78. GRANBY, K., CHRISTENSEN, C. S., LOHSE, C. Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls. *Atmos. Environ.* v.31, n.10, p. 1403-1415, 1997.
 - 79. SATSUMABAYASHI, H., KURITA, H., CHANG, Y., CARMICHAEL, G.R., UEDA, H. Photochemical formations of lower aldehydes and lower fatty acids under long-range transport in central Japan; *Atmos. Environ.* v. 29, n. 2, pg. 255-266, 1995.
 - 80. BAEZ, A.P., BELMONT, R., PADILLA, H. Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of México city. *Environ. Pollut.* v.89, n.2, p. 163-167, 1995.

- 81. TRAPP, D., SERVES, C. Intercomparison of Formaldehyde measurements in the tropical atmosphere; *Atmos. Environ.* v. 29, n. 22, p. 3239-3243, 1995.

- 82. GRAEDEL, T.E., HAWKINS, D.T., CLAXTON, L.D. *Atmospheric chemical compounds: sources, occurrence and bioassay*. London: Academic Press, 1995.

- 83. NAN, S. Avaliação de Metodologias Analíticas para Determinação de Cátions em águas de chuva. USP, São Paulo, 1998 (Dissertação de Mestrado).

- 84. MORAN, J.M., MORGAN, M.D. *Meteorology: the atmosphere and the science of weather*. New York: Macmillan College, 4a. ed., 1994.

- 85. AHRENS, C.D. *Meteorology today: an introduction to weather, climate and the environment*. Minneapolis: West Publishing Co., 5a. ed., 1994.

- 86. SCORER, R.S. *Meteorology of air pollution: implications for the environment and its future*. London: Ellis Horwood Ltd., 1990.

- 87. RUSSELL, A., ROBIN, D. NARSTO critical review of photochemical models and modeling. *Atmos. Environ.* v.34, p. 2283-2324, 2000.

- 88. SOLBERG, S., DYE, C., WALKER, S.-E., SIMPSON, D. Long-term measurements and model calculations of formaldehyde at rural European monitoring sites. *Atmos. Environ.* v. 35, p. 195-207, 2000.

- 89. L. MONTERO, L., VASCONCELLOS, P.C., SOUZA S.R., PIRES, M.A.F., SANCHEZ, O.R.C., ANDRADE, M.F., CARVALHO, L.R.F. Atmospheric Measurements of Carboxylic Acids and Carbonyl Compounds in São Paulo, Brazil. Submetido ao *Environ. Sci. & Technol.*

- 90. CETESB: Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, 1998. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1999.

- 91. DEMERJIAN, K.L. A review of national monitoring networks in North America. *Atmos. Environ.* v.34, 1861-1884, 2000.

- 92. CETESB: Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, 1994. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1995.

- 93. VAIRAVAMURTHY, A., ROBERTS, J. M., NEWMAN, L. Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: a review; *Atmos. Environ.* v. 26A, n. 11, p. 1965-1993, 1992.

- 94. LAWSON, D.R., BIERMANN, H.W., TUAZON, E.C., WINER, A.M., MAVKAY, G.I., SCHIFF, H.I., KOK, G.L., DASGUPTA, P.K. FUNG, K. Formaldehyde measurement methods evaluation and

- ambient concentrations during the carbonaceous species methods comparison study. *Aerosol Sci. Technol.* v.12, p. 64-76, 1990.
- 95. FOX, D.L. Air Pollution. *Anal. Chem.* 69, p. 1R-13R, 1997.
 - 96. MÖHLMANN, G.R. Formaldehyde detection in air by laser-induced fluorescence; *Appl. Spectr.* 39, 98-101, 1985.
 - 97. MACKAY, G.I., SCHIFF, H.I., WIEBE, A., ANLAUF, K.; Measurements of NO₂, H₂CO and HNO₃ by tunable diode laser absorption spectroscopy during 1985 Claremont Intercomparison Study. *Atmos. Environ.* v.22, p.1555-1564, 1988.
 - 98. PEREIRA, E.A., CARDOSO, A.A. Importância e determinação de traços de formaldeído no ar – uma revisão. *Assoc. Bras. Quím.* v.48 no.1, p. 63-69, 1999.
 - 99. PEREIRA, E.A., DASGUPTA, P.K. Measurement of atmospheric formaldehyde using a drop collector and in-situ colorimetry. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* v.66, p. 201-213, 1997.
 - 100. KATZ, M. *Methods of Air Sampling and Analysis*. Washington: American Public Health Association, 2a. ed., 1977.
 - 101. SALAS, L.J., SINGH, H.B. Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the urban ambient air; *Atmos. Environ.* v.20, p.1301-1304, 1986.
 - 102. MIKSCH, R.R., ANTHON, D.W., FANNING, L.Z., HOLLOWELL, C.D., REVZAN, K., GLANVILLE, J. Modified

- pararosaniline method for the determination of formaldehyde in air; *Anal. Chem.* v.53, p.2118-2123, 1981.
- 103. DASGUPTA, P.K., DONG, S., HWANG, H. Diffusion scrubber-based field measurements of atmospheric formaldehyde and hydrogen peroxide. *Aerosol Sci. Technol.* v.12, p.98-104, 1990.
 - 104. LAZRUS, A.L., FONG, K.L., LIND, J.A. Automated fluorometric determination of formaldehyde in air. *Anal. Chem.* v.60, p. 1074-1078. 1988.
 - 105. KOK, G.L., WALEGA, J.G., HEIKES, B.G., LIND, J.A., LAZRUS, A.L. Measurements of hydrogen peroxide and formaldehyde in Glendora, California; *Aerosol Sci. Technol.* v.12, p.49-55, 1990.
 - 106. HALLAMA, R.A., ROSENBERG, E., GRASSERBAUER, M. Development and application of a thermal desorption method for the analysis of polar volatile compounds in workplace air. *J. of Chromatogr. A.* v.809, p.47-63, 1998.
 - 107. GROSJEAN, D. Chemical ionization mass spectra of 2,4-dinitrophenylhydrazones of carbonyl and hydroxycarbonyl atmospheric pollutants. *Anal. Chem.* v. 55, 2436-2439, 1983.
 - 108. LEVINE, S.P., HARVEY, T.M., WAEGHE, T.J., SHAPIRO, R.H. O-Alkyloxime derivatives for gas chromatographic and gas-chromatographic-mass spectrometric determination of aldehydes. *Anal. Chem.* v.53, p.805-809, 1981.

- 109. KENNEDY, E. R., HILL, R.H. Determination of formaldehyde in air as na oxazolidine derivative by capillary gas chromatography. *Anal. Chem.* v. 54, 1739-1742, 1982.

- 110. KOBAYASHI, K., TANAKA, M., KAWAI, S. Gas chromatographic determination of low-molecular-weight carbonyl compounds in aqueous solution as their O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)oximes. *J. Chromat.* v.187, p.413-417, 1980.

- 111. JIANZHEN, Y., JEFFRIES, H. E. Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes--II. evidence of formation of epoxide intermediates. *Atmos. Environ.* v. 31, n.15, p. 2281-2287, 1997.

- 112. CANCELLA, D.A., HEE, S.S.Q. O-2,3,4,5,6-pentafluorophenyl methylhydroxylamine hydrochloride: a versatile reagent for the determination of carbonyl-containing compounds. *J. of Chromat.* v. 627, p. 1-16, 1992.

- 113. MARTOS, P. A., PAWLISZYN, J. Sampling and Determination of Formaldehyde using Solid-Phase Microextraction with On-Fiber Derivatization. *Anal. Chem.* v.70, n.11, p.2311-2320, 1998.

- 114. LIU, X., JEFFRIES, H.E., SEXTON, K.G. Hydroxyl tadical and ozone initiated photochemical reactions of 1,3-butadiene. *Atmos. Environ.* v.33, p. 3005-3022, 1999.

- 115. IGAWA, M., MUNGER, J.W., HOFFMANN, M.R. Analysis of aldehydes in cloud- and fogwater samples by HPLC with a postcolumn reaction detector. *Environ. Sci. Technol.* v.23, p.556-561, 1989.

- 116. NONDEK, L., MILOFSKY, R.E., BIRKS, J.W. Determination of carbonyl compounds in air by HPLC using on-line analyzed microcartridges, fluorescence and chemiluminescence detection. *Chromatographia*, v.32, p.33-39, 1991.
- 117. MORRISON, R., BOYD, R. – Organic Chemistry – 8^a Ed. , Fundação Calouste Gulbekian, 1983.
- 118. LODGE, J. P. JR. Methods of Air sampling and Analysis, 3a Ed., Lewis, New York, 1989.
- 119. BATTERMAN, S.A., ZHANG, G.-Z., BAUMANN, M. Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters. *Atmos. Environ.* v. 32, n.10, p. 1647-1655, 1998.
- 120. HARPER, M. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *J. of Chromatogr. A*, v. 885, n. 14, p. 129-151, 2000.
- 121. ROSENFELD, J.M. Solid-phase analytical derivatization: enhancement of sensitivity and selectivity of analysis. *J. of Chromatogr. A*, v. 843, n.28, p. 19-27, 1999.
- 122. POSSANZINI, M., DI PALO, V. Performance of a 2,4-DNPH coated anular denuder/HPLC system for formaldehyde monitoring in air. *Chromatographia*, v.49, p.161-165, 1999.
- 123. KLEINDIENST, T.E., CORSE, E.W., BLANCHARD, P.T., LONNEMAN, W.A. Evaluation of the Performance of DNPH-Coated

- Silica Gel and C18 Cartridges in the Presence and Absence of Ozone. *Environ. Sci. Technol.* v.32, p.124-130, 1998.
- 124. PIRES, M., CARVALHO, L. R. F. An artifact in air carbonyls sampling using C₁₈ DNPH-coated cartridge. *Anal. Chim. Acta*, v.367, p. 223-231, 1998.
 - 125. ARNTS, R.R., TEJADA, S.B. 2,4-Dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: identification of an ozone interference. *Envir. Sci. Technol.* v.23, p.1428-1430, 1989.
 - 126. ACHATZ, S., LÖRINCI, G., HERTKORN, N. Disturbance of the determination of aldehydes and ketones: structural elucidation of degradation products derived from the reaction of 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) with ozone. *Fresenius J. Anal. Chem.* v. 364, p. 141-146, 1999.
 - 127. SMITH, D.F., KLEINDIENST, T.E., HUDGENS, E.E. Improved high performance liquid chromatographic method for artifact-free measurements of aldehydes in the presence of ozone using 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J. Chromat.* v.483, p. 431-436, 1989.
 - 128. YOKOUCHI, Y., MUKAI, H., NAKAJIMA, K., AMBE, Y. Semi-volatile aldehydes as predominant organic gases in remote areas. *Atmos. Environ.* v.24A, p.439-442, 1990.
 - 129. KOOSTRA, P.R., HERBOLD, H.A. Automated solid-phase extraction and coupled-column reversed-phase liquid chromatography

- for the trace-level determination of low-molecular-mass carbonyl compounds in air. *J. of Chromatogr. A*, v. 697, p.203-211, 1995.
- 130. NISHIKAWA, H., SAKAI, T. Derivatization and chromatographic determination of aldehydes in gaseous and air samples. *J. of Chromatogr. A*, v.710, p. 159-165, 1995.
 - 131. HOFFMANN, T. Adsorptive preconcentration technique including oxidant scavenging for the measurement of reactive natural hydrocarbons in ambient air. *Fresen. J. Anal. Chem.* v. 351, p. 41-47, 1995.
 - 132. ZHOU, X., MOPPER, K. Carbonyl Compounds in the Lower Troposphere Over the Caribbean Sea and Bahamas, *J. of Geophys. Res.* v. 98, n. 15, p. 2385-2392, 1993.
 - 133. WIGHT, G. D. *Fundamentals of Air Sampling*. New York: Lewis, 1994.
 - 134. JEFFERY, G.H., BASSETT, J., MENDHAM, J., DENNEY, R.C. Vogel – Análise Química Quantitativa. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 5a. ed., 1992.
 - 135. MILLER, J.C., MILLER, J.N. *Statistics for Analytical Chemistry*. Chichester: Ellis Horwood, 1988.
 - 136. SEWELL, P.A., CLARKE, B. *Chromatographic Separations*. New York: John Wiley & Sons, 1987.

- 137. Waters Sep-Pak DNPH-Silica Cartridge – Care and Use Manual, Waters, 037506TP, Milford, MA, EUA, Revision 1, 1994.

- 138. MONTERO, L., PIRES, M., CARVALHO, L.R.F. A Importância da Remoção de Ozônio nas Medidas de Compostos Carbonílicos Presentes no Ar. 22^a Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, 1999.

- 139. PAWLISZYN, J.; *Solid Phase Microextraction – Theory and Practice*, New York: Wiley, 1997.

- 140. EISERT, R., PAWLISZYN, J. New Trends in Solid-Phase Microextraction, *Critical Reviews in Anal. Chem.* v.27, n.2, p.103-135, 1997.

- 141. ALPENDURADA, M.F. Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis. *J. of Chrom. A*, v.889, p.3-14. 2000.

- 142. LORD, H., PAWLISZYN, J. Evolution of solid-phase microextraction technology. *J. of Chrom. A*, v.885, p.153-193, 2000.

- 143. MONTERO, L., VAZ, J. M., CARVALHO, L.R.F. Uma Alternativa Simples para Acoplamento *Off-line* de Microextração em Fase Sólida com HPLC: Determinação de formaldeído em Atmosfera Padrão. 10^o Encontro Nacional de Química Analítica,. Santa Maria, RS, 1999.

- 144. MULLER, K. Determination of aldehydes and ketones in the atmosphere – a comparative long time study at an urban and a rural site in Eastern Germany. *Chemosphere*, v.35, no. 9, p.2093-2106, 1997

- 145. ANDERSON, L.G., LANNING, J.A., BARREL, R., MIYAGISHIMA, J., JONES, R.H., WOLFE, P. Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: and analysis of Denver's ambients concentration data. *Atmos. Environ.* v.30, p.2113-2123, 1996.

- 146. GROSJEAN, E., GROSJEAN, D. Formation of ozone in urban air by photochemical oxidation of hydrocarbons: captive air experiments in Porto Alegre, RS. *J. Bras. Chem. Soc.* v.9, n.2, p. 131-143, 1998.

- 147. SCHMITZ, T., HASSEL, D., WEBER, F. J. Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars. *Atmos. Environ.* v.34, p.4639-4647, 2000.

- 148. MONTERO, L., GONÇALVES, F.L.T., CARVALHO, L.R.F., SOUZA, S., VASCONCELLOS, P. Níveis ambientais de aldeídos e ácidos carboxílicos em São Paulo, inverno de 1999. Poços de Caldas, MG, Brasil, 23^a Reunião Anual da SBQ, 2000.

- 149. VASCONCELLOS, P.C., FARIAS, J., PIRES, M., SOUZA, S., MONTERO, L., CARVALHO, L. Aldeídos e o impacto ambiental na atmosfera de São Paulo. VI Ecotox, São Carlos, SP, 2000.

- 150. FRUEKILDE, P., HJORTH, J., JENSEN, N.R., KOTZIAS, D., LARSEN, B. Ozonolysis at vegetation surfaces: a source of acetone, 4-

- oxopentanal, 6-methyl-5-hepten-2-one, and geranyl acetone in the troposphere. *Atmos. Environ.* v. 32, p.1893-1902, 1998.
- 151. CICCIOI, P., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., CECINATO, A., BRACHETTI, A. Ubiquitous occurrence of semi-volatile carbonyl compounds in tropospheric samples and their possible sources. *Atmos. Environ.* v. 27A, n.12, p.1891-1901, 1993.
 - 152. LARSEN, B.R., BRUSSIL, C., KOTZIAS, D., VELTKAMP, T., ZWAAGSTRA, O., SLANINA, J. Sample preparation for radiocarbon (^{14}C) measurements of carbonyl compounds in the atmosphere: quantifying the biogenic contribution. *Atmos. Environ.* v. 32 n. 9, p.1485-1492, 1998.
 - 153. KAWAMURA, K., STEINBERG, S., KAPLAN, I. R. Homologous series of C1-C10 monocarboxylic acids and C1-C6 carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts. *Atmos. Environ.* v.34, p.4175-4191, 2000.
 - 154. FERRARI, C.P., KALUZNY, P., ROCHE, A., JACOB, V., FOSTER, P. Aromatic hydrocarbons and aldehydes in the atmosphere of Grenoble, France. *Chemosphere*, v. 37, p.1587-1601, 1998.
 - 155. CHRISTENSEN, C.S., SKOV, H., NIELSEN, T., LOHSE, C. Temporal variation of carbonyl compounds concentrations at a semi-rural site in Denmark. *Atmos. Environ.* v. 34, p.287-296, 2000.