

# 1. INTRODUÇÃO

---

O desenvolvimento industrial e o crescimento populacional, com o consequente aumento da frota veicular nas diferentes regiões urbanas, tem mudado substancialmente a composição e a química atmosférica em diferentes países. Fatores como: o perfil desta frota, o tipo de combustível usado, parâmetros meteorológicos e a topografia da região influenciam nas características atmosféricas destas zonas. (EPA, 1997; WHO/UNEP, 1992)

Estas mudanças na dinâmica das grandes cidades trazem importantes repercussões na saúde da população e, eventualmente, refletindo em políticas públicas que procuram diminuir a quantidade de agentes químicos lançados para o meio ambiente. Entre as alternativas estudadas, o uso de biocombustíveis como biodiesel e álcool, surgiu como uma proposta que, além de propiciar certa independência dos combustíveis fósseis com uma alternativa de energia renovável, oferece benefícios significativos na qualidade do ar com respeito a menores emissões de alguns compostos como CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, MP e hidrocarbonetos, assim como a eliminação de chumbo no ar proveniente de fontes móveis. (Bishop and Stedman, 1990; Chang, T. *et al*, 1991; Romieu, I. *et al*, 1991; Agarwal, 2007; Cheung *et al*, 2009; Anderson, L., 2009)

Embora a diminuição nas emissões de certos compostos regulados tenha sido alcançada e bem documentada, poucos são os dados publicados dos níveis de etanol na atmosfera, especialmente em cidades Brasileiras onde a frota veicular é principalmente movida por combustíveis oxigenados (H.T.-H. Nguyen *et al*, 2001; Colon *et al*, 2001). A principal preocupação quanto às emissões de etanol decorre do fato de, mesmo no motor do veículo durante a combustão ou uma vez emitido, o etanol reage facilmente com radicais livres, especialmente OH<sup>•</sup> levando à formação de acetaldeído, composto carbonílico de grande reatividade e toxicidade envolvido na formação de nitrato de peroxiacetila (PAN), e sulfeto de dietila (DES), os quais são altamente prejudiciais à saúde humana. Alguns estudos apontam o DES como

provável agente cancerígeno (Finlayson-Pitts & Pitts, 1986; Atkinson, 1990; EPA, 1997; Grosjean, 1997; Pereira & Andrade, 1998; IARC, 1999).

A liberação do etanol para o ar, está influenciada em parte pelo seu processo produtivo e de estocagem, e, em grande medida, às perdas relacionadas sob a forma de gases liberados no escapamento do veículo e as correspondentes emissões evaporativas. (de Andrade, 1994; EPA, 1997; Botelho, 2000;).

Por sua vez, várias pesquisas trazem evidências que ligam o uso dos biocombustíveis, incluindo metanol, etanol, biodiesel e éter metil terbutílico (MTBE) ao aumento nas concentrações de compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas), cuja toxicidade e reatividade na atmosfera é muito maior quando comparados com os alcoóis. (Grosjean *et al*, 1990; Altshuller, 1991a, 1993; Gaffney *et al*, 1997; Bakeas *et al*, 2003; Cheung *et al*, 2009; Anderson, L., 2009)

Os compostos carbonílicos são considerados compostos ubíquos da atmosfera por serem emitidos a partir de uma grande variedade de fontes naturais e antropicas. São liberados diretamente como poluentes primários provenientes de procesos industriais e de fontes móveis, ou como produto da foto-oxidação de hidrocarbonetos e de outros compostos orgânicos. (Grosjean *et al*, 1990; Altshuller, 1991a,b; Hoekman, 1992; Carter, 1994; Atkinson, 1997; Grosjean *et al*, 2002; Possanzini *et al*, 2002; Bakeas *et al*, 2003; Martins and Arbillá, 2003; Correa, S. *et al*. 2010). Entre as vias mais conhecidas para sua degradação ou remoção da atmosfera, encontra-se a fotólise e reação com radicais  $\bullet\text{OH}$  prioritariamente, assim como reações com  $\text{HO}_2\bullet$ ,  $\text{O}_3$ , e  $\text{NO}_3\bullet$  e os processos de deposição seca e úmida. (Carlier *et al*, 1986; Finlayson-Pitts & Pitts, 1986; United Nations Environment Programme, 1989; Seinfeld and Pandis, 2000)

Os aldeídos são constituintes importantes na química atmosférica por serem considerados – excetuando o formaldeído - precursores na formação de ozônio, dos nitratos de peroxiaquila (PANs), aerossol orgânico secundário em zonas urbanas, e por contribuir majoritariamente na formação de radicais livres e do “smog” fotoquímico (Singh *et al*, 1995; Finlayson-Pitts and Pitts, 1997; Atkinson, 2000; Comitee on aldehyde. National Research council, 1981; de Andrade *et al*, 2002)

Outro fator que tem despertado especial atenção aos aldeídos é a preocupação devido aos seus efeitos adversos à vegetação e especialmente à saúde pública devido à sua toxicidade, o seu potencial carcinogênico e suas propriedades mutagênicas (CEPA, 1993), incentivando estudos para seu monitoramento em ambientes limpos e em locais atingidos por fontes antrópicas (Anderson *et al*, 1996; Possanzini *et al*, 1996; Granby and Christensen, 1997).

No Brasil, país pioneiro no uso de combustíveis oxigenados, vários esforços têm sido desenvolvidos para o monitoramento de aldeídos em diferentes regiões. No entanto, a maioria dos estudos encontram-se concentrados nas grandes capitais: Rio de Janeiro e São Paulo que, por sua vez, contam com redes e programas de monitoramento do ar aliados às melhores tecnologias, em contraposição com outros estados do país onde o monitoramento é precário ou inexistente.

Um centro urbano que se encontra submetido a emissões de várias fontes poluidoras é a cidade de Salvador. A capital do estado da Bahia, conta com uma população aproximada de 2,7 milhões de habitantes, distribuídos em uma área peninsular de 361 km<sup>2</sup>. Impactada não só pela influencia de três grandes núcleos: O Pólo Industrial de Camaçari, a Refinaria Landolfo Alves (RLAM) e o Complexo Industrial de Aratu, a terceira cidade mais populosa do Brasil, segundo o último censo do IBGE, sofre o impacto de uma frota veicular de 752 028 veículos.

A ausência de dados atuais relativos a compostos carbonílicos e etanol em ambientes externos da cidade de Salvador, principalmente depois da introdução do carro flex e redução atual relativa de uso de álcool como combustível incentivam o estudo destes compostos na atmosfera desta cidade de grande importância econômica e social, especialmente para a região nordeste do país.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1. *Objetivo Geral*

Verificar a variação espacial e diurna de formaldeído, acetaldeido e etanol em ambientes externos de diferentes locais da cidade de Salvador, visando contribuir para a compreensão do comportamento destes compostos em regiões urbanas impactadas pelo uso de combustíveis oxigenados por fontes móveis.

### 1.1.2. **Objetivos específicos**

- ✓ Determinar a concentração de formaldeído, acetaldeido e etanol em quatro locais selecionados estrategicamente em função do tráfego veicular.
- ✓ Verificar a variação diurna dos níveis de formaldeído, acetaldeido e etanol nos locais selecionados para amostragem.
- ✓ Avaliar o risco de exposição para a população aos níveis de acetaldeido, formaldeído e etanol obtidos.
- ✓ Comparar as informações obtidas com dados anteriores para verificar a evolução nas emissões deste tipo de compostos levando-se em consideração a influência do incremento da frota veicular aliado aos avanços da tecnologia de motores de combustão veicular.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Um incremento nas emissões de aldeídos tem causado especial interesse em cidades onde o uso de combustíveis oxigenados tem aumentado consideravelmente. De modo geral serão abordados o acetaldeído e formaldeído como os compostos carbonílicos mais abundantes na exaustão dos veículos, assim como o etanol por influenciar diretamente na formação de acetaldeído, sendo precursor deste. As principais características destes compostos são apresentadas a seguir.

### 2.1 ETANOL

A reatividade e propriedades físicas e químicas do etanol, assim como dos alcoóis, dependem principalmente da presença do grupamento funcional hidroxila (OH) que confere polaridade à molécula, promove interações moleculares via ligações de hidrogênio, assim como propicia as possibilidades de quebra da ligação C-OH ou CO-H. A substituição ou eliminação do grupo de saída, permite a oxidação do álcool produzindo acetaldeído e ácido acético, a redução do mesmo produzindo eteno, ou ainda dando origem a haletos de alquila, éteres e ésteres dentre outros (Morrison & Boyd, 1996; Botelho, 2000). A Tabela 1 sumariza as propriedades físicas do etanol.

*Tabela 1. Propriedades físicas do etanol*

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Ponto de congelamento, °C	-114,1
Ponto de ebulição, °C	78,3
Temperatura crítica, °C	243,1
Pressão crítica, kpa	6383,5
Calor de fusão, J/g	104,6

Calor de vaporização no ponto de ebulição, J/g	839,3
Calor de combustão a 25°C, J/g	29.676,7
Limite de inflamabilidade no ar:	
Inferior, vol. %	4,3
Superior, vol. %	19,0
Temperatura de autoignição, °C	793
Ponto de fulgor (vaso fechado), °C	14
Calor específico do líquido a 25 °C, J/g.K	2,42
Solubilidade em água	Miscível
Densidade a 25°C, g cm <sup>-3</sup>	0,789
Viscosidade do líquido a 25 °C, cP	1,17
Constante dielétrica a 25 °C	25,7

---

**Fonte: Kirk – Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (1980)**

O etanol reage facilmente com radical OH<sup>•</sup> e com os NO<sub>x</sub> levando à formação de acetaldeído, nitrato de peroxiacetila (PAN), sulfeto de dimetila e de dietila (DMS e DES), cujos compostos são altamente prejudiciais à saúde humana. Alguns estudos apontam o DMS e DES como prováveis agentes cancerígenos (IARC, 1999)

### **2.1.1 Fontes de Emissão de Álcoois para a Atmosfera**

#### **2.1.1.1 Emissões Naturais**

Sabe-se que as plantas emitem uma considerável quantidade de compostos orgânicos voláteis (VOCs) para a atmosfera. Especificamente o etanol atmosférico é emitido por diferentes fontes naturais incluindo vegetação, solos, águas doces e salgadas e decomposição de matéria orgânica por ação microbológica (Howard, 1991; Singh *et al*, 1995; Kesselmeier *et al*, 2000, 2002; Kuhn *et al*, 2002, 2004; Rottenberger *et al* 2004)

- ✓ O etanol é emitido pelas plantas, por exemplo, como produto de reações fermentativas para obtenção de energia a partir da glucose, ou quando submetidas a estresse pela exposição a gases ácidos como SO<sub>2</sub> e óxidos de nitrogênio, tem se encontrado emissões de etanol nas folhas das arvores. (Kimmerer & MacDonald, 1987; Howard, 1991; Singh, *et al*, 1995; Fehsenfeld *et al*, 1992; Kirstine *et al*, 1998; Kesselmeier *et al*, 2000, 2002; Rottenberger *et al* 2004; Oliva, 2006)
- ✓ É produzido como produto da degradação de lodos e esgotos e pela decomposição microbiológica de rejeitos de animais. (Babich & Stotzky, 1974; Howard, 1991) .
- ✓ É encontrado nas emissões vulcânicas. (Graedel, 1978)

### **2.1.1.2 Emissões Antrópicas**

As fontes antrópicas deste composto estão associadas à sua produção industrial para uso em aplicações como solvente ou em indústrias de alimentos, e principalmente, para seu uso como combustível veicular, já consolidado como uma alternativa de energia mais “limpa” quando comparado com os combustíveis fósseis (WHO/UNEP, 1992; EPA, 1997; de Andrade, 1998). O aumento populacional em regiões urbanas associado ao crescimento da frota veicular e o uso deste tipo de combustível, permite prever que as emissões de etanol são influenciadas em parte pelo seu processo produtivo e de estocagem, porém principalmente, às perdas relacionadas sob a forma de gases liberados no escapamento dos veículos e as correspondentes emissões evaporativas. (WHO/UNEP, 1992; EPA, 1997; Botelho, 2000)

### **2.1.2 Processos de remoção nos diferentes compartimentos ambientais:**

De forma geral o etanol reage rapidamente na atmosfera ou é biodegradado nos solos e aquíferos, sendo removido do meio em poucas horas ou alguns dias

dependendo das condições físicas ou químicas a que esteja exposto e da matriz em que se encontre.

**Solo:** Neste compartimento, o etanol é rapidamente volatilizado, lixiviado e/ou biodegradado (por processos aeróbicos ou anaeróbicos), dada sua baixa toxicidade e pouca absorção nos sólidos suspensos e sedimentos. (Meylan WM et al, 1992; Gaffney JS et al, 1987; Corseuil HX et al, 1998; Cetesb, 1990; Howard, 1991). Estudos feitos reportaram a degradação de etanol pela ação de microorganismos em termos de poucos dias, mas pode normalmente ser lixiviado para o lençol de água. (Cetesb, 1990; Howard, 1991; Corseuil HX et al, 1998)

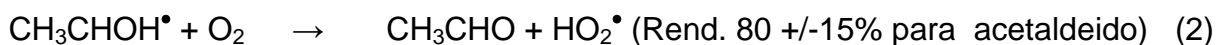
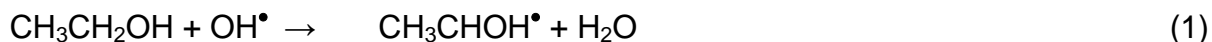
**Água:** Quando liberado em sistemas aquáticos, o etanol é volatilizado e biodegradado sem que seja adsorvido no solo ou sedimentos. (Swann RL et al, 1983; Meylan WM et al, 1992; Lyman WJ et al, 1990; Gaffney JS et al, 1987; Corseuil HX et al; 1998) Não é susceptível a hidrólise ou fotólise na superfície das águas (Howard, 1991), e é pouco persistente em ambientes aquáticos, sendo degradado em poucos dias. (Corseuil HX et al, 1998). O tempo estimado de volatilização para condições simuladas em rios e lagos são de 3 a 39 dias respectivamente. (Gaffney JS et al; 1987)

**Ar:** Devido a sua pressão de vapor a 25 °C e 59.3 mm Hg, existe na atmosfera na fase de vapor (Daubert, TE; Danner, RP; 1989). Nela, pode ser removida por deposição seca ou úmida e, em maior escala, por processos oxidativos pela reação com os radicais hidroxila livres na atmosfera. O tempo estimado para esta reação varia de 0,4 até 36 dias, em função da concentração do OH<sup>•</sup> (Grosjean, 1997, Atkinson, 1989).

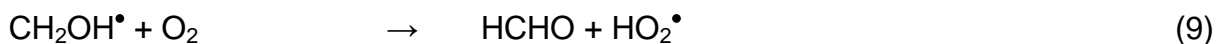
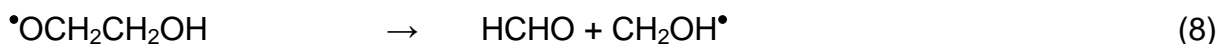
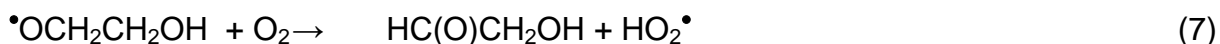
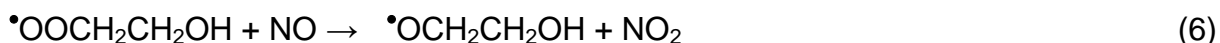
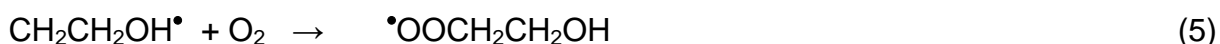
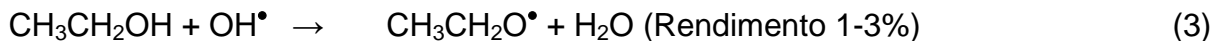
### **2.1.3 Reações de etanol na atmosfera:**

A principal via de remoção de etanol na atmosfera é a oxidação até acetaldeído envolvendo radicais OH<sup>•</sup> (Finlayson-Pitts & Pitts, 1986; Atkinson, 1990; Grosjean, 1997):





Alternativas da reação de etanol com o radical hidroxila na atmosfera são:



A falta de dados com respeito à determinação de hidroxiacetaldeído tem impedido estabelecer a importância das últimas reações nos processos de remoção de etanol.

Outra via de remoção de etanol são as reações com  $\text{NO}_3^\bullet$ , características de locais com baixos índices de radicais  $\text{OH}^\bullet$ , (Langer & Ljungstrom, 1995) :



A seqüência de equações para formação de PAN a partir de acetaldeído serão apresentadas na seção dos aldeídos. Porém, as reações expostas evidenciam a importância de conhecer e reduzir os níveis de etanol na atmosfera como medida que poderá influenciar e diminuir as concentrações de acetaldeído, e

de forma indireta, de ozônio, nitrato de peroxiacetila (PAN), e a formação de smog fotoquímico (Tanner & Meng, 1984; Gushee, 1992; Finlayson-Pitts & Pitts, 1993).

#### **2.1.4 Toxicidade**

O etanol não é considerado muito tóxico, de tal forma que em um ambiente apropriadamente ventilado, a probabilidade de intoxicação por inalação é baixa. O valor limite de tolerância para o vapor no ar foi determinado em 1000 ppm, para uma exposição temporal média (TWA) de 8 horas. A quantidade mínima detectada pelo odor é referida como sendo de 350 ppm. Exposições a concentrações de 5000 a 10000 ppm resultam em irritação dos olhos e das membranas e mucosas do trato respiratório superior (Sax, 1975).

#### **2.1.5 Determinação na atmosfera**

Existem múltiplas técnicas de amostragem de etanol, no entanto as alternativas existentes são muito complexas e caras e, por isso, pouco adequadas ao monitoramento, principalmente contínuo, limitando o entendimento das mudanças na fotoquímica atmosférica.

Uma adaptação da compilação feita por Botelho, 2000, das metodologias de amostragem existentes para etanol é apresentada na tabela 2.

**VER ARQUIVO TABELA 2. Tecnicas de amostragem de Etanol com / sem  
preconcentração em diferentes atmosferas**

### 2.1.6 Concentrações na atmosfera:

Schilling e colaboradores, 1999, desenvolveram um método fluorimétrico contínuo para determinação de etanol em ambientes externos com derivatização enzimática. O método foi testado em Cubatão, São Paulo, durante maio de 1996, obtendo concentrações na faixa de 20-360 ppb de etanol. (Schilling *et al*, 1999)

Pereira e colaboradores em 1999, desenvolveram uma técnica usando cartuchos de florisil, seguidos da análise por cromatografia gasosa com detetor de ionização em chama (CG-FID). Foram coletadas amostras em São Paulo, Salvador e Rio de Janeiro, obtendo-se concentrações de etanol de 36,2; 65,4 e 66,4 ppb respectivamente. (Pereira *et al*, 1999)

Nguyen e colaboradores, 2001, amostraram etanol usando a técnica de derivatização, para análise de alquilnitrito por cromatografia gasosa com detetor de captura de elétrons (CG-DEC), comparando as concentrações obtidas em São Paulo, Brasil, e Osaka, Japão –Vide tabela 3-. (Nguyen *et al*, 2001)

Grosjean e colaboradores reportaram em 1998, medidas de etanol em amostras com canister em Porto Alegre, para amostragens feitas em 1996 e 1997. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. (CG-MS) e cromatografia gasosa com detetor de ionização em chama (CG-FID). Durante este período em Porto Alegre havia 17% dos veículos operando com etanol hidratado. A média das concentrações obtidas foi de 12,1 ppb. (Grosjean *et al*, 1998a, 1998b)

Uma adaptação da compilação feita por Botelho, 2000, das concentrações de etanol em diferentes locais do mundo é apresentada na tabela 3.

**VER ARQUIVO TABELA 3. Concentrações de etanol na atmosfera em diversos locais do mundo**

**VER ARQUIVO TABELA 3. Concentrações de etanol na atmosfera em diversos locais do mundo**

## 2.2 ACETALDEIDO E FORMALDEIDO

O formaldeído e acetaldeído são os compostos carbonílicos mais abundantes na atmosfera (Anderson *et al*, 1996). Pertencentes ao grupo orgânico dos aldeídos, as propriedades físicas e químicas destas espécies químicas estão definidas pela presença do grupamento funcional carbonila (C=O) localizado na extremidade de uma cadeia carbônica.

São considerados compostos endógenos e ubíquos da atmosfera pela sua ocorrência na maioria das formas vivas, incluindo humanos, e devido à grande quantidade de fontes que os emitem no ar, sendo liberados neste compartimento ambiental por diversas fontes que tem desde ocorrência natural até formação secundária devido a reações fotoquímicas. Desta forma são considerados poluentes tanto primários (diretamente emitidos) como secundários (formados na atmosfera). (Grosjean *et al*, 1990; Altshuller, 1991a,b; Hoekman, 1992; Carter, 1994; Atkinson, 1997; EPA, 1999; de Andrade, 2002; Grosjean *et al*, 2002; Possanzini *et al*, 2002; Bakeas *et al*, 2003; Martins and Arbilla, 2003; Correa, S. *et al*. 2010).

A alta reatividade destes compostos permite sua remoção da atmosfera por diferentes vias, principalmente por fotólise e reação com radicais livres OH<sup>\*</sup>, levando a formação de outros compostos de importância na química atmosférica como ozônio, nitratos de peroxiacetila (PAN) – no caso do acetaldeído-, aerossol orgânico secundário em zonas urbanas, e contribuir majoritariamente na formação de radicais livres e do *smog* fotoquímico. (Carlier *et al*, 1986; United Nations Environment Programme, 1989; Singh *et al*, 1995; Finlayson-Pitts and Pitts, 1997; Atkinson, 2000; Seinfeld and Pandis, 2000; de Andrade *et al*, 2002; Martins *et al*, 2007, 2009)

### 2.2.1 Fontes de Emissão de Aldeídos para a Atmosfera

#### 2.2.1.1 Emissões Naturais

As fontes naturais destes compostos contribuem de forma pouco significativa no balanço de massa atmosférico destas espécies em locais com a influência de fontes antrópicas.

- ✓ Podem ser encontrados em ambiente remotos provenientes de emissões vegetativa's (por diferentes mecanismos como respiração, degradação, entre outros), e produção microbiológica como subproduto em processos de fermentação, sendo a presença dos compostos carbonílicos de alto peso molecular, olefinas e aldeídos aromáticos mais freqüente neste tipo de ambiente. (Yokouchi et al, 1990; Hsieh et al, 1999; Pauxbaum, 1997; EPA, 1999; de Andrade, 2002)
- ✓ A principal fonte de emissão de compostos carbonílicos para a atmosfera é constituída pela queima espontânea de florestas, encontrando-se formaldeído, acetaldeído, propanal, butanal e propanona principalmente. Outros aldeídos alifáticos, olefínicos, aromáticos e cíclicos também são encontrados neste tipo de emissões. (Committee on Aldehyde, National Research Council; 1981; de Andrade, 2002; Oliva, 2006)
- ✓ Produção de aldeídos por alguns insetos e sua presença em excrementos de animais e em gases vulcânicos também tem sido reportadas na literatura. Entre os compostos carbonílicos (CC) emitidos encontram-se acetaldeído, propionaldeído, metilpropanal, 2 ou 3-metilbutanal, e cetonas como propanona, butanona e butenona, metil-acroleína (Committee on Aldehyde, National Research Council; 1981; Carlier et al, 1986; Stoiber et al; 1971;; de Andrade, 2002; Oliva, 2006).
- ✓ Pela degradação fotoquímica de compostos orgânicos biogênicos (Helas et al, 1997; Atkinson & Arey, 2003; Oliva, 2006).

### **2.2.1.2 Emissões Antrópicas**

Os compostos carbonílicos são liberados diretamente como poluentes primários provenientes de processos industriais, fontes móveis e queima de biomassa, assim como de fontes secundárias, sendo formados *in situ* mediante a foto-oxidação dos hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos. (Grosjean *et al*, 1990; Altshuller, 1991a,b; Hoekman, 1992; Carter, 1994; Atkinson, 1997; Grosjean



*et al*, 2002; Possanzini *et al*, 2002; Bakeas *et al*, 2003; Martins and Arbilla, 2003; Correa, S. *et al*. 2010).

Entre as principais fontes antropogênicas de compostos carbonílicos podem ser citadas:

- ✓ Emissões evaporativas do processo produtivo em refinarias e diferentes indústrias que sintetizam ou transformam compostos carbonílicos como por exemplo na produção de tintas, vernizes ou plástico. (Committee on Aldehyde, National Research Council; 1981; de Andrade *et al*, 2002)
- ✓ Procedentes de processos de combustão, e em especial pela queima de combustíveis por fontes veiculares. As emissões provenientes dos motores dos veículos são consideradas a maior fonte dos compostos carbonílicos, sendo o formaldeído o CC majoritário na exaustão dos veículos, chegando até 50-70% dos carbonílicos queimados emitidos na atmosfera. (19, método TO11A EPA; Miguel and Andrade, 1990; de Andrade and Miguel, 1985; de Andrade, 2002).
- ✓ O incremento no uso de combustíveis oxigenados como metanol, etanol e biodiesel, tem trazido especial atenção sobre o estudo de aldeídos devido a evidência documentada de que o uso de combustíveis oxigenados possa ser uma fonte de emissão potencial de aldeídos, cuja toxicidade e reatividade é maior quando comparado com os alcoóis (Grosjean *et al*, 1990; Gaffney *et al*., 1997; (National Research Council, 1996; Tanner *et al*. 1988; Grosjean *et al*, 1990; Nefussi, *et al*, 1981; de Andrade, 2002)
- ✓ A Produção como Poluente Secundário: Além das emissões primárias de formaldeído no escapamento dos veículos, a formação secundária proveniente da fotooxidação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, e compostos orgânicos presentes na atmosfera, constituem também uma importante fonte. Tanto hidrocarbonetos antropogênicos como biogênicos (ex. isopreno) levam a formação *in situ* de carbonílicos, especialmente formaldeído. (Altshuller, 1993; Seila *et al*, 2001; de Andrade 2002). A maior fonte secundária de aldeídos na

atmosfera, é constituída pela complexa fotooxidação envolvendo compostos orgânicos voláteis (VOCs) e óxido de nitrogênio (20, 21, Metodo TO11A EPA).

- ✓ Provenientes das reações de compostos orgânicos, principalmente alcanos e alcenos, e, em menor proporção, alcoóis, éteres e compostos aromáticos, com radicais livres como HO•, HO<sub>2</sub>•, O<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub>. (Committee on Aldehyde, National Research Council, 1981; Carlier et al, 1986; Pimentel and Arbilla, 1997; EHC 89; de Andrade, 2002)

### **2.2.2 Processos de remoção ambiental:**

A principal via de remoção dos compostos carbonílicos da atmosfera consiste na fotólise e da reação com radicais OH• (Committee on Aldehyde, National Research Council, 1981; Carlier et al, 1986; EHC, 89; Grosjean et al, 1983 de Andrade 2002). O transporte entre os diferentes compartimentos ambientais para acetaldeído é limitado, devido a sua alta reatividade. Porém, pode haver transferência deste composto dos solos e aquíferos para o ar devido a alta pressão de vapor e baixo coeficiente de sorção. É removido dos solos e aquíferos por processos de degradação biológica em condições aeróbicas e anaeróbicas.

**Solo:** Neste compartimento, e em presença de umidade, os compostos carbonílicos são rapidamente biodegradados em condições aeróbicas e anaeróbicas. Apresenta pouca adsorção em partículas sólidas do solo, volatilizando rapidamente das superfícies secas. (Lyman et al., 1982; Koch & Nagel, 1988; Environmental Health Criteria 89, 1989; in Environmental Health Criteria 167, 1995 )

**Água:** Os compostos carbonílicos são retirados naturalmente dos aquíferos por processos de biodegradação, sendo que a volatilização dos corpos de água ou adsorção nos sólidos suspensos ou sedimentos não é esperado. (Swann RL et al, 1983; Hansch C et al, 1995; Lyman WJ et al, 1990; Betterton EA, Hoffmann MR, 1988). Existem estudos que reportam degradação de formaldeído de efluentes aquosos usando lodos ativados em 48-72 h e testes de laboratório usando água estagnada de lagos avaliando a degradação deste composto em condições aeróbicas e anaeróbicas, com tempos de 30 h e 40 h respectivamente. Com respeito

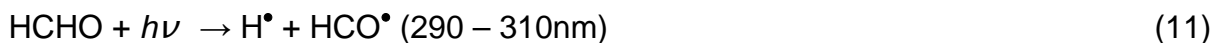
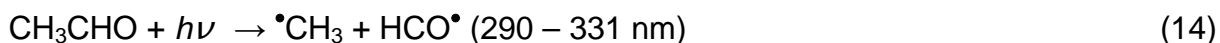
ao acetaldeído, Von Burg & Stout, 1991, reportaram tempo de vida média de 1.9 h em água de rio. (CITI, 2006; Kitchens JF et al, 1976; Hatfield R, 1957; Heukelekian H et al, 1955; Verschueren K, 2001; Hazardous Substances Databank Number: 164)

**Ar:** Os processos de deposição seca e úmida constituem sumidouros importantes para os aldeídos na atmosfera, em especial, esta última, dada a alta solubilidade dos aldeídos em água. Porém, as transformações por fotólise, reação com radical hidroxila, reação com radicais nitrato ( $\text{NO}_3^\bullet$ ) e reação com  $\text{O}_3$  constituem as principais vias de remoção destes compostos (National Research Council, 1991; Atkinson, 1994,1995; Finlayson Pitts & Pitts, 1986; Committee on Aldehyde, National Research Council, 1981; Carlier et al, 1986; EHC, 89; Atkinson and Carter, 1984; de Andrade, 2002). Devido à quantidade de vias físicas e químicas de remoção destes compostos, os tempos de vida média de formaldeído e acetaldeído na troposfera tem sido estimados na ordem de algumas horas no verão (De more *et al*, 1992); no entanto, ambos os poluentes podem ser transportados por distâncias de vários quilômetros levando a importantes implicações nos efeitos da poluição fotoquímica em áreas metropolitanas (Possanzini et al, 2002).

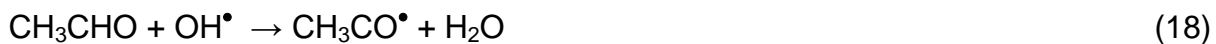
O tempo de vida estimado para acetaldeído no ar é de 10-60 horas. (Bagnall & Sidebottom, 1984; Leone & Seinfeld, 1984); este composto é reconhecido por ser precursor de PAN em atmosferas poluídas e de ácido acético, contribuindo para a acidez da chuva. (Kopczynski et al., 1974; Grosjean et al., 1983; Bagnall & Sidebottom, 1984; Moortgat & McQuigg, 1984) EHC-aceto

### **2.2.3 Reações dos aldeídos na atmosfera:**

Os compostos carbonílicos são constituintes importantes da química atmosférica, pois sua remoção influencia significativamente a formação de smog fotoquímico, PAN, ozônio e radicais livres. As principais rotas de degradação para aldeídos na atmosfera são via fotólise e reações com radicais  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  e  $\text{NO}_3^\bullet$ . (Pitts & Pitts, 1986; Grosjean, 1988, Altshuller, 1993; Possanzini ET AL, 1996; Lary and Shallcross, 2000; Seinfeld e Pandis, 2000; Martins ET AL, 2007, 2009)

**Fotólise:***Formaldeído**Acetaldeído*

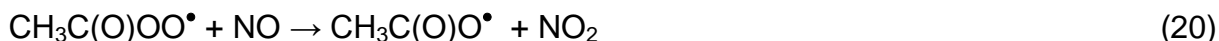
A fotólise de aldeídos aumenta a capacidade oxidante da atmosfera pela geração de radicais livres, assim como incrementa os níveis dos gases estufa CO e CH<sub>4</sub>.

**Reação com radical hidroxila – HO<sup>•</sup>:***Formaldeído**Acetaldeído*

A formação do radical peroxiacetila leva a formação de nitrato de peroxiacetila (PAN), um composto altamente irritante para os olhos, extremamente fitotóxico, e oxidante fotoquímico poderoso, pela reação:  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet + \text{NO}_2 \rightarrow$

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$  (Finlayson-Pitts & Pitts, 1993b; Grosjean, 1997; Singleton et al, 1998)

Além desta reação, o radical acetil peroxila pode também oxidar NO e gerar  $\text{NO}_2$ :



### **Reação com radical nitrato – $\text{NO}_3^\bullet$ :**

À noite, na ausência de irradiação solar e espécies como  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{HO}_2^\bullet$ , a reação dos aldeídos com  $\text{NO}_3^\bullet$  forma uma via significativa para remoção destes compostos na atmosfera. Porém, dadas as constantes de formação baixas para esta reação não constitui uma rota importante para a remoção de aldeídos:



#### *Acetaldeído*



### **2.2.4 Importância na atmosfera:**

Estes compostos são constituintes importantes na química atmosférica por serem considerados precursores na formação de ozônio, dos nitratos de peroxiacetila (PANs) – excetuando pelo formaldeído -, aerossol orgânico secundário em zonas urbanas, e contribuir majoritariamente na formação de radicais livres e do *smog* fotoquímico (Committee on Aldehyde, National Research Council, 1981; Grosjean, D, 1982; Carlier, P et al, 1986; Kalabokas et al 1988; Singh *et al*, 1995; Finlayson-Pitts and Pitts, 1997; Atkinsons, 2000; Comitee on aldehyde. National Research council, 1981; Andrade *et al*, 2002).

Como resultado dos processos fotoquímicos tem-se as seguintes conseqüências:

- ✓ Acumulação de ozônio;
- ✓ Oxidação de hidrocarbonetos a aldeídos e cetonas liderando a produção contínua de radicais  $\text{HO}_2^\bullet$  e  $\text{OH}^\bullet$ , força motriz do *smog* fotoquímico.

Conseqüentemente a determinação de aldeídos na atmosfera é de interesse pela sua importância como precursores na produção de *smog* fotoquímico, como produto de reações fotoquímicas e como a maior fonte de radicais livres na atmosfera. (Metodo TO11A, EPA)

### **2.2.5 Toxicidade**

Os compostos carbonílicos são amplamente conhecidos pelas suas propriedades mutagênicas, potencial carcinogênico e alta toxicidade, assim como seus efeitos adversos na saúde pública e vegetação (WHO 1987, CEPA, 1993 - CEPA, 1993: California Environmental Protection Agency- Air Resources board, stationary Source Divisions, Sacramento, CA, USA, 1993)

O Formaldeído é classificado pela EPA no grupo 1B (Provavelmente carcinogênico para humanos) e no grupo 1 (carcinogênico para humanos) pela Agência Internacional para pesquisa em câncer (IARC).

O Acetaldeído foi classificado pela IARC no grupo 2B possivelmente carcinogênico para humanos.

### **2.2.6 Determinação na atmosfera**

Existem várias metodologias para determinação da concentração destes compostos na atmosfera. Os métodos mais usados estão baseados em espectrometria, com uma sensibilidade de  $0,01\text{-}0,03 \text{ mg m}^{-3}$ . Outros métodos incluem colorimetria, fluorimetria, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), polarografia, cromatografia gasosa, detecção infravermelho e tubos detectores de

gás. A maioria dos métodos requerem derivatização para separação e detecção. O método analítico mais sensível, amplamente usado até agora, é baseado na reação dos compostos carbonílicos com 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) e a subsequente análise das hidrazonas formadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) ou cromatografia gasosa (CG). HPLC é o método analítico mais sensível (LD:  $2\mu\text{g m}^{-3}$  para formaldeído). Métodos mencionados no Instituto Nacional para Segurança e Saúde Ocupacional (US NIOSH) estão baseados na derivatização com a solução Girard T, seguido por análise com HPLC e detecção UV ou derivatização com 2-(hidroximetil)piridina seguido por CG-FID ( IARC Monographs formaldeído e acetaldeído).

### **2.2.7 Concentrações na atmosfera:**

São vários os estudos feitos para determinar os níveis de acetaldeído e formaldeído em diferentes locais do mundo. No Brasil, a maioria dos estudos encontram-se concentrados nas grandes capitais: Rio de Janeiro e São Paulo. Na tabela 4 estão apresentadas concentrações de formaldeído e acetaldeído na atmosfera de diferentes locais.

**VER ARQUIVO TABELA 4. Concentrações de formaldeído e acetaldeido na atmosfera em diversos locais do mundo.**



## 3 PARTE EXPERIMENTAL

---

### 3.1 ÁREA DE ESTUDO: SALVADOR - BAHIA

Salvador, capital do Estado da Bahia, está localizada na costa Nordeste do país e sua Região Metropolitana (RMS) está constituída por 10 municípios, divididos em áreas residenciais e industriais. Salvador, conta com 2.675.256 milhões de habitantes distribuídos em uma área peninsular de 361 km<sup>2</sup>. (Moura *et al.* Ano...). (Moura, T., Nery, J., Andrade, T., Katzschner, L. Mapeando as condições de conforto térmico em salvador)

A Cidade de Salvador encontra-se situada entre as latitudes: 12°45'00" e 13°7'30"Sul; e longitudes: 38°22'30" e 38°37'30"Oeste. Devido a esta localização, está caracterizada por um clima tropical quente e úmido, com umidade relativa de 80,8%, temperatura média anual do ar de 25,2°C, velocidade média do vento aproximada de 3,0 m.s<sup>-1</sup>, índices pluviométricos superiores a 1900 mm anuais e, na maior parte do ano, uma exposição à radiação solar aproximadamente perpendicular à sua superfície. (NERY *et al.*, 1997; Miranda, S., 2010).

Seu clima é marcado pela presença de dias úmidos e quentes, caracterizados por uma temperatura com poucas alterações (baixa amplitude térmica), assim como noites com temperatura mais agradável e umidade mais elevada. Este equilíbrio térmico, é mantido ainda nos dois períodos sazonais característicos: verão e inverno. (Miranda, S. 2010)

Por estar localizada numa península, a cidade conta com três fachadas continentais (NERY *et al.*, 1997): Duas viradas ao mar aberto no sentido leste e sul, e outra virada à Baía de Todos os Santos no sentido Oeste, permitindo a circulação permanente de ar vinda de várias direções, sendo caracterizada por uma direção predominante do vento proveniente de Sudeste e Sul. (Miranda, S., 2010)

Conforme a distribuição do seu relevo, Nery *et al* (1997), dividiu a cidade em três zonas geográficas diferentes: A área do planalto, o Miolo, com altitudes

variando na faixa de 60 até 100 m; a planície Atlântica ou litorânea, composta pela fachada leste, com altitudes inferiores a 40 m e a faixa da Baía de Todos os Santos, com uma topografia praticamente plana ao nível do mar. A figura 1 apresenta um diagrama identificando estas camadas.

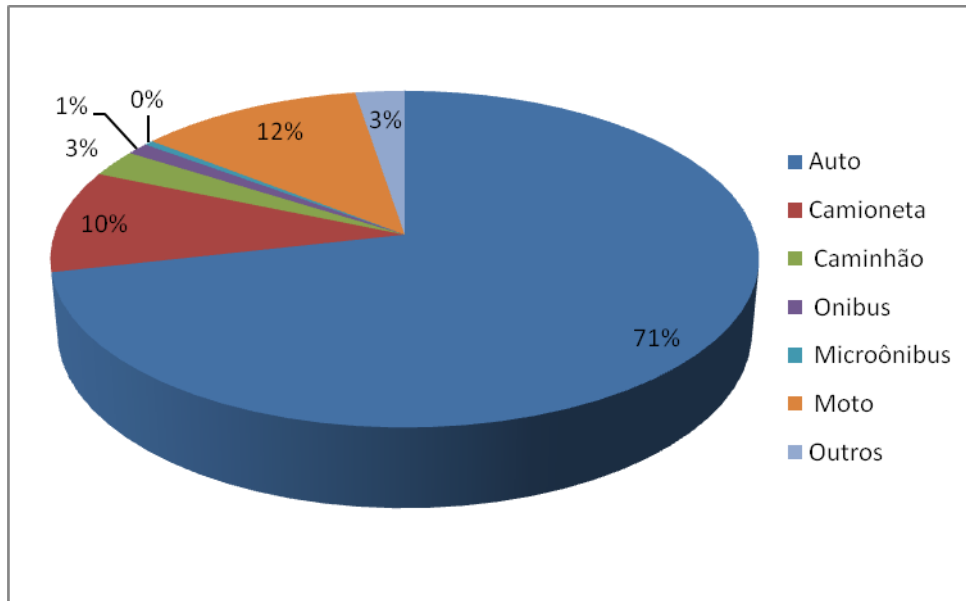


Figura 1. Croqui representativo das camadas topográficas de Salvador.  
 Fonte: Miranda, 2010.

Esta distribuição topográfica da cidade caracterizada por baixas altitudes, associada com a pouca variação térmica, permitem a penetração dos ventos alísios (sentido nordeste, sudeste e leste) para o interior da cidade o que favorece uma boa dispersão dos poluentes atmosféricos ao longo de toda a camada limite. (Botelho, M. 2000; Pimentel, D. 2008)

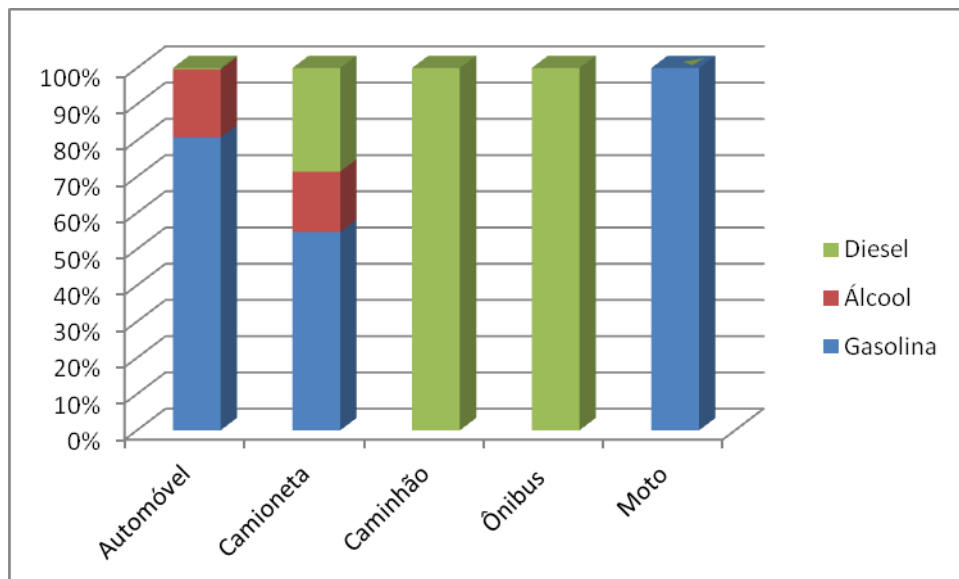
### 3.1.3 Fontes de emissão e frota veicular:

A cidade de Salvador recebe pouca influencia de emissões industriais, constituindo um centro urbano impactado principalmente por emissões veiculares, provenientes de uma frota de 752.028 veículos operando com diferentes combustíveis. As figuras 2 e 3 ilustram a distribuição da frota em salvador, para o ano 2011, e informações de tipo de combustível por veículo para o ano 2003.



**Figura 2. Distribuição da frota veicular na cidade de Salvador, Junho 2011.**

*Fonte: Elaborada a partir dos dados do Sistema Renavam/Modulo Veiculos.*



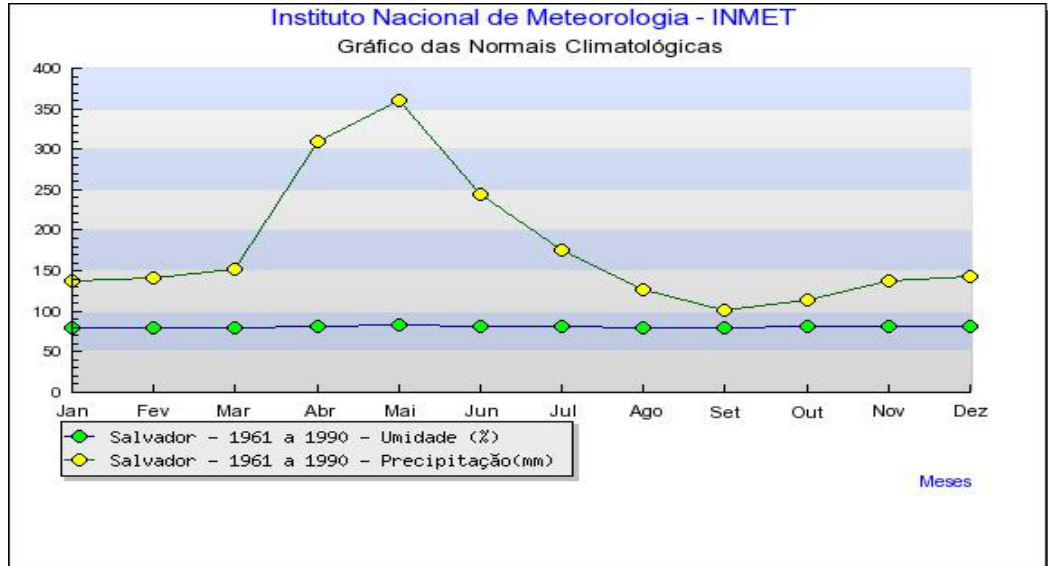
**Figura 3. Distribuição de combustível por tipo de veículo, ano 2003.**

*Fonte: Elaborada a partir de dados do Anuário Estatístico dos Transportes 2003 do SISAET- Sistema de Informações do Anuário Estatístico dos Transportes*

### 3.1.4 Clima e índices pluviométricos em Salvador:

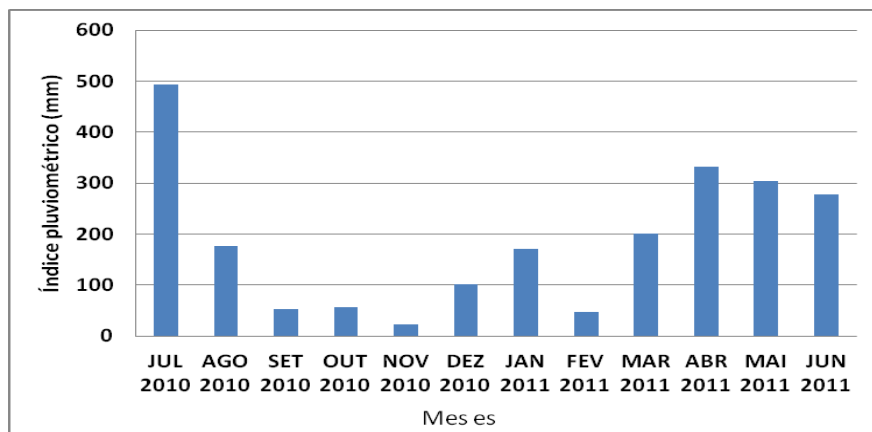
A caracterização dos períodos seco e chuvoso, na área do estudo, foi realizada a partir de dados fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia

(INMET). Na Figura 4, podem ser visualizados os dados climatológicos da cidade de Salvador, no período de 1961 à 1990.



**Figura 4. Gráficos climatológicos para Salvador**  
 Fonte: INMET, 92

No gráfico é possível observar a pouca variação da umidade ao longo do ano, assim como nos meses de abril e maio (período da coleta) apresentam os maiores índices pluviométricos. O mínimo de pluviosidade é obtido nos meses de agosto a outubro.



**Figura 5. Gráfico de variação de pluviosidade (mm) para os meses de julho de 2010 a junho de 2011 em Salvador - BA**

O gráfico representado na Figura 5 foi feito a partir dos dados disponíveis pela Defesa Civil de Salvador. Conforme é demonstrado, no período da coleta correspondente aos meses de fevereiro até maio de 2011, obteve-se os maiores índices pluviométricos caracterizando o período amostrado como período chuvoso.

## 3.2 METODOLOGIA

### 3.2.1. LOCAIS DE AMOSTRAGEM

Os locais de amostragem (abaixo descritos), foram selecionados em regiões de intenso trânsito veicular, potencialmente impactadas por grandes quantidades de emissões de fontes móveis. A tabela 5 apresenta as coordenadas geográficas da localização das diferentes estações e os períodos de coleta.

*Tabela 5. Localização das estações de coleta e períodos de amostragem*

LOCAL DE AMOSTRAGEM	LOCALIZAÇÃO	PERÍODOS DE COLETA
Estação Av. Paralela (CAB)	12°57'13.76"S 38°25'41,57"O	24-27/05/11 30/05/11
Estação Av. ACM (Sede SEFAZ-Rio Vermelho)	13°0'2.38"S 38°28'55.70"O	15 e 26/04/11 05 e 06/04/11
Estação Controle: Hotel Othon (Ondina)	13°00'38.16"S 38°30'47.75"O	30-31/03/11 01 e 07/04/11
Estação Av. Sete de Setembro, trecho Corredor da Vitória (Museu Geológico)	12°59'32.85"S 38°31'32.88"O	23 e 28/02/11 16 28/03/11

#### 3.2.1.1 Av. Sete de Setembro, trecho Corredor da Vitória (Museu Geológico)

Provida de duas faixas de rolamento, estacionamento em ambos os lados, e tráfego em dois sentidos, é uma via com grande fluxo de veículos, especialmente por interligar os bairros da orla marítima e vizinhanças à Praça da Sé e/ou Campo Grande, tornando-se um corredor de tráfego importante. A rua é extensa e

arborizada, porém margeada de prédios residenciais altos, gerando uma circulação de ar do tipo túnel de vento. Suas particularidades e o fato de existirem dados anteriores do LAQUAM gerados nesse local fez a seleção do mesmo um ponto apropriado para amostragem.

#### *3.2.1.2 Avenida Luiz Viana Filho ou Av. Paralela (Centro Administrativo da Bahia)*

É uma via importante com grande fluxo de carros, por constituir um acesso para o “Miolo” da cidade, centro administrativo, orla marítima e municípios ao norte pela Estrada do Côco. Esta avenida conta com aproximadamente 13 km de extensão, com tráfego em dois sentidos cada um com quatro faixas, separadas por um canteiro central, com largura variando em torno de 80 m, evitando assim interferências de uma pista para outra.

#### *3.2.1.3 Avenida ACM (Sede SEFAZ, Rio Vermelho)*

Constitue uma via de grande fluxo de carros e importante via de acesso para o Centro da Cidade. Comunica Orla, Rodoviária, Iguatemi, Centro e Rio Vermelho, um dos principais bairros de Salvador.

#### *3.2.1.4 Local Controle: Avenida Oceânica (Hotel Othon, Ondina)*

O local de amostragem voltado para o mar recebendo influencia direta de massas de ar vindas do Atlântico, este ponto de amostragem é bem ventilado e desprovido da influência de qualquer tipo de fonte de queima de combustível.

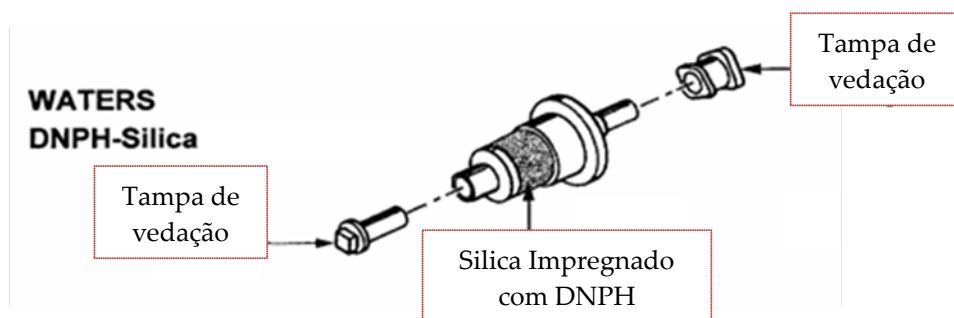
### **3.2.2 PROTOCOLO DE AMOSTRAGEM**

#### **3.2.2.1 Procedimento e equipamentos para coleta de aldeídos**

O procedimento seguido para a coleta de formaldeído e acetaldeído foi baseado no método TO-11A da USEPA fundamentada na reação entre os compostos carbonílicos e a 2,4-dinitrofenil- hidrazina (DNPH) em meio ácido, para formação das respectivas hidrazonas que são detetados por cromatografia líquida de alta eficiência. O método amostral utiliza um sólido adsorvente (sílica) impregnado com a DNPH para posterior identificação por HPLC/UV-Vis. As condições específicas para o preparo do cartucho e inserção no sistema de coleta são apresentadas a seguir.

### A. Preparo dos Cartuchos

O cartucho empregado é um tubo do tipo *sep-pak*, recheado com cerca de 360 mg de sílica gel, disponível comercialmente (Waters) para amostragem de aldeídos. Os cartuchos foram impregnados com uma solução de 2,4-dinitrofenil-hidrazina (2,4-DNPH) que reage especificamente com compostos carbonílicos, em meio ácido, para formar um composto colorido estável que pode ser lido num comprimento de onda de 360 nm usando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) com detector de captura de elétrons. A figura 6 apresenta o cartucho descrito usado no sistema de coleta de aldeídos e em seguida descreve-se o processo de descontaminação, impregnação e estocagem do mesmo



**Figura 6. Sistema de coleta de aldeídos: Cartucho de sílica impregnado com DNPH.**

Descontaminação dos cartuchos: Antes da etapa de impregnação com a solução de DNPH e para evitar contaminação dos brancos, os cartuchos empregados na amostragem foram descontaminados mediante lavagem com 5 mL de metanol usando uma seringa de vidro que, assim como todo o material de vidro e plástico usado no preparo e impregnação do cartucho, foi previamente lavada com água desionizada e acetonitrila grau analítico e livre de compostos carbonílicos. Além de desorver DNPH/hidrazonas presentes no cartucho, o metanol também tem a função de ativar e separar as partículas de sílica para a amostragem.

Em seguida lavou-se o cartucho com 5 mL de acetonitrila (em duas etapas sucessivas passando 2 e 3 mL) fazendo uso de outra seringa de vidro. Caso o cartucho apresentasse uma cor amarelada, este era descartado.

Para uma impregnação mais uniforme e eficiente, logo após a etapa de descontaminação, um fluxo de nitrogênio UP 5.0 a uma pressão de 2 bar, foi

passado pelos cartuchos por aproximadamente 15 minutos para secagem do solvente. Um “manifold” em vidro e tubos de silicone com capacidade simultânea de 10 cartuchos acoplado à linha de gás foi usado para agilizar a etapa de secagem. Como armadilha para eliminar qualquer impureza que estivesse associada ao gás, foi colocado um cartucho previamente impregnado logo na entrada do manifold, à saída do gás.

Impregnação dos cartuchos: A impregnação dos cartuchos foi realizada carregando a solução impregnadora de DNPH numa seringa de vidro e passando duas porções de 2 e 3 mL pelo cartucho, por efeito da gravidade. A DNPH usada, deve ser previamente recristalizada para evitar contaminações. Posteriormente, os cartuchos foram secos como descrito na etapa de descontaminação do cartucho, por um tempo de 45 minutos.

Estocagem: Finalmente, os cartuchos foram fechados, envolvidos em papel alumínio, guardados individualmente em frascos de vidro tipo “snap” e acondicionados em sacos plásticos. Para evitar contaminação com compostos carbonílicos durante a etapa de estocagem, eram colocados junto papéis de filtro embebidos em solução DNPH. Cada saco era identificado e diferenciado por número de lote de solução impregnadora, e posteriormente estocado em refrigerador a uma temperatura de 5 °C até seu uso.

Para avaliar o nível de branco do lote no final da etapa de impregnação ou mesmo na etapa de estocagem, 3 cartuchos eram seleccionados aleatoriamente e posteriormente eluidos com 5 mL de acetonitrila em balão volumétrico de 10 mL. A análise do eluato por HPLC-UV, seguiu o procedimento que será descrito na análise das amostras. Caso apresentasse contaminação, o lote era descartado.

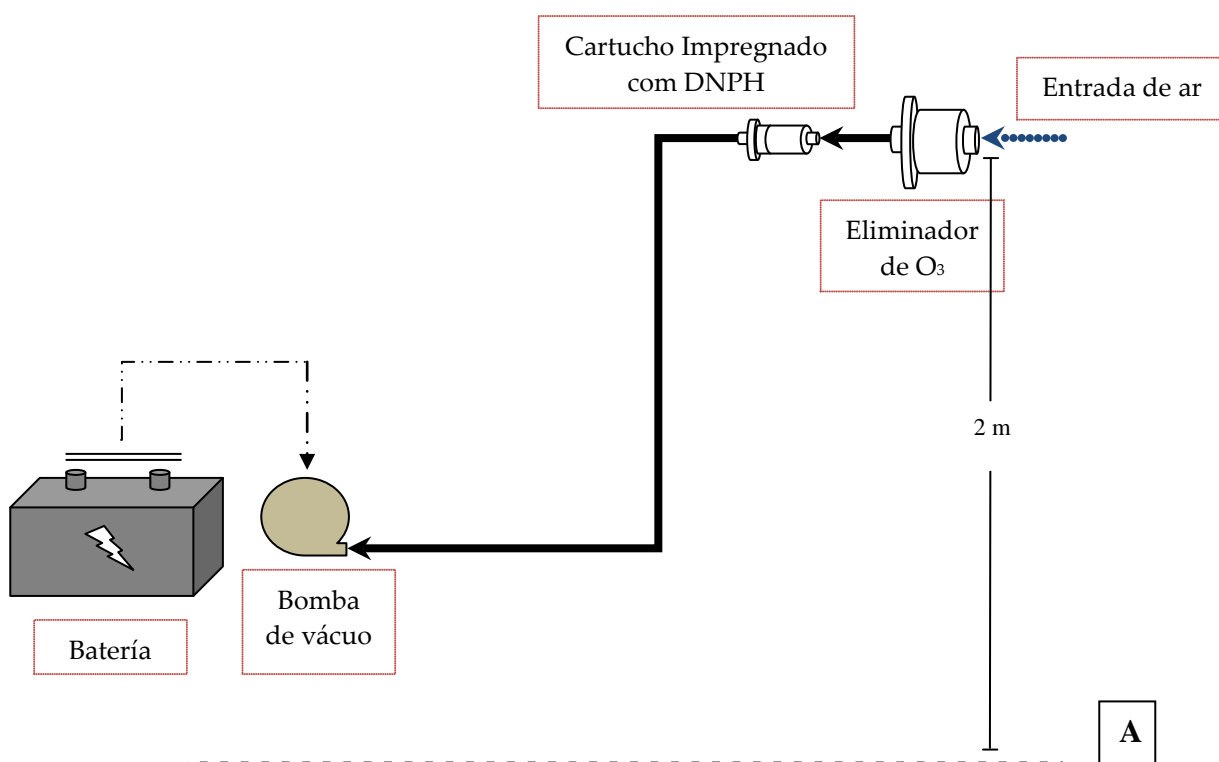
### ***B. Equipamento e condições de amostragem.***

O sistema de amostragem consistiu em uma maleta de alumínio contendo duas bombas de vácuo com sistema de válvulas para ajuste de fluxo, movidas com uma



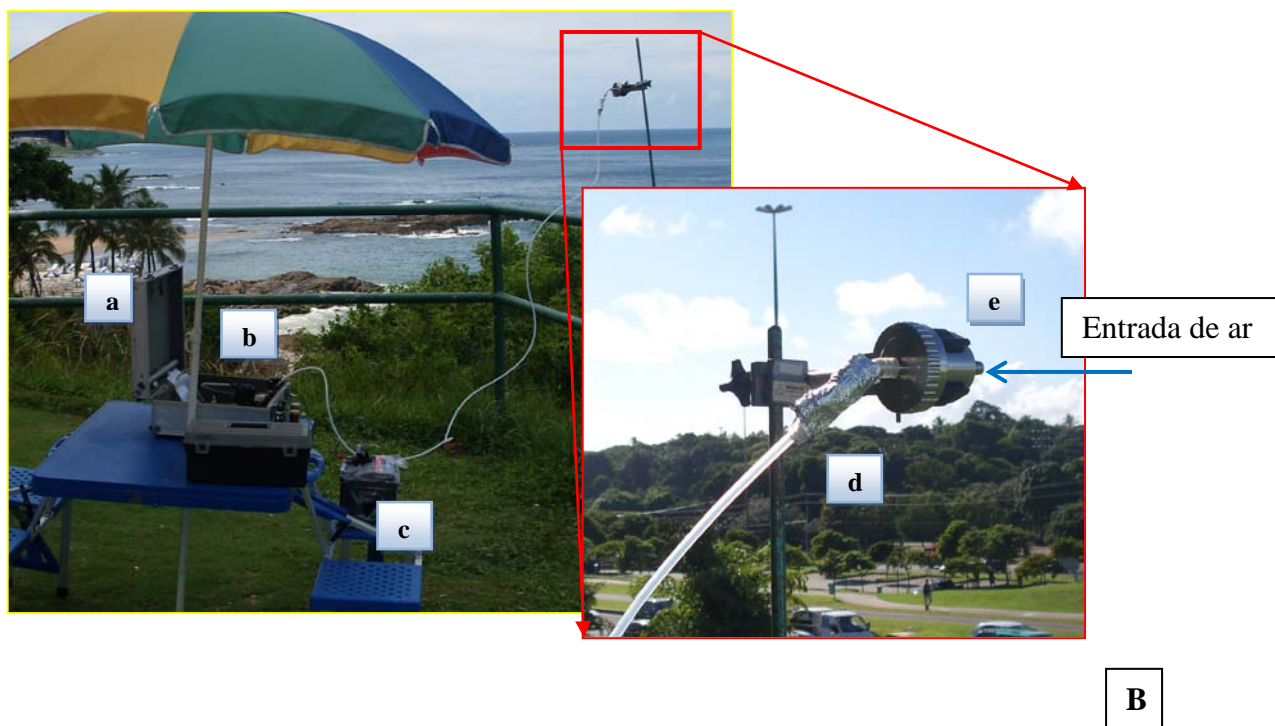
bateria de carro, para locais onde não tivesse disponibilidade de energia elétrica. Todas as conexões usadas foram de teflon e tygon.

Para evitar a interferência de ozônio, antes do cartucho foram instalados suportes de filtro metálicos (diâmetro 47 mm) contendo filtros impregnados com KI. A entrada do sistema coletor foi instalada geralmente a uma altura de 2 m do solo, nas proximidades da pista. Na figura 7, observa-se o esquema usado para amostragem de aldeídos (desenho e fotos).



**Figura 7. Sistema de amostragem de aldeídos.**

a. Maleta de campo; b. Bomba de vácuo; c. Bateria de carro; d. cartucho impregnado com DNPH; e. Filtro impregnado com KI.



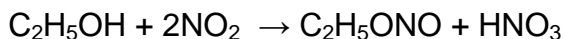
**Figura 7. Sistema de amostragem de aldeídos A. desenho e B. fotos (a. Mala de amostragem, b. Valvula controladora do fluxo, c. Bateria, d. Cartucho impregnado, e. Portafiltros-Filtro)**

Uma vez montado o sistema coleta, amostras de ar foram coletadas de hora em hora por 40 minutos, começando às 9 h até 17 h, durante 4 ou 5 dias para cada estação. O fluxo de ar foi controlado para a amostragem usando-se um rotâmetro ROTA G11k 856 de leitura direta (capacidade 10-90 L h<sup>-1</sup>) e mantido constante em 35 L h<sup>-1</sup> durante toda a amostragem. As leituras foram registrados no inicio, aos 20 minutos e no final da coleta para incluir pequenas flutuações de fluxo. Ao final da amostragem, cada cartucho foi retirado, embalado em papel alumínio e retornados aos frascos tipo “snap” previamente identificados. As amostras foram mantidas em geladeira a uma temperatura de 4°C até análise por HPLC.

### 3.2.2.2 Procedimento e equipamentos para coleta de Etanol

A técnica empregada para a amostragem e posterior determinação de etanol nas amostras ambientais está baseada na metodologia desenvolvida por Maeda *et al* (1988) e implantada no LAQUAM por Oliva (1998) para determinação de metanol e etanol atmosférico por derivatização com NO<sub>2</sub>. Nela, faz-se a determinação indireta de etanol a partir da sua reação em fase gasosa com dióxido de nitrogênio (200

ppm) com a formação de nitrito de etila, para posterior análise por cromatografia gasosa com detetor de captura de elétrons (CG-DCE):



Na prática, a reação ocorre dentro de ampolas de vidro pyrex condicionadas usando uma linha de vácuo adaptada do modelo descrito por Maeda (1986), também em vidro pyrex. Na figura X apresenta-se um esquema geral da linha de vácuo utilizada. O procedimento de preparo do sistema empregado para a amostragem de etanol é descrito a seguir. Maiores detalhes vide Oliva (1998) e Maeda (1988).

#### **A. Preparo das ampolas**

O Sistema coletor consiste de uma ampola de vidro de capacidade aproximada de 200 mL. A ampola usada, figura X, foi previamente evacuada e preenchida com aproximadamente 350 mm Hg de  $\text{NO}_2$ , quantidade necessária para que ao amostrar o ar, a concentração final deste composto fosse aproximadamente de 200 ppm. O nitrito de etila formado da reação com etanol foi analisado por CG-DCE.



**Figura 8. Ampola reacional para amostragem de etanol.**

O procedimento seguido para limpeza e condicionamento da ampola explica-se a seguir.

Ativação da superfície da ampola: Antes da amostragem, e de acordo com o estudo feito por Maeda (1988), a superfície de vidro deve ser apropriadamente limpa e ativada, para evitar reações incompletas e falsos resultados. Nesta etapa, as ampolas eram submersas em um banho com solução sulfocrômica por cerca de 1 hora. Posteriormente foram lavadas várias vezes com água pura, verificando-se visualmente a presença de vestígios de gordura no interior da ampola que pudessem criar uma camada, diminuindo a área superficial da reação. Caso fosse necessário, continuava-se a limpar com uma solução de ácido fluorídrico e repetia-se o procedimento anterior. Finalmente as ampolas foram secas em estufa, embaladas com papel alumínio para evitar reações fotoquímicas do dióxido de nitrogênio, e evacuadas com bomba de vácuo para verificar a integridade das válvulas. O desvio na linearidade da curva de calibração, usando estas ampolas, era um indicio da desativação de sua superfície ocasionada pela presença de resíduos de óleo e de compostos básicos ( $\text{NH}_3$ ) no ar amostrado, o que condicionava o tempo necessário para uma reativação das ampolas.

Condicionamento do sistema coletor para amostragem em campo: As ampolas ativadas foram então limpas e condicionadas na linha de vácuo segundo o procedimento indicado por Oliva (1998). Na figura 3 encontra-se a metodologia seguida de preparo da ampola.

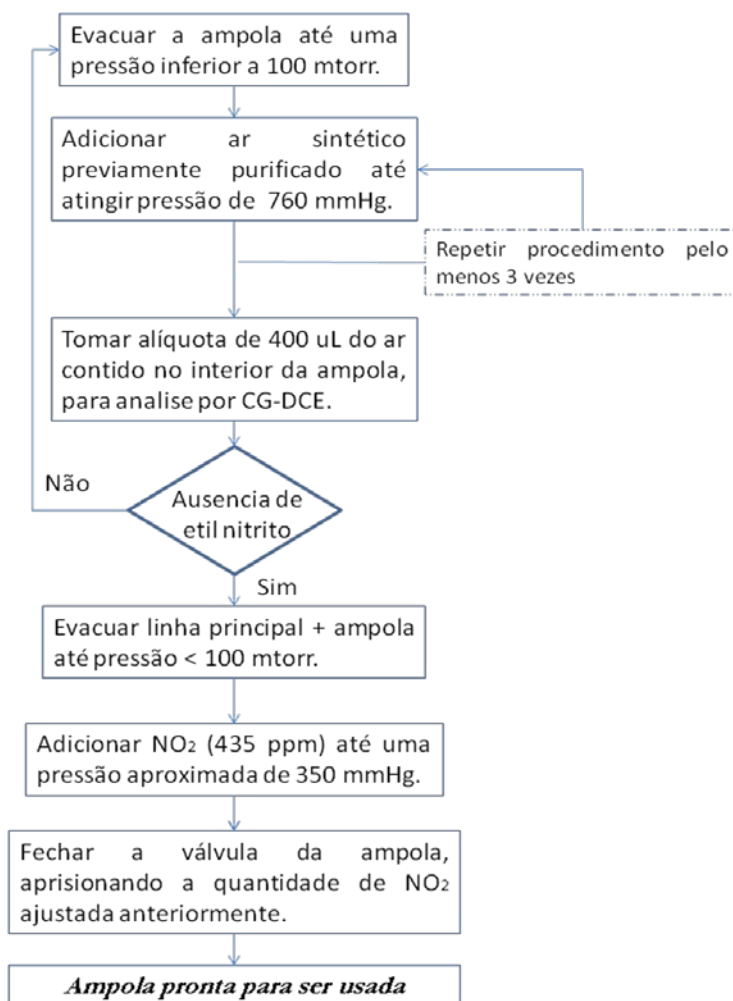


Fig. 9. Procedimento adotado para condicionamento da ampola de vidro usada na coleta de etanol.

### **B. Amostragem do ar com a ampola reacional**

As ampolas prontas, previamente evacuadas e contendo 350mmHg de NO<sub>2</sub> (equivalente a uma concentração final aproximada de 200 ppmv) foram levadas a campo para serem amostradas. Cada hora, uma amostra pontual de ar era coletada abrindo e fechando rapidamente a válvula do sistema coletor. Por efeito da pressão atmosférica, o ar ambiente era sugado para dentro da ampola dando início à reação de derivatização no interior do canister. Posteriormente as ampolas foram conduzidas ao laboratório, num prazo inferior a 4h após da coleta, e foram analisadas conforme procedimento explicado no item 3.2.4.2

### 3.2.2.3 Protocolo de análise de aldeídos

#### A. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura, com resistividade específica de  $18,2 \Omega \text{m}^{-1}$ , de um sistema de purificação Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, Bedford, MA, EUA).

Para a quantificação dos aldeídos, previa a injeção das amostras, foram traçadas curvas analíticas de calibração mediante a injeção de 8 níveis de concentração de diferentes diluições de uma solução de trabalho, na faixa de 5,0 a 220 ppb, usando-se como solvente acetonitrila grau HPLC.

Os padrões usados para a elaboração destas curvas foram sintetizados no laboratório a partir da reação de formaldeído e acetaldeído com uma solução ácida de DNPH. A partir da solução de estoque, com concentração aproximada de  $3,57 \times 10^6 \text{ nmol L}^{-1}$  para formaldeído e  $2,35 \times 10^6 \text{ nmol L}^{-1}$  de acetaldeído, foi preparada, por diluição, uma solução de trabalho com concentrações de 17850 e 11750  $\text{nmol.L}^{-1}$  para formaldeído e acetaldeído respectivamente. O procedimento seguido para síntesis dos padrões e preparo da solução de estoque é apresentado no esquema a seguir:

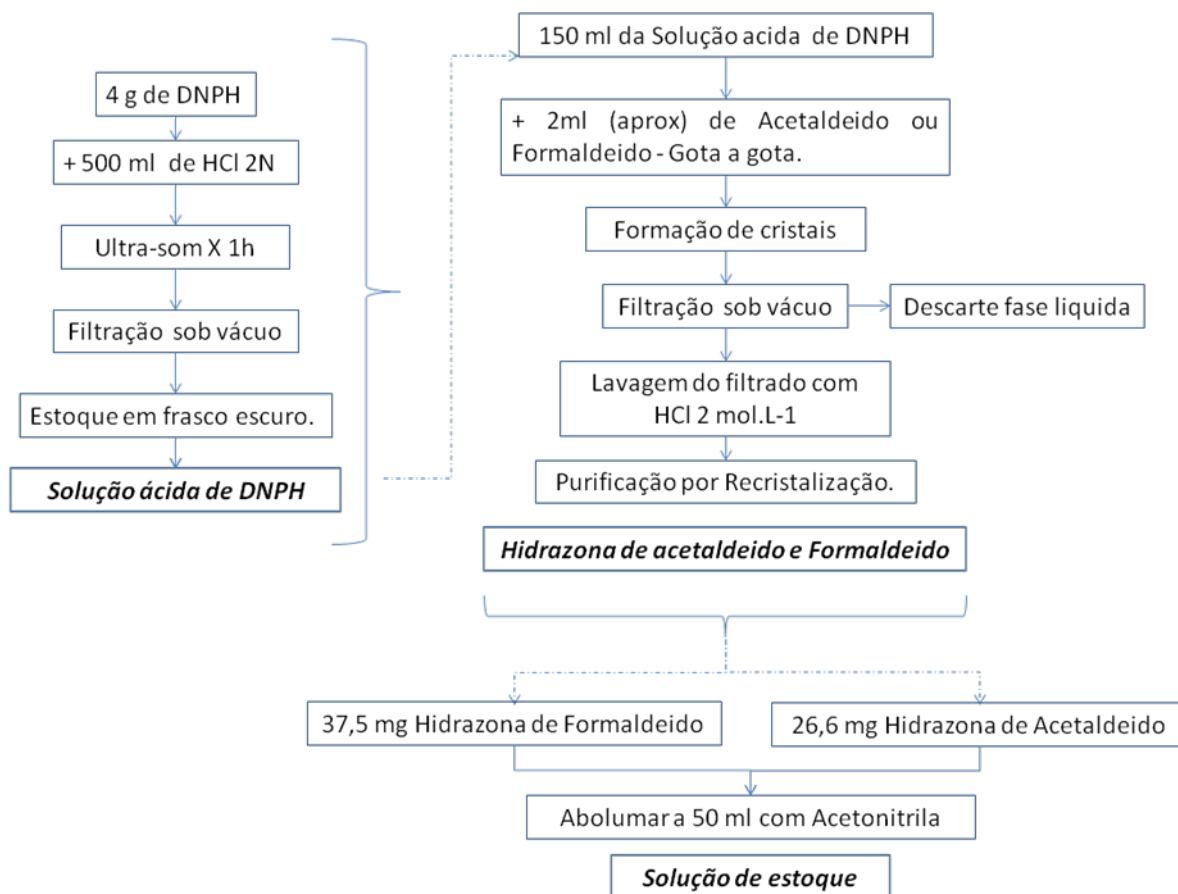


Fig. 10. Esquema seguido para síntese dos padrões de acetaldeído e formaldeído, e preparo da solução estoque.

### B. Preparo da amostra e análise por HPLC.

Para análise por HPLC, os cartuchos foram eluídos pela passagem de 5 mL de acetonitrila por gravidade, homogêneos e finalmente foi tomada uma alíquota em vial âmbar de 1,8 mL.

A análise foi realizada usando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção UV-Vis a 360 nm. Empregou-se um volume de injeção de 20  $\mu$ L, e gradiente de eluição da fase móvel acetonitrila:água. Os solventes usados como fase móvel foram desgaseificados com Hélio UP por 15 minutos e filtrados durante o processo. As principais características da metodologia usada para a determinação de acetaldeído e formaldeído são apresentadas na tabela 6.

Tabela 6. Condições instrumentais utilizadas para determinação de aldeídos por HPLC.

<b>Cromatógrafo</b>	Cromatografo líquido de alta eficiência, marca HP, modelo 1090 dotado de amostrador automático, sistema de eluição por gradiente e integrador conectado a um computador.	
<b>Parâmetros</b>	<b>Descrição</b>	<b>Condições de Operação</b>
Detector	UV-visível	Comprimento de onda: 360 nm
Coluna	Coluna Zorbax ODS 5 µm, 4,6 x 250 mm – marca: Argilent.	Temperatura: 25°C
Fase Móvel	Acetonitrila:Água	Gradiente de eluição: Partindo de uma concentração de 45% de acetonitrila e 55% de água (v/v) até 25% de acetonitrila e 75% de água (v/v) aos 12 minutos; Vazão de 1,2 mL.min <sup>-1</sup>

### 3.2.2.4 Protocolo de análise de Etanol

#### A. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura, com resistividade específica de 18,2 ΩM cm<sup>-1</sup>, de um sistema de purificação Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, Bedford, MA, EUA).

A mistura reacional consiste em misturar quantidades conhecidas dos três componentes (álcool, NO<sub>2</sub> e ar) de tal maneira que se obtenha a concentração desejada de álcool em NO<sub>2</sub> a 200 ppm. A partir desta solução o etanol reage com NO<sub>2</sub> com a formação do nitrito de etila, sendo este determinado por Cromatografia Gasosa com detetor de Captura de Elétrons (CG-DCE). Ao contrário de soluções



liquidadas, em que as quantidades são expressas em termos de volume, ou no preparo de soluções envolvendo dissoluções de sólidos que podem ser pesados, as soluções gasosas envolvem a medida de fluxos nos sistemas dinâmicos ou a medida de pressão nos sistemas estáticos. Este é o caso utilizado neste trabalho. A mistura estoque de NO<sub>2</sub> (435 ppm) em N<sub>2</sub> foi adquirida em cilindro pressurizado, com grau analítico, e transferido para o balão estoque correspondente, no sistema de vácuo em uso.

A solução estoque de etanol foi preparada a partir de uma solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> de etanol (grau HPLC, marca Merck). Era injetado dentro de outro balão de estoque correspondente ao etanol, previamente evacuado, cerca de 10 µL da solução de etanol, para ser posteriormente diluído com ar sintético super seco (Fornecido pela Linde), até uma pressão de aproximadamente 760 mmHg. Em outro balão do sistema de vácuo, uma quantidade de 760 mmHg de uma mistura de Dioxido de Nitrogenio (NO<sub>2</sub>) de 435 ppm em nitrogênio, (Fornecido pela Linde). Misturas de diferentes concentrações ou pressões de cada componente foram injetadas em ampolas iguais às que iriam ser amostradas, e analisadas por CG-DEC para elaboração das curvas de calibração respectivas.

### ***B. Análise de etanol por CG-DCE***

Depois de amostradas, as ampolas eram conduzidas ao laboratório num prazo inferior a 4h após coleta, onde alíquotas de 400µL eram tiradas da ampola usando uma micro seringa gastight (com capacidade de 500uL) e posteriormente injetadas diretamente no cromatógrafo.

O nitrito de etila foi determinado por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons. As características principais do equipamento usado para a determinação de etanol por derivatização nítrica são apresentadas na tabela 7. Maiores detalhes vide Oliva, 1998 e Maeda, 1988.

Tabela 7. Condições instrumentais utilizadas para determinação de etanol por derivatização nítrica em fase gasosa.

<b>Cromatografo</b>	<i>Cromatografo gasoso, Varian 3400 cx</i>	
<b>Tempo de retenção:</b>	<i>1,34 minutos patra etil nitrito</i>	
<b>Parâmetros</b>	<b>Descrição</b>	<b>Condições de Operação</b>
Detector	Detector por captura de elétrons.	Temperatura: 25°C
Coluna	Coluna empacotada (3m x 3m) com 10% de tricresil fosfato em chromosorb W-AW-DMCS.	Temperatura: 25°C
Gás de arrastre	Nitrogênio 5.0	Fluxo: 40 ml min <sup>-1</sup>
Sistema de Injeção	-	Temperatura Injetor: 25°C Volume de injeção: 400ul (seringa gastigh)

### **3.2.3 BRANCOS DE CAMPO**

Com o objetivo de determinar contaminação durante as etapas de amostragem, transporte e estocagem das amostras coletadas em cada dia de amostragem, foram levados a campo de um a dois brancos.

Para a determinação de aldeídos o branco de campo consistia de um cartucho transportado mas não amostrado, e deixado em campo durante todo o período de amostragem. Finalizada a coleta, os brancos eram eluidos e analisados junto com os cartuchos amostrados no dia. As concentrações dos compostos carbonílicos nos brancos foi subtraída das concentrações obtidas nos cartuchos amostrados em campo.

Nas análises de etanol o branco de campo consistia de uma ampola evacuada e preenchida com 350 mm Hg de NO<sub>2</sub>, que permanecia fechada em

campo até o final da coleta. Ao finalizar o dia, o volume da ampola era completado no laboratório com ar sintético até a pressão atingir cerca de 760 mmHg. Após uma hora de reação uma alíquota de 400 $\mu$ L era injetada no cromatógrafo para verificar a presença de nitrito de etila.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas análises. As concentrações obtidas para cada estação de amostragem estão apresentadas separadamente e posteriormente estão comparadas entre si.

### 4.1. Variação Diurna:

#### 4.1.1 Avenida Luiz Viana Filho ou Av. Paralela (Centro Administrativo da Bahia)

A figura 11 apresenta o perfil das concentrações de formaldeído e acetaldeído na estação da Av. Paralela.

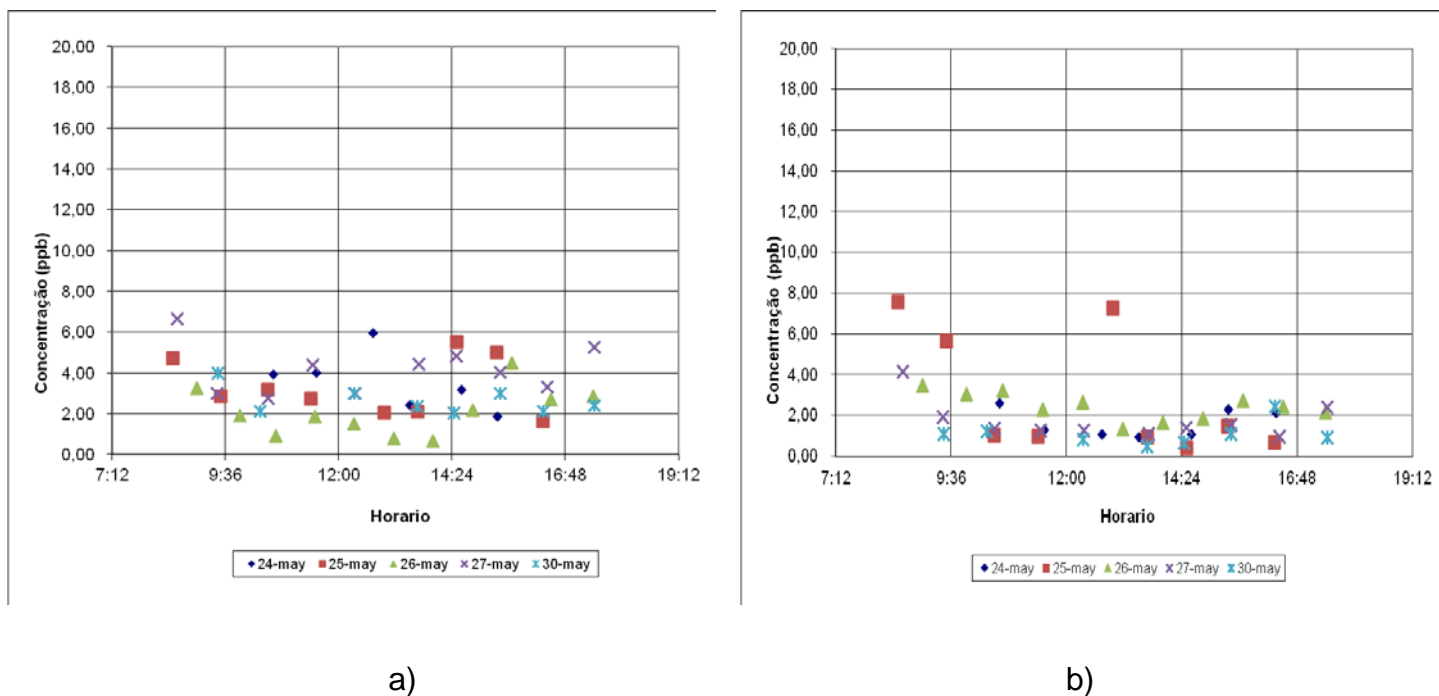
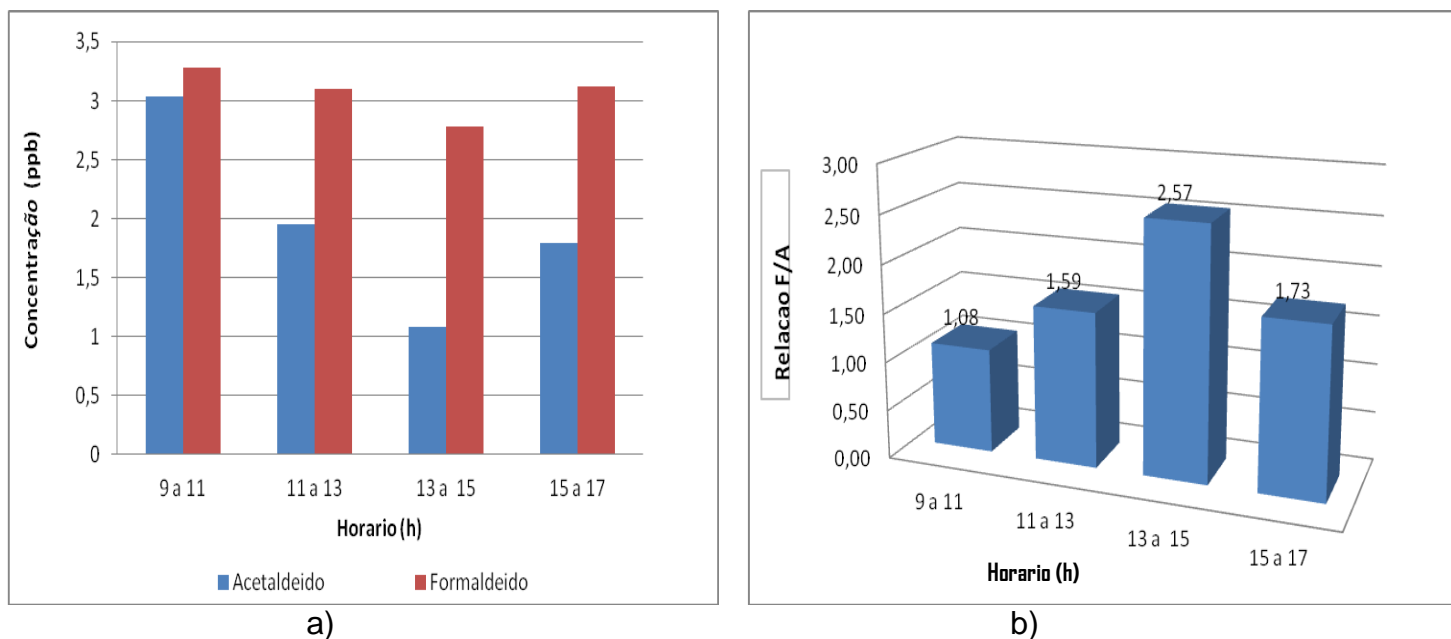


Fig. 11. Perfil diário das concentrações de a) Formaldeído e b) Acetaldeído na estação Av. Paralela, Salvador-BA, maio/2011

A figura 12 apresenta a variação das concentrações de formaldeído e acetaldeído e a variação da relação destas concentrações na estação paralela.



**Fig. 12. Variação a) das concentrações médias de formaldeído e acetaldéido e b) da relação das concentrações médias de formaldeído/acetaldéido ao longo do dia na estação Av. Paralela, Salvador-BA, maio/2011**

Na estação da avenida Paralela, uma das principais e mais movimentadas avenidas da cidade, observa-se que as concentrações de acetaldéido atingiram níveis máximos no começo e fim da jornada de amostragem, correspondentes aos horários de pico ou engarrafamento onde o fluxo de veículos é maior evidenciando as emissões veiculares como possível fonte emissora de acetaldéido.

A pouca variação diurna para formaldeído, assim como as diferenças existentes entre os perfis de acetaldéido e formaldeído, e a ausência de correlações entre as concentrações destes compostos ( $r: 0,05$ ) levam a pensar que estas duas espécies provem de diferentes processos e fontes de formação e remoção da atmosfera durante o dia, apresentando uma fonte emissora de maior intensidade para o formaldeído quando comparado com acetaldéido. Possivelmente, além do tráfego veicular, o formaldeído é proveniente da formação de metanol que vem da degradação de biomassa, provavelmente da proximidade com floresta ou mata atlântica nas proximidades da avenida.

Nesta estação, foi possível estabelecer correlações entre outros compostos e os compostos de interesse. A tabela 8 contém as correlações estatísticas encontradas.

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.

	HCHO	CH <sub>3</sub> CHO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
HCHO	x	0,05	-0,1	<b>-0,5</b>
CH <sub>3</sub> CHO		X	<b>0,44</b>	-0,01
SO <sub>2</sub>			x	0,1
NO <sub>2</sub>				x

. A existência de correlações relativamente boas entre formaldeído e NO<sub>2</sub> (r: -0,5) e Acetaldeído e SO<sub>2</sub> (r: 0,44), sendo o dióxido de enxofre e dióxido de nitrogênio, poluentes associados à fontes de origem antrópica como processos de combustão provenientes de fontes móveis, sugere a formação secundária de formaldeído e acetaldeído, além das fontes biogênicas já mencionadas, que influenciariam a concentração de formaldeído.

#### 4.1.2 Avenida ACM (Sede SEFAZ, Rio Vermelho)

A figura 13 apresenta o perfil diário das concentrações de Formaldeído e Acetaldeído durante o período de amostragem na estação Av. ACM.

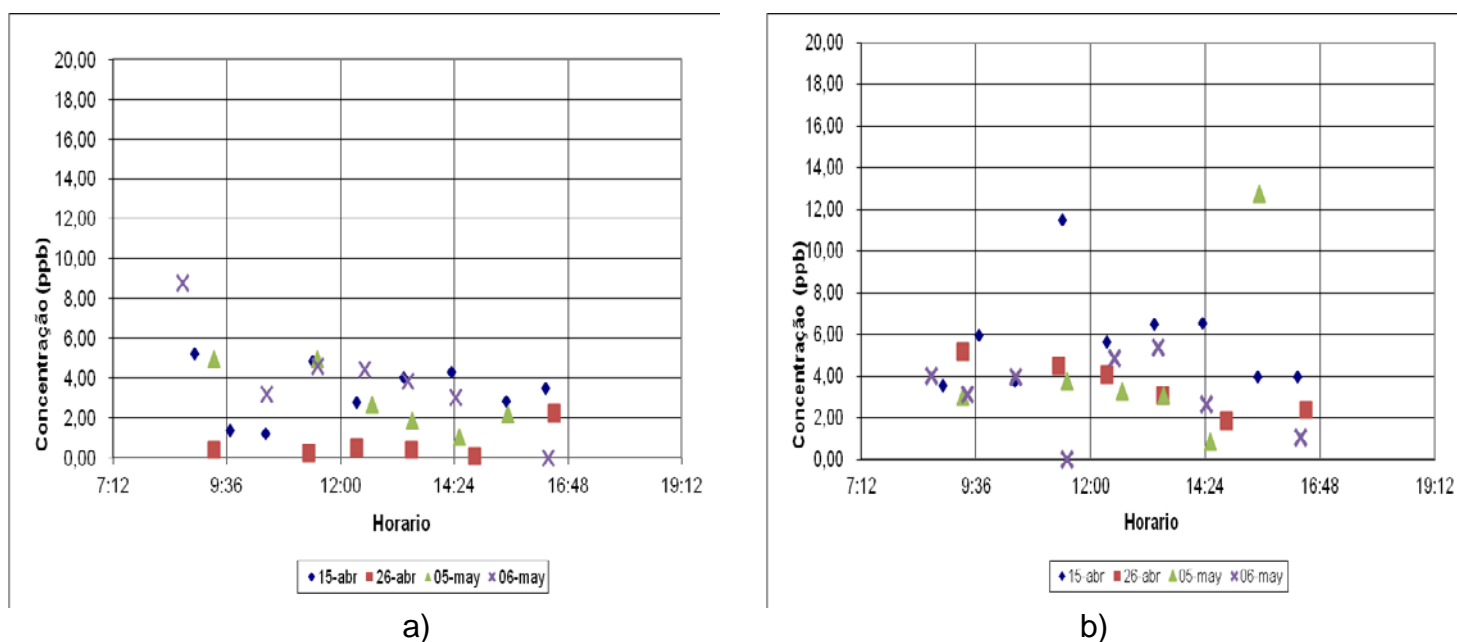
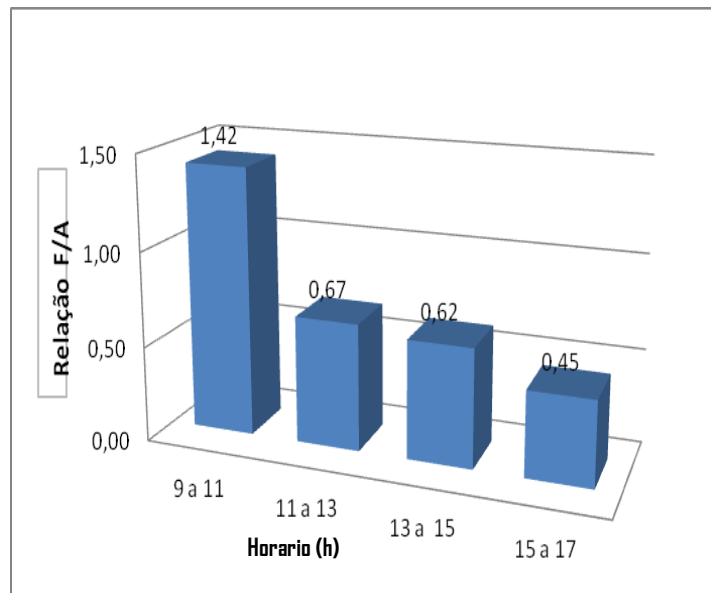
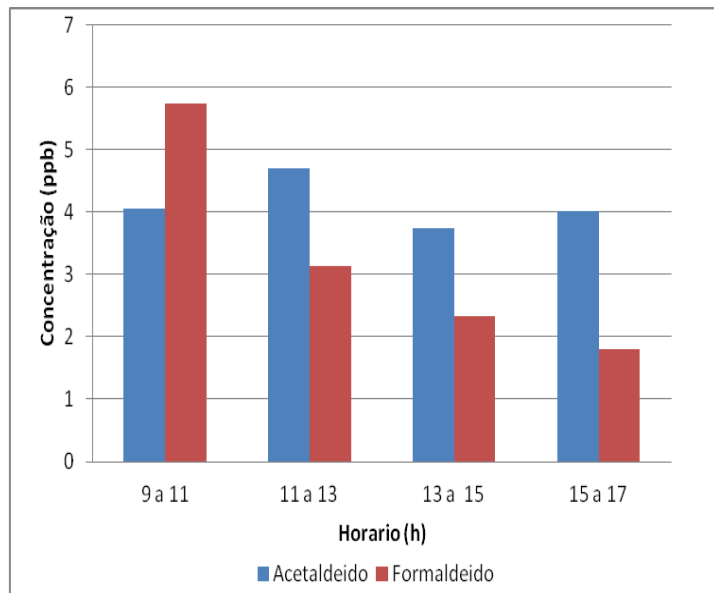


Fig. 13. Perfil diário das concentrações de a) Formaldeído e b) Acetaldeído na estação Av. ACM, Salvador-BA, abril-maio/2011

A figura 14 apresenta a variação das concentrações dos dois compostos e a variação da relação dessas concentrações no período da coleta nesta referida estação.



a)

b)

**Fig. 14. Variação a) das concentrações médias de formaldeído e acetaldéido e b) da relação das concentrações médias de formaldeído/acetaldéido ao longo do dia na estação Av. ACM, Salvador-BA, abril-maio/2011**

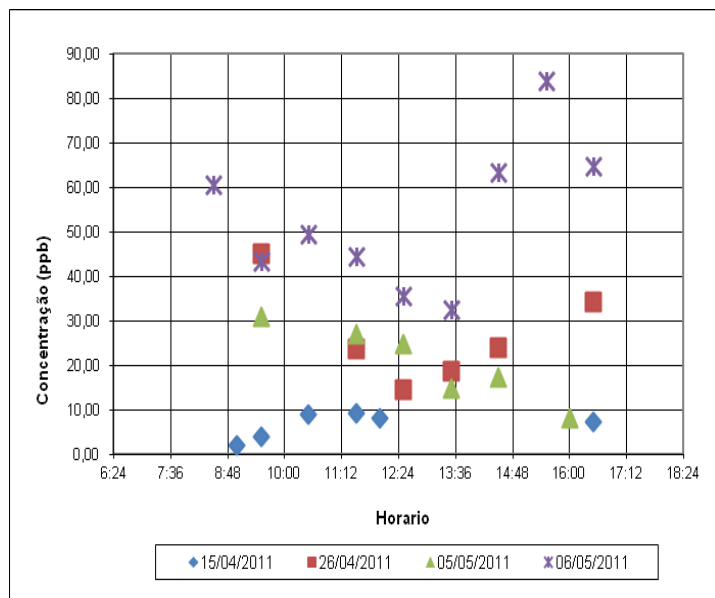
Na estação ACM, observa-se uma distribuição mais homogênea das concentrações destes compostos, o que coincide com o fato de ter um fluxo constante de carros sujeito a pequenos engarrafamentos. Um aspecto que deve ser mencionado para esta estação, foi a presença de episódios de chuva alguns dias durante o período de coleta e no período imediatamente precedente a ela (noite anterior a amostragem) o que permite prever que as concentrações obtidas para esta estação devem ser mais baixas quando comparadas com as outras estações devido ao processo de rain-out, que é um importante sumidoro para estes compostos. De modo geral, os níveis de acetaldéido foram maiores do que os níveis de formaldeído obtidos no período amostrado, apresentando uma relação média das concentrações de Formaldeído/Acetaldeído (F/A) de 0,810, característica das cidades Brasileiras onde a frota é movida a álcool. No entanto, o decréscimo na razão Formaldeído/acetaldéido ao longo do dia, indica a existência de fontes ou sumidouros diferentes para estes compostos, confirmado pelo baixo coeficiente de

correlação entre as concentrações destes dois compostos ( $R: 0,01$ ). A tabela 9 contém as correlações estatísticas encontradas entre os compostos amostrados.

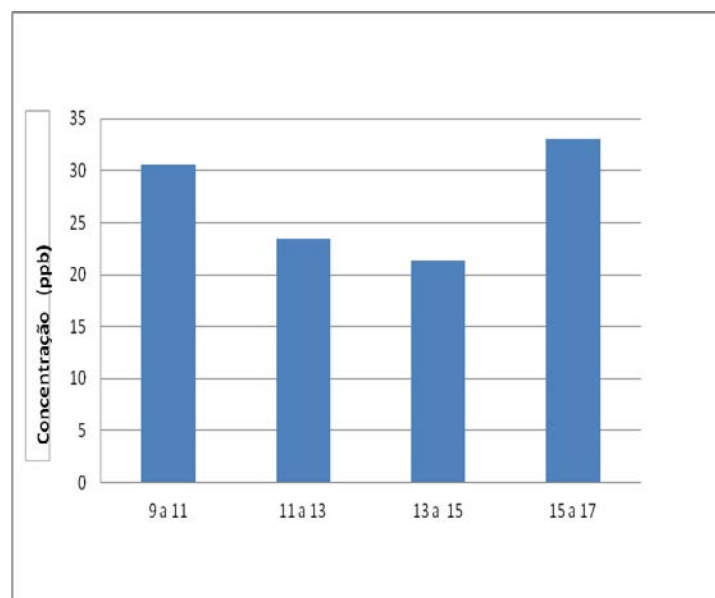
Tabela 9. Coeficiente de correlação linear entre formaldeído, acetaldeído, e etanol amostrados na estação Av. ACM, Salvador-BA, abril-maio/2011.

	HCHO	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
HCHO	x	0,01	0,24
CH <sub>3</sub> CHO		x	<b>-0,41</b>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH			x

A figura 15 apresenta a variação das concentrações de Etanol na estação Av. ACM diferenciado por dia de amostragem e o Perfil de variação diária das concentrações de etanol, no período de coleta na estação Av. ACM



a)



b)

**Fig. 15. Variação a) das concentrações de etanol diferenciado por dia de amostragem e b) das concentrações médias de etanol em diferentes horários na estação Av. ACM, Salvador-BA, abril-maio/2011**

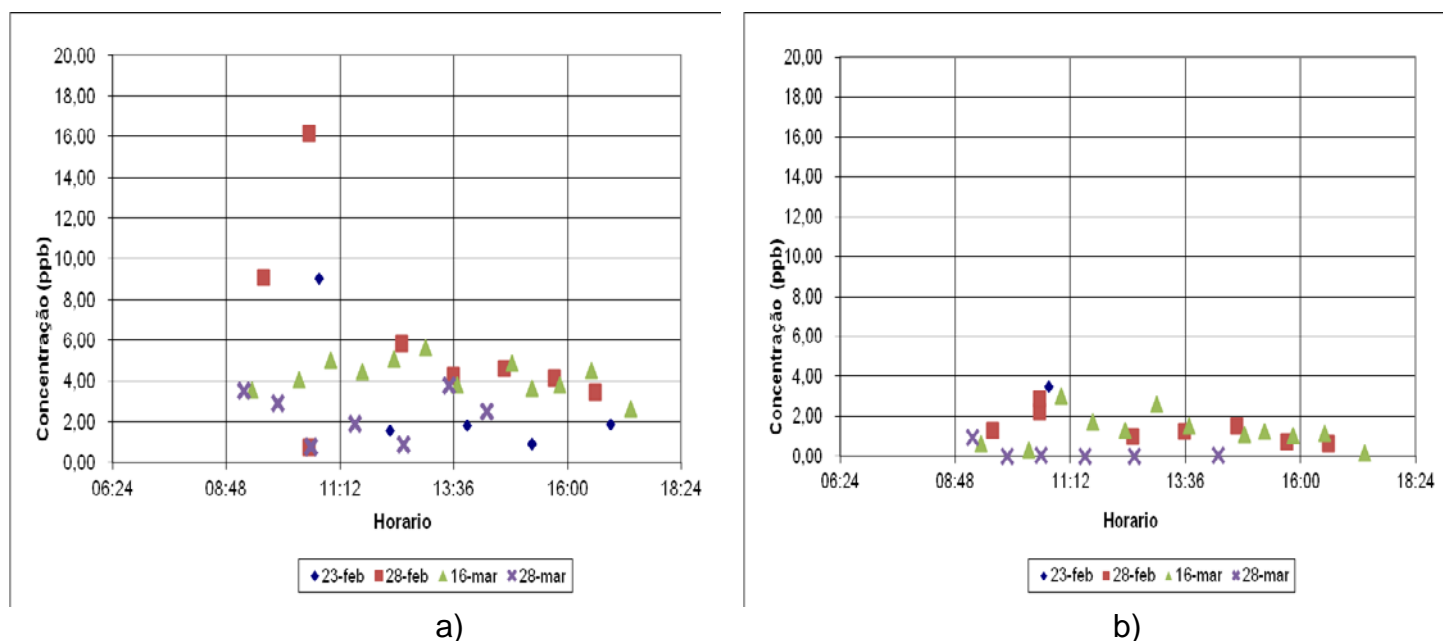
Para esta estação, com ocorrência de episódios de chuva durante a amostragem, foi evidente uma diminuição na concentração de etanol como resposta



ao processo de remoção por deposição via úmida, dado que os períodos de chuva correspondem aos horários em que se obtiveram as menores concentrações para este composto, com episódios de chuva do primeiro dia em torno de 10:00 h, segundo dia, de 13:00 h, terceiro dia entre 12:00 e 14:00 h, e último dia, somente na noite anterior. Um coeficiente de correlação ( $r$ ) de  $-0,41$  entre as concentrações de etanol e acetaldeído, evidencia a relação inversamente proporcional entre eles, ou corrobora o consumo de etanol para produção de acetaldeído pela reação com radicais hidroxila.

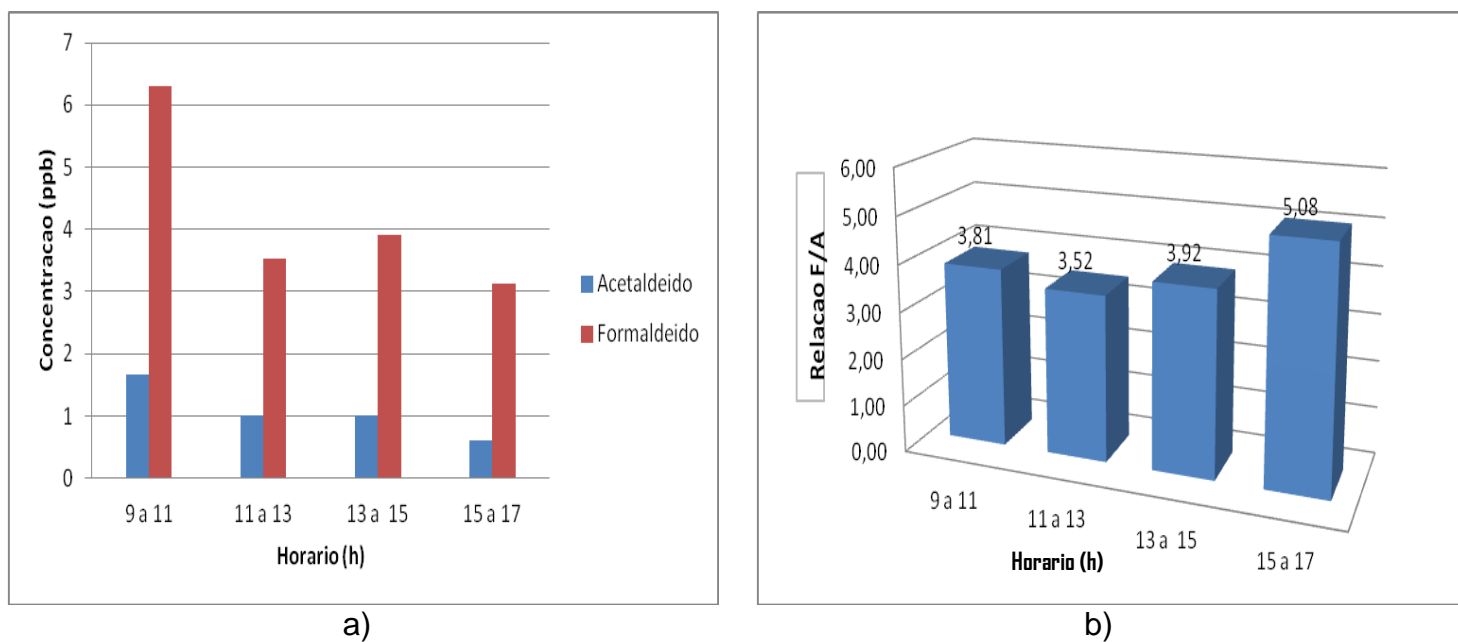
#### 4.1.3 Av. Sete de Setembro, trecho Corredor da Vitória (Museu Geológico)

A figura 16 apresenta o perfil diário das concentrações de formaldeído e acetaldeído, durante o período de amostragem na estação Av. Sete de Setembro, Trecho Corredor da Vitória.



**Fig. 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**

A figura 17 mostram a variação das concentrações médias de formaldeído e acetaldeído em diferentes horários nesta estação assim como a variação da relação entre as concentrações médias de formaldeído/acetaldeído.



**Fig. 17. Variação a) das concentrações médias de formaldeído e acetaldéído e b) da relação das concentrações médias de formaldeído/acetaldéído ao longo do dia na estação Av. Sete de setembro, trecho corredor da Vitória, Salvador-BA, fevereiro-março/2011**

Os resultados obtidos no trecho amostrado no corredora da Acetaldeído, tiveram um comportamento diferente aos resultados obtidos nas outras estações, apresentando níveis de formaldeído muito mais altos do que os de acetaldéído; no entanto, a variação diurna da concentração destes compostos possui uma mesma distribuição, com um máximo no início da jornada da coleta, e um decréscimo paulatino ao longo do dia, o que permite estabelecer as mesmas fontes e processos de remoção para ambos os compostos. Isto pode ser corroborado pela correlação das concentrações obtidas, com um coeficiente relativamente alto, ( $r: 0,60$ ). A tabela 10 contém as correlações estadísticas encontradas entre os compostos amostrados.

Tabela 10. Coeficiente de correlação linear entre formaldeído, acetaldéído, e etanol amostrados na estação Av. Sete de setembro, trecho corredor da Vitória, Salvador-BA, fevereiro-maço/2011

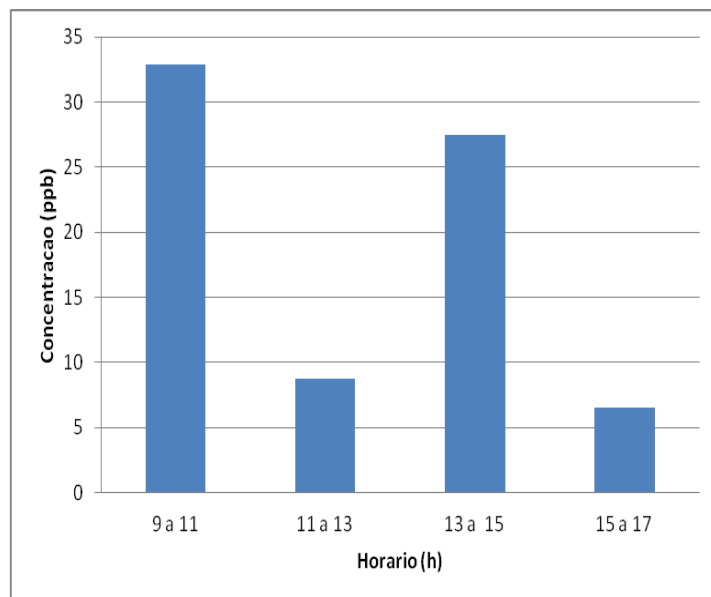
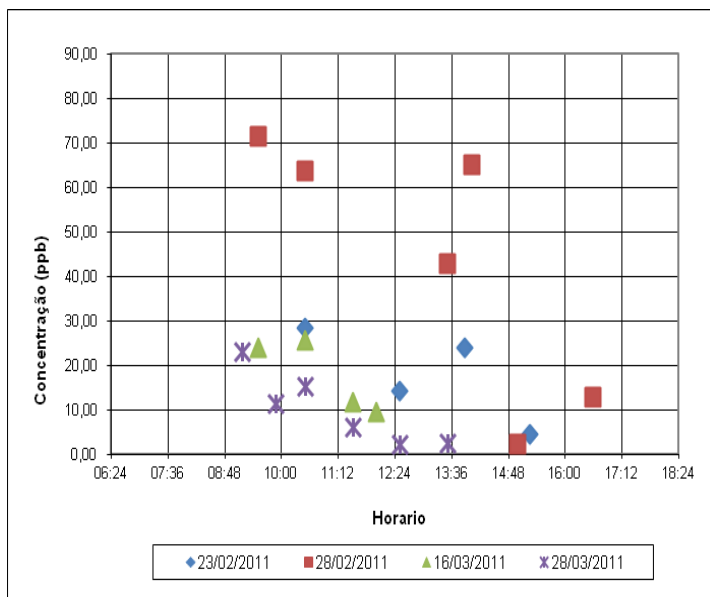
	HCHO	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
HCHO	x	<b>0,60</b>	<b>0,68</b>
CH <sub>3</sub> CHO		x	0,32
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH			x

A inexistência de tendências com relação aos horários de maior fluxo de veículos ou aos horários de maior radiação solar leva a supor pouca dependência do tráfego veicular, assim como pouca influência fotoquímica, possivelmente por causa da distribuição da vegetação ao longo da via e presença de nuvens em vários dias durante o período de coleta, o que dificulta este tipo de processos.

A relação das concentrações destes compostos permanece quase constante ao longo do dia, apresentando um máximo ao final da jornada de amostragem, indicando a presença de um evento de remoção mais eficiente para acetaldeído ou a influência de algum composto, geralmente hidrocarbonetos naturais, susceptíveis à fotooxidação, que está gerando quantidades extras de formaldeído.

O valor obtido para a relação formaldeído/acetaldeído maior do que 3, reflete a formação fotoquímica de formaldeído pela participação de hidrocarbonetos de origem biogênica.

A figura 18 apresenta a variação das concentrações de Etanol no período de coleta no Corredor da Vitória e a o perfil de variação diária dessas concentrações, na mesma estação.



a)

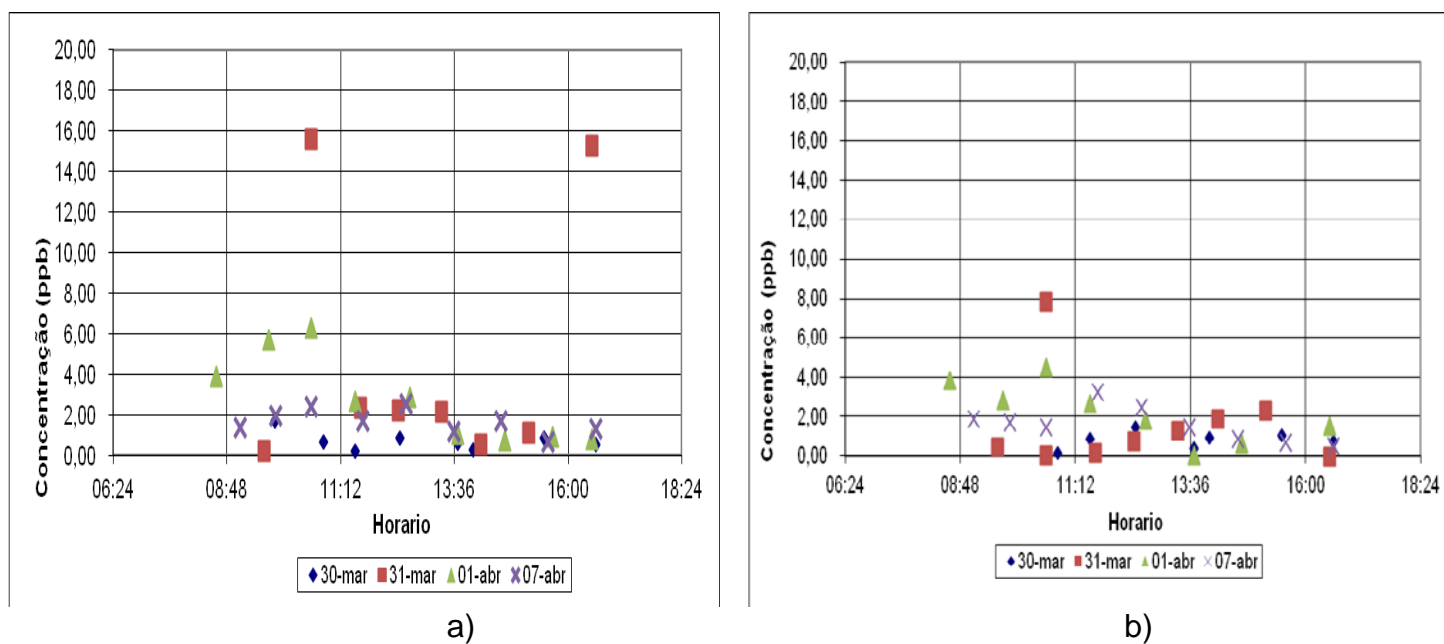
b)

**Fig. 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**

Com respeito ao etanol, observa-se a presença de dois picos ao longo do dia, com um mínimo de concentração obtido no horário de 11:00 a 13:00 h. No entanto, este resultado pode estar mascarado devido a ausência de informações neste horário para o dia 28/02/11, dia em que se apresentaram as concentrações mais altas deste composto. Observando de modo geral o gráfico com todos os dados da coleta, é evidente um perfil com máximos no início da jornada de amostragem e um decréscimo paulatino ao longo do dia.

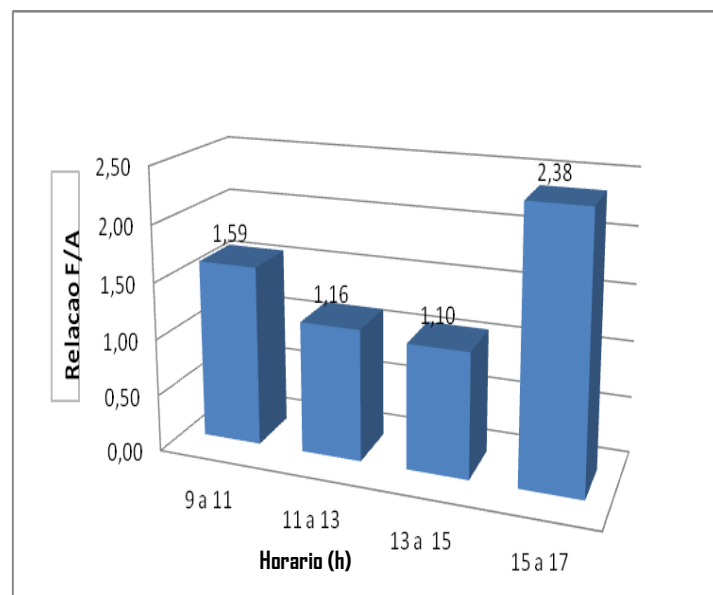
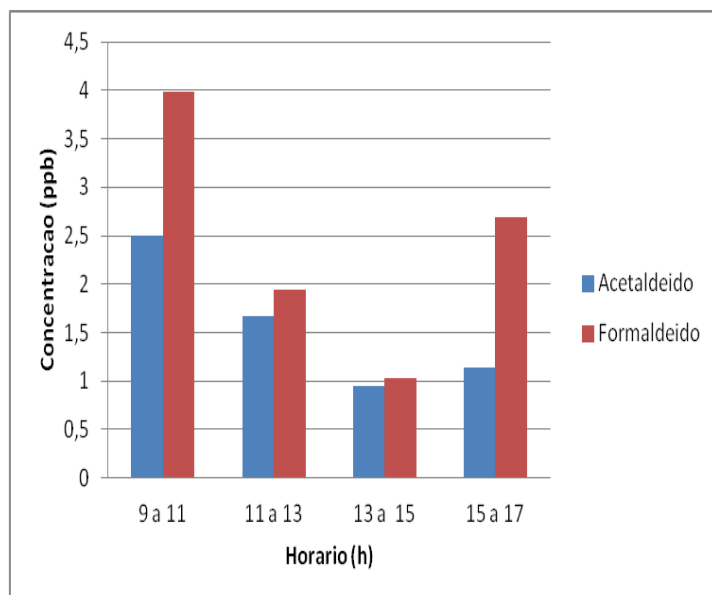
#### 4.1.4 Estação de controle: Avenida Oceânica (Hotel Othon, Ondina)

A figura 19 mostra o perfil diário das concentrações de formaldeído e acetaldeído durante o período de amostragem na estação de controle na Av. Oceânica.



**Fig. 19. Perfil diário das concentrações de a) Formaldeído e b) Acetaldeído na estação Othon, na Av. Oceânica, Salvador-BA, março-abril/2011**

A figura 20 mostra a variação das concentrações médias de formaldeído e acetaldeído em diferentes horários nesta estação assim como a variação da relação entre as concentrações médias de formaldeído/acetaldeído.



a)

b)

**Fig. 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**

As amostras foram coletadas em dias de sol, com nuvens e vento forte vindo do mar. As concentrações de formaldeído, acetaldeído e etanol obtidas, foram mais baixas quando comparados com outras estações como corredor da Vitória ou Av. ACM, deixando evidência de massas de ar vindas do oceano que não estavam enriquecidas em termos destes compostos, assim como uma grande dispersão nas emissões destes poluentes, o que garante a adequada seleção desta estação como estação de controle.

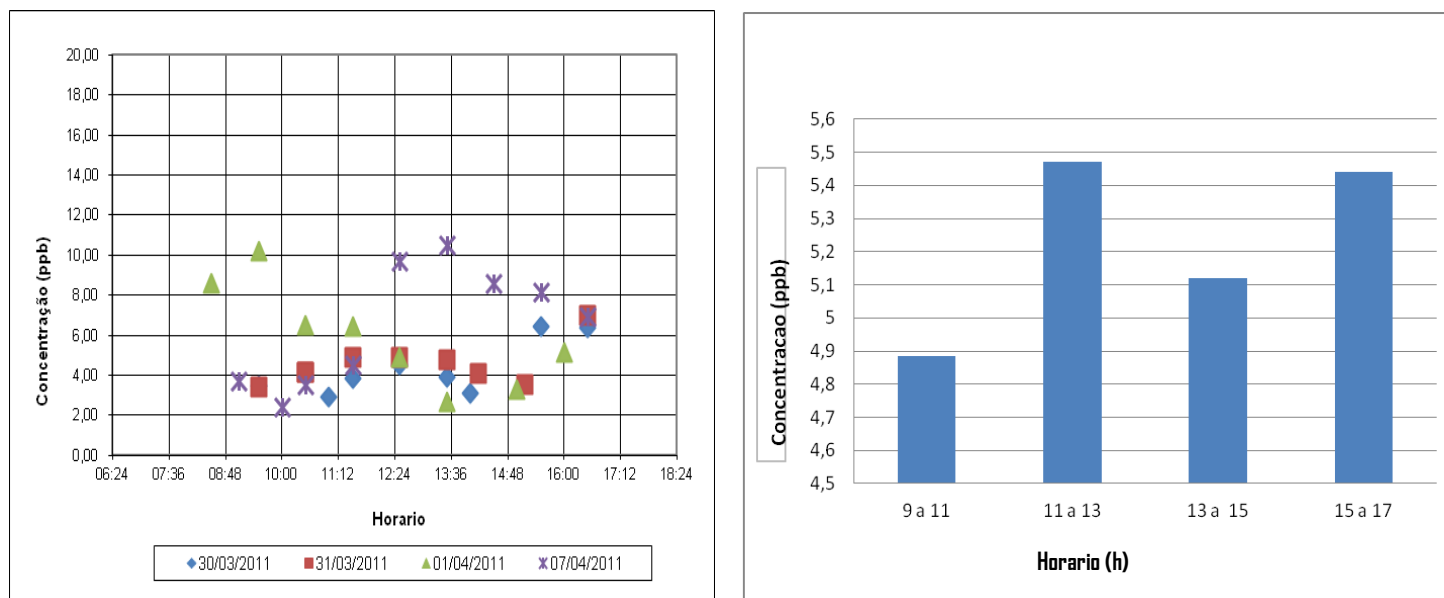
Foram determinadas correlações estadísticas entre as concentrações dos diferentes compostos amostrados, resultados que são apresentados na tabela 11.

Tabela 11. Coeficiente de correlação linear entre formaldeído, acetaldeído, e etanol amostrados na estação Othon, Av. Oceânica, Salvador-BA, março-abril/2011

	HCHO	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
HCHO	x	<b>0,55</b>	0,19
CH <sub>3</sub> CHO		x	0,16
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH			x

Quando analisada a variação dos níveis destas substâncias ao longo do dia, durante o período amostrado, foi encontrada certa correlação entre os níveis de Formaldeído e Acetaldeído ( $r: 0,55$ ), indicando fontes similares e reservatórios para estes compostos. Isto não ocorre quando correlacionado formaldeído/etanol ( $r: 0,19$ ) nem acetaldeído/etanol ( $0,16$ ), o que deixa claro a emissão direta destes compostos, provavelmente por fontes naturais, com pouca influência da oxidação de etanol como fonte destes compostos.

A figura 21 apresenta a variação das concentrações de Etanol, no período de coleta na estação de controle e o perfil de variação diária dessas concentrações, na mesma estação.



a)

b)

**Fig. 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**

De modo geral, a amostragem nesta estação esteve acompanhada de períodos ensolarados em todos os dias, salvo no dia 01/04/2011, onde ocorreu a presença de nuvens e mudança na direção dos ventos. Quando analisado o perfil de etanol, nos outros dias de coleta, é evidente a presença de um ciclo diurno bem definido apresentando um máximo entre 12:30 e 13:30 h, que coincide com os

períodos onde as condições de radiação e luminosidade são máximas, indicando formação deste composto por fontes biogênicas.

#### 4.2 Variação Espacial

A tabela 12 apresenta o resumo das concentrações médias de formaldeído e acetaldeído e suas relações, obtidas neste trabalho.

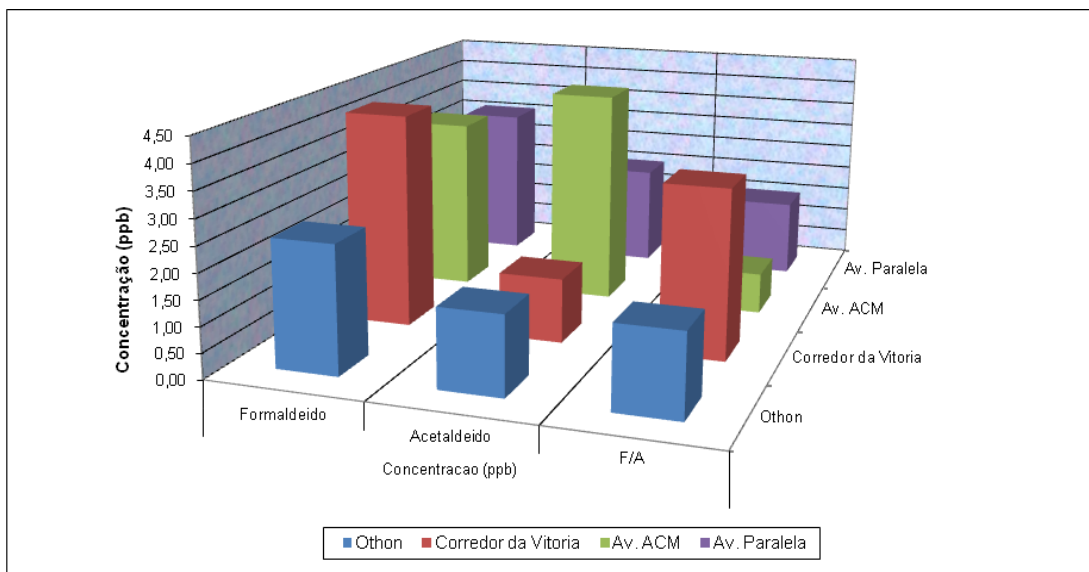
Tabela 12. Resumo das concentrações médias de acetaldeído, formaldeído, etanol e razão entre as concentrações Formaldeído/Acetaldeído. Salvador-BA, fevereiro-maio/2011.

Estação	Concentração (ppb)			F/A	Concentração ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	
	Formaldeído	Acetaldeído	Etanol		Formaldeído	Acetaldeído
Othon	2,51 (0,19 -15,6)	1,55 (0,01-7,83)	5,33 (2,42-10,5)	1,62	3,01	2,79
Corredor da Vitória	4,24 (0,81-16,7)	1,28 (0,01-7,72)	22,1 (2,28-71,5)	3,32	5,09	2,30
Av. ACM	3,47 (0,02-20,8)	4,28 (0,02-20,83)	29,7 (2,09-83,9)	0,81	4,16	7,70
Av. Paralela	3,09 (0,66-6,66)	2,02 (0,42-7,58)	-	1,53	3,71	3,63

1ppb formaldeído = 1,2  $\mu\text{g Formaldeído.m}^{-3}$

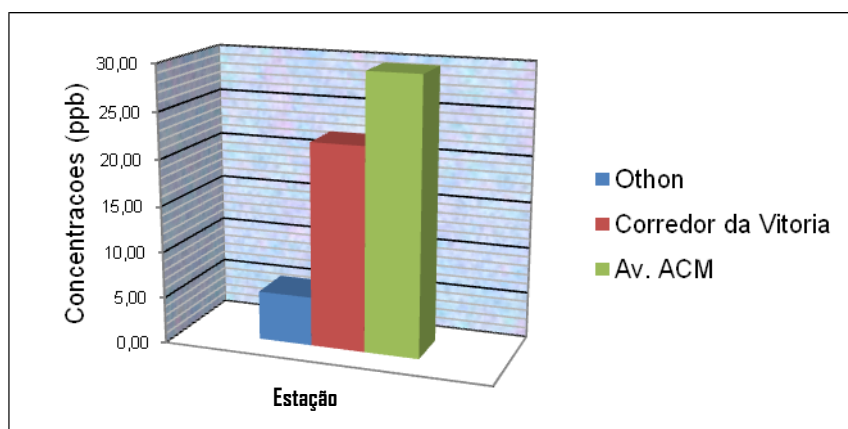
1ppb acetaldeído = 1,8  $\mu\text{g Acetaldeído .m}^{-3}$

A figura 22 apresenta a variação das concentrações de acetaldeído e formaldeído e as razões das concentrações no período de 23/02/11 até 30/05/11, em diferentes locais da cidade de Salvador-BA.



**Fig. 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.**

Na figura 23 pode-se observar a variação das concentrações de etanol no mesmo período e mesmos locais.



**Fig. 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.**

Ao comparar os níveis de concentração obtidos para Formaldeído e Acetaldeído entre as estações amostradas, observa-se que, mesmo sendo a via com maior fluxo veicular em comparação com as outras estações, a avenida Paralela possui poucas barreiras físicas, facilitando a dispersão dos poluentes, o que faz com que os níveis obtidos para os compostos estudados sejam mais baixos do que nas outras estações como corredor da Acetaldeído e a avenida ACM (mesmo com a presença de episódios de chuva durante a coleta nesta última estação), onde as



edificações próximas à via, promovem o comportamento destes locais como tuneis de vento, caracterizados pela pouca dispersão dos compostos, aumentando os níveis de concentração dos poluentes.

O cálculo da relação das concentrações de formaldeído e acetaldeído permite sugerir a origem atmosférica dos aldeídos amostrados. Assim, para uma razão maior do que 1, como no caso das estações Othon e Paralela, evidencia o predomínio de formaldeído formado por reações fotoquímicas (Monteiro et al, 2001, Solci et al, 2010). Correlações inferiores a 1, como no caso da estação avenida ACM, com concentrações mais altas de ambos os compostos devido à presença de alto tráfego veicular e constantes engarrafamentos, foram encontradas, e são características de cidades brasileiras onde o uso de combustíveis oxigenados, especialmente etanol, é intensivo. Correlações maiores do que 3, como no caso da estação do corredor da acetaldeído, cercada por ampla vegetação de ambos os lados da pista, sugerem emissões biogênicas significativas que influenciam as concentrações do ar amostrado.

#### 4.3 Comparação com dados pregressos

A figura 24 traz a comparação das concentrações de formaldeído e acetaldeído e relação entre as mesmas, medidas na atmosfera da Estação Av. Sete de Setembro, Trecho Corredor da Vitória em 1997 e 2011.

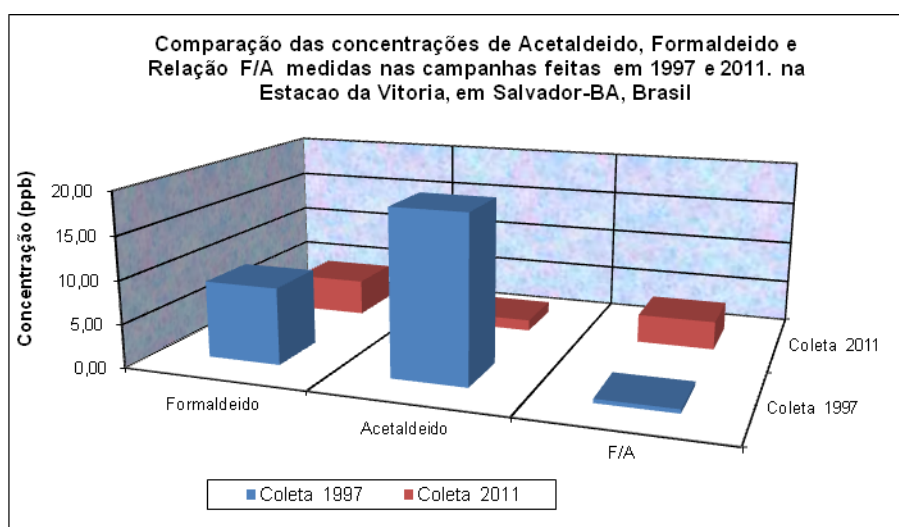
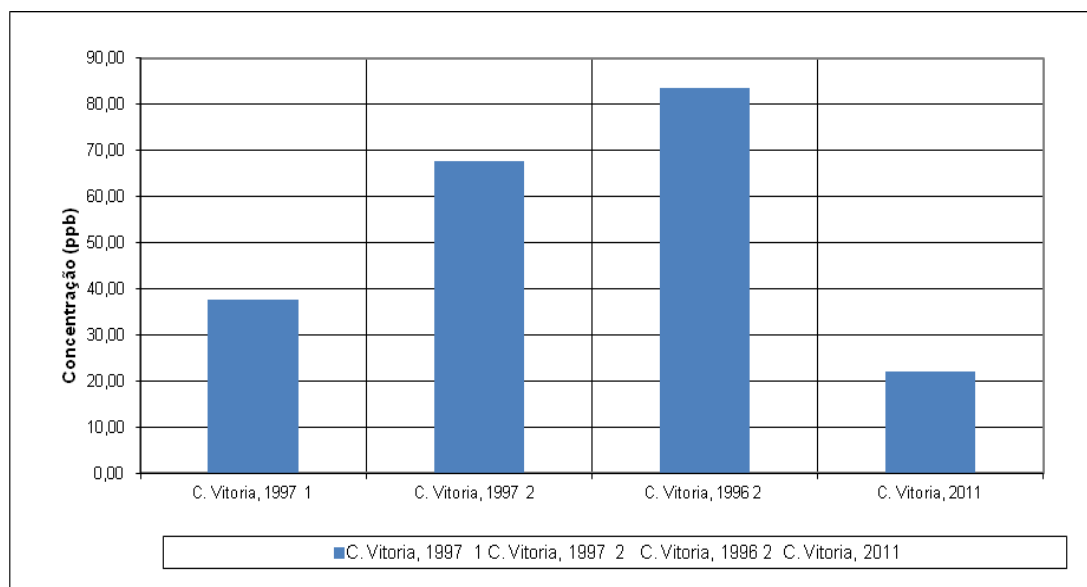


Fig. 24. Comparação das concentrações de acetaldeído, formaldeído e razão entre as mesmas, medidas nas campanhas feitas em 1997 e 2011 na Estação Avenida Sete de Setembro, Trecho Corredor da Vitória em Salvador-BA.

Foi feita uma comparação entre os dados da estação do corredor da Vitória com dados pregressos de trabalhos feitos no Laquam, em 1997. Mudanças drásticas na frota veicular, a qual aumentou de quase 260%, passando de 289 mil a 752 mil veículos, e o conseqüente aumento no uso de combustíveis oxigenados, justificariam um incremento nas emissões dos compostos estudados.

No entanto, os resultados obtidos evidenciam um decréscimo significativo de 52 e 93% nos níveis de formaldeído e acetaldeído respectivamente, assim como uma variação na razão das concentrações destes compostos (F/A), que foi aumentada de 0,4 para 3,3. Mudanças similares já tinham sido reportadas na literatura por alguns estudos feitos por Correia e colaboradores em 2010, na cidade do Rio de Janeiro, com diminuição de 64 e 23% nos níveis de formaldeído e acetaldeído, respectivamente, entre os anos 2004 e 2009. As diferenças podem ser atribuídas às mudanças e evolução da frota veicular, com incremento no uso e comercialização de veículos movidos a gás natural veicular e o uso de kits conversores (que melhora a combustão de metano nos motores movidos a gás), permitindo a diminuição nas emissões de formaldeído. O mesmo ocorre com o desenvolvimento de novas tecnologias, catalisadores mais eficientes nos motores flex, combustíveis de melhor qualidade e uma legislação mais restrita com respeito às emissões de compostos carbonílicos nos veículos comercializados no Brasil (Correia and Arbilla, 2008).

Na figura 25 observa-se a comparação das concentrações de etanol medidas nas campanhas feitas em 1997 e 2011 na Estação Avenida. Sete de Setembro, Trecho Corredor da Vitória, onde também é observado uma diminuição dramática dos níveis desse poluente, evidenciando a melhora nos processos de combustão destes compostos nos motores ao longo do período de 14 anos.



**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.**

<sup>1</sup> Oliva, S. T Estudos Atmosféricos de Formaldeído, Acetaldeído e Metanol na Amazônia, Tese apresentada para a obtenção do grau de Doutor em Ciências Naturais- Química, Instituto de Química, UFBA, 2006

<sup>2</sup> Botelho, M.L, Desenvolvimento de metodologia analítica para metanol e etanol na atmosfera.2000. Tese(Doutorado em química)- Instituto de Química, Universidade Federal da bahia, Salvador

Outro fator que é importante mencionar, é o incremento no preço do etanol carburante durante o período amostrado, fazendo com que o consumo do mesmo tivesse sido dramaticamente limitado, tal e como observado na figura 26, que mostra as vendas de combustíveis para a cidade de Salvador, explicando a diminuição drástica nas emissões dos compostos amostrados, em especial para o etanol.

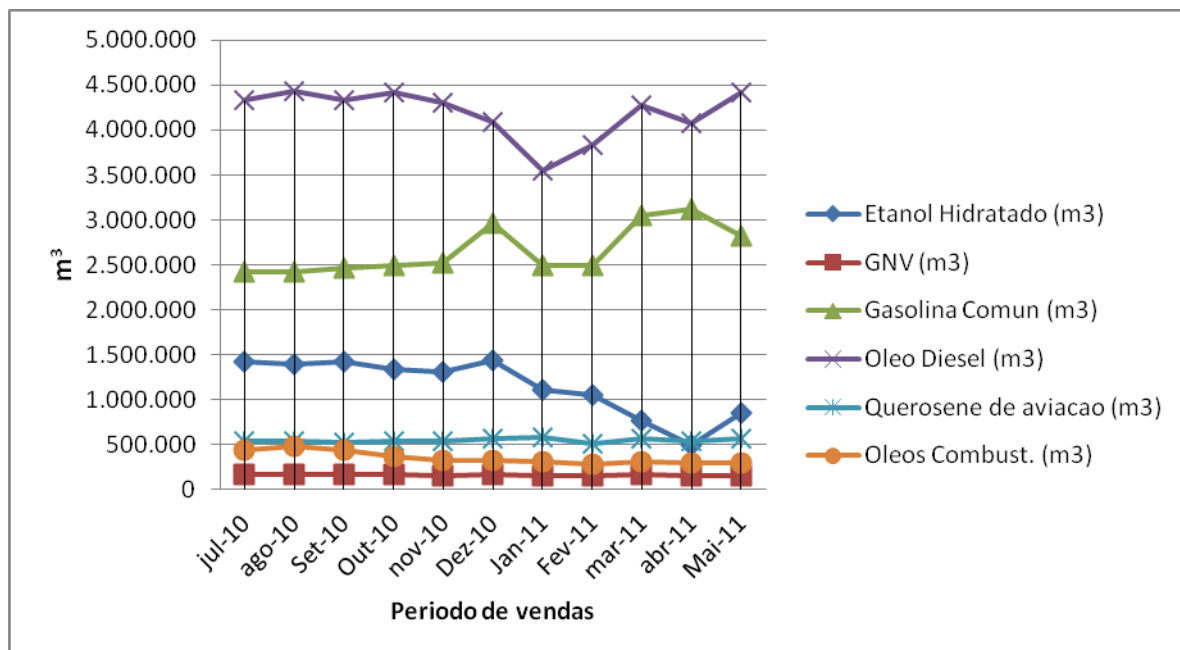


Figura 26. Histórico de Vendas de diferentes Combustíveis na cidade de Salvador no período da julho2010 até maio 2011

Fonte: Elaboração própria com dados consultados em: <http://www.sindicom.com.br>

#### 4.4 Cálculos Unidades de Risco

Com o objetivo de verificar o impacto das emissões de acetaldeído, formaldeído e etanol sobre a população soteropolitana, e ante a inexistência de padrões nacionais de qualidade do ar para estes compostos, foram utilizadas as unidades de risco estabelecidas pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) e a Organização Mundial da Saúde (WHO), como uma primeira estimativa do impacto de risco de contrair câncer por exposição ao formaldeído e acetaldeído. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 13.

Tabela 13. Unidades de risco recomendadas para acetaldeído e formaldeído, pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) e Organização Mundial da Saúde (WHO)

Composto	Unidade de Risco EPA	Unidade de Risco WHO
Formaldeído	$1,3 \cdot 10^{-5}$ por $\mu\text{g m}^{-3}$	-
Acetaldeído	$2,2 \cdot 10^{-6}$ por $\mu\text{g m}^{-3}$	$(1,5-9) \cdot 10^{-7}$ por $\mu\text{g m}^{-3}$

A tabela 14 apresenta a estimativa de risco calculado para acetaldeído e formaldeído na atmosfera de Salvador conforme dados obtidos neste trabalho (2011) e por Grosjean et al. (1990).

Tabela 9. Estimativa de Risco calculado para Acetaldeído e Formaldeído conforme resultados obtidos em campanhas de 2011 e 1988.

Estacao	Concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )		Casos de cancer (EPA)		Casos de cancer (WHO)
	Formaldeído	Acetaldeído	Formaldeído	Acetaldeído	Acetaldeído
Othon	3,01	2,79	105	16,4	1,12-6,72
Corredor da Vitória (2011)	5,09	2,30	177	13,5	0,92-3,09
Corredor da Vitória (1988)	8,90	19,0	339	184	12,5-75,2
Av. ACM	4,16	7,70	144	45,3	5,50 – 18,5
Av. Paralela	3,71	3,63	129	21,4	1,46-8,74

População Salvador (2011): 2.675.256

População Salvador (1997): 2.443.107

Embora as condições climáticas e a topografia da cidade promovam uma grande dispersão dos poluentes, o que somado com as melhoras tecnológicas já mencionadas no item anterior, permitiram obter baixos níveis para os compostos estudados no presente estudo (como observado pela diminuição da estimativa de casos de câncer em relação ao ano de 1997), o cálculo feito oferece um alarme com respeito ao elevado número de novos casos de câncer estimados, especialmente quando usado o limite da Agência de Proteção ambiental (EPA), quando se obteve um risco de ocorrência de 104 a 177 novos casos por formaldeído e de 13 a 45 novos casos por acetaldeído. Os resultados obtidos constituem uma primeira aproximação do impacto das concentrações atmosféricas de acetaldeído e formaldeído na saúde da população, tornando então necessário a elaboração de mais estudos em outros locais da cidade atingidos por fontes de tráfego veicular, assim como estabelece a necessidade de fazer comparações sazonais nas estações amostradas, permitindo assim compreender realmente o comportamento destes poluentes na atmosfera urbana de Salvador. Novos estudos são necessários para o desenvolvimento de estratégias de controle mais eficientes, e posteriormente, ações legislativas e administrativas para serem implementadas sobre as fontes emissoras diretas, que propiciem uma margem de segurança adequada para o meio ambiente,

ecossistemas e em especial para toda a comunidade exposta, o que finalmente se constituiu no objetivo deste trabalho.

## 4. CONCLUSÕES

---

- ✓ Concentrações de acetaldeído, formaldeído e etanol foram obtidas em quatro locais diferentes da cidade de Salvador em três vias influenciadas por grande fluxo veicular, e uma estação de controle sob influência de massas de ar vindo do oceano. De modo geral o formaldeído apresentou concentrações mais altas do que o acetaldeído. As maiores concentrações médias, foram obtidas na estação da avenida ACM, com valores de 3.70 ppb para formaldeído, 4.28 ppb para acetaldeído, e 29,7 ppb para Etanol. As concentrações médias mais baixas foram obtidas na estação Othon: 2.51 ppb para formaldeído, 1.55 para acetaldeído e 5.33 ppb para etanol.
  
- ✓ Na estação da Avenida Paralela, com o maior fluxo de veículos, a variação da concentração de acetaldeído durante o dia esteve diretamente associada a intensidade do tráfego. Isso, somado às correlações entre os compostos carbonílicos e poluentes regulados (SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>), dão uma boa estimativa da contribuição de fontes antrópicas (veiculares) para as concentrações de acetaldeído obtidas.
  
- ✓ A pouca variação diurna para formaldeído, na estação da Avenida Paralela, assim como a ausência de correlações entre as concentrações de acetaldeído e formaldeído ( $r: 0,05$ ) confirmam que estas duas espécies provem de diferentes processos e fontes de formação durante o dia, apresentando uma fonte emissora de maior intensidade para o formaldeído quando comparado com acetaldeído.
  
- ✓ A existência de poucas barreiras físicas que impeçam a dispersão dos poluentes na Av. Paralela, permitiu obter níveis baixos de concentração para os compostos amostrados, quando comparados com as outras estações, como corredor da Vitória e a Av. ACM, onde as edificações e vegetação muito próximas à via, promovem o comportamento destes locais como túneis de vento, caracterizados pela pouca dispersão dos compostos, o que aumenta os níveis de concentração dos poluentes.

- ✓ Na estação ACM, os níveis de acetaldeído foram maiores do que os níveis de formaldeído obtidos no período amostrado, apresentando uma relação média (F/A) das concentrações de Formaldeído/Acetaldeído de 0,810, característica das cidades Brasileiras, onde a frota é movida a álcool. Um coeficiente de correlação (r) de -0,41 entre as concentrações de etanol e acetaldeído, evidencia a relação inversamente proporcional entre elas, o corrobora o consumo de etanol para produção de acetaldeído pela reação com radicais OH.
- ✓ Na estação localizada no corredor da Vitória, os perfis diários de concentração de acetaldeído e formaldeído apresentaram uma distribuição similar, com um máximo no início da jornada da coleta, e um decréscimo paulatino ao longo do dia. Um coeficiente de correlação relativamente alto entre estes dois compostos, (r:0.60), permite estabelecer as mesmas fontes e processos de remoção.
- ✓ A inexistência de tendências com relação aos horários de maior fluxo de veículos no Corredor da Vitória, levam a supor independência com respeito ao tráfego veicular, assim como pouca influência fotoquímica, possivelmente por causa da distribuição da vegetação ao longo da via e presença de nuvens em vários dos dias da coleta, o que dificulta este tipo de processos. O valor obtido para a relação Formaldeído/acetaldeído maior do que 3, reflete a formação fotoquímica de formaldeído pela participação de hidrocarbonetos de origem biogênica.
- ✓ As concentrações obtidas na estação Othon, com níveis consideravelmente menores quando comparados com as outras estações, e a distribuição dos perfis obtidos, confirmam a adequada seleção desta estação como estação controle, com a presença de massas de ar vindas do oceano, que não estavam enriquecidas em termos dos compostos amostrados.
- ✓ Na estação controle, o coeficiente de correlação encontrado entre os níveis de Formaldeído e Acetaldeído (r: 0,55) indica possíveis fontes e sumidouros similares para estes compostos. Isto não ocorre quando correlacionadas concentrações de Formaldeído e Etanol (r: 0,19) nem Acetaldeído e Etanol (r: 0,16), o que deixa claro a emissão direta destes compostos, provavelmente por



fontes naturais, com pouca influência da oxidação de etanol como fonte destes compostos.

- ✓ Com respeito à razão das concentrações de Formaldeído e Acetaldeído, foram obtidos valores maiores do que 1 nas estações Othon e Paralela, evidenciando o predomínio de formaldeído formado por reações fotoquímicas. Correlações inferiores a 1, na avenida ACM, características de cidades brasileiras, onde o uso de combustíveis oxigenados, especialmente etanol, é intenso, e correlações maiores de 3, como o caso da estação localizada no corredor da Vitória, cercada por ampla vegetação de ambos os lados da pista, sugerem emissões biogênicas significativas que influenciam as concentrações no ar amostrado.
- ✓ Os resultados evidenciam a diminuição de 52 e 93% nos níveis de formaldeído e acetaldeído, respectivamente, quando comparados com outras campanhas do LAQUAM feitas no ano de 1997, como possível consequência da evolução das tecnologias de motores e aditivos veiculares, melhor qualidade dos combustíveis e normativas mais restritas ao longo dos anos. Condições similares para o etanol também foram obtidas, deixando evidência da melhoria nos processos de combustão destes compostos nos motores ao longo de 14 anos.
- ✓ Foi avaliado o risco de exposição para a população aos níveis de acetaldeído e formaldeído obtidos, mediante estimativa dos riscos de contrair câncer por exposição a estes compostos, conforme as recomendações da Agência de Proteção Ambiental (EPA). Embora com níveis de concentração baixos devido à alta dispersão de poluentes na atmosfera da cidade, obteve-se um risco de ocorrência de 104 a 177 novos casos de câncer por Formaldeído, e de 13 a 45 novos casos por Acetaldeído. Estes resultados exigem um estudo mais abrangente com o objetivo de futuras estratégias de controle eficientes e a implementação de ações legislativas que consigam não só minimizar o impacto destes compostos como propiciem um marco de segurança para toda a população exposta.