



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATORIO DE QUIMICA ANALITICA AMBIENTAL**

***MEDIDAS DE FORMALDEIDO, ACETALDEIDO E ETANOL NA
ATMOSFERA DA CIDADE DE SALVADOR, BAHIA, BRASIL***

DAISSY MARCELA ANGARITA POBLADOR

SALVADOR – BA

2012

Daissy Marcela Angarita Poblador

***MEDIDAS DE FORMALDEIDO, ACETALDEIDO E ETANOL NA
ATMOSFERA DA CIDADE DE SALVADOR, BAHIA, BRASIL***

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

Orientadora: Profa. Dra. Vania Palmeira Campos

Co-orientador: Prof. Dr. Sergio Telles Oliva.

Salvador, BA, Brasil

2012

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Angarita Poblador, Daissy Marcela.

Medidas de formaldeído, acetaldeído e etanol na atmosfera da cidade de Salvador, Bahia, Brasil / Daissy Marcela Angarita Poblador Aline Santos de Almeida. - 2012. 78 f. : il.

Inclui anexo

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vânia Palmeira Campos.

Co-orientador: Prof. Dr. Sergio Telles Oliva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2012.

1. Ar-Poluição-Salvador. 2. Formaldeído. 3. Acetaldeído. 4. Álcool. I. Campos, Vânia Palmeira. II. Oliva, Sergio Telles. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD - 551.5

CDU - 504.3.054:543.63

RESUMO

A frota veicular é o principal fator que influencia a composição química da atmosfera dos centros urbanos. O uso de combustíveis oxigenados como alternativa ao uso de combustíveis fósseis, tem contribuído para mudanças claras na dinâmica atmosférica destes centros, gerando algum progresso na diminuição de emissões de certos poluentes atmosféricos como CO e hidrocarbonetos, assim como a eliminação de chumbo no ar proveniente de fontes móveis. No entanto, o uso deste tipo de combustíveis aumentou a emissão direta e indireta de acetaldeído e etanol aumentando a formação de ozônio, PAN e smog fotoquímico atmosférico, e também exercendo efeitos adversos à saúde humana, sobretudo o acetaldeído por ser carcinogênico.

Este trabalho apresenta uma campanha de monitoramento, efetuada entre fevereiro e maio de 2011, na cidade de Salvador-BA, o terceiro centro urbano do Brasil. Níveis médios nas faixas de 1,72 a 4,11 ppb para formaldeído, 1,26 a 4,01 ppb para acetaldeído e 5,33 a 29,7 ppb para etanol, foram obtidos em locais diferentes afetados pelo grande tráfego veicular na cidade e um local predominantemente de massas de ar provenientes do Oceano Atlântico.

Visando avaliar o impacto desses compostos foi estimado o aumento de risco determinístico de casos adicionais de câncer numa exposição durante toda a vida a acetaldeído e formaldeído nos níveis encontrados atualmente. Embora a cidade possua condições climáticas e de relevo que permitem uma grande dispersão dos poluentes, e mesmo obtendo-se níveis baixos de concentração, a estimativa feita utilizando as unidades de risco da Agência de Proteção ambiental (EPA), é de 104 a 177 novos casos de câncer devido ao formaldeído, e de 13 a 45 novos casos devido ao acetaldeído numa exposição de toda a vida. Estes resultados exigem um estudo mais abrangente visando a possível implementação de estratégias de controle mais eficientes na redução das emissões dessas substâncias.

ABSTRACT

The vehicle fleet is the main factor influencing the chemical composition of the atmosphere of urban centers. The use of oxygenated fuels as an alternative to fossil fuels has changed the atmospheric dynamics of these centers, generating some progress in the reduction of certain pollutants emissions such as hydrocarbons and CO, as well as the practical elimination of lead in air from mobile sources. However, the use of such fuels has increased the direct and indirect emissions of acetaldehyde and ethanol, increasing the formation of ozone, PAN and atmospheric photochemical smog, and also exerting adverse effects on human health, especially for the carcinogenic characteristics of the acetaldehyde.

This paper presents a monitoring campaign, carried out between february and may 2011, in Salvador-BA, the third urban center in Brazil. Average levels in the range 1.72 to 4.11 ppb for formaldehyde, 1.26 to 4.01 ppb for acetaldehyde and 5.33 to 29,7 ppb for ethanol were obtained at different locations with high vehicular traffic in the city and a place predominantly shaving by air masses from the Atlantic Ocean.

To evaluate the impact of these compounds was estimated the deterministic increased risk of additional cases of cancer in exposed throughout life to acetaldehyde and formaldehyde levels found in the present work. Although the city has weather and topography that allow a wide dispersion of pollutants, and even resulting in low levels of concentration, the estimate made using the units of risk recommended for the Environmental Protection Agency (EPA), is 104 to 177 new cases of cancer due to formaldehyde, and 13 to 45 new cases due to acetaldehyde exposure in a lifetime. These results require a more comprehensive study with a view to possible implementation of more efficient control strategies to reduce emissions of these substances.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha família.

À minha orientadora Prof.a. Tânia Mascarenhas Tavares, pela oportunidade, confiança e sugestões.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, pela possibilidade da realização deste trabalho.

À professora Vania pela orientação, amizade, dedicação, apoio e incentivo. Sem sua contribuição dificilmente teria concluído!

Ao Prof. Dr. Sergio Oliva pela co-orientação, apoio e contribuições durante a época da amostragem.

À Professora Martha, pelas sugestões e confiança.

Ao professor Jorge Davi do Lab orgânica e a professora Nedja Silva dos santos da Escola de nutrição da UFBA por permitir a realização de algumas das análises nos seus laboratórios, e as suas equipes de trabalho.

Ao doutorando José Domingos, Neto, e o mestrando Hugo M. não só pela ajuda nas análises, mas, pelo apoio em momentos críticos.

Aos colegas/amigos do LAQUAM pela ajuda e companhia, em especial, Tadeito, Jakkk, Jaque, Rubiela, Angela, Aline, Joilma pelos conselhos, risadas e auxílio direto. Hum...e nem falar de Jorge!!!

Aos meus amiguinhos ICs, Henrique Guimaraes, Diego Vasconcellos e Mayara P. pela sua colaboração, amizade e complicitade no desenvolvimento do trabalho.

À Juli, Otavio e família: sem seu apoio e incentivo... almoços... internet....teria sido difícil mesmo (risos).

Às minhas amigonas **Camilinha carioca, Milena Gouveia, Geysa Brito...**Pow, para elas fico sem palavras que descrevam todo o agradecimento e carinho que sinto por vcs!!!

À CAPES pelo suporte financeiro.

A todos vcs por sua boa energia, seu sorriso, sua companhia, por me fazer sentir em casa mesmo a mil km de distancia e a todos que direta e indiretamente contribuíram para que eu chegasse até aqui.

Se faltou alguém foi por déficit de atenção e não por déficit de carinho!!!

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
	1.1 Objetivos.....	4
	1.1.1 Geral	4
	1.1.2 Específicos.....	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
	2.1 Etanol.....	5
	2.1.1 Fontes de Emissão de Álcoois para a Atmosfera.....	6
	2.1.1.1 <i>Emissões Naturais</i>	6
	2.1.1.2 <i>Emissores Antropicas</i>	7
	2.1.2 Transporte, distribuição e transformação ambiental.....	7
	2.1.3 Reações do etanol na atmosfera.....	8
	2.1.4 Toxicidade.....	10
	2.1.5 Metodologias de amostragem	10
	2.1.6 Concentrações na atmosfera.....	12
	2.2 Acetaldeído e formaldeído	15
	2.2.1 Fontes de Emissão de Áldeídos para a Atmosfera.....	15
	2.2.1.1 <i>Emissões Naturais</i>	15
	2.2.1.2 <i>Emissores Antropicas</i>	16
	2.2.2 Transporte, distribuição e transformação ambiental.....	18
	2.2.3 Reações dos aldeídos na atmosfera.....	19
	2.2.4 Importancia na atmosfera.....	21
	2.2.5 Toxicidade.....	22
	2.2.6 Metodologias de amostragem.....	22
	2.2.7 Concentrações na atmosfera.....	23
3	PARTE EXPERIMENTAL	25
	3.1 Area de estudo: Salvador-Bahia.....	25
	3.1.1 Fontes de emissão e frota veicular.....	26
	3.1.2 Clima e índices pluviométricos em Salvador.	27
	3.2 Metodologia	29

3.2.1	Locais de amostragem	29
3.2.1.1	<i>Av. Sete de Av. Sete de Setembro, trecho Corredor da Vitória (Museu Geológico)</i>	29
3.2.1.2	<i>Avenida Luiz Viana Filho ou Av. Paralela (Centro Administrativo da Bahia)</i>	30
3.2.1.3	<i>Avenida ACM (Sede SEFAZ, Rio Vermelho)</i>	30
3.2.1.4	<i>Local Controle: Avenida Oceânica (Hotel Othon, Ondina)</i> ..	30
3.2.2	Protocolo de amostragem.....	30
3.2.2.1	<i>Procedimento e equipamentos para coleta de aldeídos</i>	30
	A. <i>Preparo dos Cartuchos.</i>	
	31
	B. <i>Equipamento e condições de amostragem.</i>	32
3.2.2.2	<i>Procedimento e equipamentos para coleta de etanol</i>	34
	A. <i>Preparo das ampolas.</i>	35
	B. <i>Amostragem do ar com ampola reacional</i>	37
3.2.2.3	<i>Protocolo de análise de aldeídos</i>	38
	A. <i>Reagentes e soluções</i>	38
	B. <i>Preparo da amostra e análise por HPLC</i>	39
3.2.2.4	<i>Protocolo de análise de Etanol</i>	40
	A. <i>Reagentes e soluções</i>	40
	B. <i>Análise de etanol por CG_DCE</i>	41
3.2.3	Bancos de campo.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Variação Diurna	44
4.1.1.	<i>Avenida Luiz Viana Filho ou Av. Paralela (Centro Administrativo da Bahia)</i>	44
4.1.2.	<i>Avenida ACM (Sede SEFAZ, Rio Vermelho)</i>	46
4.1.3.	<i>Av. Sete de Setembro, trecho corredor da Vitória (Museu Geológico)</i>	49
4.1.4.	<i>Estação de controle: Avenida Oceânica (Hotel Othon, Ondina)</i> ..	52
4.2	Variação Espacial	55
4.3	Comparação dados progressos	57
4.4	Calculos Unidades de Risco	60

5 CONCLUSÕES	63
6 REFERÊNCIAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Croqui representativo das camadas topográficas de Salvador.	26
Figura 2.	Distribuição da frota veicular na cidade de salvador, Junho 2011	27
Figura 3.	Distribuição de combustível por tipo de veículo, ano 2003.	27
Figura 4.	Gráficos climatológicos para Salvador.	28
Figura 5.	Gráfico de variação de pluviosidade (mm) pelos meses do ano de 2010 em Salvador	28
Figura 6.	Sistema de coleta de Aldeídos: Cartucho de silicagel impregnado com DNPH	31
Figura 7.	Sistema de amostragem de aldeídos: Diagrama (A) e Fotos (B)	33
Figura 8.	Ampola Reacional	35
Figura 9.	Procedimento seguido para condicionamento da ampola de vidro usada na coleta de etanol.	37
Figura 10.	Esquema seguido para síntese dos padrões de acetaldeído e formaldeído, e preparo da solução de estoque.	39
Figura 11.	Perfil diário das concentrações de a. Formaldeído e b. Acetaldeído para amostragem feita na estação Av. Paralela, Salvador-BA, maio/2011	44
Figura 12.	Variação a) das concentrações medias de formaldeído e acetaldeído e b) da relação das concentrações médias de formaldeído/acetaldeído ao longo do dia na estação Av. Paralela, Salvador-BA, maio/2011	45
Figura 13.	Perfil diário das concentrações de a) Formaldeído e b) Acetaldeído na estação Av. ACM, Salvador-BA, abril-maio/2011	46
Figura 14.	Variação a) das concentrações medias de formaldeído e acetaldeído e b) da relação das concentrações médias de formaldeído/acetaldeído ao longo do dia na estação Av. ACM, Salvador-BA, abril-maio/2011	47
Figura 15.	Variação a) das concentrações de etanol diferenciado por dia de amostragem e b) das concentrações médias de etanol em	48

diferentes horários na estação Av. ACM, Salvador-BA, abril-
maio/2011

- Figura 16.** Perfil diário das concentrações de a) Formaldeído e b) Acetaldeído na estação Av. Sete de Setembro, trecho corredor da Vitória, Salvador-BA, fevereiro-março/2011 **49**
- Figura 17.** Variação a) das concentrações médias de formaldeído e acetaldeído e b) da relação das concentrações médias de formaldeído/acetaldeído ao longo do dia na estação Av. Sete de setembro, trecho corredor da Vitória, Salvador-BA, fevereiro-março/2011 **50**
- Figura 18.** Variação a) das concentrações de etanol diferenciado por dia de amostragem e b) das concentrações médias de etanol em diferentes horários na estação Av. Sete de setembro, trecho corredor da Vitória, Salvador-BA, fevereiro-março/2011 **51**
- Figura 19.** Perfil diário das concentrações de a) Formaldeído e b) Acetaldeído na estação Othon, na Av. Oceânica, Salvador-BA, março-abril/2011 **52**
- Figura 20.** Variação a) das concentrações médias de formaldeído e acetaldeído e b) da relação das concentrações médias de formaldeído/acetaldeído ao longo do dia na estação Othon, na Av. Oceânica, Salvador-BA, março-abril/2011 **53**
- Figura 21.** Variação a) das concentrações de etanol diferenciado por dia de amostragem e b) das concentrações médias de etanol em diferentes horários na estação Othon, na Av. Oceânica, Salvador-BA, março-abril/2011 **54**
- Figura 22.** Variação das concentrações de Acetaldeído e Formaldeído, e razão das concentrações de Formaldeído e acetaldeído no período de fevereiro a maio de 2011, em diferentes locais da cidade de Salvador-BA, Brasil. **56**
- Figura 23.** *Variação das concentrações de Etanol no período de 23/02/11 até 30/05/11, em diferentes locais da cidade de Salvador-BA, Brasil.* **56**
- Figura 24.** Comparação das concentrações de acetaldeído, formaldeído e **57**

razão entre as mesmas, medidas nas campanhas feitas em 1997 e 2011 na Estação Avenida Sete de Setembro, Trecho Corredor da Vitória em Salvador-BA.

- Figura 25.** Comparação das concentrações de etanol medidas nas campanhas feitas em 1997 e 2011 na Estação Avenida. Sete de Setembro, Trecho Corredor da Vitória. **59**
- Figura 26.** Histórico de Vendas de diferentes Combustíveis na cidade de Salvador no período de julho 2010 até maio 2011 **60**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades físicas do etanol	5
Tabela 2	Técnicas de amostragem de Etanol com/Sem Pre-concentração em diferentes atmosferas.	11
Tabela 3	Concentrações de etanol na atmosfera em diversos locais do mundo.	13
Tabela 4	Concentrações de Formaldeído e Acetaldeído na atmosfera em diversos locais do mundo.	24
Tabela 5	Localização das estações de coleta e períodos de amostragem	29
Tabela 6	Condições instrumentais utilizadas para determinação de aldeídos por HPLC.	40
Tabela 7	Condições instrumentais utilizadas para determinação de etanol por derivatização nítrica em fase gasosa	42
Tabela 8	Coeficiente de correlação linear entre formaldeído, acetaldeído, dióxido de enxofre e dióxido de nitrogênio amostrados na estação Av. Paralela, Salvador-BA, maio/2011.	46
Tabela 9	Coeficiente de correlação linear entre formaldeído, acetaldeído, e etanol amostrados na estação Av. ACM, Salvador-BA, abril-maio/2011.	48
Tabela 10	Coeficiente de correlação linear entre formaldeído, acetaldeído, e etanol amostrados na estação Av. Sete de setembro, trecho corredor da Vitória, Salvador-BA, fevereiro-maço/2011	50
Tabela 11	Coeficiente de correlação linear entre formaldeído, acetaldeído, e etanol amostrados na estação Othon, Av. Oceânica, Salvador-BA, maço-abril/2011	53
Tabela 12	Resumo das concentrações médias de acetaldeído, formaldeído, etanol e razão entre as concentrações Formaldeído/Acetaldeído. Salvador-BA, fevereiro-maio/2011.	55
Tabela 13	Estimativa de Risco calculado para Acetaldeído e	60

Formaldeído conforme resultados obtidos nas campanhas
2011 e 1997

Tabela 14 Estimativa de Risco calculado para Acetaldeído e
Formaldeído conforme resultados obtidos em campanhas de
2011 e 1988.

