



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

MATEUS DOS SANTOS MOREIRA

**ESTUDO DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS NA ATMOSFERA DA
CIDADE DE SALVADOR E RISCOS À SAÚDE HUMANA**

Salvador

2025

MATEUS DOS SANTOS MOREIRA

**ESTUDO DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS NA ATMOSFERA DA
CIDADE DE SALVADOR E RISCOS À SAÚDE HUMANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química,
Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Profa. Dra. Lícia Passos dos Santos Cruz

Salvador

2025

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e
Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI – UFBA.

M838 Moreira, Mateus dos Santos

Estudo dos compostos carbonílicos na atmosfera da cidade de Salvador e riscos à saúde humana/ Mateus dos Santos Moreira. – Salvador, 2025.

145 f.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lícia Passos dos Santos Cruz

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2025.

1. Compostos carbonílicos. 2. Riscos carcinogênicos - Riscos não carcinogênicos. 3. Amostragem passiva. 4. Fatoração de Matriz Positiva. 5. Potenciais de Formação de Ozônio. 6. Aerossol Orgânico Secundário. 7. Poluição urbana. I. Cruz, Lícia Passos dos Santos II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU: 543:504.3



TERMO DE APROVAÇÃO

MATEUS DOS SANTOS MOREIRA

“ESTUDO DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS NA ATMOSFERA DA CIDADE DE SALVADOR E RISCOS À SAÚDE HUMANA”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
 LÍCIA PASSOS DOS SANTOS CRUZ
Data: 18/08/2025 18:21:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a Dr^a Lícia Passos dos Santos Cruz _____
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia, UFBA
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente
 LUCIANO MATOS QUEIROZ
Data: 18/08/2025 18:57:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Prof. Luciano Matos Queiroz _____
Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, USP
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente
 FRANCIELE OLIVEIRA CAMPOS DA ROCHA
Data: 19/08/2025 07:01:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a Dr^a Franciele Oliveira Campos da Rocha _____
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia, UFBA
Universidade Federal de Roraima

Salvador, 18 de agosto de 2025.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por guiar meu caminho durante todos estes anos, por ter me dado sabedoria, força e perseverança para enfrentar todas as dificuldades e seguir em frente.
- Aos meus pais, Clarice e Martins, por sempre terem me apoiado e me proporcionado uma boa educação, apesar de todas as dificuldades.
- À Profa Lícia Passos dos Santos Cruz, pela orientação e todo apoio prestado ao longo dos anos. Foi um período de grande aprendizado e sua orientação foi essencial para a realização deste trabalho e para o meu crescimento acadêmico e profissional.
- Aos meus amigos por todo incentivo e palavras de apoio.
- Aos colegas do GPQUAM, do Instituto de Química/UFBA e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Diante das dificuldades em se fazer ciência no país, ter um grupo de pesquisa com pessoas dedicadas e que partilham do mesmo objetivo torna este processo muito mais prazeroso.
- Ao Prof. Luciano M. Queiroz e à Profa Franciele O. C. da Rocha pela disponibilidade para participar da banca examinadora.
- Aos professores pelos ensinamentos e compartilhamento de conhecimentos.
- A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pela bolsa de pesquisa.

RESUMO

Compostos carbonílicos (CCs), pertencentes a classe dos compostos orgânicos voláteis oxigenados (OVOCs), são poluentes de interesse não apenas por seus efeitos adversos à saúde humana, mas também por sua importância na química atmosférica, dada a influência na capacidade oxidante da atmosfera e na formação de poluentes secundários, como o ozônio (O_3) troposférico e os aerossóis orgânicos secundários (SOA). Portanto, o objetivo deste estudo foi investigar os CCs na atmosfera da cidade de Salvador-BA, com foco em suas concentrações, riscos à saúde humana, identificação de fontes, contribuição para a capacidade oxidativa e formação de poluentes atmosféricos secundários. As amostragens foram realizadas em sete locais com intenso tráfego veicular, utilizando amostradores passivos difusivos contendo filtro de fibra de vidro impregnado com solução de 2,4- dinitrofenilhidrazina 30mmol L^{-1} + glicerol 1 mol L^{-1} , em períodos seco e chuvoso de 2024. Dez CCs foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por UV a 360 nm. Formaldeído (FA) e acetaldeído (AA) foram os compostos mais abundantes, representando cerca de 55% e 61% da concentração total, nos períodos chuvoso e seco, respectivamente. FA apresentou concentrações superiores ao limite ($3,30\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$) estabelecido pela Comissão de Qualidade Ambiental do Texas (TCEQ) para longa exposição em áreas externas em todos os locais em ambos os períodos. Verificou-se uma nítida variação sazonal para os compostos FA e AA, com concentrações mais elevadas no período seco, atribuídas ao aumento da temperatura e radiação solar, e conseqüentemente da atividade fotoquímica. A avaliação dos riscos à saúde humana, usando a análise probabilística com simulação de Monte Carlo (MCS) considerando diferentes faixas etárias da população (G1: 0-5 anos; G2: 6-19 anos; G3: 20-70 anos), revelou que os valores de risco de câncer ao longo da vida (LCR) no percentil 95 para FA e AA ultrapassaram o limite inferior de risco aceitável da USEPA ($1,0 \times 10^{-6}$) para todos os grupos avaliados. No caso do FA, associado ao câncer de nasofaringe, a maioria dos valores de LCR no percentil 95th também superou o limite superior da OMS ($1,0 \times 10^{-5}$). Os riscos não carcinogênicos, expressos como índice de perigo (HI) no percentil 95th, indicaram riscos potenciais ($HI > 1$) para todos os grupos etários. A análise por PMF identificou o tráfego veicular como principal fonte, seguida por processos fotoquímicos e emissões mistas. PCA associou o primeiro componente ao tráfego e o segundo à formação secundária. HCA revelou dois agrupamentos: locais com forte influência veicular e locais com maior contribuição fotoquímica. A análise do balanço das concentrações atmosféricas mostrou que os CCs são formados por emissões diretas e por oxidação de hidrocarbonetos voláteis. Além disso, atuam como precursores relevantes dos radicais $OH\cdot$ e $HO_2\cdot$, participando ativamente da dinâmica de reações oxidativas na atmosfera de Salvador, inclusive na formação de espécies como O_3 e SOA. FA, AA, acroleína, propionaldeído, n-butiraldeído e hexaldeído contribuíram com até 99% para o potencial de formação de ozônio (OFP). Benzaldeído foi o principal contribuinte para o potencial de formação de aerossóis orgânicos secundários (SOAFP), confirmando que aldeídos de maior massa molecular, favorecem a formação de compostos de baixa volatilidade capazes de se particionar na fase particulada. Os resultados obtidos reforçam a necessidade de políticas públicas voltadas a redução das emissões de poluentes não convencionais como os CCs e a ampliação do monitoramento atmosférico, bem como uma revisão da legislação brasileira para introduzir padrões de qualidade do ar para estes compostos, visando a mitigação dos impactos na saúde pública e na qualidade do ar da cidade de Salvador.

Palavras-chave: Compostos Carbonílicos, Riscos Carcinogênicos e Não Carcinogênicos, Amostragem Passiva, Fatoração de Matriz Positiva, Análise Multivariada, Potenciais de Formação de Ozônio e SOA, Poluição Urbana.

ABSTRACT

Carbonyl compounds, belonging to the class of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs), are pollutants of interest not only for their adverse effects on human health but also for their importance in atmospheric chemistry, given their influence on the oxidizing capacity of the atmosphere and the formation of secondary pollutants, such as tropospheric ozone (O_3) and secondary organic aerosols (SOA). Therefore, the objective of this study was to investigate carbonyl compounds (CCs) in the atmosphere of the city of Salvador, Bahia, focusing on their concentrations, risks to human health, identification of sources, contribution to oxidative capacity, and formation of secondary air pollutants. Sampling was carried out in seven locations with heavy vehicular traffic, using passive diffusive samplers containing a fiberglass filter impregnated with a 30 mmol L^{-1} 2,4-dinitrophenylhydrazine solution + 1 mol L^{-1} glycerol, during dry and rainy seasons. Ten CCs were determined by high-performance liquid chromatography (HPLC) with UV detection at 360 nm. Formaldehyde (FA) and acetaldehyde (AA) were the most abundant compounds, representing approximately 55% and 61% of the total concentration, in the rainy and dry seasons, respectively. FA presented concentrations above the limit ($3.30 \mu\text{g m}^{-3}$) established by the Texas Commission on Environmental Quality (TCEQ) for long-term outdoor exposure at all sites in both periods. A clear seasonal variation was observed for FA and AA compounds, with higher concentrations in the dry season, attributed to increased temperature and solar radiation, and consequently increased photochemical activity. The human health risk assessment, conducted through probabilistic analysis with Monte Carlo simulation (MCS) considering different age groups of the population (G1: 0-5 years; G2: 6-19 years; G3: 20-70 years), revealed that the lifetime cancer risk (LCR) values at the 95th percentile for FA and AA exceeded the USEPA lower acceptable risk limit (1.0×10^{-6}) for all groups evaluated. In the case of FA, associated with nasopharyngeal cancer, most LCR values were in the 95th percentile exceeded the WHO upper limit (1.0×10^{-5}). Non-carcinogenic risks, expressed as a hazard index (HI) at the 95th percentile, indicated potential risks ($HI > 1$) for all age groups. The PMF analysis identified vehicular traffic as the main source, followed by photochemical processes and mixed emissions. PCA associated the first component with traffic and the second with secondary formation. HCA revealed two clusters: locations with strong vehicular influence and locations with a greater photochemical contribution. Analysis of the atmospheric concentration balance showed that CCs are formed by direct emissions and by oxidation of volatile hydrocarbons. Furthermore, they act as relevant precursors of $OH\cdot$ and $HO_2\cdot$ radicals, actively participating in the dynamics of oxidative reactions in the atmosphere of Salvador, including the formation of species such as O_3 , and SOA. FA, AA, acrolein, propionaldehyde, n-butyraldehyde and hexaldehyde contributed up to 99% of the ozone formation potential (OFP). Benzaldehyde was the main contributor to the secondary organic aerosol formation potential (SOAFP), confirming that higher molecular weight aldehydes favour the formation of low-volatility compounds capable of partitioning into the particulate phase. The results reinforce the need for public policies aimed at reducing emissions of unconventional pollutants such as CCs and expanding atmospheric monitoring. Furthermore, they also need to revise Brazilian legislation to introduce air quality standards for these compounds, aiming to mitigate their impacts on public health and air quality in the city of Salvador.

Keywords: Carbonyl Compounds, Carcinogenic and Non-Carcinogenic Risks, Passive Sampling, Positive Matrix Factorization, Multivariate Analysis, Ozone and SOA Formation Potentials, Urban Pollution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Camadas da atmosfera com perfil de temperatura	20
Figura 2 - Diagrama esquemático dos mecanismos de produção de alguns COV emitidos por fontes biogênicas.....	24
Figura 3 - Reações de decomposição do radical alcóxi (RO•) formando compostos carbonílicos e radical alquila (R•)	25
Figura 4 - Reações de formação de compostos carbonílicos através da oxidação de alcenos pelo radical OH•	26
Figura 5 - Reações de formação de compostos carbonílicos através da degradação de alcenos pelo O ₃	27
Figura 6 - Reações de formação de compostos carbonílicos através da degradação de alcenos pelo radical NO ₃ •	28
Figura 7 - Reações de formação de compostos carbonílicos através da degradação de alcanos pelo radical OH•.....	29
Figura 8 - Reações de degradação do isopreno pelo radical OH• formando compostos carbonílicos	30
Figura 9 - Processo de degradação do propionaldeído pelo radical OH• formando acetaldeído.....	32
Figura 10 - Esquema das reações envolvidas na formação do ozônio envolvendo NO/NO ₂ na presença de VOCs	36
Figura 11 - Névoa de poluição ocasionada pelo <i>smog</i> fotoquímico	39
Figura 12 - Representação gráfica da simulação de Monte Carlo.....	46
Figura 13 - Exemplo de esquema de um amostrador passivo difusivo	52
Figura 14 - Diagrama esquemático de um amostrador passivo por permeação ..	53
Figura 15 - Locais de amostragem na cidade de Salvador, Bahia	58
Figura 16 - Esquema do amostrador passivo utilizado neste trabalho	60
Figura 17 - Etapas da extração dos compostos carbonílicos e determinação por HPLC-UV	64
Figura 18 - Concentrações médias dos compostos carbonílicos obtidos neste estudo em comparação com outros realizados em diferentes locais	73
Figura 19 - Distribuição das concentrações dos compostos carbonílicos na atmosfera de 7 locais na cidade de Salvador nos períodos seco e chuvoso	75

Figura 20 - Rosa dos ventos comparando os períodos chuvoso (a) e seco (b) em Salvador	77
Figura 21 - Análise de cluster da trajetória reversa do fluxo de ar na cidade de Salvador durante os períodos chuvoso (a) e seco (b).....	77
Figura 22 - Diagrama de boxplot para os valores de LCR para formaldeído e acetaldeído considerando os grupos G1, G2 e G3 na cidade de Salvador-Bahia, durante os períodos chuvoso e seco em 2024	82
Figura 23 - Distribuições de probabilidade dos riscos carcinogênicos para o formaldeído considerando três grupos da população exposta com diferentes faixas etárias (G1, G2 e G3), nos períodos chuvoso (a1, a2, a3) e seco (b1, b2, b3) na cidade de Salvador, Bahia, Brasil	83
Figura 24 - Distribuições de probabilidade dos riscos carcinogênicos para o acetaldeído considerando três grupos da população exposta com diferentes faixas etárias (G1, G2 e G3), nos períodos chuvoso (a1, a2, a3) e seco (b1, b2, b3) na cidade de Salvador, Bahia, Brasil	84
Figura 25 - Distribuição dos valores de LCR (P95th) para formaldeído e acetaldeído, considerando os 3 grupos da população exposta por inalação nos sete locais de amostragem em Salvador nos períodos chuvoso e seco em 2024	87
Figura 26 - Estimativas dos riscos não cancerígenos para formaldeído, acetaldeído, acetona, acroleína, benzaldeído e propionaldeído, obtidos por simulação de Monte Carlo para 3 grupos com diferentes faixas etárias (G1, G2, G3) em períodos chuvoso e seco de 2024 na cidade de Salvador, Bahia	90
Figura 27 - Resultados das análises de sensibilidade do LCR para formaldeído nos períodos chuvoso (a, b, c) e seco (d, e, f) considerando diferentes faixas etárias (G1, G2, G3) na cidade de Salvador, Bahia, Brasil	94
Figura 28 - Resultados das análises de sensibilidade do LCR para acetaldeído nos períodos chuvoso (a, b, c) e seco (d, e, f) considerando diferentes faixas etárias (G1, G2, G3) na cidade de Salvador, Bahia, Brasil	95
Figura 29 - Gráfico de pesos (a) de 20 variáveis estudadas e gráfico de scores (b) para os 7 locais de amostragem na cidade de Salvador, Brasil, durante os períodos chuvoso e seco.....	98
Figura 30 - Dendrograma obtido por HCA com um mapa de calor	100
Figura 31 - Matriz de correlação de Pearson de compostos carbonílicos, 5 variáveis meteorológicas e 7 poluentes atmosféricos convencionais.....	102

Figura 32 - Perfis dos fatores extraídos pelo modelo PMF e as contribuições relativas dos compostos carbonílicos e poluentes atmosféricos convencionais	104
Figura 33 - Percentual de contribuição dos compostos carbonílicos e poluentes convencionais nos três perfis de emissão identificados pelo modelo PMF	105
Figura 34 - Contribuição relativa dos compostos carbonílicos para o valor total de Prop-Equiv e OFP na cidade de Salvador nos períodos chuvoso e seco	107
Figura 35 - Contribuição relativa dos compostos carbonílicos para o valor total de Prop-Equiv e OFP baseada nas concentrações de fontes primárias	108
Figura 36 - Taxas de formação e destruição de ozônio na troposfera da cidade de Salvador durante os períodos chuvoso e seco obtidas pelo modelo MCM	111
Figura 37 - Principais rotas de formação e remoção do radical OH• na atmosfera de Salvador nos períodos chuvoso e seco simuladas pelo modelo MCM.....	113
Figura 38 - Principais rotas de formação e remoção do radical HO ₂ • na cidade de Salvador nos períodos chuvoso e seco simuladas pelo modelo MCM.....	114
Figura 39 - Contribuições dos compostos carbonílicos para a produção do radical HO ₂ • durante o período chuvoso e seco simuladas pelo modelo MCM	115
Figura 40 - Principais rotas de formação e remoção do formaldeído na cidade de Salvador nos períodos chuvoso e seco simuladas pelo modelo MCM.....	116
Figura 41 - Contribuições dos compostos carbonílicos para a formação de formaldeído nos períodos chuvoso (a) e seco (b)	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Preparo dos padrões para a curva analítica para determinação de compostos carbonílicos por HPLC-UV.....	64
Tabela 2. Parâmetros e modelos de distribuição usados para simulações de Monte Carlo para estimar LCR, HQ e análise de sensibilidade para os compostos carbonílicos avaliados considerando os grupos com diferentes faixas etárias.....	65
Tabela 3. Concentrações médias, faixas e contribuições relativas dos compostos carbonílicos durante os períodos chuvoso e seco em Salvador.....	72
Tabela 4. Razões médias entre as concentrações de compostos carbonílicos (C1/C2 e C2/C3) em áreas urbanas e florestal de outros locais em comparação com este estudo.....	79
Tabela 5. Avaliação probabilística dos riscos carcinogênicos ao longo da vida (LCR) para formaldeído e acetaldeído obtidos pela simulação de Monte Carlo G1, G2 e G3 na cidade de Salvador – Bahia nos períodos chuvoso e seco.....	81
Tabela 6. Valores médios de LCR e HQ para os compostos formaldeído e acetaldeído obtidos em outros locais comparados com este estudo.....	92
Tabela 7. Distribuição de pesos das variáveis para as 2 primeiras PCs.....	97
Tabela 8. Valores de reatividade fotoquímica (expressos como Prop-Equiv) e de Potencial de Formação de Ozônio (OFP) para os compostos carbonílicos na cidade de Salvador durante períodos chuvoso e seco, coeficientes de taxa de reação com o radical OH• e escala MIR.....	106
Tabela 9. Valores do Potencial de Formação de SOA (SOAFP) para compostos carbonílicos na cidade de Salvador durante períodos chuvoso e seco.....	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AT Tempo médio de Vida (em inglês, *Average Lifetime*)

ATSDR Agência para o Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (em inglês, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*)

BW Peso Corporal (em inglês, *Body Weight*)

C Concentração

CC Compostos Carbonílicos

CDI Dose Crônica Diária (em inglês, *Chronic Daily Intake*)

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

DETRAN Departamento Estadual de Trânsito da Bahia

ED Duração da Exposição (em inglês, *Exposure Duration*)

EEA Agência Europeia do Meio Ambiente (em inglês, *European Environment Agency*)

EF Frequência da Exposição (em inglês, *Frequency of Exposure*)

ET Tempo de Exposição (em inglês, *Exposure Time*)

ENHEALTH Avaliação de risco à saúde ambiental (em inglês, *Environmental Health Risk Assessment*)

GPQUAM Grupo de Pesquisa em Química Analítica e Ambiental

HAP Poluentes Atmosféricos Perigosos (em inglês, *Hazard Air Pollutants*)

HCA Análise Hierárquica de Clusters (em inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*)

HEA Álcool Etilico Hidratado (em inglês, *Hydrated Ethyl Alcohol*)

HQ Quociente de Perigo (em inglês, *Hazard Quotient*)

HI Índice de Perigo (em inglês, *Hazard Index*)

HRA Avaliação de Risco à Saúde (em inglês, *Health risk Assessment*)

IARC Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (em inglês, *International Agency for Research on Cancer*)

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IR Taxa de Inalação (em inglês, *Inhalation Rate*)

LCR Risco de Câncer ao Longo da Vida (em inglês, *Lifetime Cancer Risk*)

MIR Reatividade Máxima Incremental (em inglês, *Maximum Incremental Reactivity*)

MCS Simulação de Monte Carlo (em inglês, *Monte Carlo Simulation*)

MCM Mecanismo químico avançado (em inglês, *Master Chemical Mechanism*)

OA Aerossol Orgânico (em inglês, *Organic Aerosol*)

OMS Organização Mundial de Saúde (em inglês, *WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION*)

OFP Potencial de Formação de Ozônio (em inglês, *Ozone Formation Potential*)

OVOCs Compostos Orgânicos Voláteis Oxigenados (em inglês, *oxygenated volatile organic compounds*)

PCA Análise de Componentes Principal (em inglês, *Principal Component Analysis*)

PM Material Particulado (em inglês, *Particulate Matter*)

PMF Fatorização de Matriz Positiva (em inglês, *Positive Matrix Factorization*)

POA Aerossol Orgânico Primário (em inglês, *Primary Organic Aerosol*)

RfD Dose de Referência (em inglês, *Reference Dose*)

SF Fator de Inclinação (em inglês, *Slope Factor*)

SOA Aerossol Orgânico Secundário (em inglês, *Secondary Organic Aerosol*)

SOAP Potencial de Aerossóis Orgânicos Secundários (em inglês, *Secondary Organic Aerosol Potential*)

SOAFP Potencial de Formação de Aerossóis Orgânicos Secundários (em inglês, *Secondary Organic Aerosol Formation Potential*)

TCEQ Comissão de Qualidade Ambiental do Texas (em inglês, *Texas Commission on Environmental Quality*)

UFBA Universidade Federal da Bahia

USEPA Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (em inglês, *United States Environmental Protection Agency*)

VOCs Compostos Orgânicos Voláteis (em inglês, *Volatile Organic Compounds*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 Atmosfera: Importância e Poluição	20
3.2 Características e Fontes dos Compostos Carbonílicos	22
3.3 Transformações Químicas dos Compostos Carbonílicos na Atmosfera	24
3.3.1 Formação Secundária dos Compostos Carbonílicos	24
3.3.2 Degradação dos Compostos Carbonílicos na Atmosfera	31
3.4 Impactos dos Compostos Carbonílicos no Ambiente	34
3.4.1 Contribuição dos CCs para a Formação de Ozônio Troposférico	34
3.4.2 Contribuição dos CCs para a Formação de Aerossóis Orgânicos Secundários (SOA)	38
3.4.2.1. Potencial de Formação de SOA (SOAFP)	38
3.4.3 Participação na Formação do <i>Smog</i> Fotoquímico	39
3.5 Efeitos dos Compostos Carbonílicos na Saúde Humana	40
3.6 Avaliação de Riscos à Saúde Humana (HRA)	42
3.6.1 Métodos Empregados na HRA	44
3.6.1.1 Avaliação de Risco Determinística (DRA)	44
3.6.1.2 Avaliação de Risco Probabilística (PRA)	45
3.7 Técnicas de Amostragem de Compostos Carbonílicos na Atmosfera	47
3.7.1 Amostragem Ativa	48
3.7.2. Amostragem Passiva	49
3.7.2.1 Amostragem Passiva por Difusão	50
3.7.2.2. Amostragem Passiva por Permeação	53
3.9 Métodos Estatísticos	53
3.10 Modelo de Simulação de Reações Atmosféricas	56
4. DESCRIÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM NA CIDADE DE SALVADOR, BAHIA	58
5. METODOLOGIA	60
5.1 Descrição do amostrador passivo	60

5.2 Preparo dos Amostradores Passivos	60
5.2.1 Purificação e preparo do reagente para impregnação do meio de coleta nos amostradores passivos.....	61
5.3 Exposição dos amostradores passivos.....	62
5.4. Método de análise para determinação dos compostos carbonílicos	63
5.4.1. Extração e análise para determinação dos analitos	63
5.5. Avaliação probabilística dos riscos à saúde humana	65
5.5.1. Risco de câncer ao longo da vida (LCR)	66
5.5.2. Risco não carcinogênico	67
5.6 Reatividade fotoquímica dos compostos carbonílicos em relação ao radical OH• e potencial de formação de ozônio (OFP)	68
5.7 Potencial de formação de aerossóis orgânicos secundários (SOAFP)	69
5.8 Análise Multivariada	69
5.8.1. PCA, HCA e Matriz de Correlação Linear	69
5.9. Modelo de Fatoração de Matriz Positiva	70
5.10 Avaliação do Modelo de Simulação de Reações Atmosféricas.....	71
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
6.1 Concentrações dos Compostos Carbonílicos na Atmosfera de Salvador	72
6.2 Variação espacial e sazonal dos compostos carbonílicos	74
6.3 Razões das concentrações entre compostos carbonílicos	78
6.4 Riscos à saúde humana associados aos compostos carbonílicos	80
6.4.1. Avaliação probabilística dos riscos carcinogênicos ao longo da vida	80
6.4.2. Avaliação probabilística dos riscos não carcinogênicos	89
6.4.3. Análise de sensibilidade	93
6.5 Análise estatística multivariada	96
6.5.1 PCA e HCA.....	96
6.5.2 Matriz de correlação de Pearson	101
6.6 Caracterização de fontes usando PMF.....	103
6.7 Contribuição dos compostos carbonílicos para a reatividade fotoquímica em relação ao radical OH• e potencial de formação de ozônio.....	106
6.8 Contribuição dos compostos carbonílicos para o Potencial de Formação de SOA (SOAFP).....	109
6.9. Análise das rotas de formação e remoção de O ₃ , OH•, HO ₂ • e compostos carbonílicos simuladas pelo modelo MCM	110

6.9.1. Formação e remoção do ozônio	110
6.9.2. Formação e consumo dos radicais OH•, HO ₂ • e dos compostos carbonílicos	112
7. CONCLUSÕES	118
REFERÊNCIAS	120
APÊNDICE A	133
APÊNDICE B	134
APÊNDICE C	140

1. INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos voláteis oxigenados (OVOCs - *oxygenated volatile organic compounds*) constituem uma fração significativa dos compostos orgânicos voláteis (VOCs) e engloba diferentes grupos funcionais, como álcoois, éteres, aldeídos e cetonas (LI et al., 2023). Os compostos carbonílicos (CCs), principalmente aldeídos e cetonas, são caracterizados pela presença do grupo funcional carbonila (C=O). Estes representam uma parcela expressiva dos OVOCs encontrados na atmosfera e merecem destaque dada à relevância toxicológica e importância para a química atmosférica. Os CCs podem ter origem em fontes antrópicas, como emissões veiculares, processos industriais e queima incompleta de biomassa, além de fontes naturais, como emissões biogênicas (ZHANG et al., 2025; FENG et al., 2005; SOUSA et al., 2015). Além disso, são formados secundariamente, principalmente por oxidação fotoquímica de hidrocarbonetos presentes na atmosfera (LIU et al., 2022; YANG et al., 2018).

Os compostos carbonílicos são muito reativos e, em muitos casos, tóxicos, podendo causar irritações nos olhos e trato respiratório, náuseas, cefaleia, tosse, alergias, asma e câncer (LI et al., 2023; HO et al. 2015). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) incluiu formaldeído (FA), acetaldeído (AA), acroleína (ACR) e propinaldeído (PROP) na lista dos 188 poluentes atmosféricos perigosos (*Hazardous Air Pollutants – HAP*), conforme previsto na Lei do Ar Limpo, devido ao potencial carcinogênico e outros efeitos adversos à saúde humana (USEPA, 2025a). Segundo a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), FA é classificado como carcinógeno humano do Grupo 1, associado ao câncer de nasofaringe, AA como possivelmente carcinogênico para humanos - Grupo 2B, e acroleína como provavelmente cancerígeno para humanos - Grupo 2A (IARC, 2025). Dentre os CCs que têm atraído grande interesse para a avaliação da qualidade do ar em áreas urbanas estão principalmente FA e AA, devido a maior toxicidade destes e predominância nesses ambientes (LIU et al., 2022).

Considerando os efeitos adversos associados à exposição a esses compostos, a avaliação de risco à saúde humana torna-se uma ferramenta essencial para estimar a natureza e a probabilidade dos impactos causados na saúde humana pela exposição a poluentes como os compostos carbonílicos, e

pode fornecer subsídios essenciais para a formulação de políticas públicas voltadas a proteção da saúde da população (CRUZ et al., 2023; USEPA, 2021). A avaliação de risco probabilística (PRA) utilizando a simulação de Monte Carlo (MCS) tem sido empregada em estudos para a avaliação de riscos associados aos CCs (KHOSHAKHLAGH et al., 2025; JI et al., 2024; CHOI et al., 2023; DELIKHOON et al., 2018). A MCS trabalha com modelos de distribuição previamente definidas para as variáveis de entrada da equação de risco, executando milhares de simulações, cada uma com valores aleatórios dessas distribuições, gerando uma gama de cenários de riscos possíveis.

Os compostos carbonílicos são também muito importantes na química da troposfera, pois a degradação desses compostos por oxidantes atmosféricos como $\text{OH}\cdot$ e NO_3 tem grande influência na capacidade oxidante da atmosfera, sendo a principal fonte de radicais livres ($\text{RO}_2\cdot$ e $\text{HO}_2\cdot$) em áreas urbanas que influenciam na formação de poluentes atmosféricos secundários como dióxido de nitrogênio (NO_2) e ozônio (O_3) troposférico (SUN et al., 2023; YANG et al., 2018; NOGUEIRA et al., 2015). Adicionalmente, a oxidação dos OVOCs contribui para a formação de compostos orgânicos de baixa volatilidade, os quais se particionam na fase particulada, levando a formação de aerossóis orgânicos secundários (SOA), com implicações importantes para a qualidade do ar, saúde humana e o balanço da radiação da Terra (ZHANG et al., 2017, 2019).

Os impactos causados pelos CCs na saúde humana e química atmosférica não são influenciados apenas por emissões diretas e processos fotoquímicos, mas também por transformações físicas como transporte de massas de ar e processos de deposição. Assim, compreender todos os processos envolvendo esses poluentes atmosféricos é de fundamental importância no desenvolvimento de estratégias para o controle da poluição e gerenciamento dos riscos (LIU et al., 2022, FINLAYSON-PITTS E PITTS Jr, 2000).

Apesar da relevância dos compostos carbonílicos para a química atmosférica e saúde pública, o monitoramento sistemático dessas substâncias ainda é incipiente nos estados brasileiros. A mensuração contínua e padronizada das concentrações de poluentes atmosféricos é fundamental para o controle da poluição atmosférica e na prevenção dos efeitos adversos à saúde humana. No

entanto, dados do Relatório Anual de Acompanhamento da Qualidade do Ar do Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima indicam que onze estados brasileiros não realizam monitoramento da qualidade do ar. Além disso, há grande concentração das estações de monitoramento na região Sudeste, onde se encontram 72% (283) das 395 estações em funcionamento (MMA, 2023; VORMITTAG et. al., 2021). A maioria dessas estações realizam o monitoramento apenas de poluentes atmosféricos legislados no país, negligenciando os CCs, apesar da toxicidade e importância para a química atmosférica.

No Brasil também são escassos estudos realizados visando quantificar CCs, inclusive os de alta massa molecular, estimar os riscos à saúde da população exposta a esses compostos por meio de análises determinísticas (DRA) ou probabilísticas (PRA), identificar fontes, e avaliar a contribuição para a capacidade oxidativa da atmosfera e para a formação de poluentes atmosféricos secundários, dificultando as ações regulatórias destinadas a proteger a saúde humana e o meio ambiente. Os trabalhos realizados na cidade de Salvador nos últimos anos, por exemplo, têm como foco a avaliação de níveis atmosféricos apenas de FA e AA, estimativas dos riscos à saúde e estudo quimiométrico (CRUZ et al., 2023; DA ROCHA et al., 2023; SANTANA et al., 2017, 2019). Neste contexto, este trabalho visa quantificar as concentrações atmosféricas de compostos carbonílicos nesta cidade e avaliar os riscos na saúde usando PRA, além de identificar e quantificar fontes, elucidar os mecanismos de degradação dos CCs e estimar suas contribuições para a formação de poluentes secundários.

Este estudo será de grande importância para as discussões sobre os problemas relacionados à poluição atmosférica por CCs em áreas urbanas e para a avaliação dos riscos à saúde humana associados à exposição a estes compostos, bem como poderá contribuir para alertar os governos sobre a necessidade de adotar medidas voltadas à mitigação da poluição atmosférica, contribuindo com ações regulatórias destinadas a proteger a saúde humana e o meio ambiente. Além disso, as descobertas também podem incentivar a implementação de políticas públicas voltadas ao alcance dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) contidos na Agenda 2030 das Nações Unidas, em especial o ODS 11, cuja meta 11.6 estabelece a necessidade de reduzir o impacto ambiental negativo per capita das cidades, com foco especial na qualidade do ar (UN, 2019).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar os compostos carbonílicos na atmosfera de sete locais da cidade de Salvador-BA com influência do tráfego veicular em períodos seco e chuvoso de 2024.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Determinar as concentrações de CCs nos locais avaliados em 2 períodos distintos do ano.
- ✓ Comparar os níveis encontrados com valores de referência internacionais e com dados de estudos realizados no Brasil e em outros países.
- ✓ Avaliar os riscos carcinogênicos e não carcinogênicos à saúde humana associados a exposição por inalação aos CCs, utilizando avaliação de risco probabilística com simulação de Monte Carlo, considerando grupos etários distintos (0-5, 6-19 e 20-70 anos correspondendo a G1, G2 e G3, respectivamente).
- ✓ Verificar os efeitos da sazonalidade nas concentrações dos CCs e nos riscos à saúde.
- ✓ Analisar as correlações entre os CCs, parâmetros meteorológicos e poluentes atmosféricos legislados, utilizando ferramentas estatísticas multivariadas.
- ✓ Determinar as contribuições dos CCs para o potencial de formação de ozônio (OFP) e de aerossóis orgânicos secundários (SOAFP) nas áreas estudadas.
- ✓ Identificar e quantificar as fontes predominantes por meio do modelo de Fatoração de Matriz Positiva (PMF).
- ✓ Investigar a contribuição dos CCs para a capacidade oxidativa da atmosfera, destacando a formação de radicais livres e ozônio, por meio da aplicação de modelo de simulação de reações atmosféricas.

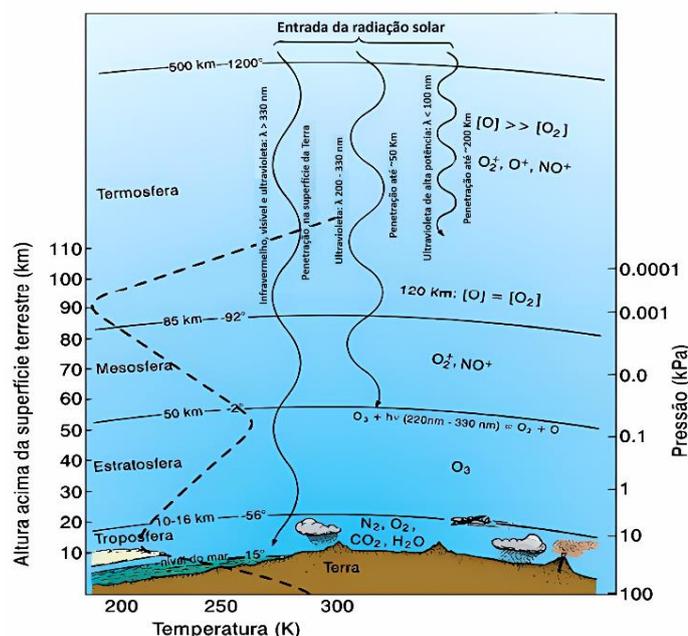
3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Atmosfera: Importância e Poluição

A atmosfera terrestre é um reservatório de gases e partículas, estratificados em camadas, responsável por moderar a temperatura da Terra, absorvendo energia e protegendo a superfície. É de fundamental importância para a vida no planeta, pois serve como proteção contra a radiação ultravioleta, mantendo o planeta aquecido através do isolamento e evitando extremos entre as temperaturas diurnas e noturnas.

A atmosfera é dividida em várias camadas com base no gradiente vertical de temperatura (**Figura 1**). Destas, a mais densa é a troposfera, que se estende do nível do mar até uma altitude de aproximadamente 16 km, e é caracterizada por uma composição geralmente homogênea dos principais gases além da água. Mais de 99% da composição natural do ar atmosférico seco consiste de N_2 , O_2 e Ar (78, 21 e 0,93%, respectivamente). O restante da composição é preenchido com outros gases e partículas, provenientes de emissões naturais e antrópicas, e de reações químicas e fotoquímicas que ocorrem na atmosfera, sendo que no total, a composição do ar atmosférico não é constante no tempo e no espaço (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR., 2000).

Figura 1. Camadas da atmosfera com perfil de temperatura



Fonte: Mozeto, 2001

A poluição atmosférica continua a receber um grande interesse em todo o mundo devido a seus impactos negativos economicamente, na saúde humana e no meio ambiente (SHUAI et al., 2018). De acordo com o Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, considera-se poluente qualquer substância presente no ar e que, pela sua concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, causando inconveniente ao bem-estar público, danos aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA, 2025).

Os principais poluentes emitidos para a atmosfera nos centros urbanos são: material particulado (PM), classificados de acordo com o tamanho das partículas PM_{10} (diâmetro $<10 \mu m$), $PM_{2.5}$ (diâmetro $<2,5 \mu m$) e partículas ultrafinas (diâmetro $<0,1 \mu m$), resultantes da queima incompleta de combustíveis e seus aditivos, bem como o desgaste de pneus e freios; e poluentes gasosos como o dióxido de enxofre (SO_2), resultante da oxidação do enxofre presente como uma impureza em alguns combustíveis; monóxido de carbono (CO), produzido pela oxidação parcial de hidrocarbonetos; óxidos de nitrogênio ($NO_x = NO + NO_2$), obtido por combustão em motores, sob condições de altas temperaturas e pressões; compostos orgânicos voláteis (COV) emitidos para a atmosfera principalmente por processos de combustão e evaporação de combustíveis e processos industriais (BUCZYNSKA et al., 2009; CRUZ et al. 2020a; MIRI et al., 2016). Os poluentes atmosféricos podem ser classificados como poluentes primários ou secundários. Os primários são poluentes emitidos diretamente de suas fontes para a atmosfera (ex: SO_2 , NO_x , COV), e os secundários são poluentes atmosféricos originados de transformações químicas e físicas (ex: O_3 , H_2SO_4 , HNO_3) [SEINFELD e PANDIS, 2006].

Uma vez emitidos na atmosfera, os poluentes não permanecem inertes, pois podem ocorrer tanto transformações físicas quanto químicas. As físicas envolvem fenômenos dinâmicos, como dispersão atmosférica, difusão turbulenta e diluição. Já as transformações químicas podem resultar de diversas reações, como oxidações catalíticas, processos fotoquímicos, reações ácido-base, envolvendo vários compostos químicos presentes na atmosfera (SCHIRMER e LISBOA., 2008).

3.2. Características e Fontes dos Compostos Carbonílicos

Compostos carbonílicos (CCs) constituem uma subclasse dos compostos orgânicos voláteis oxigenados e são caracterizados pela presença do grupo funcional carbonila (C=O), o qual define as propriedades físico-químicas de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres (Sodré, 2006). Dentre esses grupos, os aldeídos e cetonas são especialmente relevantes para a química atmosférica devido à sua abundância e elevada reatividade na troposfera. Esses compostos apresentam, em geral, baixa pressão de vapor e valores reduzidos da constante de Henry, o que indica sua predominância na fase gasosa após a emissão. Além disso, com exceção do formaldeído, os CCs são pouco removidos por deposição úmida, o que prolonga sua presença na atmosfera (LIU et al., 2022; ZHANG et al., 2019).

Entre os CCs mais frequentemente detectados no ar ambiente destacam-se o formaldeído - FA (HCHO) e o acetaldeído - AA (CH₃CHO), seguidos por propionaldeído- PROP (CH₃CH₂CHO), acetona- AC (CH₃COCH₃), acroleína - ACR (CH₂=CHCHO) e n-benzaldeído – n-BENZ (C₆H₅CHO) [DE ANDRADE et al., 2002]. Esses compostos são importantes na dinâmica da química troposférica, contribuindo para a formação de O₃ troposférico (via reações fotoquímicas com óxidos de nitrogênio (NO_x), bem como para a formação de aerossóis orgânicos secundários (SOA). Além disso, estão associados a efeitos adversos à saúde humana, incluindo propriedades irritantes, potencial mutagênico e carcinogênico.

Aldeídos e cetonas são emitidos para atmosfera por fontes antrópicas e naturais. Assim, entender os padrões das emissões desses CCs permite uma compreensão mais ampla da distribuição desses compostos no meio ambiente. Esses CCs podem ser emitidos por fontes industriais, uma vez que são utilizados como intermediários na síntese de diversos produtos, como perfumes, ácido acético, plásticos, corantes, dentre outros, além da acetona que é utilizada como solvente em indústrias (TECEQ, 2008; USEPA, 2000a).

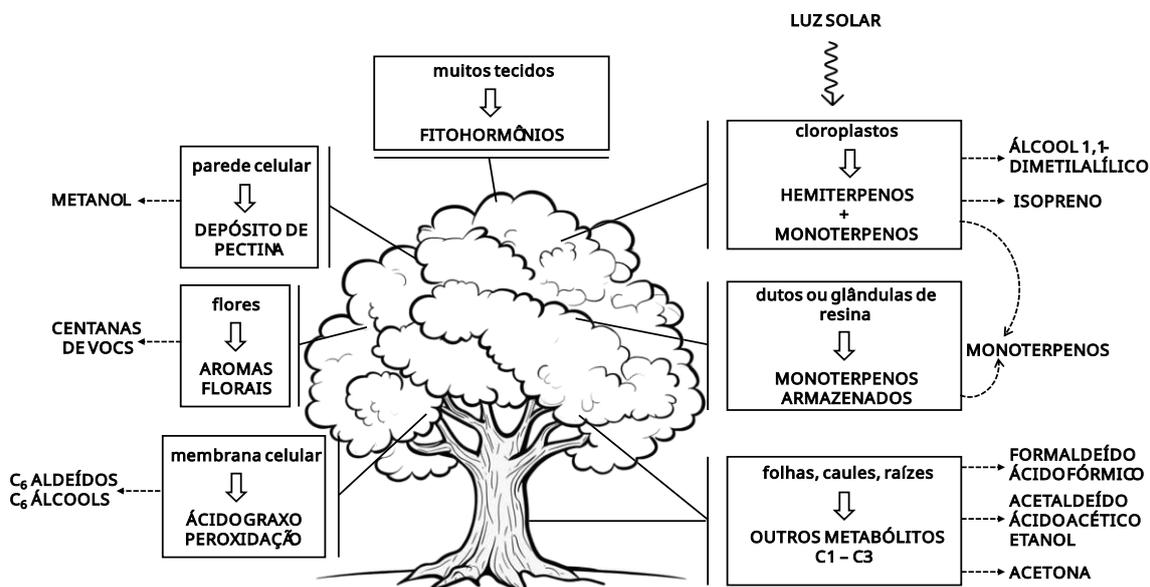
As emissões provenientes da combustão representam uma das principais fontes primárias de CCs. Essas emissões podem originar-se de fontes naturais ou de atividades humanas, incluindo a queima de biomassa em fogões a lenha,

lareiras, incêndios florestais naturais ou induzidos por ação antrópica (YANG et al., 2017; ZHANG et al., 2019; TCEQ, 2008). Além disso, fontes domésticas e comerciais, como a queima de tabaco, processos de fritura de alimentos e o uso de produtos de limpeza, também contribuem para os níveis atmosféricos desses compostos (USEPA, 2009; IARC, 2020). Em áreas urbanas, a principal fonte antrópica de CCs é o setor de transportes. A combustão incompleta de combustíveis, especialmente os oxigenados, libera alguns aldeídos, incluindo formaldeído, acetaldeído, acroleína e propionaldeído (FENG et al., 2005; USEPA, 2000b; 2009). O FA tem como principal fonte de emissão direta nos centros urbanos a frota veicular.

As fontes naturais de CCs são também diversas. A vegetação desempenha papel crucial, emitindo diretamente vários compostos orgânicos voláteis (COV), incluindo CCs leves e de maior massa molecular. A estimativa global de emissão biogênica de COV pela vegetação varia entre 500 - 700 Tg por ano (LIU et al., 2022). Por exemplo, o acetaldeído é produzido como subproduto da respiração das plantas, enquanto o benzaldeído está presente em várias espécies vegetais, compondo os óleos essenciais com propriedades antimicrobianas (EPA, 2015).

Além das emissões diretas ou primárias, os processos de degradação de VOCs também originam CCs de forma secundária (**Figura 2**). O isopreno, composto orgânico mais emitido pelas plantas, sofre oxidação fotoquímica, resultando em diversos subprodutos, incluindo formaldeído, que representa uma importante fonte natural desse composto em regiões remotas (YANG et al., 2018; SOUSA et al., 2015; JIANG et al., 2024). Adicionalmente, a oxidação do metano pelo radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) é uma das principais rotas de formação de FA na atmosfera, contribuindo significativamente para os níveis globais desse aldeído. Dessa forma, a fotodegradação do isopreno e do metano constituem as principais fontes biogênicas de formaldeído, justificando sua dominância também em ambientes não urbanos (LIU et al., 2022; MANAHAN, 2010).

Figura 2. Diagrama esquemático dos mecanismos de produção de alguns VOCs emitidos por fontes biogênicas



Fonte: Adaptado de Finlayson Pitts e Pitts Jr, 2000

3.3. Transformações Químicas dos Compostos Carbonílicos na Atmosfera

3.3.1. Formação Secundária dos Compostos Carbonílicos

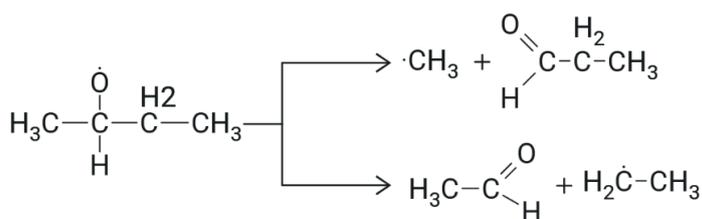
Os compostos carbonílicos podem ser formados como produtos secundários nos processos de fotólise e pela degradação dos compostos orgânicos presentes na atmosfera através das reações com agentes oxidantes ($\text{OH}\cdot$, O_3 e $\text{NO}_3\cdot$). Os VOCs estão presentes em toda a atmosfera e engloba uma grande variedade de espécies químicas, como hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, alcinos e hidrocarbonetos aromáticos) e compostos que contêm outros elementos como oxigênio e cloro em sua estrutura (éteres, ésteres, cetonas, álcool, outros) [HEWITT, 2003]. A degradação dos VOCs na atmosfera é responsável pela formação de uma série de radicais livres. Os radicais alquila ($\text{R}\cdot$), peróxido ($\text{RO}_2\cdot$), alcóxi ($\text{RO}\cdot$) e hidropoxila ($\text{HO}_2\cdot$) são gerados como produtos intermediários no processo de degradação dos VOCs (ATKINSON, 2000). A formação desses radicais aumenta a capacidade oxidativa da atmosfera, favorecendo ainda mais o processo de oxidação dos VOCs e influenciando diretamente na formação de poluentes atmosféricos secundários como o dióxido de nitrogênio (NO_2) e O_3 troposférico (XUE et al., 2013).

O radical $\text{OH}\cdot$ é o principal agente oxidante dos VOCs presentes na atmosfera, o tempo de permanência na atmosfera destes compostos frente ao radical $\text{OH}\cdot$ são muito menores se comparados com os demais agentes oxidantes (ATKINSON e AREY, 2003). O processo de formação de CCs através da oxidação de VOCs está associado com a formação do radical alcóxi como um dos produtos intermediários do processo de degradação desses compostos, a reação entre radicais alcóxi ($\text{RO}\cdot$) e oxigênio molecular (O_2), na qual ocorre a abstração de um átomo de hidrogênio da ligação $\text{HC}-\text{O}\cdot$, resulta na formação de um composto carbonílico e um radical hidroperoxila ($\text{OH}_2\cdot$) além disso, o radical $\text{OH}\cdot$ é regenerado na etapa final podendo reiniciar o processo de degradação dos VOCs, conforme as reações abaixo (eq. 1 - 5) (DE ANDRADE et al., 2002; MANAHAN, 2010).



Além disso, o radical $\text{RO}\cdot$ também pode formar CCs através do processo de decomposição (**Figura 3**), em que ocorre a quebra da ligação C-C levando à formação de um radical alquila e um carbonílico (ATKINSON e AREY, 2003).

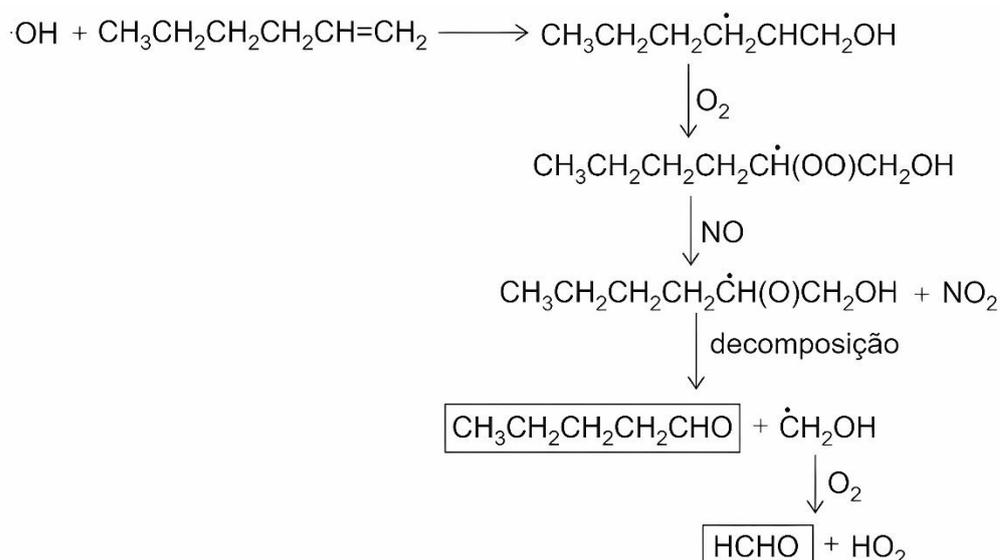
Figura 3. Reações de decomposição do radical alcóxi ($\text{RO}\cdot$) formando compostos carbonílicos e radical alquila ($\text{R}\cdot$)



Fonte: Finlayson Pitts e Pitts Jr, 2000

Em áreas urbanas, a oxidação de alcenos e alcanos por $\text{OH}\cdot$, O_3 e $\text{NO}_3\cdot$ é a principal fonte secundária de CCs (ANDRADE et al., 2002; FINLAYSON-PITTS e PITTS Jr., 2000). Os alcenos são caracterizados pela presença de ligações duplas $\text{C}=\text{C}$, o que os torna mais reativos frente aos agentes oxidantes presentes na atmosfera (MANAHAN, 2010). O mecanismo envolvendo as reações de degradação dos alcenos por agentes oxidantes envolve múltiplas etapas e ocorre majoritariamente através da reação com o radical $\text{OH}\cdot$. Esse processo forma um aduto que ao ser estabilizado gera um radical hidroxi alquila, o qual, na presença de O_2 e NO , origina CCs e radicais livres (**Figura 4**).

Figura 4. Reações de formação de compostos carbonílicos através da oxidação de alcenos pelo radical $\text{OH}\cdot$

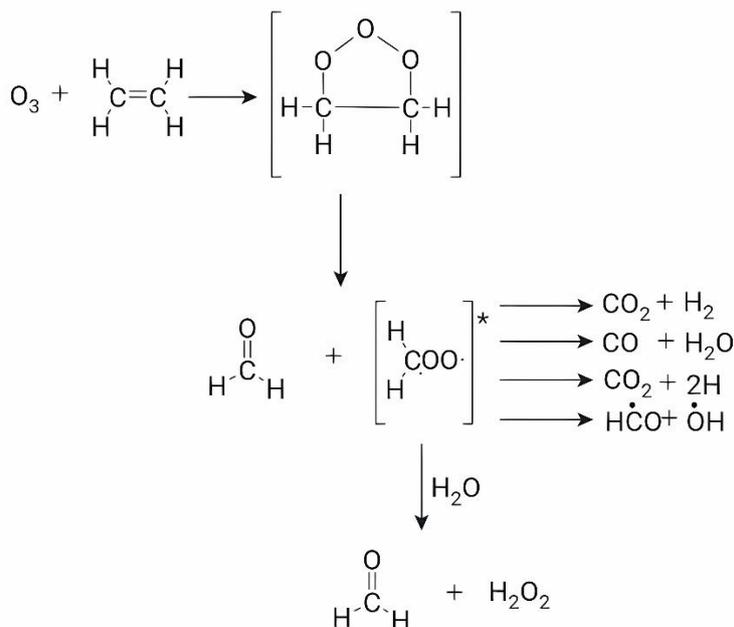


Fonte: Adaptado de Atkinson e Arey, 2003

A reação de alcenos com ozônio também contribui para a formação de CCs. Embora a constante de reação entre alcenos e O_3 ser consideravelmente menor quando comparada com as reações envolvendo o radical $\text{OH}\cdot$, o fato do ozônio ser o oxidante mais abundante na atmosfera torna essa via uma fonte relevante de CCs secundários (FINLAYSON-PITTS e PITTS Jr., 2000). Assim como na oxidação por $\text{OH}\cdot$, o mecanismo predominante envolve a adição eletrofílica do O_3 à ligação dupla $\text{C}=\text{C}$, gerando um ozonídeo primário instável. Esse intermediário pode sofrer decomposição por duas rotas distintas, produzindo um composto carbonílico e um

birradical de Criegee. Este último pode sofrer decomposição ou ser estabilizado por colisões moleculares, originando radicais livres e CCs, como aldeídos e cetonas (**Figura 5**) (ATKINSON e AREY, 2003; NUNES et al., 1999).

Figura 5. Reações de formação de compostos carbonílicos através da degradação de alcenos pelo O_3

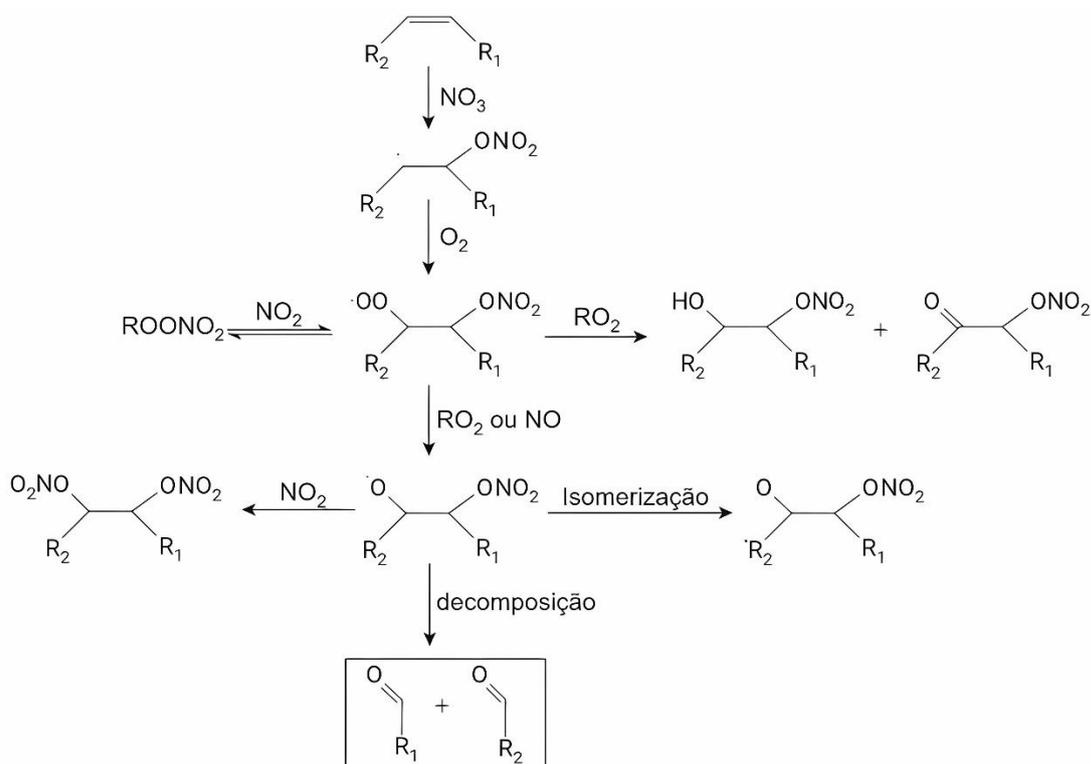


Fonte: Adaptado de Nunes et al., 1999

Durante a noite, o radical nitrato (NO_3^\bullet) é o principal oxidante dos VOCs, sendo gerado pela reação entre NO_2 e O_3 . Durante o dia, seu tempo de vida é extremamente curto, pois ao ser formado se fotodissocia rapidamente em NO_2 e O (ATKINSON, 2000), enquanto a produção de OH^\bullet é favorecida pela fotodissociação do ozônio. No período noturno, a redução das reações fotoquímicas, aliada ao consumo de O_3 e OH^\bullet em taxas superiores às de produção, leva a diminuição dessas espécies na atmosfera (CHAPLESKI JR. et al., 2016). Estima-se que, a noite, a concentração de NO_3^\bullet possa ser até mil vezes maior que a de OH^\bullet (FINLAYSON-PITTS e PITTS Jr., 2000). A reação de alcenos com NO_3^\bullet ocorre predominantemente por adição, originando um radical nitrato de alquila que, ao reagir com O_2 , forma um radical peróxi. Este, por sua vez, participa de reações subsequentes com oxidantes como NO , RO_2^\bullet e NO_2 , resultando na formação de

CCs e nitratos orgânicos (**Figura 6**) (HEWITT e NICK, 2003; SACKINGER e FRY, 2012).

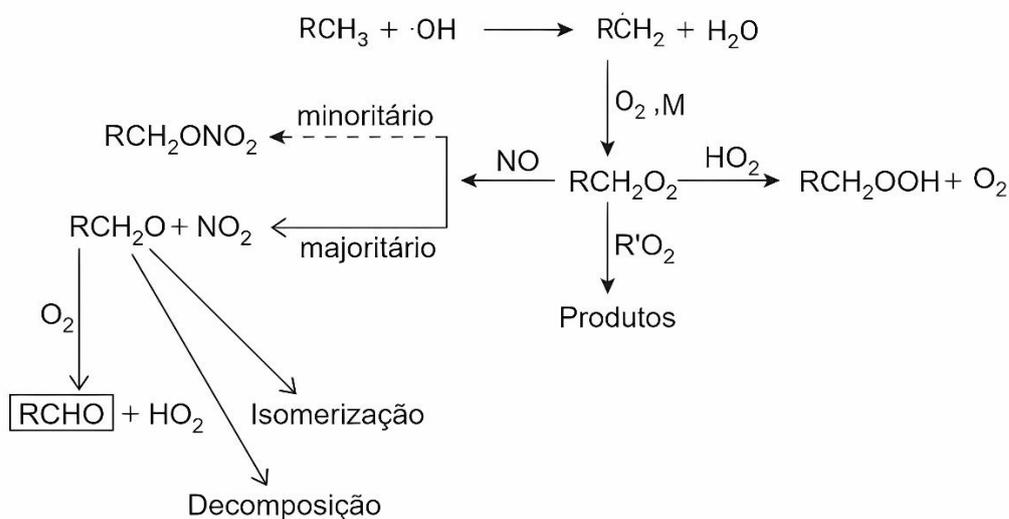
Figura 6. Reações de formação de compostos carbonílicos através da degradação de alcenos pelo radical NO_3^\bullet .



Fonte: Adaptado de Chapleski Jr. et al., 2016

A degradação dos alcanos na atmosfera ocorre principalmente através da reação com o radical OH^\bullet , e em menor extensão com o radical NO_3^\bullet (FINLAYSON-PITTS e PITTS Jr., 2000). Em ambos os casos, o processo inicia-se com a abstração de um átomo de hidrogênio, formando um radical alquila (R^\bullet), que rapidamente reage com O_2 , originando o radical peróxi (RO_2^\bullet). Este pode interagir com diferentes oxidantes, gerando produtos intermediários como o radical alcoxi (RO^\bullet). O RO^\bullet , por sua vez, pode decompor-se por quebra de ligações C–C, produzindo aldeídos ou cetonas menores, sofrer isomerização intramolecular ou reagir com oxigênio molecular, resultando na formação de CCs (**Figura 7**). (SACKINGER e FRY, 2012; CHAPLESKI Jr. et al., 2016; FINLAYSON-PITTS e PITTS Jr., 2000).

Figura 7. Reações de formação de compostos carbonílicos através da degradação de alcanos pelo radical OH•.

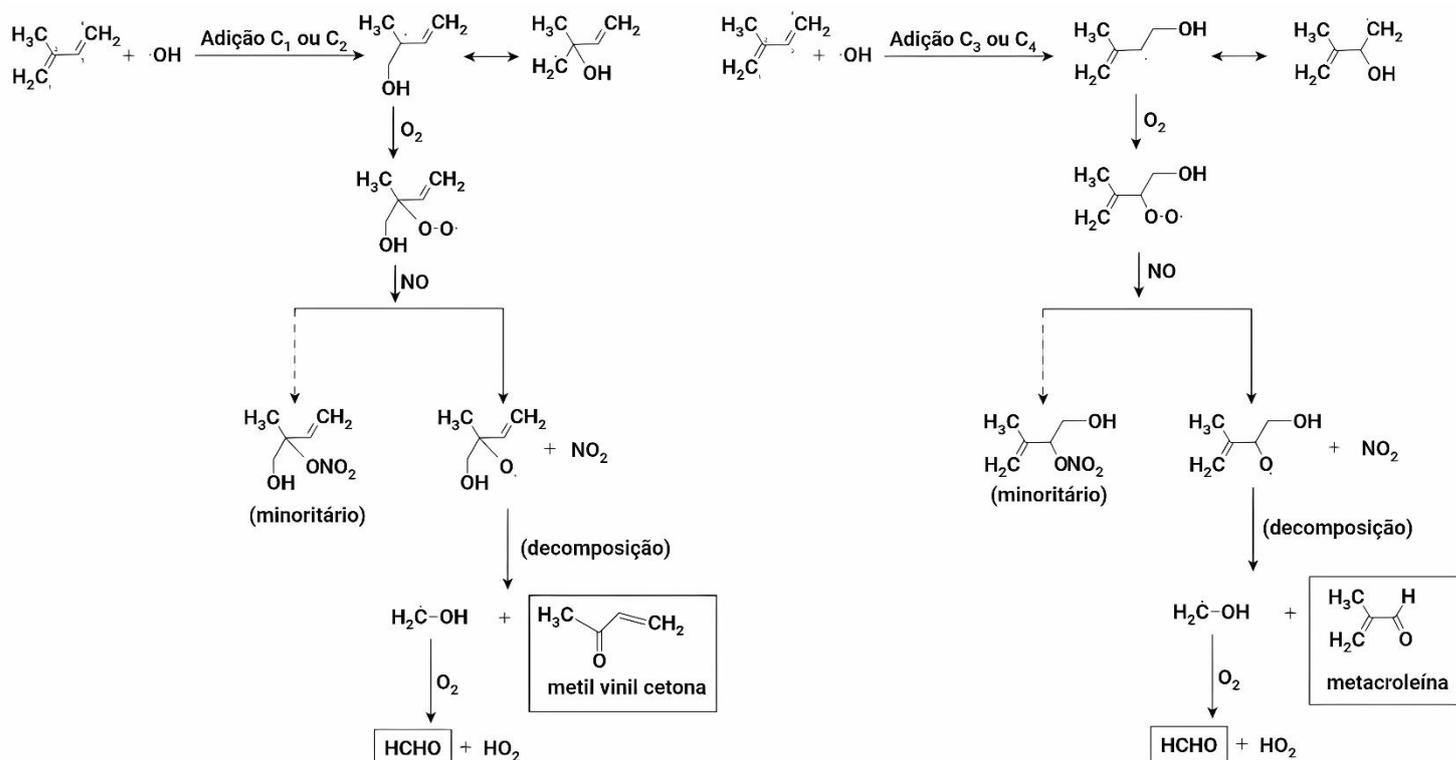


Fonte: Adaptado de Finlayson Pitts e Pitts Jr, 2000

As emissões biogênicas de hidrocarbonetos desempenham um papel importante na química atmosférica global, especialmente em regiões remotas. A nível global, as fontes naturais são responsáveis pela emissão de mais de 85% dos compostos orgânicos na atmosfera. O metano é o principal hidrocarboneto emitido por fontes naturais sendo produzido em grande maioria pela degradação de material orgânico por bactérias anóxicas e seu processo de degradação é o principal responsável pela formação de formaldeído em áreas não urbanas. (MANAHAN, 2010, FINLAYSON-PITTS e PITTS Jr., 2000).

A vegetação é a principal fonte natural de VOCs biogênicos não metânicos na atmosfera, sendo os terpenoides o grupo predominante emitido pelas plantas (MANAHAN, 2010). Entre eles, o isopreno destaca-se como o mais abundante. Seu processo de degradação atmosférica é complexo, envolvendo múltiplas rotas reacionais. A formação de CCs a partir do isopreno ocorre majoritariamente pela adição do radical OH• as posições 1,2 (~66%) e 3,4 (~34%) da molécula, originando metil vinil cetona e metacroleína como intermediários, além de radicais alcoxi (RO•) que, na presença de O₂, levam à produção de formaldeído (**Figura 8**). A oxidação do metano e do isopreno explica por que o formaldeído é o composto carbonílico mais abundante em regiões remotas (LIU et al., 2022).

Figura 8. Reações de degradação do isopreno pelo radical OH• formando compostos carbonílicos



Fonte: Adaptado de Finlayson Pitts e Pitts Jr, 2000

Além das reações de degradação de VOCs envolvendo radicais livres, outros processos podem levar à formação secundária de CCs, como a fotólise direta de precursores. Por exemplo, as reações de fotólise do butiraldeído, e a fotólise da acroleína levam à formação de acetaldeído e formaldeído, respectivamente, conforme reações a seguir (eq. 6 - 7):



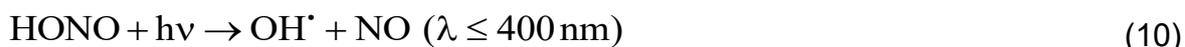
3.3.2. Degradação dos Compostos Carbonílicos na Atmosfera

A química atmosférica é fortemente influenciada por reações fotoquímicas que representam a principal via de formação de radicais livres na troposfera, sendo estes fundamentais tanto para a degradação de compostos carbonílicos quanto para a formação de poluentes secundários. Os CCs são removidos da atmosfera principalmente por fotólise direta e por reações químicas com espécies reativas como radical hidroxila - OH• e ozônio (reações diurnas), além do radical nitrato - NO₃• (reações noturnas).

A principal via de formação do radical hidroxila (OH•) ocorre por meio da fotólise do ozônio (O₃), que gera oxigênio molecular (O₂) e um átomo de oxigênio no estado excitado O(¹D), o qual, ao interagir com vapor d'água, origina dois radicais hidroxila (eq. 8-9).



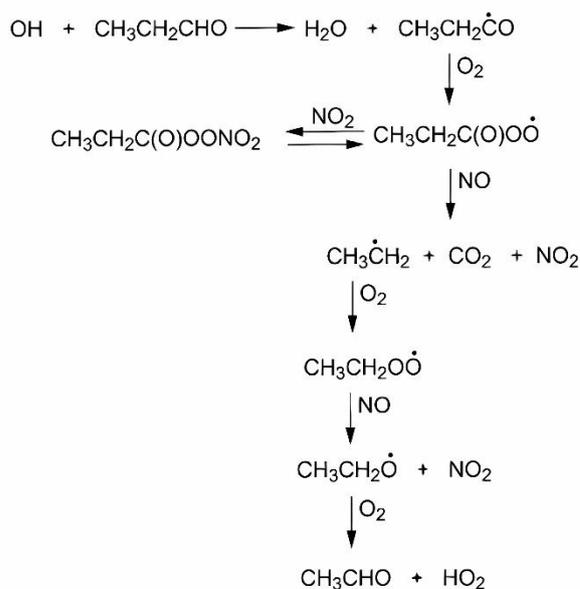
Devido a abundância de ozônio (O₃) e vapor d'água (H₂O) na troposfera urbana, a formação do OH• ocorre de forma contínua, garantindo sua presença ao longo de toda a troposfera. Devido a sua forte tendência de emparelhamento, o radical OH• é bastante reativo, reagindo com praticamente todos os compostos orgânicos. Essas características tornam o OH• o radical livre mais importante nos processos fotoquímicos diurnos da atmosfera (ATKINSON, 2000; FINLAYSON-PITTS e PITTS Jr., 2000; MANAHAN, 2010). Em áreas poluídas, o radical OH• também pode ser gerado adicionalmente a partir da fotólise do ácido nitroso (HONO) e do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em condições de intensa radiação solar (eq. 10-11),



Além disso, também pode ser regenerado nos processos de degradação de VOCs como no caso da reação envolvendo alcenos e ozônio, conforme mostrado na **Figura 5** (ATKINSON e AREY, 2003).

A degradação dos CCs na atmosfera pelo radical OH• ocorre predominantemente por abstração de átomos de hidrogênio O–H do grupo carbonila, especialmente durante o dia, quando há maior disponibilidade deste radical (Atkinson, 2000; Liu et al., 2022). A **Figura 9** exemplifica a degradação do propionaldeído pelo radical OH•. O processo inicia-se com a abstração do hidrogênio do grupo carbonila, seguida da adição de O₂ e formação do radical RC(O)OO•. Este reage com NO, produzindo NO₂ e o radical RC(O)O•, que se fragmenta em dióxido de carbono (CO₂) e um radical alquila (R•). O radical R• forma RO₂• ao reagir com O₂, promovendo a oxidação de NO a NO₂ e gerando, ao fim, acetaldeído e HO₂•. O acetaldeído, por sua vez, sofre degradação semelhante, originando formaldeído. Em ambientes poluídos caracterizados pelo alta disponibilidade de NO, o processo de degradação dos CCs favorece a formação de novos CCs de menor cadeia carbônica, sendo este um dos motivos do formaldeído ser o CC mais dominante na atmosfera (ATKINSON e AREY, 2003).

Figura 9. Processo de degradação do propionaldeído pelo radical OH• formando acetaldeído.



Fonte: Atkinson e Arey, 2003

Durante a noite, o processo de degradação pelo radical NO_3^\bullet é a principal via de remoção dos compostos carbonílicos, e ocorre em grande parte pela via de abstração na ligação O–H. O processo de degradação pelo ozônio é a rota menos efetiva de remoção dos CCs e ocorre somente com compostos que contêm ligações C=C em sua estrutura através da adição do O_3 na ligação dupla (ATKINSON e AREY, 2003; LIU et al., 2022).

A fotólise dos CCs é uma das principais formas de remoção destes compostos da atmosfera, especialmente nos períodos de elevada radiação solar, sendo um importante mecanismo de formação de radicais livres em ambientes urbanos e influenciando diretamente na formação de poluentes atmosféricos secundários. Por exemplo, A fotodissociação do formaldeído contribui para a formação da maior parte dos radicais HO_2^\bullet em ambientes urbanos, tendo forte influência na formação de O_3 troposférico.

Outro aspecto importante envolvendo as reações fotoquímicas dos CCs é a formação do radical acila ($\text{RC}^\bullet\text{O}$), que na presença de O_2 e NO_2 forma o nitrato de peroxiacetila - PAN ($(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2)$) [MANAHAN, 2010]. Por exemplo, as reações de fotodissociação da acetona e entre o acetaldeído e o radical OH^\bullet através da abstração de um átomo de hidrogênio geram o radical acila conforme as reações abaixo (eq. 12-15), levando à formação de PANs que são fitotóxicos e irritantes para os olhos (DE ANDRADE et al., 2002).



3.4. Impactos dos Compostos Carbonílicos no Ambiente

Os CCs são poluentes atmosféricos importantes em ambientes externos devido a sua contribuição para a formação de poluentes secundários. A presença do grupo carbonila, que atua como cromóforo, confere alta reatividade na presença de radiação solar, favorecendo a participação em reações fotoquímicas. Em especial nas áreas urbanas, esses compostos são precursores importantes de radicais livres, influenciando diretamente a formação de poluentes secundários, como ozônio troposférico e SOA (MANAHAN, 2010).

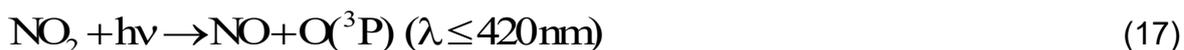
3.4.1. Contribuição dos CCs para a Formação de Ozônio Troposférico

O ozônio (O₃) é um dos principais agentes oxidantes da atmosfera e exerce funções distintas conforme sua distribuição vertical. Cerca de 90% do ozônio atmosférico encontra-se na estratosfera, onde forma a camada de ozônio, responsável por absorver grande parte da radiação ultravioleta incidente sobre a Terra, protegendo a biosfera e regulando os processos fotoquímicos globais (LAGZI et al., 2013). Na troposfera, o ozônio apresenta um comportamento contrastante, atuando como um poluente secundário contribuindo para a degradação da qualidade do ar e para efeitos adversos à saúde humana como irritação nos olhos e no sistema respiratório, perda da função dos pulmões, além de agravamento de doenças respiratórias (asma, bronquite e enfisema) e de doenças cardíacas crônicas (ROHR, 2018; WHO, 2000). Além disso, O₃ causa vários danos a vegetação como redução da fotossíntese, sequestro de carbono e lesão foliar visível (PAOLETTI et al., 2014).

Adicionalmente, ozônio troposférico desempenha papel importante na química atmosférica ao participar como iniciador de reações fotoquímicas e atuar como reagente em processos oxidativos. Além disso, é formado através de reações fotoquímicas complexas e não lineares entre COV e óxidos de nitrogênio (NO_x = NO + NO₂) na presença de luz solar, segundo a reação global (eq. 20) [ATKINSON, 2000; WANG et al., 2016].



Em atmosfera não poluída, o processo de formação do ozônio ocorre a partir da fotólise do NO_2 , formando $\text{NO} + \text{O}$. A reação entre o oxigênio atômico e o oxigênio molecular tem como produto o ozônio. A molécula de NO originada da fotólise do NO_2 reage com o ozônio produzido formando uma nova molécula de NO_2 , resultando em um estado estacionário conforme as reações (eq. 17-19) onde não há um ganho líquido na produção de ozônio.



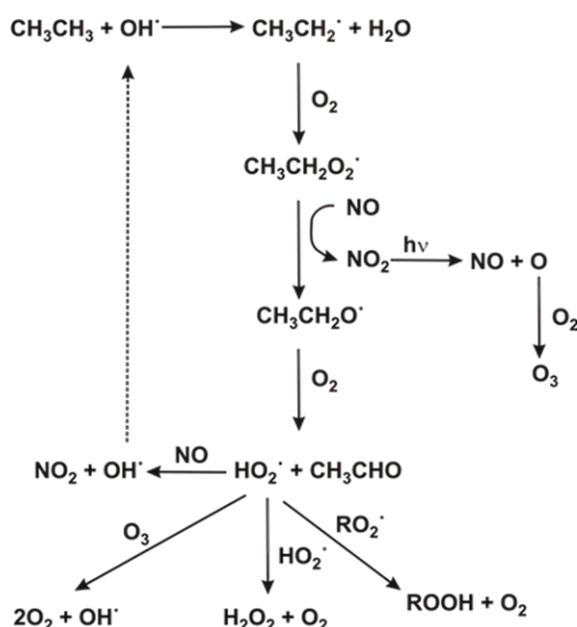
Já na atmosfera urbana poluída, radicais livres intermediários como RO_2^\bullet e HO_2^\bullet produzidos nas reações de oxidação dos COV na troposfera oxidam o NO a NO_2 , contribuindo para sua acumulação na troposfera. O balanço nos níveis de ozônio produzidos na troposfera é dependente dos níveis de NO_x e VOCs presentes no ambiente (XUE et al., 2013). Quando os níveis de NO_x são altos, as reações de oxidação do NO são favorecidas, contribuindo para o aumento de NO_2 na atmosfera e, conseqüentemente, levando a um ganho líquido na produção de O_3 (**Figura 10**). Por outro lado, quando os níveis de NO_x são baixos as reações (eq. 20-23) que levam a destruição do ozônio são mais favorecidas (LIU et al., 2022; YANG et al., 2019).



As reações envolvendo os radicais HO_2^\bullet e OH^\bullet com O_3 representam uma perda direta nos níveis desse poluente na troposfera, em contrapartida, as reações

de terminação entre dois radicais é a principal via de remoção dessas espécies e afeta diretamente os níveis de HO_2^\bullet presentes na troposfera, desfavorecendo a produção de ozônio. A razão VOC/ NO_x determina a eficiência na produção de ozônio através das taxas de reação envolvendo o radical HO_2^\bullet , caso a reação de oxidação do NO seja favorecida haverá um ganho líquido na produção de O_3 (Atkinson, 2000).

Figura 10. Esquema das reações envolvidas na formação do ozônio envolvendo NO/ NO_2 na presença de VOCs



Fonte: Finlayson Pitts e Pitts Jr., 1997

3.4.1.1. Potencial de Formação de Ozônio (OFP) e Reatividade em Relação ao Radical OH^\bullet dos Compostos Carbonílicos

A contribuição dos CCs para a formação de O_3 varia conforme suas estruturas químicas e velocidades de reação com oxidantes atmosféricos. Cada CC apresenta uma reatividade fotoquímica específica, influenciando de forma diferenciada os processos de formação de O_3 (CARTER, 1994). O estudo da reatividade dos CCs e a contribuição para formação de O_3 são de grande importância para compreender as reações que ocorrem na troposfera principalmente de áreas urbanas e é

fundamental para desenvolver estratégias eficazes de mitigação da formação de ozônio e da poluição fotoquímica nestas áreas (SILVA et al., 2016).

A reatividade fotoquímica dos CCs em relação ao radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) pode ser quantificada por meio das concentrações equivalentes ao propeno (Prop-Equiv). Esse parâmetro permite comparar a reatividade de diferentes VOCs, incluindo os CCs, utilizando o propeno como referência. A formação de O_3 através da degradação de VOCs pela reação com o radical $\text{OH}\cdot$ envolve a participação de outras espécies químicas como o NO_x . Assim, a escala prop-Equiv normaliza a reatividade de cada composto à do propeno, sendo definida como a quantidade de propeno necessária para gerar uma taxa de oxidação de carbono equivalente à produzida por um determinado VOC. Dessa forma, o Prop-Equiv fornece uma métrica padronizada que permite estimar e avaliar a reatividade de cada CC em relação ao radical $\text{OH}\cdot$ e a contribuição para a formação de O_3 troposférico (VILLANUEVA et al., 2021; BAPTISTA et al., 2023).

Escalas representativas da reatividade dos VOCs, incluindo os CCs, foram elaboradas a partir do conceito de Reatividade Incremental – IR, a qual fornece a quantidade de O_3 formado por unidade de VOC que é introduzido em um sistema atmosférico representativo (CARTER, 1994). Como os valores de IR são dependentes das condições ambientais onde são avaliados, ou seja, estes valores variam significativamente com a razão VOC/ NO_x existente no local em estudo, utiliza-se os valores de IR obtidos de simulações em condições específicas de razão VOC/ NO_x .

A escala de Máxima Reatividade Incremental (MIR) é utilizada em cenários caracterizados por altas concentrações de NO_x e uma baixa razão VOC/ NO_x . Nessas condições, os VOCs possuem maior influência na formação de O_3 , enquanto o excesso de NO_x exerce um efeito inibidor sobre esse processo, uma situação comum em grandes centros urbanos (CARTER, 1994). MIR quantifica a máxima quantidade de ozônio que pode ser gerada quando um VOC específico é adicionado para reagir com NO_x , sendo uma ferramenta amplamente empregada na formulação de estratégias de controle da poluição do ar (GARG e GUPTA, 2019).

3.4.2. Contribuição dos CCs para a Formação de Aerossóis Orgânicos Secundários (SOA)

O aerossol orgânico (OA) constitui uma fração altamente variável de material particulado (PM). O conhecimento de quais compostos estão presentes, suas propriedades físicas e toxicológicas, tem grande importância para a aplicação de estratégias efetivas de mitigação. AO pode ser emitido diretamente de fontes primárias - Aerossol Orgânico Primário (em inglês, *Primary Organic Aerosol - POA*) ou formado através da oxidação e condensação de COV gerando Aerossol Orgânico Secundário (em inglês, *Secondary Organic Aerosol - SOA*) (PASTOR et al., 2020). SOA constitui uma fração substancial de aerossol submícron em áreas povoadas de todo o mundo e contribui para a má qualidade do ar e mortalidade prematura (NAULT et al., 2021).

3.4.2.1. Potencial de Formação de SOA (SOAFP)

Os aerossóis orgânicos secundários são formados como produtos da oxidação de compostos orgânicos voláteis. Os compostos carbonílicos constituem uma fração importante dos COV em ambientes urbanos e as reações fotoquímica desses compostos com o O₃ e os radicais OH• e NO₃• representam importantes rotas de formação de poluentes atmosféricos secundários como o SOA (YANG et al., 2017; LI et al., 2023). Alguns produtos dessas reações de oxidação têm uma pressão de vapor baixa o suficiente para que a partição entre a fase de gás e a fase de aerossol se torne significativa, especialmente CCs de alta massa molecular, cuja concentração é geralmente mais elevada na fase particulada (ZHANG et al., 2019).

A formação de compostos que compõem SOA é governada por uma série complexa de reações envolvendo várias espécies orgânicas e incertezas nos mecanismos destas reações, tornando assim difícil a medição direta de SOA. (KROLL et al., 2008). A estimativa indireta de SOA é uma prática comum (LI et al., 2020). Derwent et al. (2010) estimaram a propensão de formação de SOA em relação ao tolueno para 113 compostos orgânicos, e seu trabalho serviu como base para o cálculo do potencial de formação de SOA (SOAFP) em diversos estudos (CRUZ et al., 2023; HUANG et al., 2020; NIU et al., 2016; ZHANG et al., 2017). De acordo com Zhang et al. (2017), o SOAP representa a propensão de um composto

orgânico para formar SOA quando uma emissão de massa adicional desse composto é adicionada à atmosfera ambiente em relação ao SOA formado quando a mesma massa de tolueno é adicionada. O tolueno foi adotado como referência na escala SOAP devido à sua emissão bem caracterizada e à sua relevância reconhecida como um dos principais precursores na formação de SOA (DERWENT et al., 2010).

3.4.3. Participação na Formação do *Smog* Fotoquímico

Aldeídos e outros poluentes como PAN, O₃, HNO₃, nitrato e sulfato particulados são os constituintes do *smog* fotoquímico (aerossol contendo material particulado e vários gases), que é um dos principais problemas de poluição do ar em centros urbanos com alta densidade de tráfego (ATKINSON, 2000). Este fenômeno é caracterizado por uma coloração castanha (devido à presença do NO₂), elevadas temperaturas e alta intensidade solar, condições necessárias para que as reações fotoquímicas ocorram com velocidade elevada, além de estagnação do ar, para que haja pouco movimento das massas de ar, ocasionando baixa visibilidade nas vias urbanas, conforme mostra a **Figura 11**.

Figura 11. Névoa de poluição ocasionada pelo *smog* fotoquímico



Fonte: <https://www.infoescola.com/meio-ambiente/nevoeiro-fotoquimico-smog/>

3.5. Efeitos dos Compostos Carbonílicos na Saúde Humana

Os CCs são poluentes atmosféricos de significativa importância para a saúde pública, despertando atenção devido aos efeitos nocivos associados à sua presença no ar. A principal via de exposição ocorre por inalação, podendo desencadear sintomas como distúrbios respiratórios, cefaleia, náuseas e irritações nos olhos, pele, nariz e garganta (SOUZA et al., 2015; OCHS et al., 2016; USEPA, 2009; 2000a; 2000b). Entre os grupos mais vulneráveis, as crianças se destacam por sua maior sensibilidade aos impactos da poluição atmosférica. Estudos epidemiológicos têm apontado uma correlação entre a exposição a esses compostos e o aumento na incidência de asma na população infantil (FAN et al., 2020; VILLANUEVA et al., 2022).

Entre CCs, o formaldeído (FA), o acetaldeído (AA) e a acroleína (ACR) se destacam pela elevada toxicidade à saúde humana. O FA é classificado pela IARC no Grupo 1 (carcinógeno humano), com base em evidências consistentes provenientes de estudos em humanos e em modelos animais, e pela USEPA, no Grupo B1 - carcinógeno humano provável (IARC, 2006, 2025; USEPA, 2000b). A exposição ao FA está associada ao desenvolvimento de câncer de nasofaringe e leucemia (HO et al., 2015; ZHANG et al., 2019). Devido à sua alta reatividade com macromoléculas biológicas, o FA inalado tende a se depositar nas vias aéreas superiores, que constituem a principal região de contato (WHO, 2002). Além disso, estudos fisiológicos indicam que o FA pode interferir na regulação da expressão gênica por meio da modulação de microRNAs, o que pode contribuir para o surgimento de diversas patologias (FAN et al., 2020).

O AA, por sua vez, foi classificado pela USEPA como provável carcinógeno humano (Grupo B2) e pela IARC como possivelmente carcinogênico para humanos (Grupo 2B), em razão da ausência de evidências conclusivas em humanos, embora estudos com animais tenham demonstrado a formação de tumores em ratos e hamsters (USEPA, 2000a; IARC, 2025). Um dos indícios do potencial carcinogênico em humanos provém de pesquisas com consumidores de bebidas alcoólicas, pois o etanol ingerido é inicialmente transformado em AA pela enzima álcool desidrogenase (ADH) e, em seguida, convertido em acetato pelo aldeído desidrogenase (ALDH). Assim, indivíduos com deficiência na atividade da ALDH

apresentam acúmulo de AA no organismo após o consumo de álcool, o que leva à formação de adutos de DNA. Esses danos genéticos estão relacionados ao aumento da incidência de cânceres no trato digestivo superior (IARC, 1999).

A acroleína (ACR) é altamente reativa, amplamente estudada por seus impactos na saúde humana. A exposição ocorre principalmente pela inalação de fumaça de cigarro, emissões industriais e queima de biomassa. Seus efeitos mais conhecidos atingem o sistema respiratório, causando irritação no nariz, garganta e traqueia, além de inflamação e metaplasia das glândulas respiratórias nasais em exposições crônicas. Estudos demonstram que mesmo em baixas concentrações, pode reduzir a frequência respiratória e provocar lesões no epitélio das vias aéreas. A ACR também agrava doenças como asma e bronquite crônica, sobretudo em populações sensíveis. Há indícios de alterações imunológicas, incluindo inflamação sistêmica e aumento de mediadores oxidativos. Por sua reatividade, reage com proteínas e DNA, favorecendo estresse oxidativo e genotoxicidade. Pesquisas sugerem que a exposição contínua eleva o risco de tumores nasais (ATSDR, 2025a).

A exposição à acetona pode irritar nariz, garganta, traqueia e olhos, afetando o trato respiratório. Em altas concentrações, atinge o sistema nervoso central, causando cefaleia, tontura, fadiga e até inconsciência. Estudos indicam alterações hematológicas, como leucocitose e anemia, sobretudo após exposição prolongada. Também há relatos de danos renais em intoxicações agudas, variando conforme dose e suscetibilidade. O propionaldeído é irritante e pode causar efeitos tóxicos no trato respiratório. Em concentrações elevadas, observou-se toxicidade hepática, alterações hematológicas e redução do ganho de peso materno. Ensaio *in vitro* sugerem potencial para mutagenicidade, danos ao DNA e aberrações cromossômicas. O benzaldeído pode causar irritação em vias respiratórias, olhos e pele em exposições agudas. Em concentrações altas, provoca tontura, náuseas e cefaleia (ATSDR, 2025b; USEPA, 2008, 2015).

Os CCs são poluentes com efeitos adversos na saúde humana, desde efeitos no trato respiratório até o desenvolvimento de câncer. Neste contexto, a avaliação de risco à saúde destes compostos é fundamental importância, pois permite a quantificação dos riscos à saúde das populações expostas e fornece uma base científica para o de estratégias que visem a proteção da saúde pública.

3.6. Avaliação de Riscos à Saúde Humana (HRA)

A avaliação de riscos à saúde humana é um processo utilizado para estimar a natureza e a probabilidade de efeitos adversos à saúde em pessoas expostas a compostos químicos presentes em ambientes contaminados. Seu principal objetivo é organizar as informações disponíveis de forma estruturada, fornecendo subsídios para decisões relacionadas ao gerenciamento ambiental e à escolha de medidas para mitigar impactos ambientais negativos (CASTILHOS et al., 2005; USEPA, 2021). Esse processo é composto por quatro etapas fundamentais: identificação do risco, avaliação dose-resposta, avaliação da exposição e caracterização do risco.

A etapa de identificação dos riscos tem como objetivo determinar se a exposição a um agente químico pode aumentar na incidência de efeitos adversos à saúde (USEPA, 2021). Para isso, são considerados dados de estudos toxicológicos, epidemiológicos, in vitro e mecanicistas (ENHEALTH, 2002). Os estudos epidemiológicos analisam estatisticamente populações humanas a fim de verificar associações entre exposição a um fator de estresse e efeitos na saúde humana. Como existem poucos compostos com efeitos cancerígenos comprovados em humanos, também são utilizados dados de testes em animais, ensaios in vitro e comparações com substâncias de estrutura ou mecanismos semelhantes, além dos dados epidemiológicos (USEPA, 2021; ROBERTS et al., 2015). Entender o mecanismo de ação de um determinado produto químico ajuda a estabelecer as espécies animais certas a serem usadas na avaliação do risco e determinar se a toxicidade provavelmente será causada em humanos. A seleção do melhor modelo requer o conhecimento de como a substância química se comporta tanto em animais quanto em humanos, incluindo seu mecanismo de toxicidade (ROBERTS et al., 2015).

A etapa de avaliação dose-resposta descreve a relação entre a dose do agente químico e a probabilidade ou gravidade dos efeitos adversos à saúde. Envolve a coleta de informações qualitativas e quantitativas, a identificação dos períodos de exposição relevantes e a definição de valores de toxicidade tanto para efeitos cancerígenos quanto não cancerígenos (CASTILHOS et al., 2005; USEPA, 2021). Existem dois modelos principais de dose-resposta, uma obtida pelo modelo de limiar e outra obtida pelo modelo sem limiar. O modelo com limiar é baseado na

existência de uma dose segura para a qual todas as doses abaixo deste limiar são toleradas pelo organismo e não se observam efeitos adversos na saúde humana (dose de referência – RfD) (ROBERTS et al., 2015; CASTILHOS et al., 2005).

O modelo dose-resposta sem limiar é empregado tipicamente em avaliações de risco cancerígenos, assume que qualquer dose, por menor que seja, apresenta risco de gerar uma resposta carcinogênica. Presume-se que os carcinógenos químicos induzem o câncer através de mutações ou danos genéticos e, portanto, nenhuma dose é livre de risco, por esses motivos para avaliar o risco de câncer não se pode estimar um efeito limiar (USEPA 2021, ROBERTS et al., 2015). O fator de inclinação (SF- *slope factor*) é utilizado para estimar valor de toxicidade que define quantitativamente uma relação entre a dose e resposta. Este fator é específico para cada via de exposição e é usado na avaliação de risco para estimar uma probabilidade (limite superior) de um indivíduo desenvolver câncer como resultado da exposição a um particular nível de um agente químico potencialmente cancerígeno (CASTILHOS et al., 2005).

A avaliação da exposição consiste em medir ou estimar a magnitude, frequência e duração da exposição humana a um agente químico presente no ambiente. Esta avaliação aborda as características das populações humanas expostas, e as incertezas associadas aos dados utilizados (USEPA 2021, ROBERTS et al., 2015). As principais rotas de exposição são inalação, ingestão e contato dérmico, com os agentes químicos podendo entrar no organismo pelos pulmões, trato digestivo ou pele. Exemplos incluem a inalação de poluentes atmosféricos (gasosos ou particulados), ingestão de água ou alimentos contaminados e contato com solo poluído (EEA, 2020; CASTILHOS et al., 2005).

O processo de avaliação da exposição é composto por algumas etapas como a caracterização da exposição, identificação das vias de exposição e a quantificação da exposição. A caracterização da exposição diz respeito aos aspectos geográficos do local estudado e sua população, esta etapa relaciona o perfil da população afetada e a localização da população em relação ao local estudado. A identificação das vias de exposição visa identificar qual a principal rota que um agente químico entra no organismo humano, considerando suas propriedades físico-químicas e comportamento ambiental. A quantificação da exposição a um agente químico pode ser realizada através do cálculo da dose administrada,

medições ambientais diretas, biomonitoramento (medição de metabólitos no corpo) ou por modelos de transporte de contaminantes (USEPA, CASTILHOS et al., 2005; EEA, 2020).

A etapa de caracterização do risco serve como ligação entre a avaliação de risco e o gerenciamento de risco, e transmite o julgamento do avaliador do risco quanto à natureza e presença ou ausência de riscos, juntamente com informações sobre como o risco foi avaliado e onde ainda existem suposições e incertezas. Uma caracterização do risco bem elaborada coloca os cálculos de risco em contexto para que os gestores possam efetivamente interpretar os resultados da avaliação de risco (CASTILHOS et al., 2005; USEPA 2009; USEPA 2021). A caracterização do risco deve englobar tanto os aspectos qualitativos quanto os quantitativos, e deve ser feita de forma clara e transparente afim do uso de valores e métodos padrão, suposições e julgamentos de políticas na avaliação de risco sejam claramente identificados, e os produtos da avaliação de risco sejam facilmente compreendidos pelos leitores dentro e fora do processo de avaliação de risco (ENHEALTH, 2002).

3.6.1. Métodos Empregados na HRA

A avaliação de risco à saúde humana pode ser realizada empregando a avaliação determinística e probabilística.

3.6.1.1. Avaliação de Risco Determinística (DRA)

A avaliação de risco determinística (*Deterministic risk assessment* – DRA) utiliza estimativas pontuais, nas quais valores numéricos únicos são atribuídos a cada variável presente na equação de risco (USEPA, 2001). Essa abordagem não permite avaliar a variabilidade e as incertezas inerentes à avaliação de risco. Os valores numéricos empregados no método determinístico servem como base para toda a população, por exemplo, o valor de peso corporal de 70 kg é amplamente utilizado na avaliação de risco, entretanto este valor não é representativo para toda a população, visto que cada pessoa tem um peso corporal diferente. Essa simplificação pode resultar em um aumento das incertezas associadas ao modelo de avaliação de risco, comprometendo sua representatividade e exatidão (MOHAMMADI et al., 2020; TEHRANI et al., 2020). As estimativas pontuais

utilizadas no modelo determinístico tendem a refletir valores de tendência central ou limites superiores de exposição, o que pode levar à superestimação dos riscos (USEPA, 2001).

A DRA por tratar todas as variáveis como constantes conhecidas, é geralmente fundamentada em concentrações médias de poluentes ou em cenários de exposição conservadores, representando situações de pior caso (AL-HARBI et al., 2020). Entre os modelos determinísticos mais amplamente utilizados, destaca-se o desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), com base em uma abordagem toxicológica, por sua abrangência e consideração de múltiplos fatores que influenciam a exposição, como tempo e frequência de exposição, taxa de inalação, peso corporal, expectativa de vida da população-alvo e concentração de poluentes (CRUZ et al., 2022; USEPA, 2019).

Na HRA, os principais indicadores empregados incluem o risco carcinogênico, estimado como risco de câncer ao longo da vida (*Lifetime Cancer Risk* – LCR), que representa a probabilidade máxima de desenvolvimento de câncer decorrente de uma exposição contínua, ao longo da vida, a um determinado composto; e o risco não carcinogênico, expresso pelo quociente de perigo (*Hazard Quotient* – HQ) ou índice de perigo ($HI = \sum HQ$), conforme os critérios da USEPA (USEPA, 2019).

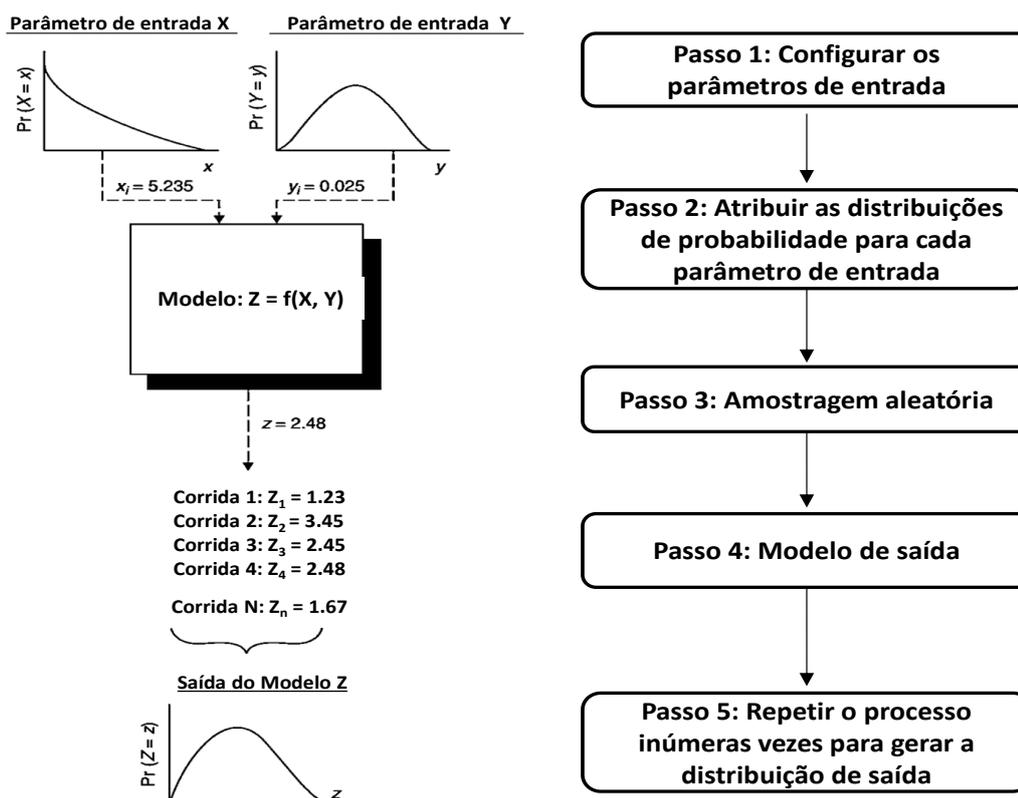
3.6.1.2. Avaliação de Risco Probabilística (PRA)

A HRA é uma ferramenta crucial para a proteção da saúde pública, especialmente em contextos de exposição a agentes químicos, físicos e biológicos. Tradicionalmente, abordagens determinísticas são utilizadas, o que limita a consideração da variabilidade e incerteza dos parâmetros envolvidos. Diferentemente da análise determinística, os métodos probabilísticos são capazes de avaliar a variabilidade e as incertezas associadas aos parâmetros de entrada no modelo de risco. A avaliação de risco probabilística (*Probabilistic Risk Assessment* – PRA) utiliza distribuições de probabilidade em substituição a valores fixos, permitindo estimar de forma mais realista o risco potencial para uma determinada população. Nessa abordagem, modelos estatísticos são empregados para representar a probabilidade de ocorrência de diferentes níveis de risco em uma

população (ou seja, variabilidade) ou para caracterizar a incerteza nas estimativas de risco, usando distribuições de variáveis (CRUZ et al. 2022, USEPA, 2001).

A simulação de Monte Carlo (*Monte Carlo Simulation – MCS*) é uma técnica estatística amplamente aplicada para a PRA que utiliza a geração de valores aleatórios para representar a incerteza e a variabilidade de sistemas complexos. Esse método transforma variáveis determinísticas em distribuições probabilísticas, permitindo uma representação mais realista dos fenômenos estudados. Por meio de milhares de iterações, os valores de entrada são utilizados com base em distribuições de probabilidade previamente definidas, possibilitando a propagação das incertezas ao longo do modelo (ABDO et al., 2017; GONZÁLEZ DAN et al., 2016; USEPA, 2001). A **Figura 12** ilustra as etapas realizadas durante a MCS.

Figura 12. Representação gráfica da simulação de Monte Carlo



Fonte: Adaptado de Hayes et al., 2007

Uma das etapas cruciais na avaliação de risco probabilística é a escolha da distribuição de densidade de probabilidade mais adequada para cada parâmetro de entrada. No âmbito da avaliação de risco, cada parâmetro de entrada (como

concentração de contaminantes, taxa de inalação, tempo de exposição, outros) é descrito por uma função de distribuição de probabilidade. A cada iteração, o modelo seleciona valores aleatórios para todos os parâmetros, gerando uma ampla gama de possíveis cenários. Como resultado, obtém-se uma distribuição probabilística da estimativa de risco, em vez de um único valor fixo, o que torna a análise mais robusta e representativa da realidade (CRUZ et al., 2023; GONZÁLEZ DAN et al., 2016).

Estudos voltados para esse propósito apontam que a distribuição lognormal é a mais apropriada para representar parâmetros relacionados ao ser humano como peso corporal, taxa de inalação, taxa de ingestão e área da superfície da pele (BURMASTER, 1998; FINLEY et al., 1994; BURMASTER e CROUCH, 1997). De acordo com NARDOCCI (2010), muitos processos físicos, químicos, biológicos, toxicológicos e estatísticos geram variáveis randômicas que seguem a distribuição lognormal. Quando se possui valores de limites inferior e superior utiliza-se a distribuição de densidade de probabilidade uniforme, e para os casos em que se tem um valor mais provável, utiliza-se a distribuição triangular (PENMAN et al., 2000). As distribuições triangular e uniforme são apresentadas como estimativas conservadoras da real distribuição, em situações em que há grandes quantidades de incertezas nos dados disponíveis (FINLEY et al., 1994).

3.7. Técnicas de Amostragem de Compostos Carbonílicos na Atmosfera

A amostragem de poluentes atmosféricos, incluindo os CCs, é uma etapa fundamental no monitoramento da qualidade do ar, pois dela depende a obtenção de informações confiáveis sobre as espécies presentes na atmosfera. Entretanto, esta amostragem tem se tornado um grande desafio, visto que o ar é um sistema heterogêneo e multifásico, constituído por gases e partículas, cuja composição varia espacial e temporalmente. Além disso, os poluentes se dispersam, participam de reações químicas na atmosfera, gerando poluentes secundários, dificultando a realização da amostragem (CRUZ e CAMPOS 2008).

Para que o monitoramento da qualidade do ar seja eficaz, especialmente no que diz respeito ao controle da poluição e à avaliação dos impactos na saúde humana e no meio ambiente, é fundamental que os dispositivos de amostragem

atendam a certos requisitos. Esses dispositivos devem ser capazes de coletar amostras representativas, operar de forma simples e econômica, ser aplicáveis em diferentes áreas, inclusive em locais remotos, e fornecer dados exatos e precisos. Além disso, durante a coleta e análise, não devem ocorrer perdas ou degradações da amostra (CAMPOS et al., 2010).

De forma geral, as técnicas utilizadas para a amostragem de poluentes atmosféricos classificam-se em 3 tipos principais: amostragem ativa (contínua ou descontínua), amostragem passiva e sensoriamento remoto. Essas técnicas foram amplamente descritas por Cruz (2007), Cruz e Campos (2008) e Santana (2016), e serão apresentados de forma mais resumida a seguir.

3.7.1. Amostragem Ativa

Na amostragem ativa, o ar atmosférico é succionado para dentro do dispositivo de amostragem, a exemplo de cartuchos, por meio de uma bomba previamente calibrada. Esse processo requer um fornecimento contínuo de energia elétrica ou o uso de baterias, além da utilização de medidores de vazão para determinar o volume de ar ou a taxa de amostragem, bem como calibrações frequentes, manutenção periódica, equipamentos de alto custo e pessoal qualificado (CRUZ e CAMPOS, 2008). Apesar das dificuldades logísticas associadas ao uso de bombas, especialmente em áreas remotas, onde é necessário o uso de baterias ou a disponibilidade de rede elétrica, os métodos de amostragem ativa têm sido mais amplamente empregados do que os métodos passivos no monitoramento de constituintes traços da atmosfera, incluindo os compostos carbonílicos (CCs).

Em um estudo realizado na Área Metropolitana de São Paulo, no Sudeste do Brasil, durante os anos de 2012 e 2013, a técnica de amostragem ativa foi utilizada para quantificar FA e AA, utilizando cartuchos de sílica impregnados com 2,4-dinitrofenil-hidrazina (DNPH), conectados a uma bomba de vácuo calibrada, para a coleta do ar atmosférico (NOGUEIRA et al., 2017). As amostras foram posteriormente analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção no ultravioleta (HPLC-UV), de acordo com o método TO-11A da USEPA

(USEPA, 1999). Outros estudos também foram conduzidos visando também determinar as concentrações de CCs na atmosfera de outros locais, utilizando esta mesma técnica de amostragem (WENG et al., 2009; PINTO et al., 2014; DU et al., 2014; DELIKHOON et al., 2018).

3.7.2. Amostragem Passiva

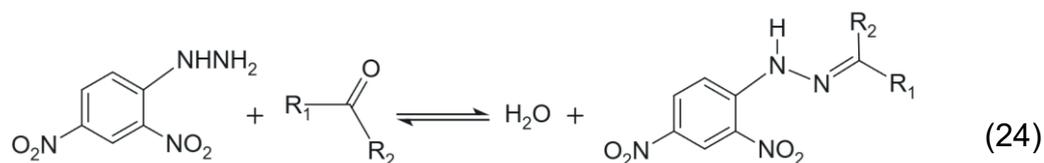
A amostragem passiva é baseada em mecanismos físicos de transporte molecular, como difusão e permeação, em que a diferença de concentração do analito entre o meio externo e o coletor é a força motriz do processo. Esse princípio permite que os amostradores funcionem de forma contínua em determinados períodos fornecendo o resultado como concentração média ponderada por tempo (TWA - *Time-Weighted Average*), sem necessidade de calibração, manutenção ou operação por pessoal especializado. Além disso, o baixo custo e a portabilidade dos dispositivos possibilitam sua aplicação em grande número de locais simultaneamente, ampliando a cobertura geográfica sem comprometer a qualidade dos dados obtidos, sendo, portanto, este tipo de amostragem útil e eficaz para utilização em redes de monitoramento distribuídas em larga escala. Em comparação com os métodos de amostragem ativa, a amostragem passiva apresenta vantagens significativas, além de unir em uma única etapa a coleta, o isolamento e a pré-concentração dos analitos, e ao mesmo tempo produzir resultados com alta precisão e exatidão (CAMPOS et al., 2010; HUANG et al. 2018; SANTANA et al. 2017; USEPA, 2014).

Nas últimas décadas, a amostragem passiva tem se consolidado como uma técnica eficiente, de baixo custo e com alta resolução espacial para o monitoramento da qualidade do ar, especialmente em situações em que não necessita de elevada resolução temporal. Sua principal vantagem está na simplicidade operacional, por não depender de energia elétrica nem de dispositivos mecânicos, como bombas de vácuo, tornando-se uma alternativa econômica e versátil para aplicação em diferentes áreas, inclusive em locais remotos ou com infraestrutura limitada, onde métodos ativos seriam inviáveis. Além disso, tem uma operação silenciosa, o que é especialmente relevante em ambientes sensíveis a

ruídos, como escolas e hospitais (CAMPOS et al., 2010; CRUZ et al., 2020b, 2022; MARĆ et al. 2015; ZABIEGAŁA et al., 2010).

De maneira geral, a coleta passiva de um determinado gás ou vapor pode ocorrer por meio de absorção química ou adsorção física/química em um meio específico, o qual, posteriormente, é extraído ou dessorvido para que a espécie de interesse seja quantificada utilizando um método analítico apropriado. Para garantir a eficiência do processo, a sorção deve ser quantitativa e rápida, apresentar interferência mínima de outros constituintes presentes no ambiente, além de formar um produto estável (CRUZ e CAMPOS 2002).

Na amostragem passiva o reagente mais utilizado para a fixação de aldeídos e cetonas da atmosfera é a 2,4-DNPH devido à sua estabilidade química, ampla disponibilidade comercial, boa reatividade com os analitos, e à existência de uma metodologia de derivatização consolidada, necessária devido as características desses compostos, que são altamente reativos, polares e quimicamente instáveis (SANTANA et al., 2017; REZENDE et al., 2017). A reação ocorre por meio de uma adição nucleofílica do grupo carbonila dos aldeídos e cetonas ao grupo hidrazina da 2,4-DNPH, resultando na formação de compostos estáveis chamados hidrazonas (carbonil-hidrazonas), segundo a equação 24 (BÃNOS e SILVA, 2009):



R₁ e R₂ = Radicais

Vários trabalhos encontrados na literatura visando monitorar as concentrações de CCs na atmosfera utilizam a amostragem passiva, tendo como reagente de fixação a 2,4-DNPH (CRUZ et al., 2023; DA ROCHA et al., 2023; SANTANA et al., 2017, 2019; YANG et al., 2017; VILLANUEVA et al., 2022).

3.7.2.1 Amostragem Passiva por Difusão

O princípio de funcionamento dos amostradores passivos difusivos baseia-se na difusão molecular de gases ou vapores presentes na atmosfera. Os

compostos se deslocam de uma região com maior concentração para outra com menor concentração, sem a necessidade de fluxo forçado, como bombas ou ventiladores. O transporte ocorre por meio de um meio poroso ou espaço livre, geralmente até um material absorvente ou adsorvente adequado, onde os analitos são retidos para posterior análise. O processo é baseado na primeira Lei de Fick, a qual estabelece que o fluxo difusivo de massa é proporcional ao gradiente de concentração, ou seja, quanto maior a diferença de concentração entre dois pontos, maior será o fluxo de difusão nessa direção (HUANG et al., 2018).

A lei de Fick, representada pela equação (25), diz que o fluxo difusional é diretamente proporcional ao coeficiente de difusão do gás no ar e a diferença de concentração ao longo da barreira de difusão, enquanto é inversamente proporcional ao comprimento do caminho de difusão (CRUZ e CAMPOS, 2002).

$$J = -D \cdot A \cdot \frac{dC}{dx} \quad (25)$$

onde: J = taxa de transferência de massa ($\mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$), D = coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$), A = área da seção transversal do percurso de difusão (m^2), dC/dx = coeficiente de mudança na concentração ao longo do percurso ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-4}$).

O sinal negativo na equação 25 indica que a concentração do analito decresce na direção da difusão. Se a lei de Fick for escrita em função da massa amostrada e do tempo de amostragem e integrada sobre o comprimento do caminho de difusão, a equação (25) torna-se:

$$mt = D \cdot A(C - C_0)L \quad (26)$$

onde: m = massa total coletada (μg), t = tempo de amostragem (h), C = concentração externa (ambiente) do poluente ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), C_0 = concentração do poluente na superfície de coleta ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), L = comprimento do percurso de difusão (m), A = área da seção transversal do percurso de difusão (m^2), D = coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)

Se um meio de coleta efetivo for utilizado, C_0 pode ser considerada zero, e a concentração média do gás ou vapor pode ser calculada através da eq. (27).

$$C = \frac{(m \cdot L)}{D \cdot A \cdot t} \quad (27)$$

Rearranjando esta eq. (27) temos a eq. (28):

$$m = \frac{D.A}{L} . C . t \quad (28)$$

A expressão (DAL⁻¹) é denominada taxa de amostragem, sendo os parâmetros físicos A e L dependentes somente da geometria do dispositivo de amostragem e D uma propriedade específica do gás ou vapor amostrado, que pode ser determinado usando a eq. 29, a qual tem como base os valores médios de temperatura T (K) e pressão atmosférica P (atm) no período de exposição.

$$D = \left(\frac{0,0043T^{1,5}.a}{P.b} \right) / 10000 \quad (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) \quad (29)$$

sendo:

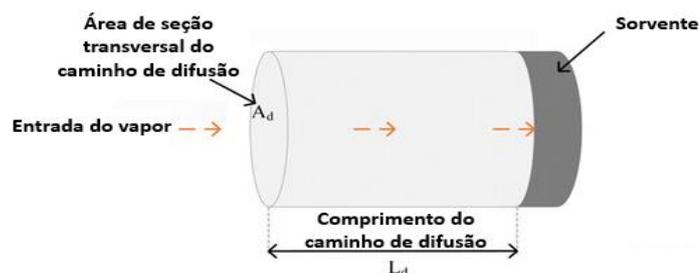
$$a = \sqrt{\frac{1}{MM_A} + \frac{1}{MM_B}} \quad (30)$$

$$b = (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2 \quad (31)$$

onde: MM_A = massa molar do gás; MM_B = massa molar do ar (28,9 g mol⁻¹); V_A = volume molar do gás (para os carbonílicos: HCHO = 30,03 cm³ mol⁻¹, CH₃CHO = 48,05 cm³ mol⁻¹, CH₃COCH₃ = 66,6 cm³ mol⁻¹, CH₂CHCHO = 59,2 cm³ mol⁻¹, C₂H₅CHO = 66,6 cm³ mol⁻¹, C₆H₅CHO = 110,8 cm³ mol⁻¹, C₃H₇CHO = 88,8 cm³ mol⁻¹, C₄H₁₀CHO = 111,0 cm³ mol⁻¹, C₇H₇CHO = 133,0 cm³ mol⁻¹, C₅H₁₁CHO = 133,2 cm³ mol⁻¹) e V_B = volume molar do ar (29,9 cm³ mol⁻¹).

Um esquema de amostrador passivo difusivo está representado na **Figura 13**.

Figura 13: Exemplo de esquema de um amostrador passivo difusivo



Fonte: Adaptado de Huang et al., 2018

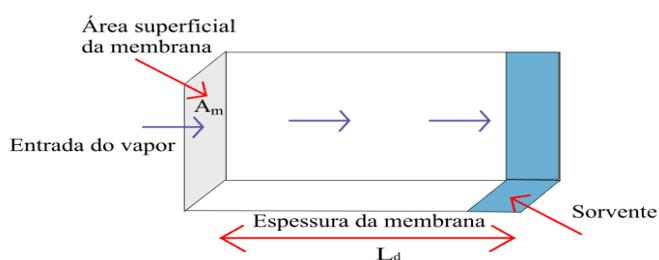
3.7.2.2. Amostragem Passiva por Permeação

Os amostradores por permeação (**Figura 14**) absorvem e permeiam os gases ou vapores utilizando uma membrana hidrofóbica, que deve ser permeável ao analito e impermeável à maioria dos componentes atmosféricos. A concentração do analito é determinada também pela primeira lei de Fick, utilizando a equação (32)

$$C = \frac{m.K}{t} \quad (32)$$

onde: C = concentração do gás ($\mu\text{g m}^{-3}$), m = massa do gás coletado (μg), k = constante de permeação (h m^{-3}), t = tempo de exposição (h).

Figura 14. Diagrama esquemático de um amostrador passivo por permeação



Fonte: Adaptado de Huang et al., 2018

3.9 Métodos Estatísticos

Nos últimos anos, métodos estatísticos multivariados como Análise de Componentes Principais (PCA – *Principal Component Analysis*) e Análise Hierárquica por Agrupamento (HCA – *Hierarchical Cluster Analysis*) têm sido aplicados em estudos envolvendo química atmosférica para avaliar a qualidade do ar, identificar possíveis relações entre diferentes poluentes e parâmetros meteorológicos, além de auxiliar na indicação de fontes de poluentes atmosféricos (CRUZ *et al.*, 2020b, 2022; LÜ *et al.*, 2009; OCHS *et al.*, 2011). Adicionalmente, o modelo de Fatorização de Matriz Positiva (PMF - *Positive Matrix Factorization*) tem sido usado para além de identificar também quantificar as contribuições dessas fontes. A aplicação combinada de PMF e PCA tem se mostrado eficaz para elucidar

a dinâmica de emissões e transformações dos CCs na atmosfera, considerando suas múltiplas origens. (GALVÃO et al., 2023; 2025; LÜ et al., 2009; OCHS et al., 2011).

PCA é uma técnica estatística não supervisionada utilizada para reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados, preservando a maior quantidade possível de informação, ou seja, a variância. Essa redução é alcançada por meio da criação de novas variáveis, denominadas Componentes Principais (PCs), que são combinações lineares das variáveis originais e são ortogonais entre si, ou seja, não apresentam correlação. As PCs são ordenadas de forma decrescente em relação à quantidade de variância explicada, permitindo destacar as variáveis mais relevantes. A projeção dos dados em espaços bidimensionais ou tridimensionais, cujos eixos correspondem às PCs, facilita a visualização de padrões, agrupamentos e tendências, tornando a interpretação dos dados mais clara e eficiente (GRANATO et al., 2018; CRUZ et al., 2022, 2025)

HCA é uma técnica empregada para agrupar amostras com base em suas semelhanças ou diferenças. O resultado da HCA é geralmente apresentado em um dendrograma, um gráfico que mostra a organização das amostras e suas relações em uma estrutura em forma de árvore. Esse dendrograma permite visualizar a estrutura dos dados, facilitando a identificação de grupos de amostras que compartilham características comuns e auxiliando na compreensão das relações entre diferentes variáveis (GRANATO et al., 2018).

Já os modelos de receptores são abordagens matemáticas aplicadas à quantificação da contribuição das fontes emissoras com base na composição química das amostras, e visam simplificar conjuntos de dados complexos e multidimensionais, facilitando a identificação de padrões ocultos e relações entre fontes e concentrações determinadas. Dentre esses modelos, destaca-se a PMF, amplamente utilizada em estudos ambientais, especialmente na identificação de fontes associadas à poluição atmosférica. O modelo PMF é uma ferramenta de análise multivariada que decompõe uma matriz de dados de concentração de amostras em duas matrizes: uma representando os perfis de fatores (caracterização das fontes) e outra suas respectivas contribuições temporais (intensidade das fontes em cada amostra) (NORRIS et al., 2014), de acordo com a eq. 33.

$$X = G \cdot F + E \quad (33)$$

onde, X é a matriz de dados medidos, G e F são, respectivamente, as matrizes de contribuição dos fatores e dos perfis a serem determinadas e E é a matriz residual. Ou na forma de componente (eq. 34):

$$\chi_{ij} = \sum_{k=1}^P g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (34)$$

onde, χ_{ij} é a concentração das espécies j medidas na amostra i , P é o número de fatores que contribuem para as amostras, f_{kj} é a concentração das espécies j no perfil de fatores, g_{ik} é a contribuição relativa do fator k para a amostra i , e e_{ij} é o resíduo de cada espécie j medida na amostra i . Neste caso, o objetivo da análise PMF é identificar o número de fatores P , o perfil das espécies f de cada fator e a quantidade de massa g contribuída por cada fator para cada amostra individual que resolve o balanço de massa química entre as concentrações de espécies medidas e os perfis de fatores (BROWN et al., 2015)

Na fatoração de matriz positiva (PMF), a função Q é um componente crucial que mede a qualidade do ajuste do modelo aos dados, o melhor ajuste do modelo é alcançado com o menor valor de Q , neste caso os valores de G , F e P são ajustados até encontrar uma solução que melhor represente a concentração das espécies (eq. 35) (REFF et al. 2012).

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (35)$$

onde, u_{ij} é a incerteza das espécies j th na amostra i , n o número de amostras e m é o número de espécies.

O modelo PMF fornece dois valores de Q : $Q(true)$ e $Q(robust)$: $Q(true)$ é o parâmetro de qualidade de ajuste calculado incluindo todos os pontos e $Q(robust)$ é o parâmetro de qualidade de ajuste calculado excluindo os pontos não ajustados pelo modelo. O menor valor de $Q(robust)$ representa a solução ideal e com base nos valores de $Q(true)$ e $Q(robust)$ é possível avaliar os impactos de outliers no modelo (NORRIS et al. 2014; ANWAR et al. 2024). O indicador estatístico Q/Q_{exp} permite avaliar a qualidade do ajuste do modelo em diferentes simulações e é obtido através da soma dos quadrados dos resíduos de todas as espécies dividido pelo número de espécies, valores de $Q/Q_{exp} > 2$ é um indicativo de que as

amostras/espécies não foram bem modeladas (NORRIS et al. 2014; BROWN et al. 2015; SIMON et al. 2025).

A variabilidade do conjunto de dados pode causar diferenças nos perfis dos fatores em cada execução do modelo PMF e pode ser avaliada através do uso dos métodos DISP (*Displacement*) e BS-DISP (*Bootstrap-Displacement*), que avaliam os efeitos de erros aleatórios e ambiguidade rotacional no modelo. A ambiguidade rotacional é causada pela existência de soluções infinitas que são semelhantes em muitos aspectos a solução gerada pelo PMF. Isso significa que diferentes combinações de fatores podem gerar resultados semelhantes, dificultando a determinação da verdadeira natureza das fontes subjacentes (NORRIS et al. 2014).

No modelo PMF é possível ajustar as incertezas das espécies ou retirar certas espécies baseado na razão sinal ruído (S/N), as espécies que possuem resíduos em ampla escala são mais difíceis de serem encaixadas no modelo de modo eficiente. As variáveis com incertezas elevadas (ruído) têm seus pesos reduzidos, ao contrário das variáveis com incertezas baixas, por exemplo, as espécies classificadas como fracas têm suas incertezas multiplicadas por um fator de 3 e as espécies classificadas como ruins são excluídas do modelo (REFF et al. 2012; VARGAS et al. 2012).

3.10 Modelo de Simulação de Reações Atmosféricas

Os radicais livres têm uma contribuição significativa na capacidade oxidativa da atmosfera, atuando como catalisadores na degradação de COV e possuem grande influência na formação de O₃ troposférico. A formação dessas espécies reativas ocorre principalmente por clivagem homolítica de precursores estáveis, promovida pela radiação solar ou calor. Uma vez formados, esses radicais podem reagir entre si, formando compostos estáveis, ou gerar novos radicais livres, o que contribui para a complexa dinâmica da química atmosférica (YANG et al., 2018; GUO et al., 2024; LAGZI et al., 2013). Em áreas urbanas, onde a composição atmosférica é muito variável, as reações envolvendo radicais livres são fortemente influenciadas pelas concentrações de outras espécies presentes (FINLAYSON-PITTS e PITTS JR., 2000). Neste sentido, utilizar modelos de simulação de mecanismos químicos para compreender as rotas de formação e remoção desses

radicais e o comportamento dos COV na atmosfera, incluindo os CCs, é fundamental para elucidar os mecanismos associados a formação e remoção de poluentes atmosféricos secundários, como O₃.

O MCM (*Master Chemical Mechanism*) é um modelo mecanístico fotoquímico quase explícito utilizado para simular a formação e degradação atmosférica de COV na troposfera e a formação de poluentes secundários como O₃, fundamentado em dados experimentais e princípios da cinética química. Ele permite simular com alto nível de detalhamento as reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera (JENKIN et al., 2003). O MCM (www.mcm.york.ac.uk) descreve a degradação atmosférica de 140 VOCs primários, envolvendo cerca de 17.000 reações químicas e de 6.700 espécies distintas (YANG et al., 2018).

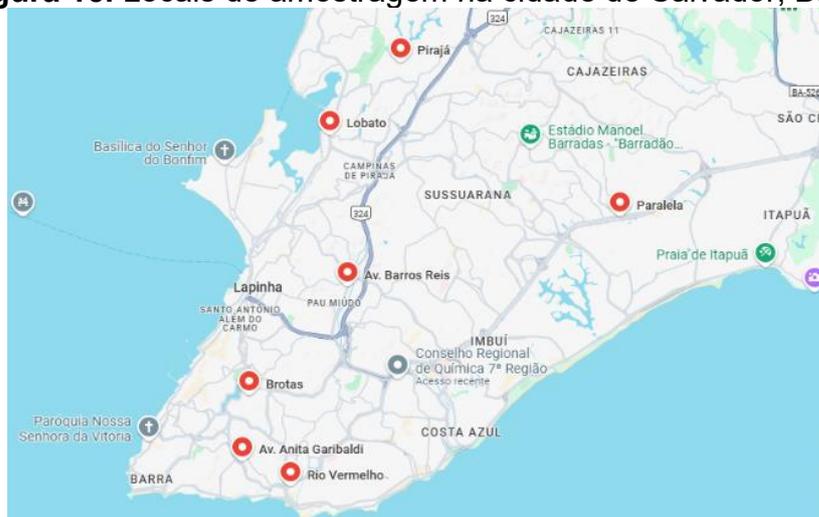
Sua construção é baseada na utilização de dados experimentais sobre reações elementares para criar uma representação quase explícita dos processos oxidativos. A partir de padrões observados em compostos bem caracterizados, o modelo permite extrapolar o comportamento de espécies químicas menos estudadas, ampliando muito sua aplicabilidade sem depender exclusivamente de dados laboratoriais. A modelagem é realizada por meio da resolução de equações diferenciais ordinárias que descrevem a cinética química da atmosfera, alimentadas com dados de entrada como concentrações de precursores e condições meteorológicas. O MCM compreende milhares de espécies e reações elementares, abrangendo desde compostos simples (como eteno e isopreno) até estruturas mais complexas (SAUNDERS et al., 2003).

Essa metodologia é essencial porque seria impraticável obter dados experimentais para todas as reações possíveis envolvendo os diversos COV presentes na atmosfera, tornando o MCM uma ferramenta viável para modelagem química atmosférica abrangente. O modelo MCM vem sendo utilizado em estudos sobre a degradação troposférica de COV aromáticos e não aromáticos (JENKIN et al., 2003) na simulação de formação e destruição de ozônio (CHEN et al., 2025) e na avaliação da capacidade oxidativa da atmosfera através do balanço das concentrações de radicais livres (YANG et al., 2018; KUMAR e SINHA, 2021).

4. DESCRIÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM NA CIDADE DE SALVADOR, BAHIA

A cidade de Salvador, capital do estado da Bahia, ocupa a quinta posição entre as cidades mais populosas do país, com uma população estimada em quase 3 milhões de habitantes (IBGE, 2022). Esta cidade apresenta a segunda maior frota veicular entre as capitais da Região Nordeste, com cerca de 1.158.483 veículos até junho de 2025 (DETRAN, 2025), representando um aumento de quase o dobro da frota veicular em relação ao ano de 2010 (648.323 veículos). Assim, foram escolhidos nesta cidade 7 locais impactados pelo alto fluxo de veículos (**Figura 15**) para amostragem de CCs, uma vez que a frota veicular é uma das principais fontes destes poluentes.

Figura 15. Locais de amostragem na cidade de Salvador, Bahia



Nota: Os círculos em vermelho indicam os locais de amostragem.

Fonte: Google Maps, 2025.

A Avenida Barros Reis ($-12^{\circ}57'52.0''S$ $38^{\circ}28'44.3''W$) é uma via de grande importância para a mobilidade urbana de Salvador, conectando o centro da cidade à BR-324 e ao bairro do Cabula. Também se integra à Via Expressa Baía de Todos os Santos, que visa aliviar o tráfego nas vias adjacentes. O elevado fluxo diário de veículos caracteriza a avenida como um importante corredor de transporte e contribui para diminuição da qualidade do ar na região.

Em paralelo, a Avenida Luís Viana Filho ($-12^{\circ}57'57.1''S$ $38^{\circ}26'11.1''W$), conhecida como Avenida Paralela, é um dos principais corredores viários de Salvador, com cerca de 13 km ligando o centro da cidade ao Aeroporto

Internacional. Nessa via circula tanto veículos particulares quanto de transporte público, sendo de grande importância para o acesso ao centro, orla marítima e municípios vizinhos pela Estrada do Coco. A avenida possui alto fluxo veicular, cinco faixas em cada sentido e sofre com congestionamentos frequentes, contribuindo significativamente para a poluição do ar local.

O bairro de Brotas (-12°58'47.5"S 38°30'02.3"W) é uma das áreas mais populosas da cidade, apresentando uma infraestrutura diversificada que abrange residências, estabelecimentos comerciais, instituições educacionais e unidades hospitalares. A intensa circulação de transporte público e particular reforça a sua importância tanto do ponto de vista residencial quanto comercial. O bairro de Pirajá destaca-se como uma importante área de mobilidade urbana em Salvador, abrigando uma estação do metrô e uma estação de transbordo (Estação Pirajá), além de concentrar garagens de ônibus. Situado às margens da BR-324, uma das principais rodovias da Bahia com tráfego intenso, inclusive de veículos pesados, que contribui para impactar negativamente a qualidade do ar na região.

Na Avenida Afrânio Peixoto mais conhecida como Avenida Suburbana, subúrbio ferroviário de Salvador, o bairro Lobato (-12°55'39.5"S 38°29'09.7"W) caracterizado por ruas com tráfego intenso de veículos particulares e transporte coletivo, além de veículos pesados oriundos principalmente do Largo do Tanque que se destinam ao Porto de Salvador. Já bairro do Rio Vermelho (-13°00'43.3"S 38°28'59.2"W), localizado próximo a Ondina e à Avenida Vasco da Gama, está inserido em uma área com intenso fluxo veicular diário. As vias adjacentes de grande movimentação associadas ao adensamento urbano e à presença de atividades comerciais, contribuem para o tráfego intenso na região.

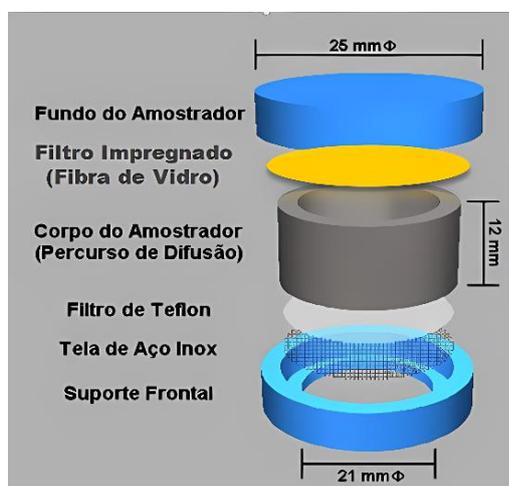
Finalmente, a Avenida Anita Garibaldi (-12°59'53.0"S 38°30'24.6"W), representa um importante corredor viário na capital, localizada próxima aos bairros de Ondina e Federação. Caracteriza-se pelo trânsito intenso, sobretudo em horários de pico, funcionando como uma via de conexão fundamental entre áreas centrais e a orla da cidade. O alto fluxo veicular, aliado às interseções com outras avenidas movimentadas, contribui para frequentes congestionamentos. A avenida possui estabelecimentos comerciais e instituições de saúde, que reforçam o papel multifuncional dessa via no contexto urbano.

5. METODOLOGIA

5.1 Descrição do amostrador passivo

O amostrador passivo utilizado neste estudo foi desenvolvido no antigo Laboratório de Química Analítica Ambiental (LAQUAM), atual Grupo de Pesquisa em Química Analítica Aplicada e Ambiental (GPQUAM) da Universidade Federal da Bahia (UFBA), inicialmente por Cruz (2007) para aplicação no monitoramento de NO_2 , O_3 , SO_2 e H_2S , e posteriormente otimizado por Santana et al. (2017) para FA e AA. O dispositivo é baseado em difusão molecular dos gases através de uma camada estática de ar, e é composto por um corpo cilíndrico de polietileno (12 mm de altura e 21 mm de diâmetro interno), fechado no fundo. Na entrada de ar, há uma membrana de Teflon (Millipore, PTFE, poro de 0,5 μm , diâmetro de 25 mm, hidrofóbica e lisa), protegida por uma tela de aço inoxidável (fio de 0,08 mm e malha de 0,125 mm). Após o espaço de difusão, é inserido um filtro de microfibras de vidro (Whatman GF/A), previamente impregnado com um reagente específico, onde o gás difundido é fixado (**Figura 16**) (CRUZ et al., 2020b; SANTANA et al., 2017).

Figura 16. Esquema do amostrador passivo utilizado neste trabalho



Fonte: Adaptado de Cruz, 2007

5.2 Preparo dos Amostradores Passivos

O preparo dos amostradores passivos (APs) envolveu o corte dos filtros de fibra de vidro em discos de 25 mm de diâmetro, para encaixe no fundo do dispositivo. Todas as partes dos amostradores foram lavadas três vezes com

Extran neutro a 2%, enxaguadas com água deionizada e, em seguida, secas em estufa. Para a impregnação dos filtros, foram aplicadas com micropipeta alíquotas de 200 μL de uma solução contendo 2,4-DNPH a 30 mmol L^{-1} + glicerol a 1,0 mol L^{-1} para fixação dos CCs amostrados. Após a impregnação, os filtros foram colocados em um dessecador com sílica gel por 48 h. Concluída essa etapa, os amostradores foram montados, lacrados com película flexível, devidamente identificados e, então, enviados para a etapa de amostragem.

5.2.1 Purificação e preparo do reagente para impregnação do meio de coleta nos amostradores passivos

Por se tratar de um sólido cristalino, a DNPH pode conter impurezas, como corantes ou substâncias pouco solúveis adsorvidas nos cristais, que precisam ser removidas para garantir maior pureza. Para isso, foi adotado o processo de recristalização, que explora a diferença de solubilidade entre o composto alvo e suas impurezas em função da temperatura, utilizando um solvente adequado.

O procedimento de purificação da DNPH envolveu cinco etapas principais:

1. Dissolução: A DNPH foi adicionada a um erlenmeyer com 50 mL de etanol e aquecida até a ebulição, completando-se com pequenos volumes adicionais de etanol até a completa solubilização do sólido. Buscou-se utilizar a menor quantidade possível de solvente para reduzir perdas do material. Após a dissolução, adicionou-se carvão ativado para remover impurezas coloridas ou resinosas. A mistura foi mantida em ebulição por cerca de 1 min, seguida de filtração a quente.
2. Filtração a quente: A solução foi filtrada ainda quente, utilizando um funil de colo curto com papel de filtro pregueado, previamente aquecido, para evitar a cristalização prematura. Este passo permitiu remover o carvão ativado e outras impurezas insolúveis.
3. Cristalização: O filtrado foi deixado em repouso para resfriamento lento, favorecendo a formação de cristais maiores e mais puros. Após atingir a temperatura ambiente, a solução foi levada a um banho de gelo por cerca de 5 minutos para completar a cristalização.

4. Filtração dos cristais: Os cristais formados foram separados por filtração a vácuo, utilizando um funil de Büchner. Em seguida, foram lavados com uma pequena quantidade de etanol gelado, a fim de remover eventuais impurezas superficiais e minimizar perdas por solubilização.
5. Secagem: Por fim, os cristais purificados foram secos em estufa a 60 °C até completa remoção da umidade.

Após a purificação, foi preparada uma solução de DNPH 30 mmol L⁻¹ para impregnação dos filtros. Para isso, foram pesados 600 mg do reagente purificado, aos quais foram adicionados 1,7 mL de ácido fosfórico (85%) e acetonitrila, com aquecimento até completa dissolução. Após resfriamento, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, adicionado 1,0 mL de glicerol e completado o volume com acetonitrila. A solução foi armazenada em geladeira e protegida da luz, em frasco revestido com papel alumínio.

5.3 Exposição dos amostradores passivos

Os amostradores usados foram validados anteriormente em áreas urbanas para períodos de exposição de 1 e 2 semanas (SANTANA et al., 2017). Assim, neste estudo também por questões logísticas o período de exposição utilizado foi de 14 dias. Foram realizadas duas campanhas de amostragem em períodos sazonais distintos, sendo a primeira em um período chuvoso (22 de agosto a 05 de setembro de 2024) e a segunda em um período seco (05 – 19 de dezembro de 2024). Em cada ponto de amostragem foram instalados três APs. Após o período de exposição, os APs foram vedados com Parafilm, acondicionados em sacos plásticos limpos e lacrados, transportados para o laboratório e armazenados em geladeira a 4 °C por curto período, até a realização das análises. Para controle de qualidade e verificação de possível contaminação durante o preparo, transporte ou análise, foram utilizados brancos de campo, constituídos por APs totalmente lacrados com Parafilm, que foram transportados aos locais de amostragem, mas sem serem expostos, retornando ao laboratório nas mesmas condições dos amostradores ativos.

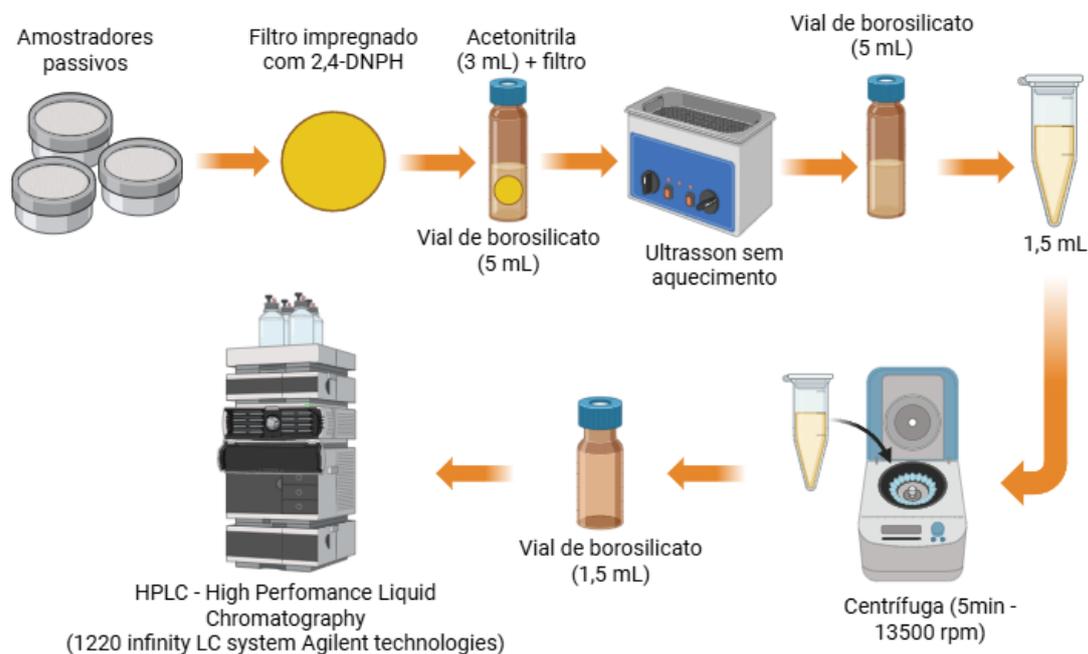
5.4. Método de análise para determinação dos compostos carbonílicos

5.4.1. Extração e análise para determinação dos analitos

Para a etapa de extração, o filtro contendo os aldeídos, derivados como hidrazonas, foi transferido do amostrador passivo para um *vial* de vidro borossilicato de 5 mL, previamente lavado com detergente neutro e descontaminado com acetonitrila (ACN). Em seguida, foram adicionados 3 mL de ACN ao *vial*, que foi submetido ao ultrassom por 20 min para promover a extração dos analitos. Após esta etapa, 1,5 mL do extrato foi transferido para um microtubo e centrifugado por 5 min a 13.500 rpm. Concluída a extração, a separação e identificação dos compostos carbonílicos foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando um cromatógrafo modelo 1220 *Infinity LC System* – Agilent, equipado com detector UV a 360 nm (**Figura 17**). A separação foi realizada utilizando uma coluna Zorbax ODS (5 μm , 4,6 x 250 mm). A fase móvel foi uma mistura contendo acetonitrila/água. Um programa de eluição em gradiente foi empregado mudando a composição da fase móvel de 45:55 (v/v) acetonitrila/água até 75:25. A vazão de eluição foi definida como 1,2 mL min⁻¹, o volume de injeção foi de 15 μL e o tempo de corrida para cada análise foi de 30 min.

As curvas de calibração dos compostos carbonílicos foram obtidas com base no método de padronização externa, utilizando padrões mistos de aldeído/cetona-DNPH 15,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em acetonitrila (*Aldehyde/Ketone-DNPH Stock Standard-13/ERA 028*, Supelco). Inicialmente, preparou-se uma solução estoque de 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ em balão volumétrico de 10 mL, por meio da diluição do padrão comercial. A partir dessa solução, realizaram-se diluições sucessivas em *vials* de 1,5 mL. As curvas de calibração foram preparadas utilizando dez soluções padrão (10 – 500 $\mu\text{g L}^{-1}$). A **Tabela 1** apresenta os volumes utilizados no preparo dos padrões para a determinação dos CCs por HPLC-UV. A equação de cada curva de calibração foi obtida por regressão linear, e os valores de $R^2 \geq 0,9960$ para os CCs indicaram excelente linearidade para todos os analitos. Os desvios padrão relativos ($n = 6$) foram menores do que 2% e os limites de detecção se encontraram no intervalo de 0,07 – 1,37 (Apêndice A).

Figura 17 – Etapas da extração dos compostos carbonílicos e determinação por HPLC-UV



Fonte: Próprio autor

Tabela 1. Preparo dos padrões para a curva analítica para determinação de compostos carbonílicos por HPLC-UV

Padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volume (μL)		
	Solução Padrão ($600 \mu\text{g L}^{-1}$)	Acetonitrila (ACN)	Total
Branco	-	500	500
P10	8	492	500
P20	17	483	500
P40	33	467	500
P50	42	458	500
P70	58	442	500
P100	83	417	500
P150	125	375	500
P250	208	292	500
P450	375	125	500
P500	417	83	500

Fonte: Próprio autor

5.5. Avaliação probabilística dos riscos à saúde humana

As concentrações de compostos carbonílicos determinadas na atmosfera de 7 locais da cidade de Salvador impactados por alto fluxo veicular neste estudo foram utilizadas para estimar e avaliar os riscos à saúde humana decorrentes da exposição por inalação, tanto os carcinogênicos, expressos como risco de câncer ao longo da vida (LCR), quanto os não carcinogênicos, representados pelo quociente de perigo (HQ), de acordo com avaliação de risco probabilística (PRA), considerando três grupos da população exposta com diferentes faixas etárias: G1 – crianças de 0 a 5 anos; G2 – jovens de 6 a 19 anos; e G3 – adultos de 20 a 70 anos, conforme sugerido em estudos anteriores (CRUZ et al., 2023, 2025; GOLKHORSHIDI et al., 2019; RAJASEKHAR et al., 2020).

A PRA foi realizada utilizando a Simulação de Monte Carlo (MCS) com o objetivo de quantificar a variabilidade, as incertezas e realizar a análise de sensibilidade dos parâmetros de entrada utilizados nas estimativas dos riscos à saúde humana. A simulação considerou os parâmetros e modelos de distribuição aplicáveis aos diferentes grupos etários, conforme descrito na **Tabela 2**.

Tabela 2. Parâmetros e modelos de distribuição usados para simulações de Monte Carlo para estimar LCR, HQ e análise de sensibilidade para os compostos carbonílicos avaliados considerando os grupos com diferentes faixas etárias

Parâmetros	Unidade	Distribuição	G1 (0-5 anos)	G2 (6-19 anos)	G3 (20-70 anos)	Referências
Concentração (C)	mg m ³	Lognormal		-----		
Peso corporal (BW)	kg	Lognormal	10,34 ± 4,90	53,40 ± 20,11	70,0 ± 13,6	(Cruz et al., 2023, 2025)
Taxa de Inalação (IR)	m ³ dia ⁻¹	Lognormal	5,9 ± 2,55	15,73 ± 3,73	17,32 ± 1,73	(USEPA, 2011)
Tempo de Exposição (ET)	h dia ⁻¹	Uniforme	12, 16	12, 16	12, 16	(USEPA, 2011)
Frequência de Exposição (EF)	dias ano ⁻¹	Uniforme	350, 365	350, 365	350, 365	(USEPA, 2011)
Duração de Exposição (ED)	anos	Uniforme	1, 5	8, 13	30, 50	(Cruz et al., 2023, 2025)
Tempo Médio (AT) ^a	dias	Valor Pontual	25500	25500	25500	(USEPA, 2011)
(AT) ^b	dias	Valor Pontual	1460	4380	10950	(USEPA, 2011)

Valor mínimo e máximo para distribuição uniforme; média aritmética ± desvio padrão para distribuição lognormal; ^a Valores usados para MCS para estimar LCR; ^b Valores usados para MCS para estimar HQ

O software Crystal Ball (versão 11.1.2.4) foi utilizado, permitindo calcular as distribuições de probabilidade associadas aos riscos estimados. Foram realizadas 10.000 iterações para assegurar a robustez e estabilidade dos resultados, gerando um conjunto de estatísticas descritivas, como média, valores mínimo e máximo, além de percentis. Adicionalmente, a análise de sensibilidade foi aplicada para identificar a influência relativa de cada variável de entrada na determinação dos valores de risco para os compostos avaliados.

5.5.1. Risco de câncer ao longo da vida (LCR)

Dos 10 CCs avaliados neste estudo, a IARC classificou o FA como carcinogênico para humanos, e o AA como possivelmente carcinogênico para humanos (IARC, 2018). Portanto, os valores de LCR associados à exposição a FA e AA por ingestão foram calculados considerando três diferentes grupos etários (G1, G2 e G3) de acordo com as equações 36 e 37:

$$CDI = \frac{C \cdot IR \cdot ET \cdot ED \cdot EF}{BW \cdot AT} \quad (36)$$

$$LCR = CDI \times SF \quad (37)$$

onde, C corresponde a concentração média do composto (mg m^{-3}), IR a taxa de inalação ($\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}$), ET o tempo de exposição (h dia^{-1}), ED a duração da exposição (anos), EF a frequência de exposição (dias ano^{-1}), BW o peso corporal (kg) e AT o tempo de vida médio, para os riscos carcinogênicos $AT = 365 \text{ dias} \times 70 \text{ anos}$ e para os riscos não carcinogênicos $AT = 365 \text{ dias} \times ED$. CDI é a ingestão crônica diária ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) e SF é o fator de carcinogenicidade ou fator de inclinação, um parâmetro que representa a estimativa da probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer ao longo da vida, em decorrência da exposição contínua a um determinado nível de um composto potencialmente cancerígeno. Os valores de SF para FA e AA (0,021 e 0,01 $\text{mg}^{-1} \text{ kg dia}$, respectivamente) estão disponíveis no

banco de dados do Sistema Integrado de Informação de Riscos da USEPA (*Integrated Risk Information System – IRIS*) [RAIS, 2025; JIANG et al. 2024].

De acordo com os limites determinados pela USEPA, valores de LCR $\geq 1,0 \times 10^{-4}$ indicam riscos carcinogênicos inaceitáveis, enquanto valores $\leq 1,0 \times 10^{-6}$ são considerados não preocupantes. Quando os valores estão entre $1,0 \times 10^{-6} < \text{LCR} < 1,0 \times 10^{-4}$, os riscos cancerígenos são aceitáveis, segundo critérios da USEPA (2020). Dentro dessa faixa, o limite inferior de $1,0 \times 10^{-6}$ é considerado mais conservador, pois busca proteger um número maior de pessoas contra possíveis efeitos cancerígenos. Assim, $1,0 \times 10^{-6}$ é o valor mais protetor, enquanto $1,0 \times 10^{-4}$ ainda representa um risco considerado aceitável, mas com menor margem de segurança (RAJASEKHAR et al., 2020; CRUZ et al., 2025). A Organização Mundial da Saúde considera aceitáveis valores de LCR entre $1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-5}$ (WHO, 2021).

5.5.2. Risco não carcinogênico

Os valores de riscos não carcinogênicos, expresso como quociente de perigo (HQ), foram calculados de acordo com as equações 36 e 38. O índice de perigo (HI = $\sum \text{HQ}$) também foi considerado neste estudo.

$$HQ = \frac{CDI}{RfD} \quad (38)$$

RfD é a dose de referência, um valor específico para cada substância, que representa a estimativa da quantidade de exposição diária à qual a população humana, incluindo grupos mais sensíveis, pode ser submetida ao longo da vida sem a probabilidade de ocorrência de efeitos adversos significativos. Dos CCs avaliados, apenas formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona e propionaldeído possuem valores de RfD disponíveis no banco de dados IRIS (USEPA, 2025b), e, portanto, foram considerados neste estudo para avaliação dos riscos carcinogênicos. De acordo com a estimativa de HQ ou HI, valores ≤ 1 indicam exposições dentro de limites aceitáveis, enquanto valores > 1 sugerem que são capazes de causar efeitos adversos à saúde humana (USEPA, 2020).

5.6. Reatividade fotoquímica dos compostos carbonílicos em relação ao radical OH• e potencial de formação de ozônio (OFP)

Neste estudo, os valores de reatividade fotoquímica dos CCs em relação ao radical OH•, expressos como concentrações equivalentes ao propeno (Prop-Equiv), foram estimados nos 7 locais na cidade de Salvador nos períodos seco e chuvoso avaliados, considerando as concentrações atmosféricas dos CCs e os coeficientes de taxa de reação com o radical OH•, permitindo calcular o potencial relativo de oxidação de cada composto. A métrica Prop-Equiv fornece uma base padronizada de comparação, utilizando o propeno como referência, o que facilita a avaliação comparativa entre diferentes COV, incluindo os CCs. Assim, foi possível identificar os CCs mais reativos em relação ao radical OH• e, conseqüentemente, aqueles com maior potencial de contribuir para a formação de O₃ na atmosfera urbana de Salvador. Os valores de prop-Equiv para os CCs foram obtidos a partir da eq. 39:

$$Prop - Equiv = \frac{[Carbonílico] \times K_{OH}(Carbonílico)}{K_{OH}(C_3H_6)} \quad (39)$$

onde, [Carbonílico] é a concentração média do composto carbonílico, K_{OH•} é o coeficiente da taxa de reação do composto carbonílico com o radical OH• (cm³ moléculas⁻¹) e K_{OH•}(C₃H₆) representa o coeficiente da taxa de reação do propeno com o radical OH• (2,63x10⁻¹¹ cm³ moléculas⁻¹).

As contribuições dos CCs para potencial de formação de ozônio (OFP) nos locais amostrados Salvador nos 2 períodos avaliados foram também estimadas, considerando as concentrações atmosféricas dos CCs e seus respectivos valores de reatividade, determinados segundo a escala MIR - *Maximum Incremental Reactivity* (CARTER, 2010), conforme apresentado na eq. 40. A estimativa foi realizada com base em um cenário de formação máxima de ozônio, permitindo identificar os compostos que exercem maior influência na produção de O₃ na atmosfera urbana da cidade. Esta tem sido muito utilizada para fins de controle da poluição atmosférica (GARG e GUPTA, 2019), e foi também utilizada neste trabalho.

$$OFP \text{ do } CC_i = C_i \times MIR_i \quad (40)$$

onde, C_i = Concentração do CC_i na atmosfera (µg m⁻³), e MIR_i = Reatividade do CC_i na escala MIR

5.7. Potencial de formação de aerossóis orgânicos secundários (SOAFP)

A estimativa do SOAFP adotada neste estudo segue a metodologia proposta por Derwent et al. (2010), que utiliza o indicador conhecido como SOAP_i (eq. 41), o qual é obtido através da razão do incremento na concentração em massa de SOA para os compostos avaliados pelo incremento de SOA a partir do tolueno multiplicado por 100.

$$SOAP_i = \frac{\text{Incremento na concentração de massa de SOA com espécies}_i}{\text{Incremento em SOA com tolueno}} \times 100 \quad (41)$$

O cálculo de SOAFP associados aos COV, incluindo os CCs, baseado na eq. 42, foi também utilizada em alguns estudos anteriores (CRUZ et al., 2023; HUANG et al., 2020; NIU et al., 2016; ZHAN et al., 2021).

$$SOAFP = C_i \times SOAP_i \quad (42)$$

5.8. Análise Multivariada

5.8.1. PCA, HCA e Matriz de Correlação Linear

Neste estudo, os dados foram submetidos a Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica de Cluster (HCA), utilizando o software Statistica 14.0, com pré-processamento por escalonamento automático. Além disso, os coeficientes de correlação de Pearson foram determinados para quantificar as associações entre as variáveis avaliadas. Para identificar os 7 locais de amostragem na cidade de Salvador foram usadas as seguintes siglas: Lobato (LB); Avenida Paralela (PL), Avenida Barros Reis (BR), Avenida Anita Garibaldi (GD), Brotas (BT), Rio Vermelho (RV), Pirajá (PJ). Os números 1-3 foram usados para designar as triplicatas das amostras, e as letras C e S para definir os períodos chuvoso e seco, respectivamente.

Foram utilizadas as concentrações médias de cada CC (formaldeído - FA, acetaldeído- AA, acetona- AC, acroleína- ACR, propionaldeído- PROP, n-

butiraldeído-n-BUT, benzaldeído - BZA e hexaldeído - HEXAL) determinadas em cada período de amostragem (seco e chuvoso), além de dados secundários de parâmetros meteorológicos (velocidade do vento -WS, umidade relativa - RH; radiação solar - SI, temperatura do ar - T e precipitação - PPT) obtidos no site oficial do Instituto Nacional de Meteorologia - INMET (<https://portal.inmet.gov.br>), e de concentrações de poluentes atmosféricos legislados, como NO₂, NO, NO_x, CO, O₃, PM₁₀ e PM_{2,5}. Os dados das concentrações dos óxidos de nitrogênio (NO₂, NO e NO_x) foram obtidos do trabalho de Santana (2025) desenvolvido no simultaneamente com este estudo e os dados dos poluentes (CO, O₃, PM₁₀ e PM_{2,5}) foram obtidos por sensoriamento remoto (<https://weather.com>).

5.9. Modelo de Fatoração de Matriz Positiva

A identificação e quantificação das fontes emissoras foi realizada por meio do modelo EPA-PMF 5.0, desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Para a aplicação do modelo, uma matriz de dados com dimensões 15x42 foi utilizada, composta por concentrações de cada CC, além das concentrações dos poluentes atmosféricos convencionais como NO₂, NO, NO_x, CO, O₃, PM₁₀ e PM_{2,5}. A entrada dos dados no modelo exige a associação de valores de incerteza para cada espécie em cada amostra, os quais foram calculados conforme as equações (43) e (44), conforme descrito por Norris et al. (2014). Quando as concentrações estavam acima do limite de detecção (LD), a incerteza foi estimada pela equação (43).

$$Unc = \sqrt{(\text{fração de erro} \times \text{concentração})^2 + (0,5 \times LOD)^2} \quad (43)$$

Se a concentração for menor que o limite de detecção (LOD), a incerteza é calculada usando a eq. 44.

$$Unc = \frac{5}{6} \times LOD \quad (44)$$

As variáveis foram classificadas com base na razão sinal/ruído (S/N): $S/N < 0,5$ foram consideradas ruins, $0,5 < S/N < 1,0$ como fracas, e $S/N > 1,0$ como fortes. Os resíduos das variáveis permaneceram no intervalo entre -3 e $+3$, o que é considerado ideal para o ajuste do modelo (NORRIS et al., 2014). O PMF foi executado com 20 corridas e vários pontos de partida aleatórios, com o objetivo de avaliar a estabilidade das soluções por meio da variação dos valores de Q. A variável CO foi classificada como fraca e a variável Nox foi classificada como ruim e excluída do modelo com base nos critérios de S/N.

A solução mais estável foi obtida com a extração de 3 fatores, com menor variação nos valores de Q entre as execuções. Os valores de $Q(true)$ e $Q(robust)$ indicaram baixa influência de outliers, e as razões Q/Q_{exp} ficaram abaixo de 2 para todas as variáveis, evidenciando um bom ajuste. Os testes de diagnóstico DISP e BS-DISP confirmaram a ausência de troca de fatores ou deslocamentos, o que indica baixa ambiguidade rotacional. Assim, as ferramentas de validação usadas demonstraram que o modelo tem robustez estatística e bom desempenho na identificação e quantificação das fontes na área de estudo.

5.10 Avaliação do Modelo de Simulação de Reações Atmosféricas

O modelo *Master Chemical Mechanism* - MCM (versão 3.3.1) foi utilizado para simular os processos de formação e remoção de O_3 , CCs e radicais livres na cidade de Salvador durante os períodos chuvoso e seco de 2024. As simulações foram conduzidas com base nos dados obtidos e/ou utilizados neste estudo, incluindo concentrações de CCs (FA, AA, AC, ACR, PROP, n-BUT, BZA e HEXAL), de poluentes atmosféricos convencionais (NO , NO_2 , O_3 e CO), e parâmetros meteorológicos (T e RH). As simulações foram realizadas separadamente para cada período, com início às 00:00h e integração contínua ao longo de 14 dias, com geração de dados a cada 15 min.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Concentrações dos Compostos Carbonílicos na Atmosfera de Salvador

Foram quantificados dez compostos carbonílicos, incluindo formaldeído (FA), acetaldeído (AA), acetona (AC), acroleína (ACR), propionaldeído (PROP), n-butiraldeído (n-BUT), benzaldeído (BZA), valeraldeído (VA), m-tolualdeído (TOL) e hexaldeído (HEXAL). FA e AA foram os compostos mais dominantes, estando presentes em todas as amostras. Por outro lado, m-tolualdeído e valeraldeído apresentaram níveis abaixo do limite de detecção no período seco. A **Tabela 3** apresenta os valores médios e intervalos de concentração, e as contribuições relativas dos CCs determinados em sete locais da cidade de Salvador nos períodos chuvoso e seco.

Tabela 3. Concentrações médias, faixas e contribuições relativas dos compostos carbonílicos durante os períodos chuvoso e seco em Salvador

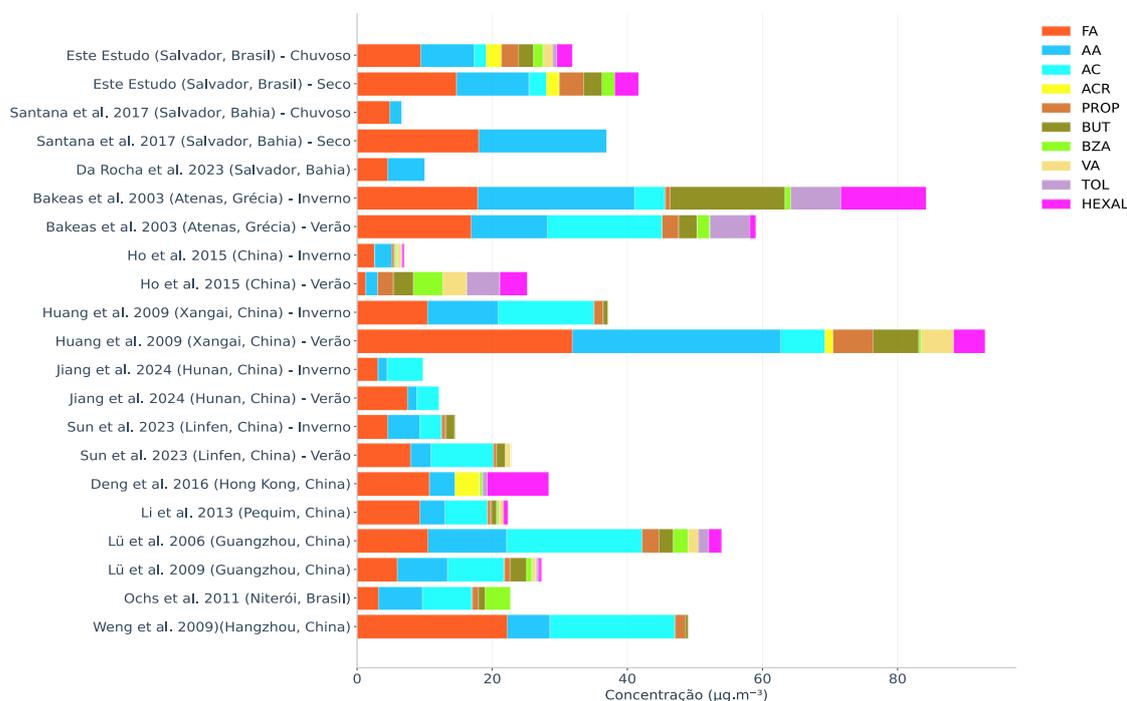
Compostos	Período Chuvoso			Período Seco		
	Faixa de Concentração	Média ± SD ^a	Fração (%)	Faixa de Concentração	Média ± SD ^a	Fração (%)
Formaldeído	6,35 – 15,24	9,48 ± 2,53	29,76	7,55 – 24,32	14,75 ± 5,34	35,43
Acetaldeído	4,48 – 13,98	7,90 ± 2,63	24,80	6,49 – 20,02	10,72 ± 3,52	25,75
Acetona	0,92 – 2,47	1,73 ± 0,48	5,43	1,17 – 3,60	2,49 ± 0,70	5,98
Acroleína	0,58 – 4,27	2,29 ± 1,00	7,19	0,54 – 3,72	1,93 ± 0,99	4,64
Propionaldeído	1,35 – 4,45	2,46 ± 0,88	7,72	2,43 – 4,90	3,59 ± 0,95	8,62
n-Butiraldeído	1,37 – 3,23	2,25 ± 0,57	7,06	1,52 – 4,00	2,78 ± 0,75	6,68
Benzaldeído	0,58 – 2,57	1,45 ± 0,55	4,55	0,79 – 4,30	1,92 ± 1,18	4,61
Valeraldeído	0,71 – 2,33	1,42 ± 0,49	4,46	<LD	<LD	-
m-Tolualdeído	0,42 – 0,93	0,63 ± 0,25	2,00	<LD	<LD	-
Hexaldeído	1,39 – 3,31	2,24 ± 0,57	7,03	2,13 – 4,93	3,45 ± 0,72	8,29

Fonte: Próprio autor

FA e AA representaram juntos cerca de 55% e 61% do total dos CCs considerando nos períodos chuvoso e seco, respectivamente. As concentrações médias destes compostos corresponderam a 29,76% e 24,80% do total no período chuvoso, e a 35,43% e 25,75% no seco, respectivamente. Por outro lado, os demais CCs contribuíram com 45,44% e 38,82% do total considerando os dois períodos estudados. Assim, os CCs de cadeia curta foram prevalentes quando comparados com os CCs de cadeia mais longa. Esse perfil é característico de regiões tropicais

urbanas, como a cidade de Salvador, onde a intensa radiação solar, principalmente no período seco, contribui para a ocorrência de reações fotoquímicas que promovem a degradação de CCs de maior massa molecular, gerando os de menor massa molecular. A **Figura 18** ilustra a comparação entre as concentrações médias de CCs obtidas neste estudo e aquelas relatadas em outros locais do mundo, evidenciando a compatibilidade dos dados obtidos em Salvador com aqueles de áreas urbanas de outros locais.

Figura 18. Concentrações médias dos compostos carbonílicos obtidos neste estudo em comparação com outros realizados em diferentes locais



Fonte: Próprio autor

Em outros realizados anteriormente em cidades brasileiras apenas as concentrações de FA e AA foram determinadas. No Rio de Janeiro, Grosjean et al. (2002) reportaram concentrações médias de $10,8 \mu\text{g m}^{-3}$ para FA e $10,4 \mu\text{g m}^{-3}$ para AA. Em Fortaleza, Souza et al. (2015) encontraram valores médios de $14,11 \mu\text{g m}^{-3}$ para FA e $9,52 \mu\text{g m}^{-3}$ para AA durante os períodos seco e chuvoso. Da Rocha et al. (2023), reportaram concentrações médias de $9,7 \mu\text{g m}^{-3}$ para FA e $6,1 \mu\text{g m}^{-3}$ para AA em cinco centros urbanos brasileiros. Assim, os resultados obtidos neste estudo (**Tabela 3**) são também consistentes com outras áreas urbanas no Brasil sob influência tanto de emissões veiculares quanto de processos fotoquímicos. Em

contraste, estudos realizados em áreas com baixo fluxo veicular, como o de Villanueva et al. (2021) em ambientes suburbanos da Espanha, relatou concentrações anuais de FA de $2,14 \mu\text{g m}^{-3}$ e de AA de $1,40 \mu\text{g m}^{-3}$. Essas variações refletem diferenças nas fontes e nas condições atmosféricas locais.

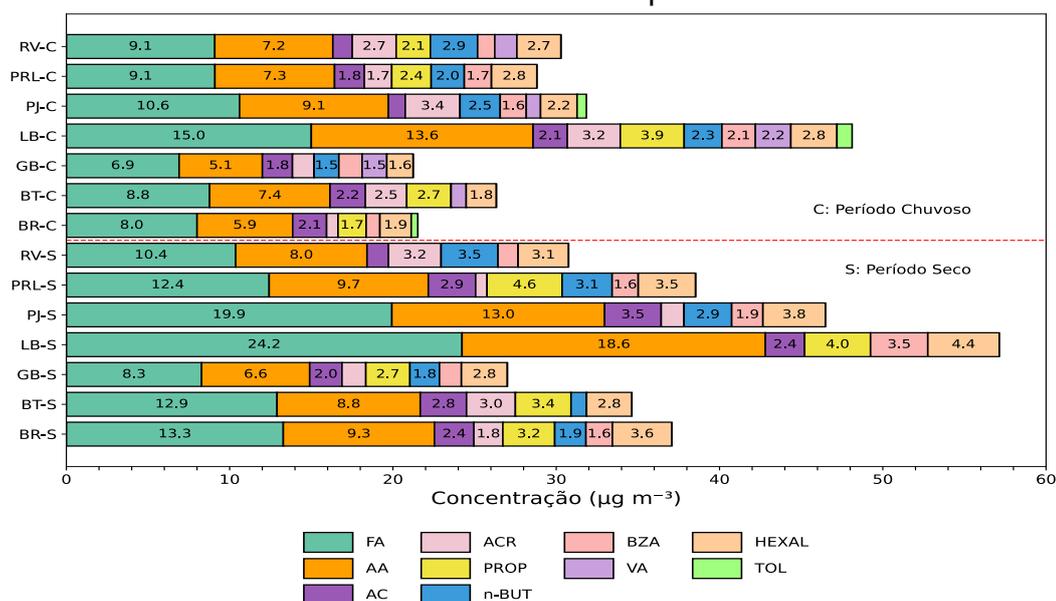
Com relação as às legislações e diretrizes aplicáveis, a atual legislação ambiental brasileira (CONAMA, 2025), que define os padrões nacionais de qualidade do ar ambiente, não estabelece limites específicos para compostos carbonílicos. Diante dessa lacuna regulatória, foi necessário recorrer a legislações e recomendações internacionais para a avaliação dos dados obtidos neste estudo. Assim, foram adotados como referência os limites de triagem de efeitos (ESLs) estabelecidos pela Divisão de Toxicologia da Comissão de Qualidade Ambiental do Texas (TCEQ) para ambientes externos. Para AA, os limites considerados foram de $90 \mu\text{g m}^{-3}$ para exposições de curto prazo e $45 \mu\text{g m}^{-3}$ para longo prazo (TCEQ, 2016). Todas as concentrações médias e máximas observadas ficaram abaixo desses limites. Já para FA, cujos limites são de $15 \mu\text{g m}^{-3}$ (curto prazo) e $3,3 \mu\text{g m}^{-3}$ (longo prazo), as concentrações de FA (mínimas, médias e máximas) ultrapassaram o limite para exposições de longo prazo em todos os locais e períodos avaliados, excedendo de 1,9 a 4,6 vezes este limite no período chuvoso, e de 2,3 a 7,4 vezes no seco; para o limite de longo prazo, as concentrações máximas ultrapassaram 1,0 e 1,6 vezes nos períodos chuvoso e seco, respectivamente. Adicionalmente, de acordo com a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2000), a menor concentração de FA associada à irritação nasal e da garganta após exposição curta é de $100 \mu\text{g m}^{-3}$, limite que não foi excedido em nenhum dos locais avaliados.

6.2 Variação espacial e sazonal dos compostos carbonílicos

A **Figura 19** apresenta a distribuição das concentrações dos CCs nos locais avaliados na cidade de Salvador durante os períodos seco e chuvoso. De maneira geral, observou-se que as concentrações desses compostos, especialmente FA e AA, foram mais elevadas no período seco. Esse comportamento pode ser atribuído principalmente à redução da remoção por deposição úmida e ao aumento das reações fotoquímicas, favorecidas pela maior incidência de radiação solar, que

intensificam a formação secundária dos CCs a partir da oxidação de seus precursores orgânicos. Resultados semelhantes foram relatados em outras regiões, como Atenas (BAKEAS et al., 2003) e algumas cidades chinesas (HUANG et al., 2009; HO et al., 2015), onde concentrações mais altas de CCs foram associadas ao verão, quando há maior disponibilidade de luz solar e temperaturas elevadas, intensificando os processos oxidativos.

Figura 19. Distribuição das concentrações dos compostos carbonílicos na atmosfera de 7 locais na cidade de Salvador nos períodos seco e chuvoso



Os números na figura representam as concentrações de cada carbonila.

Fonte: Próprio autor

Conforme mostrado na **Figura 19**, a maioria dos CCs apresentou maiores concentrações durante o período seco, com exceção da acroleína. Observou-se também que os CCs de maior massa molecular não apresentaram variações sazonais significativas. Entretanto, a sazonalidade teve impacto marcante nas concentrações de FA e AA, especialmente nos bairros de Pirajá (PJ) e Avenida Afrânio Peixoto/Lobato (LB), onde, no período seco, esses compostos representaram 70,91% e 74,94%, respectivamente, do total de CCs. Ambos os locais são fortemente influenciados por emissões veiculares, com elevado fluxo de veículos leves, pesados e de transporte público. Esses mesmos locais também registraram os maiores níveis de NO_x entre os sete locais monitorados (SANTANA,

2025), reforçando a contribuição das fontes antrópicas na formação e consequente aumento dos níveis de CCs na atmosfera de Salvador.

De acordo com relatório sobre emissões atmosféricas de fontes veiculares do Ministério do Meio Ambiente, os veículos movidos a diesel são os principais emissores de NO_x , representando 91% da emissão total, enquanto veículos leves que utilizam a gasolina do tipo C, obtida pela mistura da gasolina e etanol anidro (25-27% v/v), representam juntos 98% da emissão total de aldeídos (MMA, 2013). Em ambientes urbanos ricos em NO_x e VOCs durante o período de alta radiação solar há em forte tendência na formação secundária de CCs (ATKINSON, 2000). Estes fatores associados com as emissões diretas de CCs explicam as maiores concentrações de FA e AA obtidos durante o período seco nestes locais.

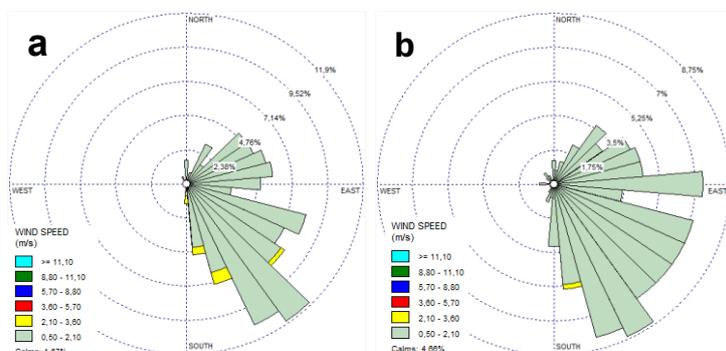
A razão entre as concentrações de compostos carbonílicos (CCs) em diferentes períodos sazonais tem sido utilizada em diversos estudos como indicador da influência da temperatura na etapa de fotooxidação de compostos orgânicos voláteis (VOCs) (HO et al., 2015; SOUZA et al., 2015). No presente estudo, as razões entre os períodos seco e chuvoso (S/C) foram de 1,50 para formaldeído, 1,33 para acetaldeído, 1,41 para acetona, 0,87 para acroleína, 1,39 para propionaldeído, 1,05 para n-butiraldeído, 1,30 para benzaldeído e 1,51 para hexaldeído. Valores de S/C superiores a 1 indicam que a oxidação fotoquímica de VOCs durante o período seco exerce forte influência nas concentrações de CCs.

Em estudo realizado por Villanueva et al. (2021) em Ciudad Real, na Espanha, foram observadas razões ainda mais elevadas: 2,0 para FA e 3,9 para AA. Esses valores refletem a maior variação sazonal de temperatura característica de regiões com estações bem definidas, como o clima temperado continental espanhol. Em contraste, cidades tropicais litorâneas como Salvador apresentam menor amplitude térmica ao longo do ano, o que limita a intensidade dessas variações sazonais nos níveis de CCs.

É importante destacar que as condições meteorológicas mais estáveis durante o período seco também contribuíram para o aumento das concentrações dos CCs nos locais de amostragem. Conforme ilustrado na **Figura 20** esse período foi marcado por ventos mais calmos em comparação ao chuvoso. Velocidades de vento mais elevadas favorecem a dispersão dos poluentes, reduzindo suas

concentrações locais, enquanto a calmaria dos ventos tende a acumular os compostos na atmosfera. Além disso, o transporte atmosférico de poluentes a longas distâncias pode impactar os níveis de poluição nos centros urbanos.

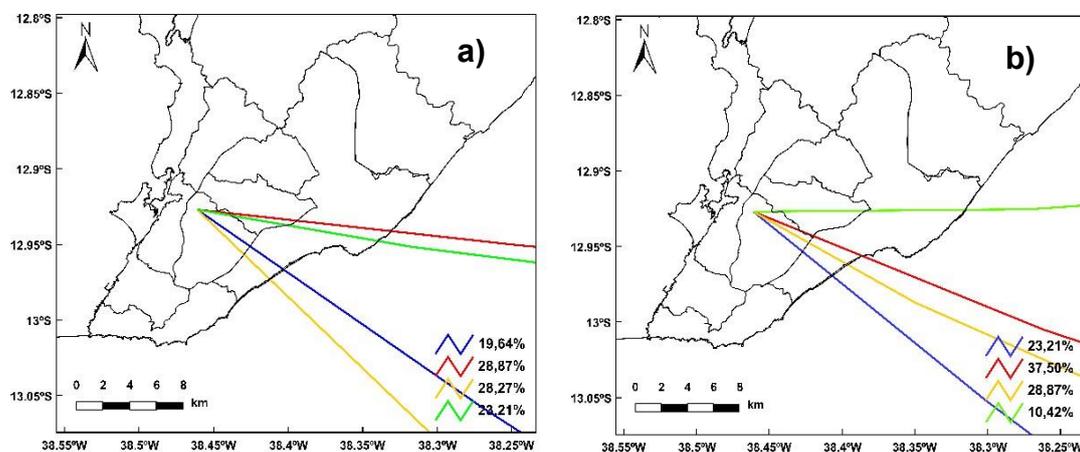
Figura 20. Rosa dos ventos comparando os períodos chuvoso (a) e seco (b) em Salvador



Fonte: Próprio autor

Com o objetivo de entender a origem das massas de ar, foi também realizada neste estudo uma análise de cluster com trajetórias reversas para ambos os períodos sazonais (Figura 21). Devido à proximidade entre os locais e o curto tempo de vida dos CCs na atmosfera, foi escolhida uma resolução temporal de 3h para cada trajetória reversa. Os resultados indicam que as massas de ar que alcançam Salvador têm predominantemente origem no oceano Atlântico, atravessando a cidade no sentido leste-oeste. Esse padrão favorece a dispersão de poluentes emitidos nas regiões litorâneas para áreas mais internas, influenciando a distribuição espacial dos CCs na atmosfera de Salvador.

Figura 21. Análise de cluster da trajetória reversa do fluxo de ar na cidade de Salvador durante os períodos chuvoso (a) e seco (b)



Fonte: Próprio autor

6.3 Razões das concentrações entre compostos carbonílicos

A razão entre as concentrações de formaldeído (C1) e acetaldeído (C2) tem sido utilizada em vários estudos para inferir a origem dos aldeídos presentes na atmosfera. Em áreas urbanas, os valores dessa razão geralmente variam entre 1 e 2, enquanto valores superiores a 2 indicam a presença significativa de emissões de origem biogênica (FENG et al., 2005). No presente estudo, os valores de razão C1/C2 variaram entre 1,10 - 1,37 (média = 1,23) durante o período chuvoso, e entre 1,27 - 1,47 (média = 1,37) no período seco. Esses resultados estão de acordo com os valores típicos em centros urbanos, sugerindo o predomínio de fontes antrópicas de FA e AA nos locais avaliados de Salvador. A **Tabela 4** compara valores de razão C1/C2 obtidos neste estudo com dados reportados em estudos realizados em outras localidades.

Em cidades brasileiras, alguns estudos anteriores a 2015 indicaram que as razões C1/C2 foram predominantemente inferiores a 1. Por exemplo, nas cidades de São Paulo e Londrina, estudos mostraram que o AA é o aldeído mais abundante (PINTO et al., 2014; VASCONCELLOS et al., 2005). Esse padrão foi atribuído ao uso de combustíveis oxigenados na frota veicular, como o HEA (álcool etílico hidratado), o gasool (mistura de gasolina e etanol anidro) e misturas de diesel/biodiesel, que favorecia a emissão de acetaldeído para a atmosfera. Em contrapartida, em anos mais recentes, nas cidades de São Paulo, Belo Horizonte, Londrina, Rio de Janeiro e Salvador, observou-se uma predominância de FA e razões C1/C2 geralmente superiores a 1, refletindo na redução no uso majoritário de HEA como combustível, e aumento no uso de gasool (DA ROCHA et al., 2023; NOGUEIRA et al., 2017; SANTANA et al., 2017; SILVA et al. 2016).

Os valores de C1/C2 quando comparados com resultados obtidos em áreas urbanas onde o uso de combustíveis oxigenados não é comum, verifica-se a predominância de FA, composto mais associado às emissões de motores movidos exclusivamente a gasolina. Nessas regiões, as razões FA/AA foram maiores do que 1 (CERÓN-BRETÓN et al., 2014; DELIKHOON et al., 2018; JIANG et al., 2024; CHENG et al., 2014).

Tabela 4. Razões médias entre as concentrações de compostos carbonílicos (C1/C2 e C2/C3) em áreas urbanas e florestal de outros locais em comparação com este estudo

Nº	Locais	C1/C2	C2/C3	Referência
1	Salvador, Brasil (Urbano, Chuvoso)	1.23	3.21	Este trabalho
	Salvador, Brasil (Urbano, Seco)	1.37	2.93	
2	Ho Chi Minh, Vietnã (Urbano, Chuvoso)	1.22	6.53	Huy et al. (2024)
	Ho Chi Minh, Vietnã (Urbano, Seco)	2.17	6.94	
3	Hong Kong, China (Urbano, Inverno)	1.70	1.40	Cheng et al. (2014)
	Hong Kong, China (Urbano, Verão)	3.70	3.80	
4	Zhangjiajie, China (Floresta, Inverno)	2.82	0.76	Jiang et al. (2024)
	Zhangjiajie, China (Floresta, Verão)	5.14	2.18	
5	Shiraz, Irã (Urbano, Inverno)	2.43		Delikhoon et al. (2018)
	Shiraz, Irã (Urbano, Verão)	1.80		
6	Córdoba, Argentina (Urbano)	1.37	4.86	Baptista et al. (2023)
7	Monterrey, México (Urbano)	1.87	-	Cerón-Bretón et al. (2014)
8	Rio de Janeiro, Brasil (urbano)	1.40	-	Corrêa et al. (2010)
9	Londrina, Brasil (Urbano, Inverno)	0.44	-	Pinto et al. (2014)
	Londrina, Brasil (Urbano, Verão)	0.28	-	
10	São Paulo, Brasil (Urbano)	0.90	-	Vasconcellos et al. (2005)
11	Rio de Janeiro, Brasil (Urbano)	1.80	-	Silva et al. (2016)
12	São Paulo, Brasil (Urbano, Inverno)	1.54	-	Nogueira et al. (2017)
	São Paulo, Brasil (Urbano, Verão)	1.00	-	
13	Salvador, Brasil (Urbano, Seco)	1.22	-	Santana et al. (2017)
14	Belo Horizonte, Brasil (Urbano)	2.40	-	da Rocha et al. (2023)
	Londrina, Brasil (Urbano)	1.80	-	
	Rio de Janeiro, Brasil (Urbano)	1.20	-	
	São Paulo, Brasil (Urbano)	1.20	-	

Fonte: Próprio autor

Além da emissão direta de FA, outros hidrocarbonetos emitidos diretamente por atividades antrópicas podem formar mais formaldeído do que acetaldeído durante o processo de degradação. Adicionalmente, características distintas de cada local relacionadas aos parâmetros meteorológicos, ao perfil da frota veicular e as fontes secundárias de VOCs têm influência nos níveis de FA e AA determinados em cada local, refletindo em diferentes razões C1/C2. O valor médio de C1/C2 encontrado por Santana et al. (2017) em Salvador está de acordo com os resultados deste estudo, sugerindo que, mesmo com o aumento da frota veicular nos últimos anos, não houve mudanças significativas no perfil da frota de veículos (leves e pesados) nem na composição dos combustíveis utilizados. A avaliação

temporal dos compostos FA e AA ao longo dos anos reforça a importância do monitoramento contínuo desses compostos na avaliação da qualidade do ar e como ferramenta auxiliar na decisão de políticas públicas ambientais.

A razão entre acetaldeído (C2) e propionaldeído (C3) é frequentemente utilizada como um indicador de emissões antrópicas, considerando que o propionaldeído é associado exclusivamente a essas fontes. Neste estudo, nos locais avaliados na cidade de Salvador, os valores de C2/C3 variaram entre 2,71 - 3,45 (média = 3,21) no período chuvoso e de 2,12 - 4,61 (média = 2,93) no período seco. Esses resultados sugerem uma forte influência de fontes antrópicas, sendo compatíveis com dados obtidos em outros estudos realizados em áreas urbanas de outros locais, conforme mostrado na **Tabela 4** (BAPTISTA et al., 2023; CHENG et al., 2014).

6.4 Riscos à saúde humana associados aos compostos carbonílicos

6.4.1. Avaliação probabilística dos riscos carcinogênicos ao longo da vida

A **Tabela 5** mostra os valores de LCR (mínimo, média e máximo), além dos percentis de 10th a 95th, obtidos através da simulação de Monte Carlo (MCS) para FA e AA nos locais avaliados na cidade de Salvador, Bahia, considerando os grupos G1, G2 e G3. Embora nenhum valor médio de LCR para ambos os compostos tenha sido maior do que limite de risco superior ($1,0 \times 10^{-4}$), todos os valores médios de LCR ultrapassaram o limite inferior ($1,0 \times 10^{-6}$) da USEPA (USEPA, 2020) considerando os 3 grupos populacionais avaliados. Observa-se também que o grupo G3 apresentou maior suscetibilidade ao risco de câncer, especialmente em relação ao FA, cujos valores médios de LCR nos períodos seco e chuvoso superaram inclusive o limite máximo aceitável de $1,0 \times 10^{-5}$ da Organização Mundial da Saúde - OMS (WHO, 2021a). Conforme as diretrizes da USEPA (2001) para PRA, o valor correspondente ao percentil 95th deve ser adotado como estimativa de limite superior de risco potencial, abordagem adotada neste estudo e também utilizada em alguns trabalhos anteriores (CRUZ et al., 2023, 2025; MOHAMMADI et al., 2020; TEHRANI et al., 2020; KHOSHAKHLAGH et al., 2025; DELIKHOON et al., 2018).

Tabela 5. Avaliação probabilística dos riscos carcinogênicos ao longo da vida (LCR) para formaldeído e acetaldeído obtidos pela simulação de Monte Carlo G1, G2 e G3 na cidade de Salvador – Bahia nos períodos chuvoso e seco

	LCR					
	Período Chuvoso			Período Seco		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3
Formaldeído						
Média	3.52E-06	5.86E-06	1.27E-05	5.21E-06	8.79E-06	1.92E-05
Mínimo	1.55E-07	6.76E-07	2.80E-06	1.01E-07	8.58E-07	3.06E-06
Máximo	3.31E-05	4.64E-05	5.01E-05	6.31E-05	7.42E-05	9.04E-05
10th	9.42E-07	2.69E-06	7.55E-06	1.30E-06	3.75E-06	1.02E-05
20th	1.34E-06	3.40E-06	8.82E-06	1.88E-06	4.80E-06	1.22E-05
30th	1.73E-06	3.99E-06	9.88E-06	2.49E-06	5.69E-06	1.40E-05
40th	2.18E-06	4.58E-06	1.09E-05	3.12E-06	6.61E-06	1.58E-05
50th	2.66E-06	5.19E-06	1.19E-05	3.81E-06	7.56E-06	1.77E-05
60th	3.25E-06	5.87E-06	1.31E-05	4.73E-06	8.64E-06	1.98E-05
70th	4.00E-06	6.70E-06	1.45E-05	5.82E-06	1.00E-05	2.21E-05
80th	5.14E-06	7.85E-06	1.62E-05	7.50E-06	1.20E-05	2.52E-05
90th	7.08E-06	9.82E-06	1.89E-05	1.04E-05	1.53E-05	2.99E-05
95th	9.22E-06	1.17E-05	2.13E-05	1.39E-05	1.85E-05	3.49E-05
Acetaldeído						
Média	1.36E-06	2.27E-06	4.97E-06	1.82E-06	1.41E-06	6.66E-06
Mínimo	4.69E-08	2.39E-07	1.08E-06	7.06E-08	1.80E-05	1.15E-06
Máximo	1.32E-05	1.82E-05	2.21E-05	1.81E-05	2.30E-05	2.70E-05
10th	3.55E-07	1.02E-06	2.79E-06	4.64E-07	1.67E-06	3.62E-06
20th	5.13E-07	1.28E-06	3.31E-06	6.66E-07	1.98E-06	4.31E-06
30th	6.57E-07	1.50E-06	3.72E-06	8.77E-07	2.29E-06	4.89E-06
40th	8.26E-07	1.72E-06	4.15E-06	1.10E-06	2.63E-06	5.48E-06
50th	1.02E-06	1.98E-06	4.60E-06	1.36E-06	3.01E-06	6.12E-06
60th	1.24E-06	2.26E-06	5.11E-06	1.65E-06	3.49E-06	6.83E-06
70th	1.55E-06	2.61E-06	5.68E-06	2.06E-06	4.16E-06	7.65E-06
80th	1.99E-06	3.07E-06	6.42E-06	2.63E-06	5.25E-06	8.78E-06
90th	2.75E-06	3.83E-06	7.60E-06	3.67E-06	1.41E-07	1.04E-05
95th	3.57E-06	4.69E-06	8.69E-06	4.84E-06	6.42E-06	1.20E-05

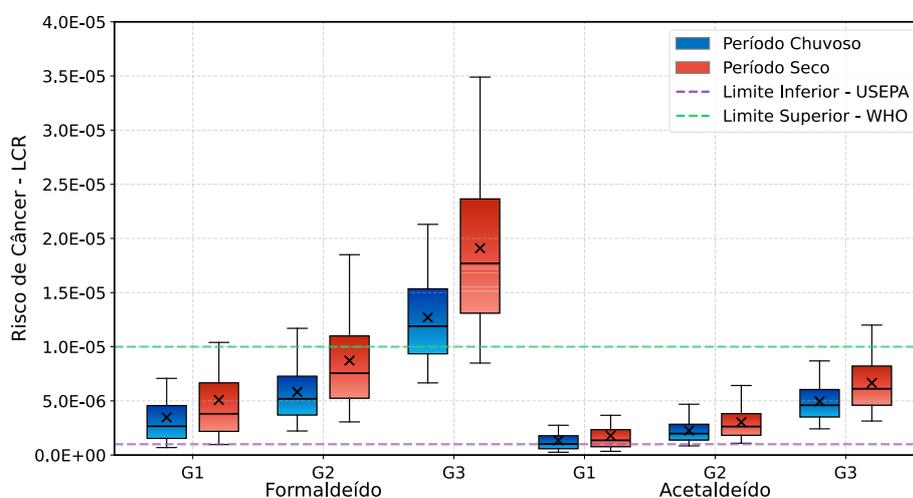
Fonte: Próprio autor

A **Figura 22** resume os dados estatísticos referentes aos valores de LCR para os compostos FA e AA, obtidos através da PRA, considerando os três grupos da população na cidade de Salvador nos períodos seco e chuvoso avaliados. Os valores estimados de LCR (95th) associados ao FA e AA foram $9,22 \times 10^{-6}$, $1,17 \times 10^{-5}$, $2,13 \times 10^{-5}$ e $3,57 \times 10^{-6}$, $4,69 \times 10^{-6}$, $8,69 \times 10^{-6}$ durante o período chuvoso, e $1,39 \times 10^{-5}$, $1,85 \times 10^{-5}$, $3,49 \times 10^{-5}$ e $4,84 \times 10^{-6}$, $6,42 \times 10^{-6}$, $1,20 \times 10^{-5}$ durante o período seco, para os grupos G1, G2 e G3, respectivamente (**Tabela 5, Figura 22**). Os resultados mostrados na **Figura 22** também revelam que todos os valores de LCR foram

maiores durante o período seco em comparação ao período chuvoso para FA e AA, seguindo o mesmo padrão das concentrações obtidas para esses compostos nestes períodos.

Adicionalmente, considerando os dois períodos estudados e os três grupos da população, os valores para FA e AA neste percentil foram de 9 – 35 e 3,6 – 12 vezes superiores ao limite inferior ($1,0 \times 10^{-6}$) estabelecido pela USEPA, respectivamente. No caso do FA, a maioria dos valores neste percentil estão também acima do limite máximo aceitável de $1,0 \times 10^{-5}$ recomendada pela OMS, sendo até 3,5 vezes superior a este limite. Esses resultados indicam que os riscos carcinogênicos são elevados para todas as faixas etárias, em ambos os períodos, e conseqüentemente ao longo do ano. Isso reforça a urgência da implementação de medidas preventivas para reduzir os riscos de câncer associados a exposição a FA e AA por inalação pela população de Salvador.

Figura 22. Diagrama de boxplot para os valores de LCR para formaldeído e acetaldeído considerando os grupos G1, G2 e G3 na cidade de Salvador-Bahia, durante os períodos chuvoso e seco em 2024

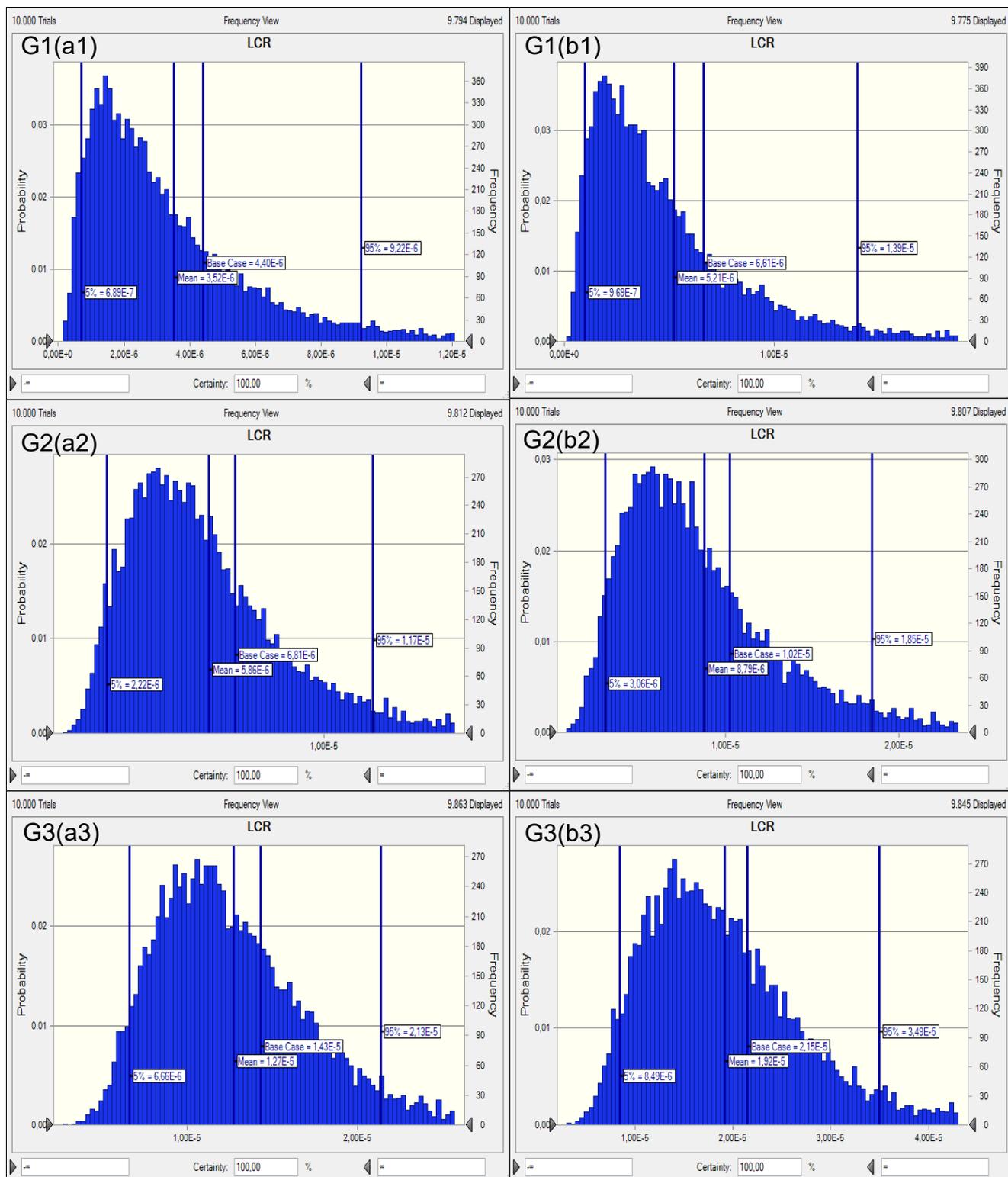


As barras superior e inferior mostram os percentis 5 e 95th. As linhas na parte superior e inferior da caixa correspondem aos percentis 20 e 80, as linhas dentro das caixas mostram os valores medianos e o “x” representa os valores médios.

Fonte: Próprio autor

As Figuras 23 e 24 representam as distribuições de probabilidade dos riscos carcinogênicos para FA e AA considerando os 3 grupos da população exposta com diferentes faixas etárias dentro de um intervalo de confiança de 5 a 95% na cidade de Salvador durante os períodos chuvoso e seco.

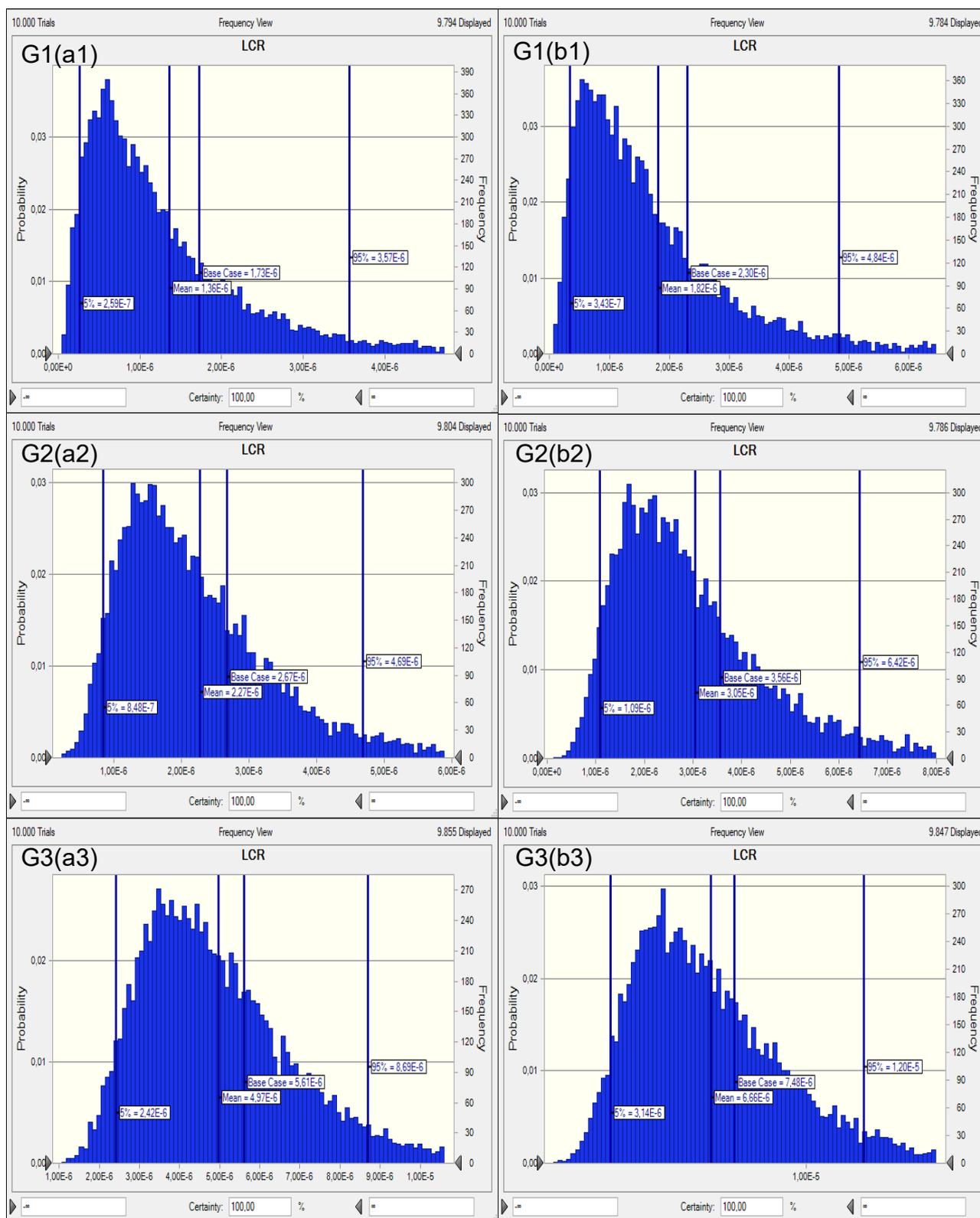
Figura 23. Distribuições de probabilidade dos riscos carcinogênicos para o formaldeído considerando três grupos da população exposta com diferentes faixas etárias (G1, G2 e G3), nos períodos chuvoso (a1, a2, a3) e seco (b1, b2, b3) na cidade de Salvador, Bahia, Brasil



O valor base (*base case*) corresponde ao valor de LCR pela análise de risco determinística.

Fonte: Próprio autor

Figura 24. Distribuições de probabilidade dos riscos carcinogênicos para o acetaldeído considerando três grupos da população exposta com diferentes faixas etárias (G1, G2 e G3), nos períodos chuvoso (a1, a2, a3) e seco (b1, b2, b3) na cidade de Salvador, Bahia, Brasil



O valor base (*base case*) corresponde ao valor de LCR pela análise de risco determinística.

Fonte: Próprio autor

O grupo G3 apresentou os maiores valores de LCR em todos os cenários avaliados no percentil 95. Além disso, mesmo no percentil 5th, que representa a menor estimativa de risco potencial, os valores de LCR para FA e AA referentes ao grupo G3 estiveram acima do limite aceitável pela USEPA, tanto no período seco quanto no chuvoso. Esses resultados indicam que a população adulta de Salvador apresenta maior suscetibilidade ao desenvolvimento de câncer devido à exposição a esses compostos, em função do maior tempo de exposição.

É possível observar também nas **Figuras 23 e 24** que os valores obtidos na análise de risco determinística (DRA) apresentados também na distribuição de probabilidade (como *Base Case*) se encontram em percentis maiores do que os valores obtidos pela análise probabilística, evidenciando que o viés mais conservador adotado pelo modelo determinístico visando o pior cenário possível superestima os valores de riscos em comparação ao valor mais provável.

Os valores médios dos riscos carcinogênicos para o formaldeído obtidos pelo método determinístico se encontram entre os percentis 70 – 75% para os grupos G1 e G2 e 60 – 70% para o grupo G3 nos dois períodos estudados. Os valores obtidos para o acetaldeído apresentaram a mesma tendência observada para o formaldeído. Com base nessas observações é possível afirmar que os valores de LCR obtidos pelo método probabilístico que se encontram abaixo desta faixa de percentis apresentaram valores igual ou menores do que os valores pela obtidos no método determinístico.

Visando avaliar o percentual da população exposta livre dos riscos carcinogênicos associados ao formaldeído (FA) e ao acetaldeído (AA), foram identificados, para cada grupo populacional e em ambos os períodos (seco e chuvoso), os percentis correspondentes ao limite inferior de risco estabelecido pela USEPA ($1,0 \times 10^{-6}$). Para o formaldeído, durante o período chuvoso, os percentis associados ao valor de $1,0 \times 10^{-6}$ foram de 11,16% para o grupo G1 e 0,05% para o grupo G2. Isso significa que 88,84% (G1) e 99,95% (G2) da população exposta estão suscetíveis ao risco de câncer. No grupo G3, o valor mínimo de risco estimado já se encontrava acima do limite da USEPA, indicando que 100% da população desse grupo está potencialmente exposta a risco carcinogênico. Durante o período seco, observou-se um padrão semelhante, com percentis de 5,4% (G1)

e 0,03% (G2), o que implica que 94,6% (G1) e 99,97% (G2) da população estão suscetíveis, enquanto o grupo G3 manteve risco acima do limite para toda a população exposta.

Em relação ao acetaldeído, no período chuvoso, os percentis associados ao limite da USEPA foram de 49,11% para o grupo G1 e 9,74% para o grupo G2. Isso significa que 50,89% (G1) e 90,26% (G2) da população estão suscetíveis ao risco de câncer. No período seco, os percentis foram de 35,36% (G1) e 3,24% (G2), elevando a proporção da população suscetível para 64,64% (G1) e 96,76% (G2). Assim como no caso do formaldeído, o grupo G3 apresentou valores de risco mínimo acima de $1,0 \times 10^{-6}$ em ambos os períodos, indicando que 100% da população desse grupo está exposta a risco carcinogênico.

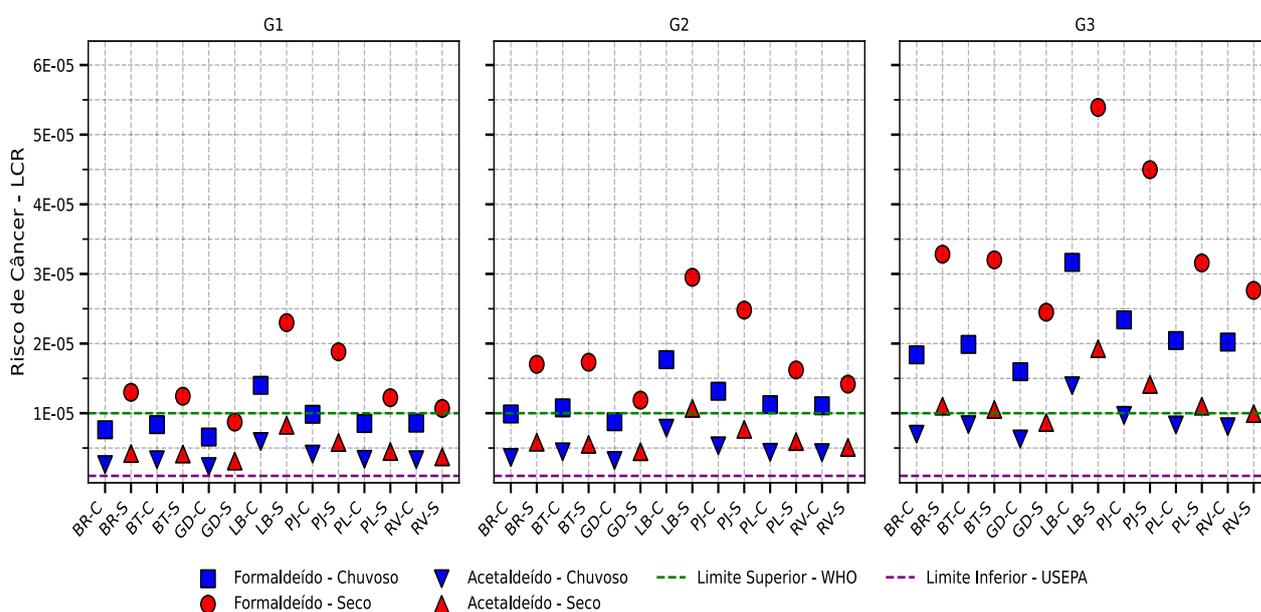
Os resultados demonstram que, à medida que aumenta a faixa etária, cresce também o percentual da população suscetível ao desenvolvimento de câncer, sendo o grupo G3 (adultos) o mais vulnerável, especialmente em relação à exposição ao FA. A análise da Tabela 5 reforça essa conclusão, mostrando que os valores de LCR para o grupo G3, associados ao FA, superam o limite superior de risco ($1,0 \times 10^{-5}$) já a partir do percentil 40th no período chuvoso, e do percentil 10th no período seco. Isso indica que a maioria dos indivíduos desse grupo está exposta a níveis de risco carcinogênico muito superiores aos limites considerados aceitáveis estabelecidos pela USEPA e OMS.

Neste estudo, visando também avaliar os níveis dos riscos carcinogênicos associados ao FA e AA nos diferentes locais avaliados em Salvador, os valores de LCR foram estimados em cada local de amostragem. A **Figura 25** apresenta a distribuição dos riscos carcinogênicos (LCR) no percentil 95th associados à exposição por inalação ao FA e AA, considerando três grupos da população exposta nos 7 locais de amostragem em Salvador nos períodos seco e chuvoso.

Os resultados mostram que todos os grupos avaliados (G1, G2 e G3) apresentaram valores de LCR superiores ao limite inferior ($1,0 \times 10^{-6}$) da USEPA, em todos os locais e períodos avaliados, evidenciando risco potencial à saúde da população de Salvador. Para FA, o grupo G1 (0 – 5 anos) apresentou valores de LCR maiores do que o limite superior estabelecido pela OMS ($1,0 \times 10^{-5}$) em vários dos locais avaliados, especialmente durante o período seco. Em relação ao grupo

G2 (6 - 19 anos), a distribuição dos valores de LCR acima de $1,0 \times 10^{-5}$ foi mais homogênea, indicando uma exposição preocupante para este grupo. Observou-se também que, os valores de LCR relacionados à exposição ao FA foram mais dominantes em comparação com os valores para AA, tendo o mesmo padrão observado no grupo G1.

Figura 25. Distribuição dos valores de LCR (P95th) para formaldeído e acetaldeído, considerando os 3 grupos da população exposta por inalação nos sete locais de amostragem em Salvador nos períodos chuvoso e seco em 2024



Fonte: Próprio autor

O grupo G3 (20 – 70 anos) apresentou o cenário mais crítico, com a maioria dos valores de LCR ultrapassando o limite superior recomendado pela OMS, tanto para FA quanto para AA. Diferentemente dos demais grupos, os riscos associados ao AA foram mais expressivos neste grupo, principalmente no período seco. Os locais LB (Lobato) e PJ (Pirajá) destacaram-se por apresentarem os maiores valores de LCR para FA e AA em ambos os períodos. Essas regiões são caracterizadas por intenso tráfego veicular, com elevada circulação de veículos pesados e transporte público, cujas emissões contribuem significativamente para a concentração destes compostos na atmosfera. Além disso, condições meteorológicas típicas do período seco, como altas temperaturas e radiação solar, além de baixa precipitação, favorecem a acumulação desses poluentes no ar.

Esses resultados reforçam a importância do monitoramento contínuo da qualidade do ar na cidade de Salvador, especialmente nestas áreas com tráfego intenso, bem como a necessidade de estratégias voltadas à redução de emissões veiculares e proteção da saúde das populações mais vulneráveis.

Estudos recentes conduzidos em diferentes locais do mundo, incluindo áreas urbanas, utilizando DRA ou PRA, têm avaliado os riscos carcinogênicos associados à exposição por inalação a FA e AA (**Tabela 6**). Alguns destes estudos observaram variações sazonais nos valores de risco carcinogênico ao longo da vida (LCR) para FA e AA. Por exemplo, Delikhoon et al. (2018) em Shiraz, Irã, realizaram uma análise probabilística (PRA) de LCR e os valores obtidos para FA e AA no percentil 95th, oscilaram entre $9,71 \times 10^{-6}$ - $5,83 \times 10^{-5}$ e $9,69 \times 10^{-6}$ - $9,25 \times 10^{-5}$ no verão, e entre $7,81 \times 10^{-6}$ - $3,12 \times 10^{-5}$ e $7,55 \times 10^{-6}$ - $2,18 \times 10^{-5}$ no inverno, respectivamente. Cruz et al. (2023) em Salvador, Brasil, em estudo conduzido utilizando a PRA, os valores de LCR obtidos para FA no percentil 95th variaram entre $1,83 \times 10^{-5}$ - $6,55 \times 10^{-5}$ no período seco, e de $7,97 \times 10^{-6}$ - $2,40 \times 10^{-5}$ no período chuvoso. No estudo de Santana et al. (2019) também na cidade de Salvador utilizando a DRA, os valores médios de LCR encontrados nos períodos chuvoso e seco foram $(7,2 \pm 1,2) \times 10^{-6}$ e $(1,4 \pm 0,81) \times 10^{-5}$ para FA e $(4,0 \pm 1,0) \times 10^{-7}$ e $(2,2 \pm 0,16) \times 10^{-6}$ para AA, respectivamente.

Esses resultados são compatíveis com aqueles obtidos neste estudo, onde os valores de LCR para FA e AA foram mais elevados durante o período seco em comparação ao chuvoso, seguindo o mesmo padrão das concentrações. Essa tendência de aumento nos valores de LCR estimados sob condições de maior radiação solar e temperatura pode ser atribuída ao aumento das emissões e à intensificação das reações fotoquímicas, o que reforça a consistência entre diferentes estudos sobre o comportamento sazonal de CCs.

Outros estudos relataram variações nos resultados obtidos de LCR de acordo com as faixas etárias avaliadas de diferentes grupos da população exposta. Huy et al. (2024) e Cruz et al. (2023) avaliaram os riscos carcinogênicos para FA e AA, ou apenas para FA, considerando seis e três faixas etárias distintas, respectivamente, e reportaram um aumento progressivo dos valores de LCR com o aumento das faixas etárias, com os maiores riscos estimados para adultos e os menores para crianças. Tendência semelhante foi observada no presente estudo.

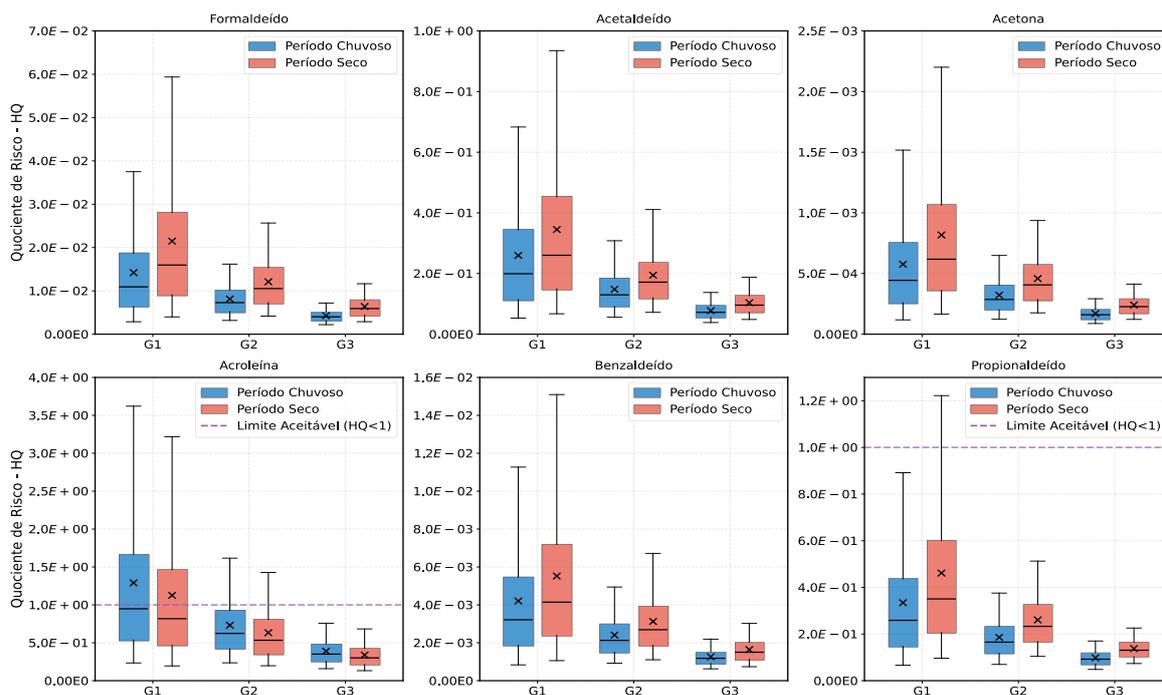
No entanto, Cerón-Bretón et al. (2017), em Monterrey, México, relataram valores médios de LCR para FA ligeiramente maiores em crianças ($6,11 \times 10^{-5}$) do que em adultos ($5,82 \times 10^{-5}$). Para AA, a diferença foi ainda mais pronunciada, com valores de $4,67 \times 10^{-5}$ para crianças e $2,47 \times 10^{-5}$ para adultos. De forma semelhante, Delikhoon et al. (2018) realizaram uma PRA para FA e AA considerando 11 faixas etárias distintas da população da cidade de Shiraz no Irã, e os valores de LCR apresentaram uma diminuição à medida que aumentam as faixas etárias, apresentando valores menores para a população adulta > 80 anos e valores maiores para o grupo de bebês < 1 ano. Em outro estudo, de Da Rocha et al. (2023) em cinco centros urbanos brasileiros (São Paulo, Belo Horizonte, Londrina, Rio de Janeiro e Salvador) também utilizando a DRA, estimou-se os valores de LCR considerando 3 diferentes faixas da população, os resultados médios para FA foram $4,38 \times 10^{-5}$ (bebês), $2,78 \times 10^{-5}$ (crianças) e $1,76 \times 10^{-5}$ (adultos) e para acetaldeído foram de $4,45 \times 10^{-6}$ (bebês), $2,92 \times 10^{-6}$ (crianças) e $1,62 \times 10^{-6}$ (adultos). Esta inversão nos valores de LCR para diferentes faixas etárias está relacionada com os dados inseridos para cada parâmetro de entrada na equação de risco. Por exemplo, considerando que na avaliação de risco carcinogênico o valor de AT é fixo, quando se utiliza um valor de ED em comum para toda população ou de qualquer outra variável que esteja no numerador da equação de risco, o grupo de menor faixa etária se torna o mais sensível os efeitos adversos (RAJASEKHAR et al., 2020).

6.4.2. Avaliação probabilística dos riscos não carcinogênicos

A **Figura 26** mostra os dados estatísticos dos riscos não carcinogênicos (expressos como HQ) referentes aos compostos formaldeído, acetaldeído, acetona, acroleína, benzaldeído e propionaldeído, obtidos através da PRA para os 3 grupos da população exposta durante períodos seco e chuvoso de 2024 em Salvador. Os compostos formaldeído, acetaldeído, acetona, benzaldeído e propionaldeído apresentaram valores abaixo do limite aceitável ($HQ \leq 1$) estabelecido pela USEPA considerando todos os grupos expostos para ambos os períodos. A acroleína foi o único composto que apresentou valores de $HQ > 1$ para 2 grupos da população exposta nos períodos avaliados. Os resultados obtidos foram 3,62 (G1) e 1,62 (G2) no período chuvoso, e 3,22 (G1) e 1,42 (G2) no período seco, e, portanto, os valores de HQ estão cerca de três vezes acima do limite

aceitável ($HQ \leq 1$), indicando possíveis riscos de efeitos crônicos decorrentes da exposição a este composto. As distribuições de probabilidade dos riscos não carcinogênicos estão dispostas no **Apêndice B**.

Figura 26. Estimativas dos riscos não cancerígenos para formaldeído, acetaldeído, acetona, acroleína, benzaldeído e propionaldeído, obtidos por simulação de Monte Carlo para 3 grupos com diferentes faixas etárias (G1, G2, G3) em períodos chuvoso e seco de 2024 na cidade de Salvador, Bahia



As barras superior e inferior mostram os percentis 5 e 95th. As linhas na parte superior e inferior da caixa correspondem aos percentis 20 e 80, as linhas dentro das caixas mostram os valores medianos e o "x" representa os valores médios.

Fonte: Próprio autor

Neste estudo, a avaliação dos riscos não cancerígenos totais (expressos como HI) considerando os compostos formaldeído, acetaldeído, acetona, acroleína, benzaldeído e propionaldeído foi realizada pela soma dos valores de HQ referentes ao percentil 95th. Os valores de HI obtidos para os grupos G1, G2 e G3 foram 5,43, 2,42, e 1,09, respectivamente. Os resultados mostram que os valores de risco cumulativo para todos os grupos estão acima do limite aceitável estabelecido pela USEPA. Os valores de HI para os grupos G1 e G2 representaram 88% do risco total, mostrando que a exposição combinada a estes compostos causa efeitos adversos à saúde da população de Salvador, especialmente para os grupos com menor faixa etária.

Diferente do observado para os riscos carcinogênicos, onde o grupo G3 foi o mais sensível, o grupo G1 demonstrou maior vulnerabilidade aos riscos não carcinogênicos. Isto pode ser explicado através do cálculo do de LCR, no qual o tempo de exposição (AT) é padronizado em 70 anos para todos os grupos etários, conforme diretrizes da USEPA (2009), o que pode subestimar os riscos potenciais à medida que diminui a faixa etária. Em contrapartida, na estimativa dos riscos não carcinogênicos, o valor de AT é ajustado de acordo com a duração da exposição (ED) de cada grupo, permitindo uma caracterização mais exata desses riscos. Nesse contexto, populações de menor faixa etária são as mais sensíveis à exposição aos compostos carbonílicos.

Os valores de HQ para FA e AA obtidos neste estudo foram comparáveis aos de centros urbanos em outras regiões (**Tabela 6**). Jiang et al. (2024, 2019) realizaram estudos na região de Zhangjiajie e na cidade de Changsha (China). Os valores de HQ para FA e AA na região de Zhangjiajie foram de 0,32 e 0,15 no inverno, e de 0,75 e 0,17 no verão, respectivamente. Em Changsha, os valores de HQ foram de 0,28 (FA) e 0,18 (AA). No estudo conduzido por Ceron-Bretón et al. (2017), na região metropolitana de Monterrey (México), os valores de HQ encontrados foram de 0,92 para FA e 0,89 para AA. Da Rocha et al. (2023), em cinco centros urbanos brasileiros (São Paulo, Belo Horizonte, Londrina, Rio de Janeiro e Salvador), também registraram valores inferiores a 1 para ambos os compostos, compatíveis com os resultados encontrados neste estudo.

Por outro lado, os valores obtidos neste trabalho foram menores que os relatados por Huy et al. (2024) em Ho Chi Minh, Vietnã, onde os valores de HQ para FA e AA variaram entre 0,55–1,85 e 0,44–2,84, respectivamente, com maior sensibilidade observada nas crianças. Para o propionaldeído, os valores variaram entre 0,13 e 0,89, faixa semelhante à observada neste estudo.

Tabela 6. Valores médios de LCR e HQ para os compostos formaldeído e acetaldeído obtidos em outros locais comparados com este estudo

Localização	Características do local	Período de amostragem	Formaldeído		Acetaldeído		Referência
			Valores de LCR	Valores de HQ	Valores de LCR	Valores de HQ	
Salvador, Brasil	Cidade urbana costeira Tráfego veicular	22-ago. a 05-set. (2024) 05 a 19 dez. (2024)	1,41E-05	0,02	5,65E-06	0,38	Este estudo
			2,24E-05	0,03	7,75E-06	0,51	
Pequim, China	Área urbana Tráfego veicular intenso	Maio a Ago.(2019) Jun. a Set.(2020)	6,78E-05	1,07	1,91E-05	0,69	Li et al. (2023)
			5,31E-05	0,84	1,01E-05	0,36	
Bangkok, Tailândia	Área urbana; Tráfego veicular intenso	Set. (2012) e Mar. (2013)	3,43E-06	-	2,30E-06	-	Kanjanasiranont et al. (2016)
Hong Kong, China	Área urbana;	Maio a Jul. (2014)	4,38E-05	-	-	-	Deng et al. (2016)
Zhangjiajie, China	Área urbana ; Parque turístico com presença de vegetação	Maio (2016) a Jan. (2017)	3,38E-05	0,54	4,32E-06	0,16	Jiang et al. (2024)
Ho Chi Minh, Vietnã	Área urbana	2012 - 2019	3,64E-05	1,2	7,63E-06	1.40	Huy et al. (2024)
Monterrey, México	Área urbana e industrial; Atividade comercial; Tráfego veicular intenso.	2011 - 2012	5,90E-05	0,92	3,57E-05	0.89	Cerón-Bretón et al. (2017)
Hong Kong, China	Área urbana costeira	ago. (2020) e set. (2021)	2,49E-05	0,45	1,35E-06	0.16	Yang et al. (2025)
Salvador, Brasil	Área urbana costeira	jul. a ago. (2015) nov. a dez. (2015)	7,20E-06	0,02	4,00E-07	0,14	Santana et al. (2019)
			1,40E-05	0,04	2,20E-06	0,11	
Hangzhou, China	Área urbana	mar. a abril (2006)	1,30E-03	-	6,20E-05	-	Weng et al. (2009)
Brasil - São Paulo, Belo Horizonte, Londrina, Rio de Janeiro, Salvador	Áreas urbanas	Ago. (2017) a Jun. (2018)	1,70E-05	0,05	2,40E-06	0,96	da Rocha et al. (2023)
			2,20E-05	0,07	1,70E-06	0,66	
			1,60E-05	0,05	1,70E-06	0,66	
			1,00E-05	0,03	1,70E-06	0,68	
Shiraz, Irã	Cidades urbanas costeiras	22-jun. a 22-jul. (2017) 22-dez. (2017) a 18-jan. (2018)	1,30E-05	0,04	8,10E-06	0,32	Delikhoon et al. (2018)
			9,73E-05	4,18	9,08E-05	2,38	
			6,31E-05	2,38	6,43E-05	0,42	

Fonte: Próprio autor

6.4.3. Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade representa uma etapa importante na análise de risco probabilística, pois através dela é possível caracterizar as variáveis de maior influência nos valores de risco. Esta análise estima a correlação entre os valores gerados na distribuição de saída com os valores numéricos simulados para as variáveis de entrada. As variáveis que possuem maiores correlações são consideradas mais sensíveis no modelo de risco, e, portanto, qualquer mudança na distribuição de probabilidade pode impactar profundamente as estimativas de risco (USEPA, 2001).

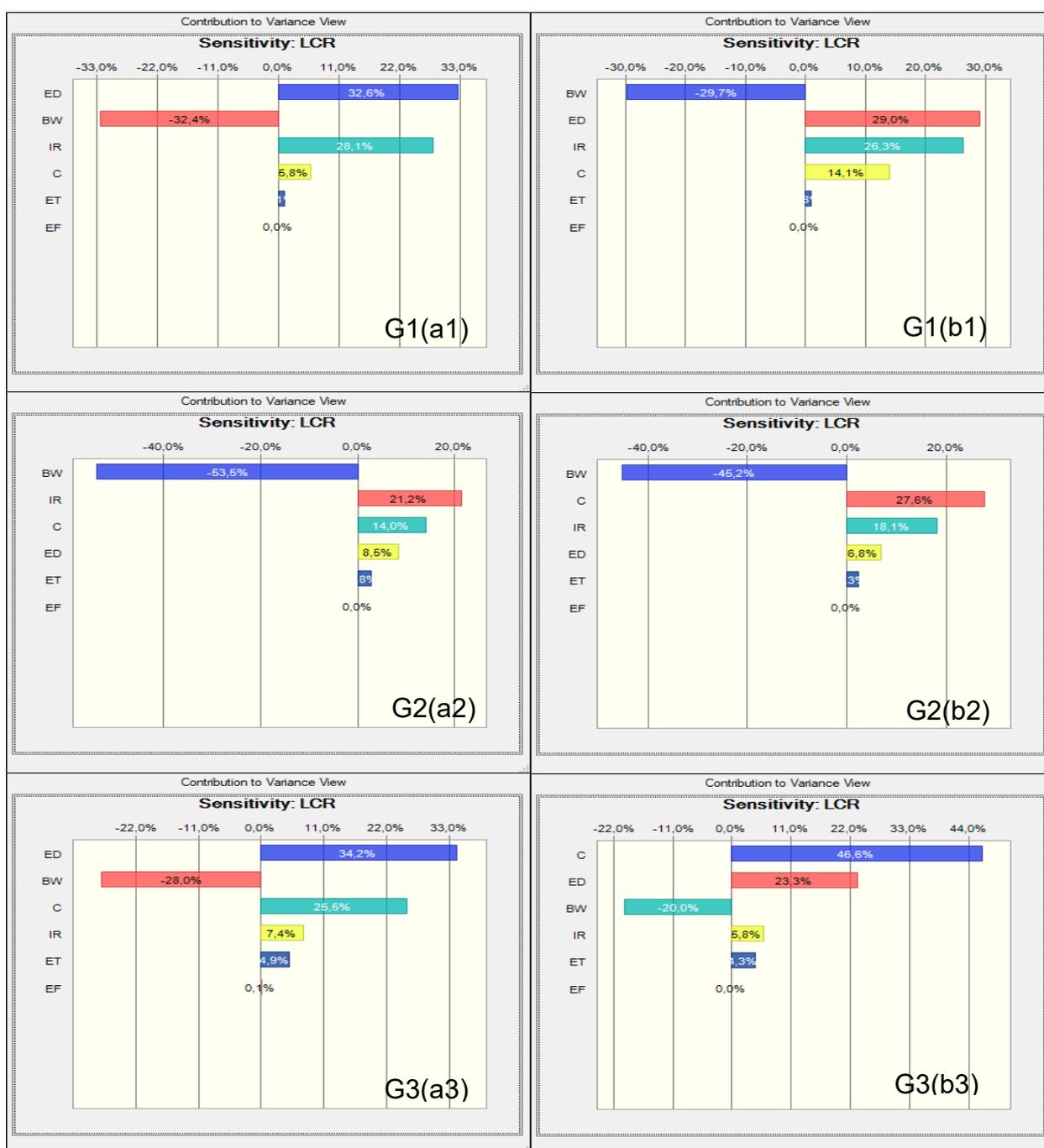
A análise de sensibilidade foi empregada nesse estudo com a finalidade de avaliar as principais fontes de variabilidade nos valores de LCR e HQ obtidos na avaliação de risco. A análise permite avaliar magnitude e direção da correlação entre os valores de entrada e saída. Os resultados da análise de sensibilidade relacionados ao risco de câncer para os três grupos da população exposta estão representados nas **Figuras 27 e 28**, considerando os dados obtidos para FA e AA em ambos os períodos estudados. É possível observar que as três variáveis que mais contribuíram para os valores de risco de câncer do grupo G1 foram ED (28,7 – 32,6%), BW (-29,7 – -32,4%) e IR (26,2 – 28,1%), no grupo G2 as variáveis que mais contribuíram foram BW (-44,7 – -53,5%), IR (18,1 – 21,2%) e C (14,0 – 27,6%), e o grupo G3 teve maior contribuição das variáveis ED (22,4 – 34,2%), BW (-20,0 – -28,0%) e C (25,5 – 47,4%).

A duração da exposição (ED) e o peso corporal (BW) são as variáveis que mais influenciaram na variabilidade dos valores de LCR para os grupos de menor faixa etária, por outro lado, a variabilidade nos resultados de risco do grupo G3 foi impactada principalmente pelos valores de concentração (C). Os resultados da análise de sensibilidade para os riscos não carcinogênicos (**Apêndice C**) seguiram a mesma tendência observada para os riscos carcinogênicos para a maioria dos compostos.

O peso corporal apresentou correlação negativa com os valores de risco, ao contrário dos demais parâmetros. Esta tendência é observada pelo fato deste parâmetro ser inversamente proporcional aos valores de risco, conforme pode ser

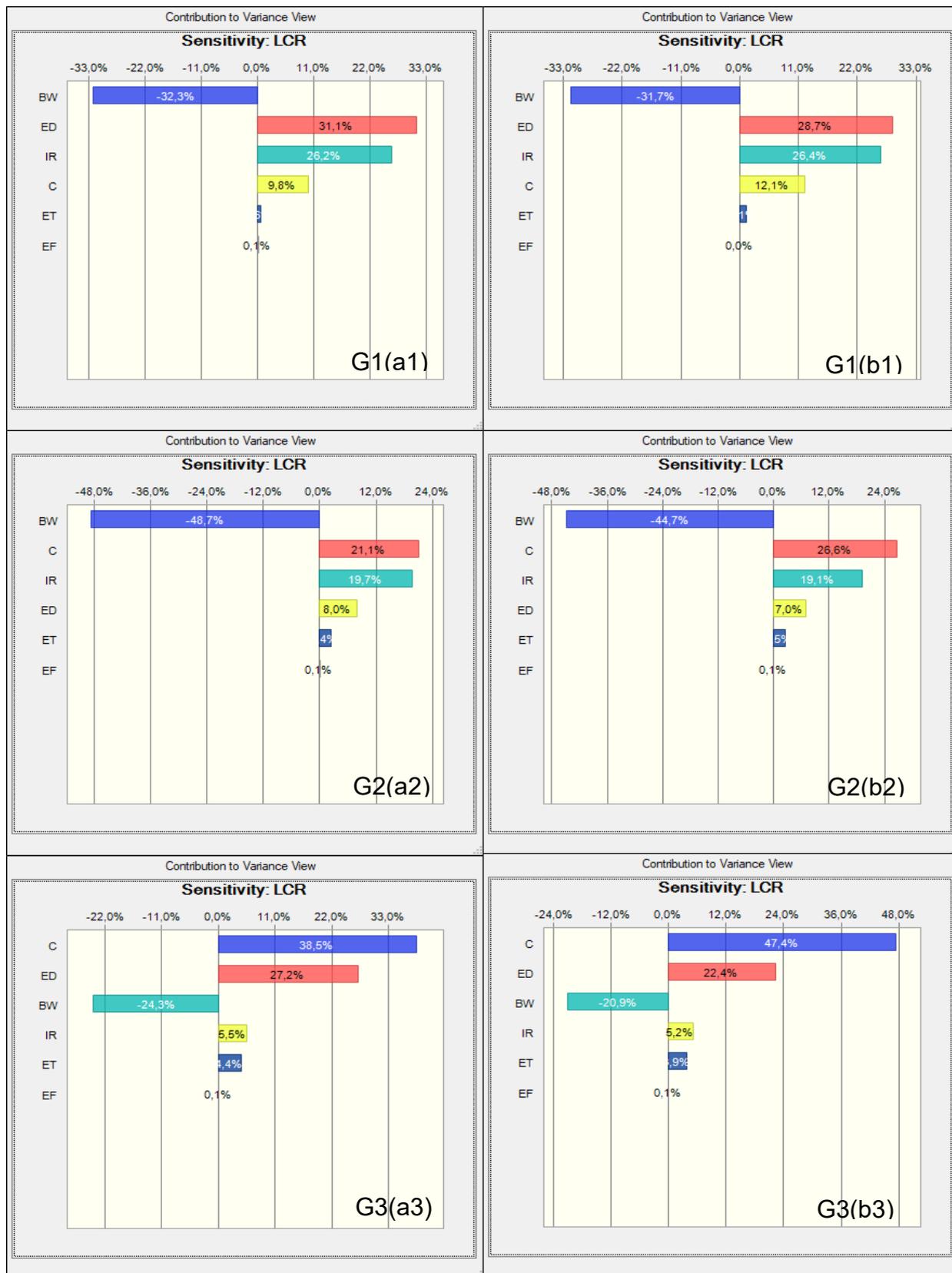
observado na equação de risco. De acordo com Rajasekhar et al. (2020), uma correlação negativa entre BW e os valores de risco, em uma avaliação de risco com grupos associados a diferentes durações de exposição, significa que os receptores com maiores valores de BW estariam apresentando maiores riscos à saúde quando comparados aos receptores de peso corporal mais leve.

Figura 27. Resultados das análises de sensibilidade do LCR para formaldeído nos períodos chuvoso (a, b, c) e seco (d, e, f) considerando diferentes faixas etárias (G1, G2, G3) na cidade de Salvador, Bahia, Brasil



Fonte: Próprio autor

Figura 28. Resultados das análises de sensibilidade do LCR para acetaldeído nos períodos chuvoso (a, b, c) e seco (d, e, f) considerando diferentes faixas etárias (G1, G2, G3) na cidade de Salvador, Bahia, Brasil



Fonte: Próprio autor

6.5 Análise estatística multivariada

6.5.1 PCA e HCA

A análise multivariada foi empregada para determinar e avaliar as relações entre as concentrações de 8 CCs presentes na atmosfera da cidade de Salvador-BA em períodos seco e chuvoso, 7 poluentes atmosféricos legislados (CO, NO₂, NO, NO_x, O₃, PM₁₀, PM_{2,5}) e 5 parâmetros meteorológicos (velocidade do vento - WS, umidade relativa do ar- RH, precipitação - PPT, temperatura - T e radiação solar - SI). Valeraldeído e m-tolualdeído não foram considerados na análise multivariada, pois só foram determinados no período chuvoso.

Uma matriz de dados (42x20) foi gerada para a realização da análise exploratória. Os resultados da amostragem em triplicata nos sete locais de amostragem durante as estações chuvosa e seca foram organizadas em linhas, enquanto as informações sobre os compostos carbonílicos, poluentes atmosféricos convencionais e parâmetros meteorológicos foram dispostos em colunas. Os dados foram pré-processados por escalonamento automático, eliminando a influência das diferenças de ordem de magnitude entre os dados.

As duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) foram selecionados para caracterização dos dados porque apresentaram autovalores maiores que 1 e juntos explicaram 63,74% da variância total dos dados, portanto mais da metade da variância descrita (**Tabela 7**). PC1 acumulou 50,62% da variância dos dados e as variáveis que mais contribuíram para a caracterização dos dados foram as variáveis meteorológicas (T, PPT, RH e SI), os poluentes convencionais (NO, NO₂, NO_x, PM₁₀ e PM_{2,5}) e os compostos formaldeído (FA) e acetaldeído (AA), por serem as variáveis com maiores pesos absolutos neste PC, conforme **Tabela 7**. Analisando PC1, observa-se correlações positivas fortes entre as variáveis T, SI, NO, NO₂, NO_x, FA e AA (**Figura 29 (a) e Tabela 7**). Estas correlações evidenciam o papel importante que a temperatura desempenha na formação secundária dos compostos formaldeído e acetaldeído na atmosfera urbana através de reações fotoquímicas. Além disso, em ambientes urbanos com altas concentrações de NO_x (NO + NO₂) as reações entre os radicais peróxidos com NO gera como produtos

NO₂ e compostos carbonílicos, reforçando a correlação positiva entre esses compostos.

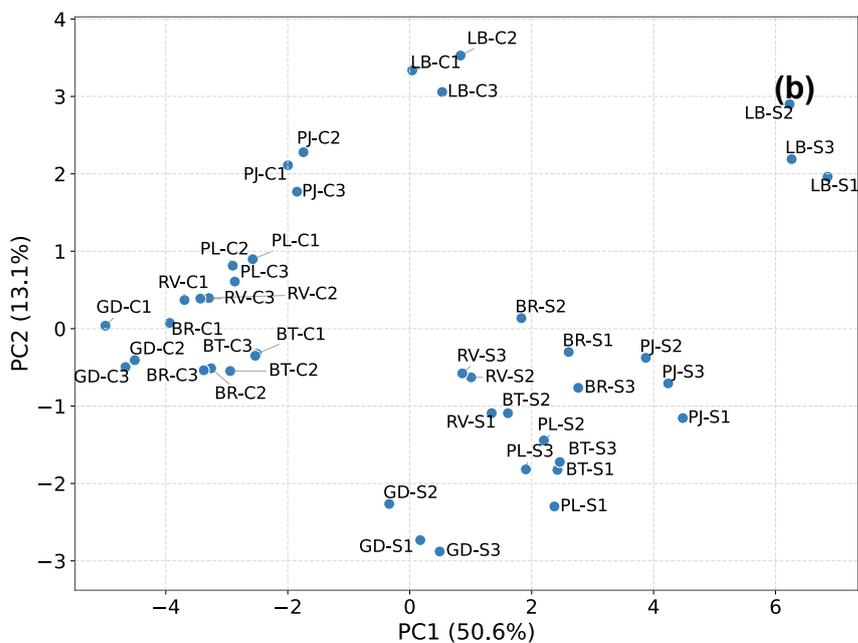
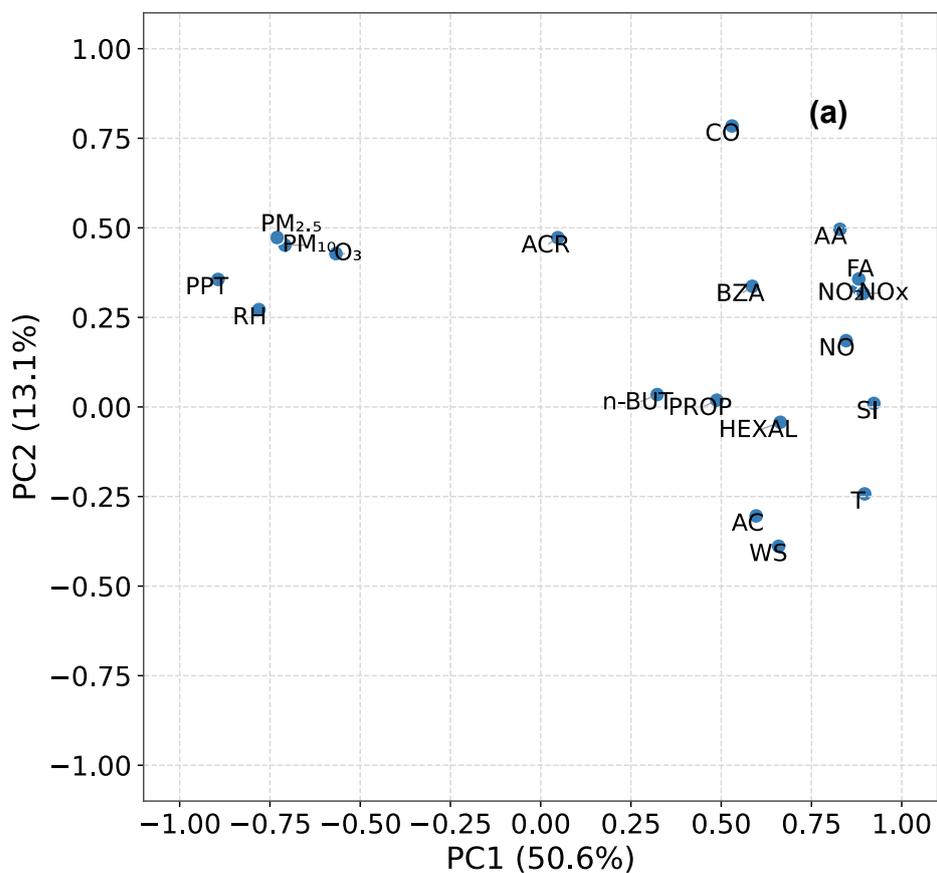
Tabela 7. Distribuição de pesos das variáveis para as 2 primeiras PCs

	PC1	PC2
T	0,897	-0,243
SI	0,923	0,01
PPT	-0,894	0,356
RH	-0,78	0,272
WS	0,659	-0,389
NO ₂	0,879	0,331
NO	0,846	0,185
NO _x	0,894	0,317
FA	0,881	0,357
AA	0,829	0,496
AC	0,597	-0,304
ACR	0,047	0,473
PROP	0,488	0,019
n-BUT	0,323	0,034
BZA	0,586	0,337
HEXAL	0,664	-0,043
PM ₁₀	-0,708	0,452
PM _{2,5}	-0,73	0,473
O ₃	-0,567	0,428
CO	0,53	0,784
Variância (%)	50,62	13,12
Variância Cumulativa (%)	50,62	63,74
Autovalores	10,37	2,69

Fonte: Próprio autor

Adicionalmente, há também uma correlação positiva entre CO, NO_x, FA e AA, o que sugere a contribuição de fontes primárias provenientes de emissões veiculares na emissão direta dessas espécies químicas. Resultados semelhantes a estes foram obtidos por Ceron-Bretón et al. (2017), que realizam análise multivariada para analisar a relação de compostos carbonílicos e benzeno com parâmetros meteorológicos e poluentes convencionais.

Figura 29. a) Gráfico de pesos (PC1 x PC2) de 20 variáveis estudadas e **b)** gráfico de scores (PC1 x PC2) para os 7 locais de amostragem na cidade de Salvador, Brasil, durante os períodos chuvoso e seco



Fonte: Próprio autor

É possível observar também em PC1 a separação de um segundo grupo no lado negativo do gráfico de *scores*, com as variáveis PPT, RH, O₃, PM₁₀ e PM_{2.5} fortemente correlacionadas entre si. A umidade relativa está associada com a concentração de vapor d'água na atmosfera, o que justifica sua correlação direta com a precipitação (CRUZ et al., 2020a), além disso a quantidade de vapor d'água influencia na formação do radical hidroxila através da reação com o oxigênio atômico gerado no processo de fotodissociação do ozônio (reações 8 e 9), explicando a correlação entre essas variáveis. Já o material particulado fino (PM_{2.5}) e inalável (PM₁₀) está vinculado a processos atmosféricos secundários, uma vez que parte do aerossol orgânico secundário (SOA), formado na atmosfera, compõe essas frações particuladas. Assim, a correlação entre PM_{2.5}, PM₁₀ e O₃ indica que a formação dessas espécies está associada com processos de degradação fotoquímica de VOCs.

Os compostos acetona, n-butiraldeído, hexaldeído e propionaldeído apresentaram carga moderada em relação aos poluentes primários (NO_x e CO), e parâmetros meteorológicos (T e SI), o que sugere que estes compostos estão associados a diferentes fontes de emissão. As observações baseadas na PC1 estão de acordo com os resultados obtidos na matriz de correlação de Pearson mostrada posteriormente.

A **Figura 29(b)** apresenta o gráfico de *scores* das duas primeiras componentes principais (PCs). Com base nesta figura, é possível observar uma clara separação das amostras de acordo com a sazonalidade. As amostras do período seco concentram-se no lado positivo de PC1, enquanto a maior parte das amostras do período chuvoso está localizada na região negativa de PC1.

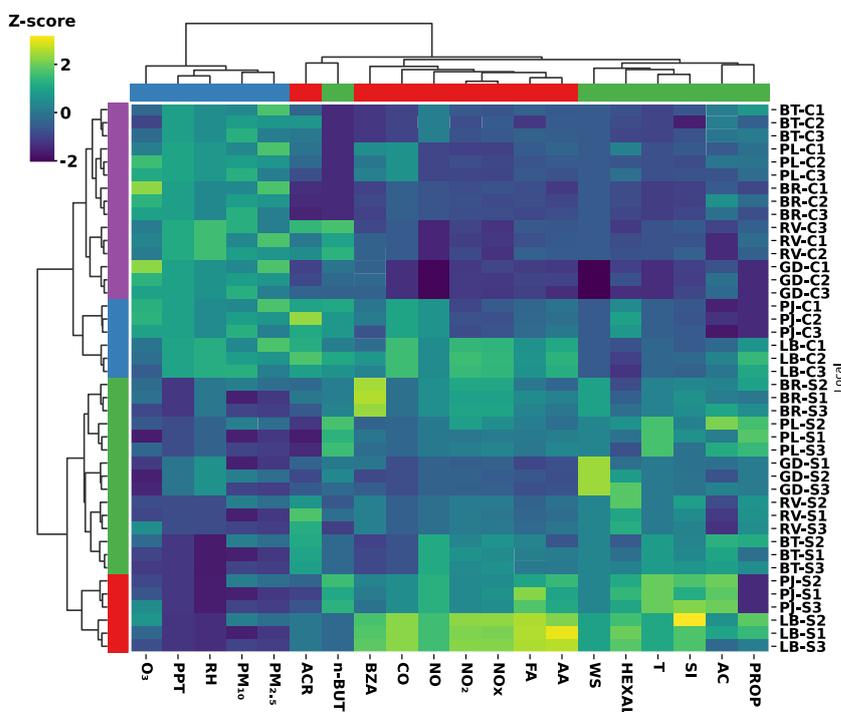
Ao comparar esses locais com o gráfico de pesos, verifica-se que as amostras do período seco, especialmente nos locais Lobato (LB) e Pirajá (PJ) estão associados a maiores valores de T e SI, característicos do período seco e a altas concentrações de NO_x, CO, FA e AA. Esses locais são fortemente impactados pelo intenso tráfego veicular, e os resultados indicam que são caracterizados pela predominância de emissões primárias de origem antrópica e processos fotoquímicos. Por outro lado, os locais associados ao período chuvoso,

posicionados no lado negativo de PC1, estão relacionados a valores mais elevados de precipitação e umidade relativa.

A PC2 acumulou 13,1% da variância dos dados, CO foi a variável de maior peso nesta componente, seguido por ACR, PM₁₀, PM_{2.5} e O₃. O CO é característico de fontes veiculares, e a correlação entre ozônio e material particulado está relacionado com processos fotoquímicos secundários. Além disso, a contribuição da ACR sugere que essa PC possivelmente é caracterizada por fontes mistas uma vez que ACR pode ser emitida pelo escapamento de veículos, queima de biomassa, na queima de cigarro e no processo de fritura de óleos de cozinha.

A **Figura 30** mostra um dendrograma gerado por análise de agrupamento hierárquico (HCA) com um mapa de calor associados aos valores de cada variável empregada na análise multivariada. O resultado representa os grupos unidos em ordem decrescente de similaridade (eixo x) e as distâncias entre eles (eixo y). Os dados foram agrupados de acordo com o método de Ward, e a métrica utilizada para calcular o grau de similaridade foi a distância euclidiana.

Figura 30. Dendrograma obtido por HCA com um mapa de calor



Fonte: Próprio autor

Observou-se a formação de três agrupamentos para as variáveis e dois agrupamentos para os locais, cujas semelhanças foram consistentes com os dados obtidos por meio da PCA. O dendrograma mostra relações bem estabelecidas entre NO, NO₂, NO_x, CO, FA e AA, o que indica que as fontes veiculares são mais dominantes na emissão destes compostos na atmosfera urbana do que o processo de formação fotoquímica.

É possível observar também que os compostos carbonílicos estão em grupos isolados no dendrograma, reforçando a ideia de que esses compostos têm origem em múltiplas fontes. O mapa de calor reforça a presença da sazonalidade nos resultados obtidos, os locais associados ao período seco tiveram maiores valores (z-score) para os CCs e valores mais baixos para as variáveis PPT e RH. O inverso foi observado pelos locais do período chuvoso, caracterizados por baixos valores de temperatura e concentração de compostos carbonílicos e valores mais altos de precipitação, umidade relativa e material particulado. Além disso a diminuição nos níveis de radiação solar também influencia negativamente na formação dos CCs no ambiente urbano, de modo geral, é possível constatar que a associação destes locais com os parâmetros meteorológicos na análise de PCA está de acordo com os resultados obtidos.

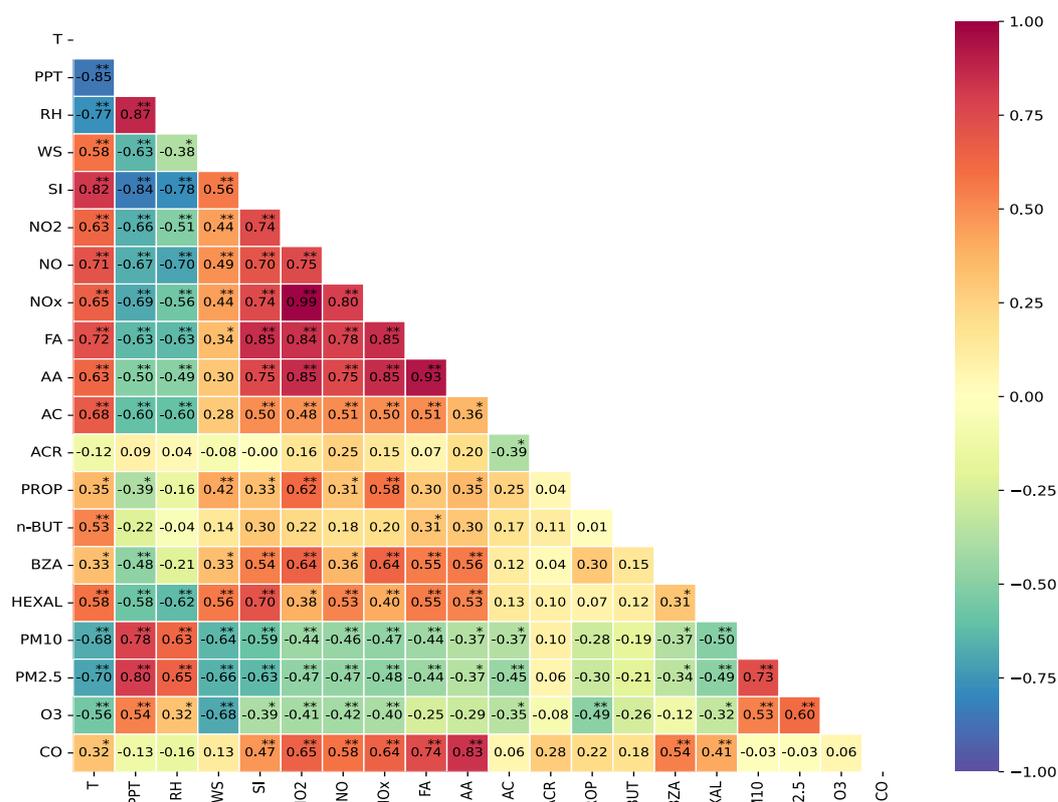
6.5.2 Matriz de Correlação de Pearson

A correlação de Pearson foi empregada para avaliar a correlação entre os compostos carbonílicos, poluentes convencionais e parâmetros meteorológicos durante os períodos seco e chuvoso. A **Figura 31** representa a matriz de correlação de Pearson para ambos os períodos. O monóxido de carbono (CO) apresentou fortes correlações positivas com FA e AA, e correlações moderadas com os óxidos de nitrogênio em ambos os períodos estudados. A principal fonte de CO em ambientes urbanos advém de fontes veiculares, o que indica que os compostos FA e AA estão fortemente associados com fontes primárias.

A radiação solar apresentou fortes correlações positivas com temperatura, NO, NO₂, NO_x, FA e AA, indicando que os processos fotoquímicos representaram uma fonte importante destes compostos na atmosfera urbana. Por outro lado, os demais compostos carbonílicos não apresentaram correlações significativas entre

si, indicando que estes compostos estão associados com diferentes fontes. PM₁₀ e PM_{2.5} apresentaram uma forte correlação positiva entre si, correlações positivas de moderada a forte com umidade relativa e precipitação e uma correlação negativa moderada com ozônio, indicando processos fotoquímicos secundários associados à formação de material particulado em condições úmidas.

Figura 31. Matriz de correlação de Pearson de compostos carbonílicos, 5 variáveis meteorológicas e 7 poluentes atmosféricos convencionais



WS: Velocidade do vento; T: Temperatura; RH: Umidade relativa; SI: índice de radiação solar; PPT: Precipitação; SI: Radiação solar; NO₂: Dióxido de nitrogênio; NO: Monóxido de nitrogênio; NO_x: NO₂+NO; FA: Formaldeído; AA: Acetaldeído; AC: Acetona; ACR: Acroleína; PROP: Propionaldeído; n-BUT: n-Butiraldeído; HEXAL: Hexaldeído; PM₁₀ e PM_{2.5}: Material particulado; O₃: Ozônio; CO: Monóxido de carbono.

Correlação significativa ($r > |0,50|$); correlação forte ($r > |0,60|$); correlação muito forte ($r > |0,90|$) * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$

Fonte: Próprio autor

6.6 Caracterização de Fontes usando PMF

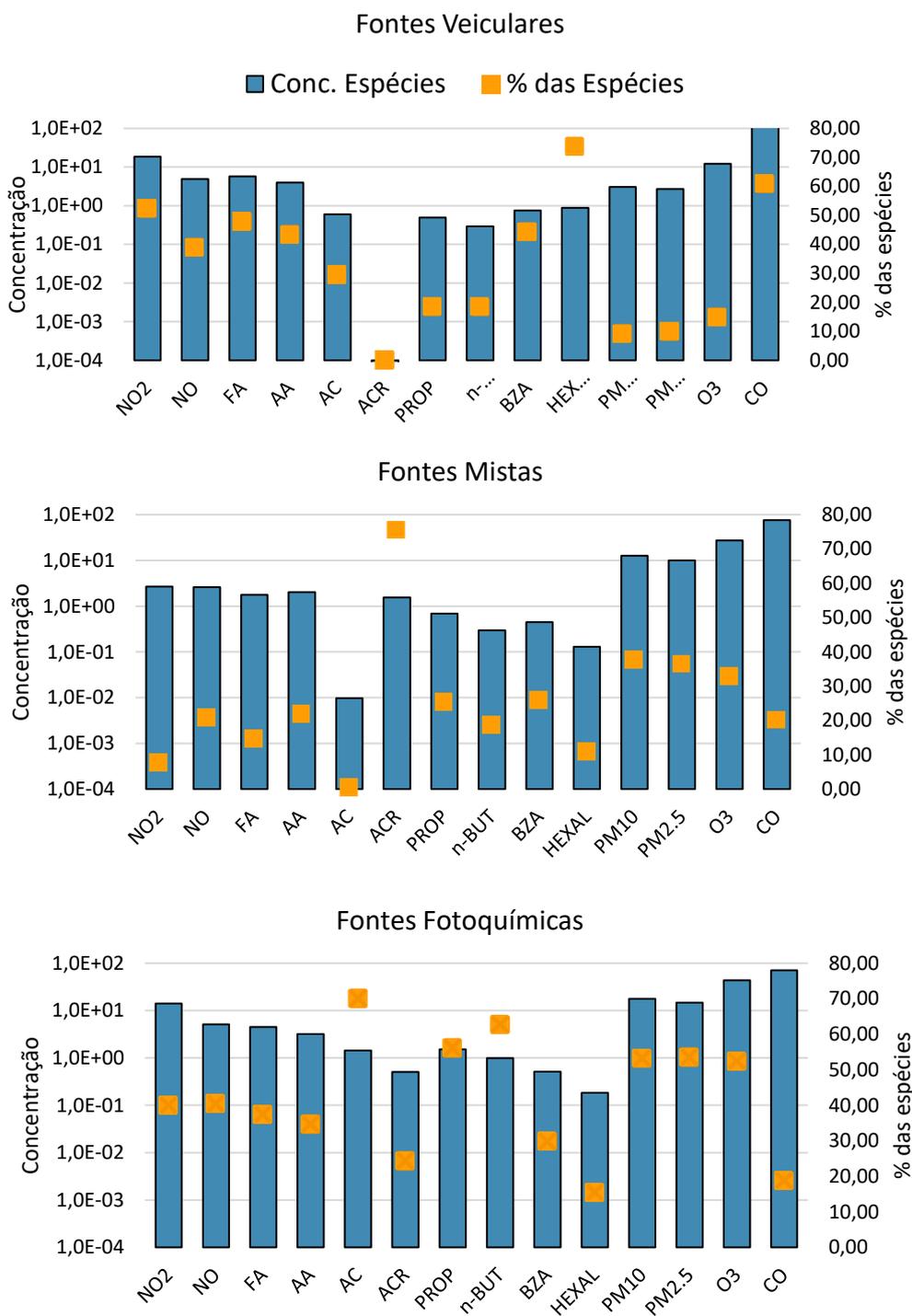
O modelo de Fatoração de Matriz Positiva - PMF foi empregado neste estudo para identificar e quantificar as fontes dos CCs e poluentes atmosféricos convencionais. Um conjunto de dados contendo as concentrações dos compostos e suas respectivas incertezas foi utilizado na construção do modelo. A **Figura 32** apresenta as contribuições relativas dos três fatores identificados pelo modelo PMF, os quais foram atribuídos a emissões veiculares, fontes mistas e processos fotoquímicos, principais responsáveis pela presença dos CCs e poluentes convencionais na atmosfera da cidade de Salvador.

O fator 1 está associado com fontes de emissões veiculares e contribuiu com 47,25% da concentração total das espécies. As espécies que mais contribuíram para este fator foram CO, NO₂, NO, FA, AA, BZA e HEXAL com menores contribuições de AC, ACR, PROP, n-BUT, PM₁₀, PM_{2.5} e O₃. Este fator compreende 60,99% (230,75 µg m⁻³) e 91,23% (23,39 µg m⁻³) das massas de CO e NO_x, respectivamente, tais compostos são conhecidas como marcadores de emissões veiculares (NGUYEN et al. 2023). Além disso, este fator apresenta contribuições relevantes de aldeídos como FA (47,78%), AA (43,33%) e BZA (44,28%), tais compostos podem ser gerados como produtos secundários na combustão incompleta de combustíveis. A predominância de CO, NO_x e aldeídos como FA e AA é compatível com o perfil de emissões de áreas urbanas com intenso tráfego veicular, como observado na cidade de Salvador.

O fator 2 contribuiu com 22,99% da concentração total dos compostos e está associado com fontes mistas. Este fator apresenta algumas semelhanças com o Fator 1, com a presença moderada de CO (20,19%) e NO_x (28,39%), compostos comumente associados as emissões veiculares. No caso do CO, sua presença também pode ser atribuída à queima de biomassa e degradação fotoquímica de FA na atmosfera (BAGHEL et al. 2024). Além disso, o Fator 2 exibe concentrações elevadas de PM₁₀ (37,66%), PM_{2.5} (36,49%) e O₃ (32,90%), indicando a influência de processos atmosféricos secundários. Outro indicativo relevante é a alta contribuição de ACR (75,60%), composto associado tanto a queima de biomassa como a atividades industriais. Também foram observadas contribuições moderadas de aldeídos de maior massa molecular, como PROP (25,43%), n-BUT (18,73%) e

BZA (25,91%), que podem ser emitidos por fontes naturais como plantas, ou ainda resultar de reações fotoquímicas secundárias na atmosfera.

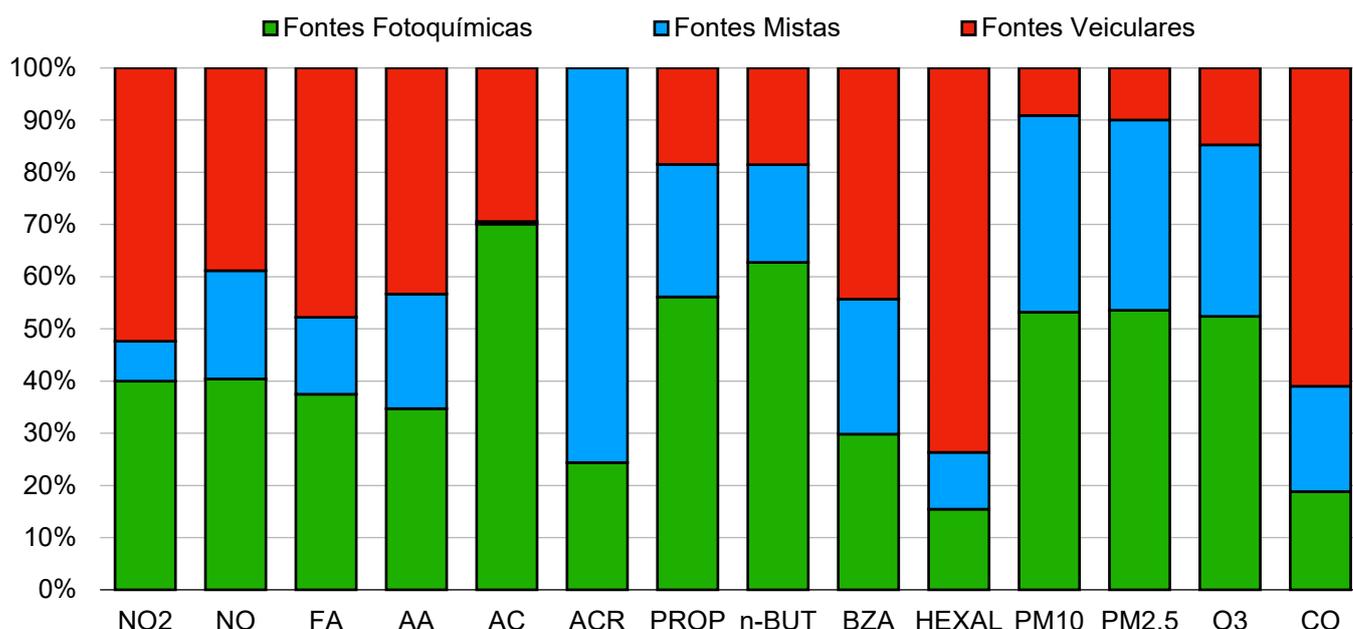
Figura 32. Perfis dos fatores extraídos pelo modelo PMF e as contribuições relativas dos compostos carbonílicos e poluentes atmosféricos convencionais



Fonte: Próprio autor

O fator 3 contribuiu com 29,75% da concentração total dos compostos e está associado com atividades fotoquímicas. Este fator é caracterizado pela alta contribuição de O_3 (52,38%) e material particulado (PM_{10} - 53,22%, $PM_{2.5}$ - 53,54%). A formação de ozônio na troposfera de Salvador está diretamente relacionada à degradação fotoquímica de VOCs, que favorece a formação de NO_2 e em presença de radiação sofre fotodissociação levando a formação de O_3 troposférico. Além disso, a degradação de VOCs, como aldeídos de maior massa molecular, também contribuiu para a formação de material particulado. Este fator também apresentou elevadas contribuições de compostos como acetona (AC, 70,08%), propionaldeído (PROP, 56,11%), n-butiraldeído (n-BUT, 62,72%), enquanto a influência de CO foi relativamente baixa (18,82%). estes poluentes atmosféricos podem ser formados secundariamente através de reações fotoquímicas ou emitidos diretamente através de fontes biogênicas, como a vegetação. A baixa carga de CO sugere pouca contribuição de fontes primárias antrópicas, reforça a predominância de processos fotoquímicos como a principal origem desses poluentes no fator analisado (**Figura 33**).

Figura 33. Percentual de contribuição dos compostos carbonílicos e poluentes convencionais nos três perfis de emissão identificados pelo modelo PMF.



Fonte: Próprio autor

6.7 Contribuição dos compostos carbonílicos para a reatividade fotoquímica em relação ao radical OH• e potencial de formação de ozônio

A **Tabela 8** resume os coeficientes cinéticos, valores de MIR, concentrações médias, valores de Prop-Equiv e OFP associados aos compostos carbonílicos na cidade de Salvador nos dois períodos avaliados em 2024. Os resultados demonstraram que os valores de Prop-Equiv foram maiores durante o período seco. O acetaldeído apresentou os maiores valores de Prop-Equiv com 4,53 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 6,03 $\mu\text{g m}^{-3}$, seguido pelo formaldeído com 3,43 e 5,19 $\mu\text{g m}^{-3}$ e hexaldeído com 2,59 e 3,91 $\mu\text{g m}^{-3}$, nos períodos chuvoso e seco, respectivamente. Juntos, esses três compostos representaram 57% e 68% do Prop-Equiv total considerando os dois períodos estudados.

Tabela 8. Valores de reatividade fotoquímica (expressos como Prop-Equiv) e de Potencial de Formação de Ozônio (OFP) para os compostos carbonílicos na cidade de Salvador durante períodos chuvoso e seco, coeficientes de taxa de reação com o radical OH• e escala MIR

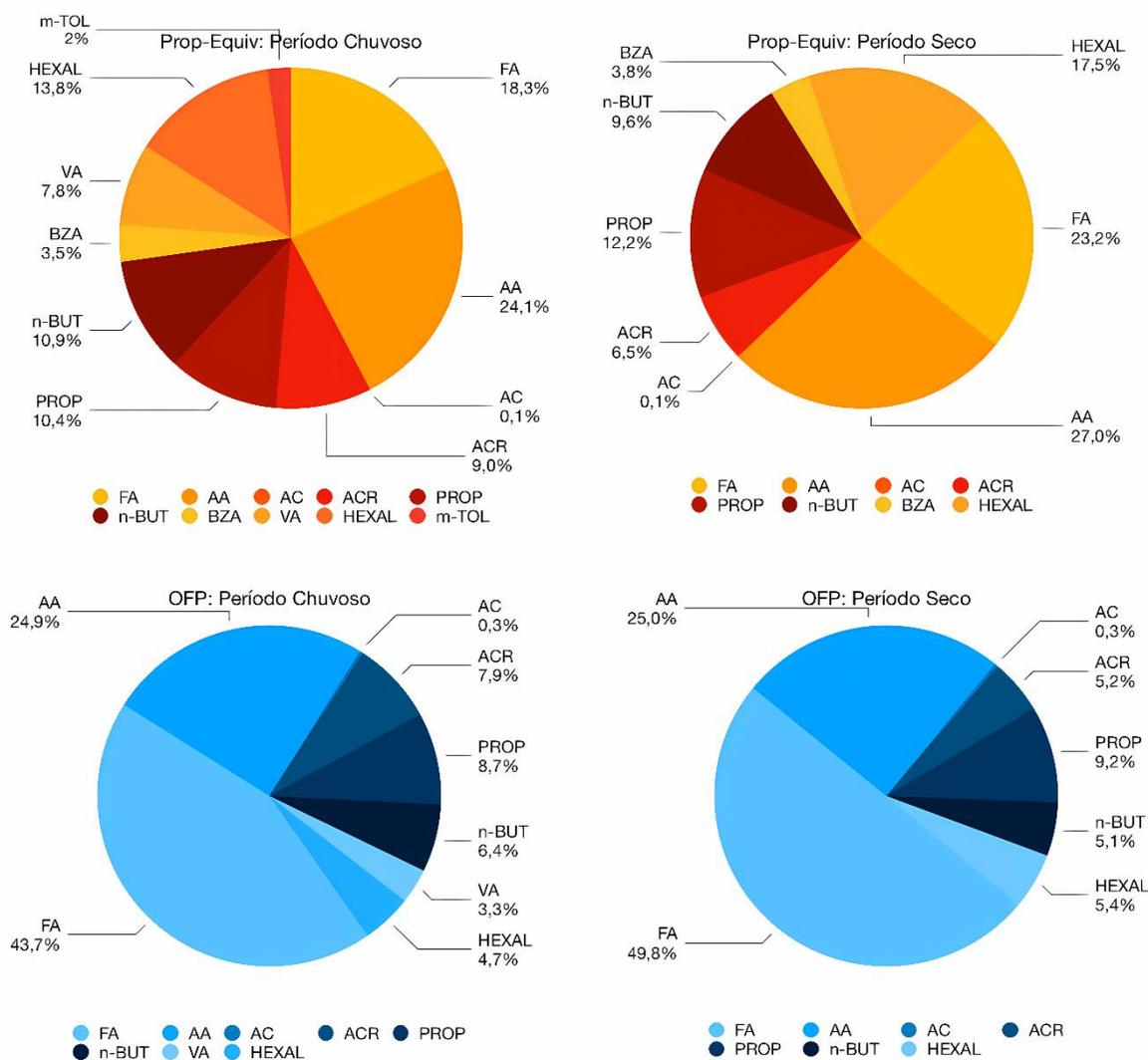
Composto Carbonílico	KOH ^a ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	MIR ^b ($\text{g O}_3/\text{g COVs}$)	Período Chuvoso			Período Seco		
			Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Prop-Equiv ^c ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OFP ^d ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Prop-Equiv ^c ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OFP ^d ($\mu\text{g m}^{-3}$)
FA	9,37E-12	9,46	9,64	3,43	91,19	14,56	5,19	137,73
AA	1,50E-11	6,54	7,94	4,53	51,93	10,58	6,03	69,18
AC	1,70E-13	0,36	1,75	0,01	0,63	2,47	0,02	0,89
ACR	2,00E-11	7,45	2,22	1,69	16,51	1,93	1,46	14,34
PROP	2,00E-11	7,08	2,57	1,96	18,21	3,58	2,72	25,37
n-BUT	2,40E-11	5,97	2,24	2,05	13,38	2,36	2,15	14,07
BZA	1,20E-11	-0,67	1,44	0,66	-0,96	1,87	0,85	-1,25
VA	2,80E-11	5,08	1,42	1,51	6,95	-	-	-
HEXAL	3,00E-11	4,35	2,27	2,59	9,89	3,43	3,91	14,92
m-TOL	1,70E-11	-0,58	0,63	0,41	-0,37	-	-	-
				ΣOFP			ΣOFP	
					207,73			275,25

^aKOH= coeficiente de taxa de reação do CC com o radical OH• (Atkinson e Arey, 2003); ^bMIR: reatividade incremental máxima (Carter, 1994); ^cProp-Equiv: concentrações equivalentes ao propeno; ^dOFP = [CC] x (MIR)

Fonte: Próprio autor

A **Figura 34** apresenta a contribuição relativa de cada CC para o valor total de Prop-Equiv e OFP, os compostos BZA e m-TOL não foram considerados na contribuição de OFP por apresentarem valores negativos. Os compostos mais abundantes, FA e AA, dominaram o perfil de reatividade, o que está de acordo com estudos prévios realizados em centros urbanos (VILLANUEVA et al., 2021; BAPTISTA et al., 2023; SUN et al., 2023). As estimativas do potencial de formação de ozônio (OFP) revelaram que seis compostos (FA, AA, acroleína, propionaldeído, n-butiraldeído e hexaldeído) contribuíram com até 99% do OFP total.

Figura 34. Contribuição relativa dos compostos carbonílicos para o valor total de Prop-Equiv e OFP na cidade de Salvador nos períodos chuvoso e seco

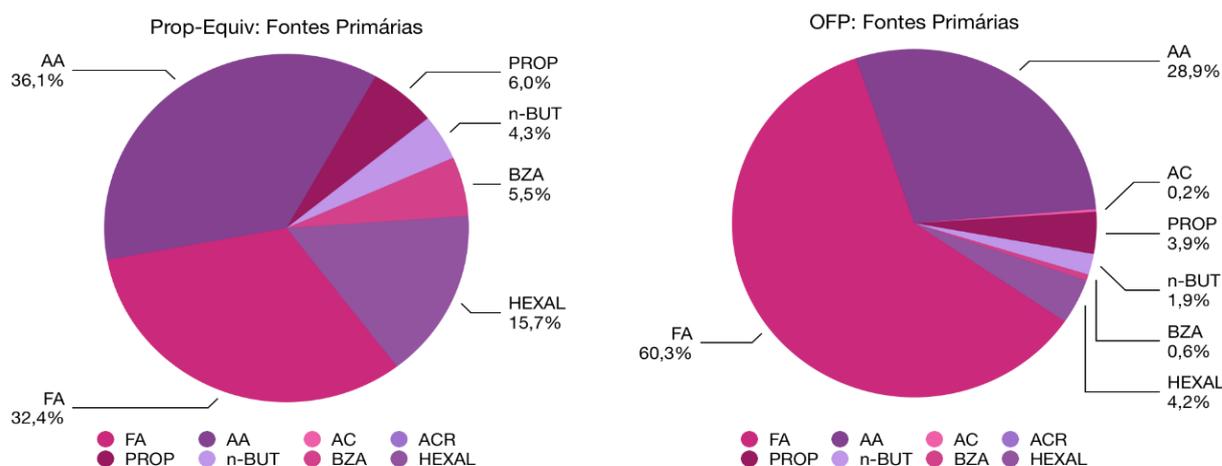


Fonte: Próprio autor

As contribuições dos compostos FA e AA foram claramente as maiores entre os CCs determinados para o OFP na atmosfera de Salvador considerando os 2 períodos. Os valores de OFP estimados neste trabalho estão de acordo com os resultados obtidos por outros estudos realizados em centros urbanos (GUO et al., 2004; DAI et al., 2012; HO et al., 2014; CRUZ et al., 2023).

Fontes de emissão primárias antrópicas têm uma contribuição relevante na emissão de CCs na atmosfera urbana. Assim, este estudo também avaliou a contribuição destas fontes na formação de O₃ troposférico. Para isso, utilizou-se os resultados do modelo PMF, que estimou as concentrações dos CCs associados exclusivamente às fontes primárias. A **Figura 35** apresenta os valores de Prop-Equiv e OFP calculados com base nesses dados. Os compostos FA e AA foram também os mais dominantes neste cenário, apresentando valores de prop-Equiv de 2,29 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 2,06 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, ambos contribuindo com 68% da concentração total. Em relação ao OFP, FA e AA apresentaram valores de 54,62 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 26,20 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, ambos contribuindo com 89% da OFP total. Os resultados indicam que apenas as fontes primárias foram responsáveis por 30% e 36% dos valores de prop-Equiv e OFP total. Considerando apenas os compostos FA e AA a contribuição das fontes primárias no percentual total de prop-Equiv e OFP foi de 43% e 48%, respectivamente.

Figura 35. Contribuição relativa dos compostos carbonílicos para o valor total de Prop-Equiv e OFP baseada nas concentrações de fontes primárias



Fonte: Próprio autor

6.8 Contribuição dos Compostos Carbonílicos para o Potencial de Formação de SOA (SOAFP)

A Tabela 9 resume os valores de potencial de formação de SOA dos compostos carbonílicos durante os períodos chuvoso e seco. Os resultados mostram que os valores de SOAFP foram maiores durante o período seco do que no período chuvoso, seguindo o padrão benzaldeído > formaldeído > acetaldeído > propionaldeído > acetona.

Tabela 9: Valores do Potencial de Formação de SOA (SOAFP) para compostos carbonílicos na cidade de Salvador durante períodos chuvoso e seco

Composto	SOAP _i	Período Chuvoso			Período Seco		
		Concentração (µg m ⁻³)	SOAFP (µg m ⁻³)	Contribuição ΣSOAFP (%)	Concentração (µg m ⁻³)	SOAFP (µg m ⁻³)	Contribuição ΣSOAFP (%)
FA	0,70	9,64	6,75	2,08	14,56	10,19	2,41
AA	0,60	7,94	4,76	1,47	10,58	6,35	1,50
AC	0,30	1,75	0,52	0,16	2,47	0,74	0,18
PROP	0,50	2,57	1,29	0,40	3,58	1,79	0,42
BZA	216,10	1,44	310,91	95,89	1,87	404,30	95,50

Fonte: Próprio autor

Os valores obtidos de SOAFP durante o período chuvoso foram de 310,91 µg m⁻³ (BZA), 6,75 µg m⁻³ (FA), 4,76 µg m⁻³ (AA), 1,29 µg m⁻³ (PROP), 0,52 µg m⁻³ (AC) e durante o período seco foram de 404,30 µg m⁻³ (BZA), 10,19 µg m⁻³ (FA), 6,35 µg m⁻³ (AA), 1,79 µg m⁻³ (PROP), 0,74 µg m⁻³. O benzaldeído foi o CC mais dominante na formação de SOA, contribuindo com mais de 95% do SOAFP total nos dois períodos estudados, apesar de não ser o composto mais dominante em termos de concentração na atmosfera de Salvador. Este padrão é esperado, visto que os VOCs aromáticos são os principais precursores de SOA em áreas urbanas. No caso do benzaldeído, a principal via de formação de SOA é pela adição do radical OH• ao anel aromático, tendo como produtos ácidos benzoico, m-toluico e p-toluico que compõem o SOA ou se fragmentarem em novos compostos que formarão mais SOA (FORSTNER, 1997). Em relação à contribuição das fontes primárias baseadas nos valores de concentração de CCs fornecidos pelo método PMF, os valores de SOAFP obtidos foram de 164,41 µg m⁻³ (BZA), 4,04 µg m⁻³ (FA), 2,40 µg m⁻³ (AA), 0,25 µg m⁻³ (PROP) e 0,18 µg m⁻³ AC), representando 53% do valor total de SOAFP, este resultado reforça a influência das fontes primárias na qualidade do ar em ambientes urbanos.

6.9. Análise das rotas de formação e remoção de O₃, OH•, HO₂• e compostos carbonílicos simuladas pelo modelo MCM

6.9.1. Formação e remoção do ozônio

O modelo MCM foi utilizado para avaliar as rotas de formação e destruição de ozônio O₃ na troposfera da cidade de Salvador ao longo do dia. A taxa de formação local de O₃ é principalmente dada pela taxa na qual os radicais RO₂• e HO₂• oxidam o NO a NO₂ e pode ser calculada pela eq. (45):

$$P(O_3) = k_5[HO_2][NO] + \sum(K_3[RO_2]i[NO]). \quad (45)$$

Por outro lado, as principais rotas de destruição de O₃ ocorrem através do processo de fotólise, pela reação com os radicais OH• e HO₂• e pela reação com VOCs insaturados como a acroleína, e sua taxa de perda pode ser representada como (eq. 46):

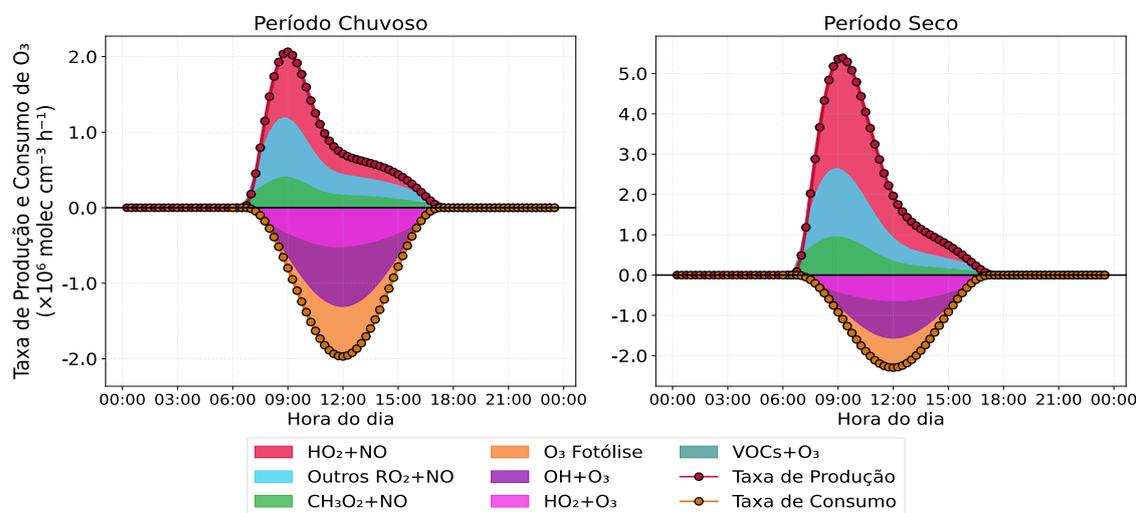
$$L(O_3) = K_9[O(^1D)][H_2O] + K_{21}[OH][O_3] + k_{20}[HO_2][O_3] + \sum k_i[VOCi][O_3]. \quad (46)$$

Neste caso, o balanço entre a quantidade de ozônio formado e destruída (N) é obtido pela eq. (47): (XUE et al., 2013, CHEN et al., 2025).

$$N(O_3) = P(O_3) - L(O_3). \quad (47)$$

A **Figura 36** mostra as taxas de formação P(O₃) e destruição L(O₃) de ozônio ao longo do dia nos períodos chuvoso e seco. Em ambos os períodos, a principal via de formação de O₃ foi a reação entre NO e o radical HO₂•, com taxas médias de 3,85x10⁵ moléculas cm⁻³ h⁻¹ durante o período chuvoso e 9,82x10⁵ moléculas cm⁻³ h⁻¹ no seco, correspondendo a 54% e 58% da produção total, respectivamente. A oxidação do NO pelos radicais do tipo RO₂• foi responsável pela formação do O₃ remanescente, com taxas médias de 3,30x10⁵ moléculas cm⁻³ h⁻¹ no período chuvoso e 7,13x10⁵ moléculas cm⁻³ h⁻¹ no seco. Dentre os radicais RO₂•, o radical metilperoxi (CH₃O₂) se destacou por sua abundância e relevância, contribuindo com 27% da formação total de ozônio nos dois períodos analisados.

Figura 36. Taxas de formação e destruição de ozônio na troposfera da cidade de Salvador durante os períodos chuvoso e seco obtidas pelo modelo MCM



Fonte: Próprio autor

A principal via de destruição do O₃ foi sua fotólise, com taxas médias de $4,46 \times 10^5$ moléculas cm⁻³ h⁻¹ no período chuvoso e $5,19 \times 10^5$ moléculas cm⁻³ h⁻¹ no período seco, correspondendo a 48% e 47% da perda total de O₃, respectivamente. A segunda via mais importante foi a reação entre O₃ e o radical OH•, responsável por 35% da perda total em ambos os períodos. Em seguida, destaca-se a reação entre O₃ e HO₂•, contribuindo com 17% e 18% da perda total nos períodos chuvoso e seco, respectivamente. A reação entre O₃ e VOCs insaturados teve baixa relevância no processo de destruição do ozônio, uma vez que, entre os CCs insaturados determinados, apenas a acroleína apresenta reatividade significativa com O₃, e sua concentração foi baixa neste estudo.

As taxas totais de produção de O₃, calculadas pelo modelo MCM, foram de $7,11 \times 10^5$ moléculas cm⁻³ h⁻¹ no período chuvoso e $1,70 \times 10^6$ moléculas cm⁻³ h⁻¹ no seco. Já as taxas de perda total de O₃ foram de $9,27 \times 10^5$ moléculas cm⁻³ h⁻¹ e $1,10 \times 10^6$ moléculas cm⁻³ h⁻¹, considerando os períodos chuvoso e seco, respectivamente. Com base nos valores de P(O₃) e L(O₃), o período chuvoso apresentou um valor negativo de N(O₃) de $-2,16 \times 10^5$ moléculas cm⁻³ h⁻¹, representando uma perda líquida de O₃ durante este período. Por outro lado, o período seco apresentou um valor de N(O₃) de $5,95 \times 10^5$ moléculas cm⁻³ h⁻¹, representando um ganho líquido de O₃ neste período.

Apesar do aparente perfil sazonal, a contribuição da fotólise na taxa de perda do O_3 não diferiu muito nos dois períodos, neste caso, o aumento na perda de O_3 no período chuvoso se deve a menor concentração de NO, o que favorece as reações entre os radicais $HO_2\bullet$ e $RO_2\bullet$, em detrimento da reação de oxidação do NO com esses radicais, diminuindo a formação de NO_2 e, conseqüentemente, a produção de O_3 . Além disso, a menor concentração de NO também favorece a reação entre O_3 e $HO_2\bullet$, contribuindo para uma maior taxa de destruição do ozônio (FINLAYSON-PITTS e PITTS Jr., 2000). Os resultados obtidos neste estudo foram similares com aqueles reportados em pesquisas anteriores que também utilizaram o modelo MCM (XUE et al., 2013; CHEN et al., 2025).

6.9.2. Formação e consumo dos radicais $OH\bullet$, HO_2 e dos compostos carbonílicos

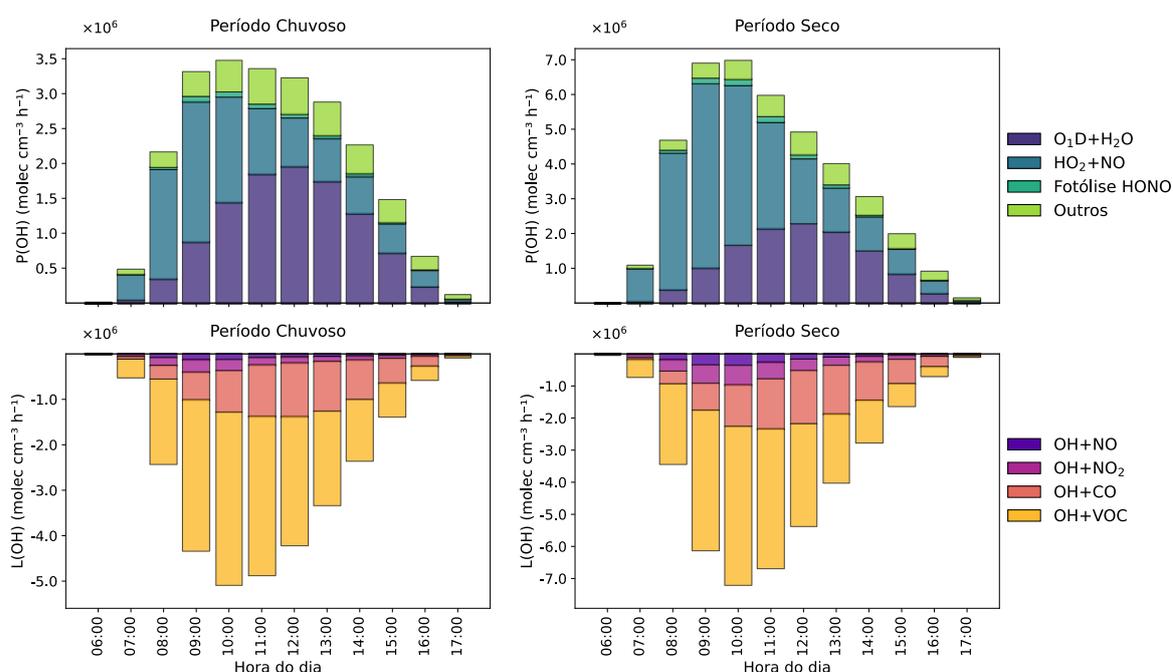
Neste estudo, o modelo MCM foi também utilizado para investigar as principais vias de formação e remoção dos radicais $OH\bullet$ e $HO_2\bullet$, bem como a contribuição dos CCs nos níveis dessas espécies na atmosfera local. As reações $O(^1D) + H_2O$, $HO_2\bullet + NO$ e a fotólise do HONO representam os principais processos de formação local do radical $OH\bullet$, como mostra a **Figura 37**. As taxas médias de produção de $OH\bullet$ foram de $1,01 \times 10^6$ moléculas $cm^{-3} h^{-1}$ no período chuvoso e $1,74 \times 10^6$ moléculas $cm^{-3} h^{-1}$ no período seco, sendo que este último apresentou maior produção de $OH\bullet$ devido a maior incidência de radiação solar e maiores concentrações de vapor d'água nas camadas inferiores da atmosfera.

A formação de $OH\bullet$ ocorre predominantemente durante o dia, entre 10h e 15h, período de maior intensidade solar. A via primária de formação de $OH\bullet$ envolve a fotólise do O_3 , que gera o átomo de oxigênio excitado $O(^1D)$, o qual reage com moléculas de H_2O para formar dois radicais hidroxila. No período chuvoso, essa via foi responsável por 44% da formação total de $OH\bullet$. Já no período seco, a reação entre $HO_2\bullet + NO$ foi a principal via de formação, contribuindo com 57% da produção total, o que é característico de ambientes urbanos com alta concentração de NO_x , sendo também uma via de reciclagem do radical $OH\bullet$, conforme discutido por Kumar e Sinha (2021).

A fotólise do ácido nitroso (HONO) contribuiu com 2% da formação total de $\text{OH}\cdot$ em ambos os períodos. Contudo, essa contribuição pode estar subestimada pois esse composto não foi determinado diretamente neste trabalho e devido a isso não foram fornecidos dados de medições diretas das concentrações de HONO no modelo MCM, considerando apenas sua produção local a partir de processos fotoquímicos simulados. Alguns estudos anteriores sugerem que, em ambientes urbanos, a fotólise do HONO pode ser a principal fonte de formação do radical $\text{OH}\cdot$ (LIU et al., 2012; NAN et al., 2017; WANG et al., 2017; XUE et al., 2016)

As principais rotas de remoção do radical $\text{OH}\cdot$ envolvem as reações com COV, CO e NO_x . As taxas médias de remoção foram de $1,25 \times 10^6$ moléculas $\text{cm}^{-3} \text{h}^{-1}$ no período chuvoso e $1,66 \times 10^6$ moléculas $\text{cm}^{-3} \text{h}^{-1}$ no período seco. A oxidação fotoquímica dos COV foi a principal via de remoção, especialmente no período seco, sendo responsável por mais de 60% da taxa total de consumo do radical $\text{OH}\cdot$ nos dois períodos avaliados. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos em outros estudos (FUCHS et al., 2017; SHAO et al., 2009; YANG et al., 2018; YUAN et al., 2012), que apontam os OVOCs como as espécies mais reativas frente ao radical $\text{OH}\cdot$.

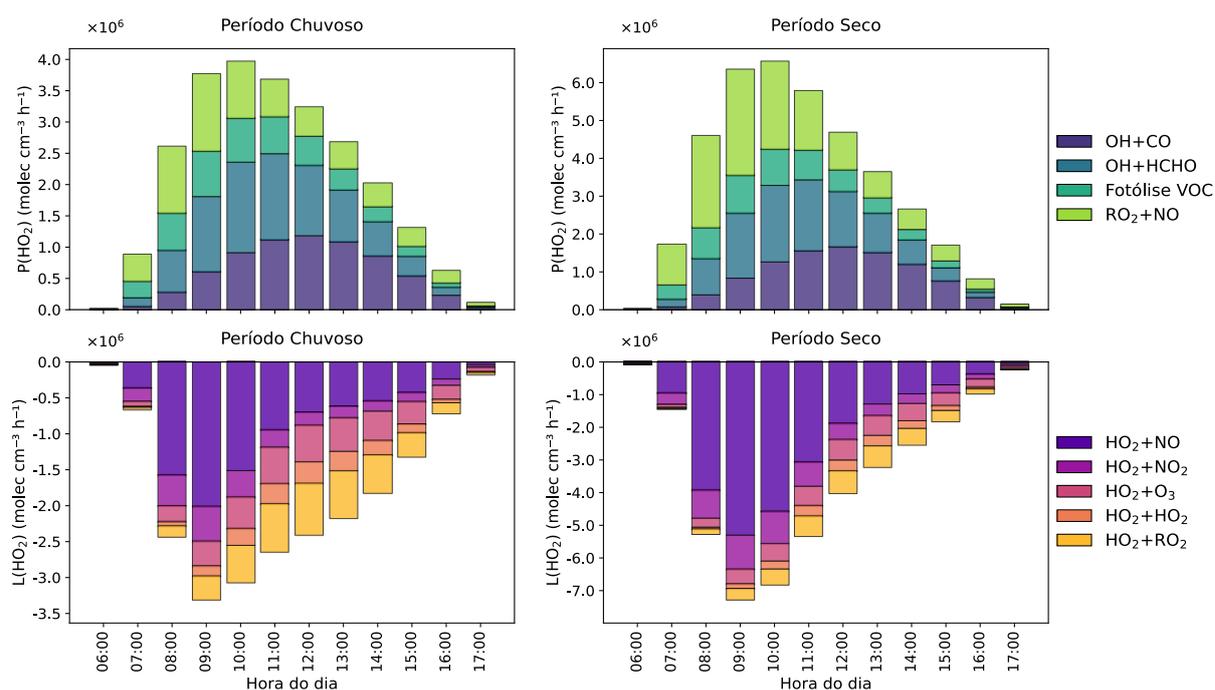
Figura 37. Principais rotas de formação e remoção do radical $\text{OH}\cdot$ na atmosfera de Salvador nos períodos chuvoso e seco simuladas pelo modelo MCM



Fonte: Próprio autor

O radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) desempenha uma função importante na química atmosférica, influenciando diretamente a formação de O_3 troposférico, além de participar da oxidação de VOCs e no balanço dos níveis de NO_x em áreas urbanas. As taxas médias de formação de HO_2^\bullet obtidas foram de $1,16 \times 10^6$ e $1,82 \times 10^6$ moléculas $\text{cm}^{-3} \text{h}^{-1}$ nos períodos chuvoso e seco, respectivamente. A principal via de formação de HO_2^\bullet foi através das reações de propagação de radicais envolvendo os radicais OH^\bullet ($\text{OH}^\bullet + \text{CO}$, $\text{OH}^\bullet + \text{HCOH}$) e RO_2^\bullet ($\text{RO}_2^\bullet + \text{NO}$), representando mais de 70% da taxa de formação total de HO_2^\bullet considerando os dois períodos de estudo (**Figura 38**). De modo geral, o processo de formação do radical HO_2^\bullet não teve uma fonte dominante, o que difere dos resultados obtidos por Jia et al. (2018) e Xue et al. (2016), onde a fotólise dos CCs representou a fonte de formação primária de HO_2^\bullet .

Figura 38. Principais rotas de formação e remoção do radical HO_2^\bullet na cidade de Salvador nos períodos chuvoso e seco simuladas pelo modelo MCM



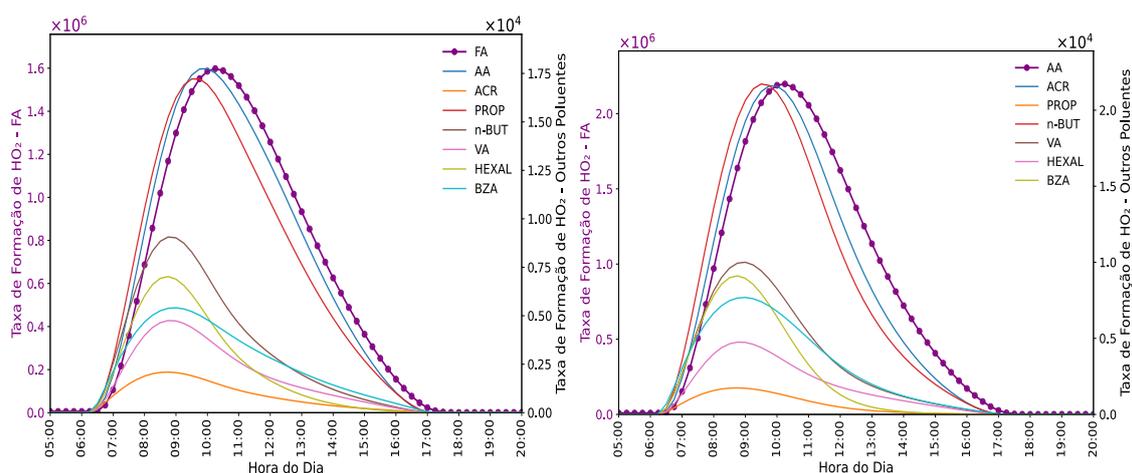
Fonte: Próprio autor

A degradação do HO_2^\bullet apresentou comportamentos distintos entre os dois períodos analisados. Durante o período seco, a principal via de remoção foi a reação com NO ($\text{HO}_2^\bullet + \text{NO}$), responsável por 59% do consumo total deste radical, seguida pelas reações $\text{HO}_2^\bullet + \text{NO}_2$ (15%), $\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_3$ (11%), $\text{HO}_2^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$ (10%) e $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$ (5%). Esse predomínio da oxidação do NO é típico de áreas urbanas

com altas concentrações de NO_x (Atkinson, 2000). No período chuvoso, embora a reação HO₂• + NO ainda tenha sido a principal via de remoção (43%), observou-se um aumento significativo na participação das reações de terminação entre radicais, como HO₂• + HO₂• e HO₂• + RO₂• (28%), além da reação com ozônio (HO₂• + O₃), que respondeu por 17% da remoção total (**Figura 38**). Essas mudanças refletem a redução dos níveis de NO_x nesse período, indicando condições atmosféricas menos poluídas e favorecendo vias de remoção alternativas para o HO₂• (XUE et al., 2013).

Dada a importância do radical HO₂• na química da troposfera, foi também realizada uma análise para avaliar a contribuição individual dos CC na sua formação. De acordo com as **Figuras 39(a) e (b)**, a degradação do formaldeído domina a taxa de produção de HO₂• entre os CCs determinados na atmosfera da cidade de Salvador. Os valores médios de HO₂• gerados a partir da degradação do FA foram 3,58x10⁵ moléculas cm⁻³ h⁻¹ durante o período chuvoso e 4,72x10⁵ moléculas cm⁻³ h⁻¹ durante o período seco, representando 97% da produção de HO₂• total em ambos os períodos. Esses valores são de 28 a 35 vezes superiores a soma da contribuição dos demais CCs.

Figura 39. Contribuições dos compostos carbonílicos para a produção do radical HO₂• durante o período chuvoso e seco simuladas pelo modelo MCM



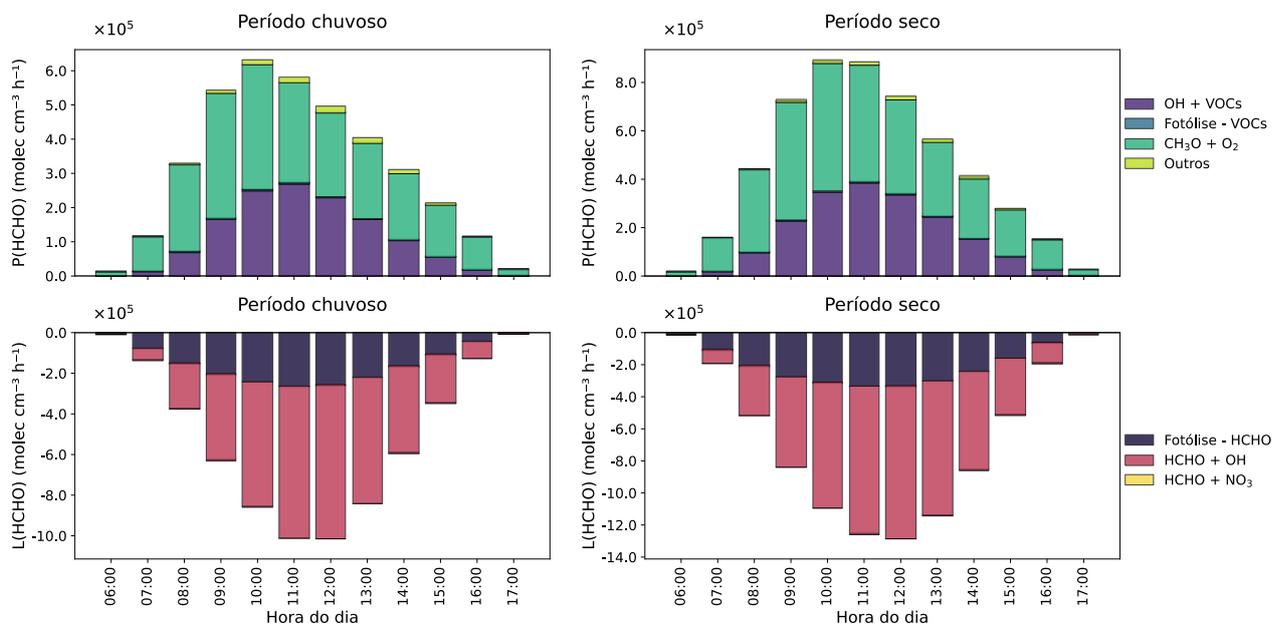
Fonte: Próprio autor

Esse resultado pode ser atribuído, em parte, a elevada concentração do formaldeído em comparação aos demais CCs determinados, bem como à sua

capacidade de absorver radiação solar em comprimentos de onda mais longos, favorecendo sua fotólise. Além disso, a fotólise do FA resulta na formação de dois radicais HO_2^\bullet por molécula, enquanto a maioria dos demais CCs forma apenas um radical por molécula (FINLAYSON-PITTS & PITTS Jr., 2000).

A **Figura 40** evidencia que as principais rotas de formação do formaldeído envolvem as reações $\text{OH}^\bullet + \text{VOCs}$, $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ e fotólise de COV. Por outro lado, as principais vias de remoção do formaldeído são a fotólise e as reações com os radicais OH^\bullet e NO_3 . A principal fonte de formação de FA é através da reação entre CH_3O e O_2 seguido pela oxidação dos VOCs pelo OH^\bullet , as demais reações são responsáveis por menos de 5% da formação total de formaldeído em ambos os períodos. Por outro lado, a degradação do FA ocorre principalmente pela reação com o radical OH^\bullet (70%), seguido pela reação de fotólise (~30%), sendo esses dois processos a principal fonte de HO_2^\bullet . A degradação do FA via radical NO_3^\bullet tem pouca relevância durante o dia, em razão da alta reatividade fotoquímica desse radical. Uma vez formado, o NO_3^\bullet é rapidamente dissociado pela luz solar em NO_2 e O , o que mantém suas concentrações muito baixas em condições diurnas.

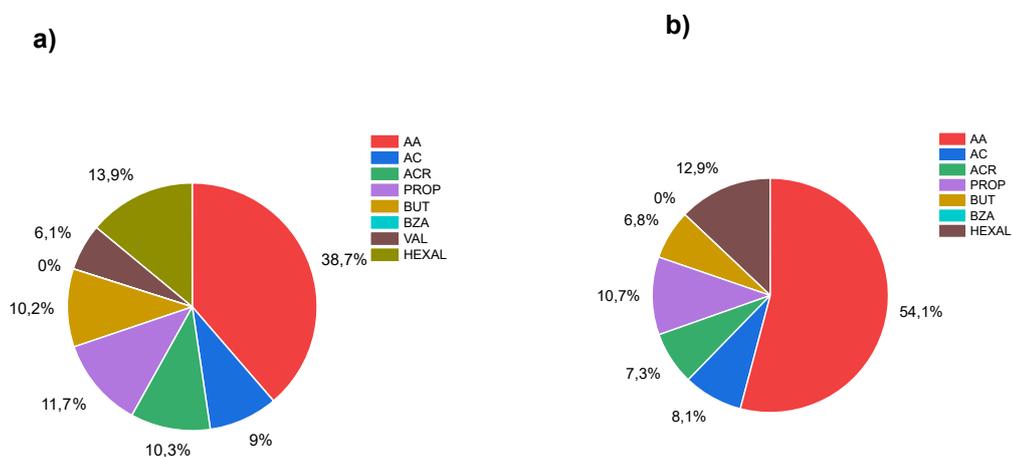
Figura 40. Principais rotas de formação e remoção do formaldeído na cidade de Salvador nos períodos chuvoso e seco simuladas pelo modelo MCM



Fonte: Próprio autor

O formaldeído é o CC mais predominante em áreas urbanas, não apenas por suas emissões diretas, mas também por ser um produto da degradação atmosférica de CCs de maior massa molecular. Esse processo ocorre por meio da oxidação sucessiva, que reduz a cadeia carbônica até formar o FA. Dentre os CCs determinados, o acetaldeído foi o que mais contribuiu para a formação de FA (**Figura 41**), devido ao fato de sua degradação ser a principal fonte do radical CH_3O , principal precursor do formaldeído.

Figura 41. Contribuições dos compostos carbonílicos para a formação de formaldeído nos períodos chuvoso (**a**) e seco (**b**)



Fonte: Próprio autor

7. CONCLUSÕES

Este estudo ofereceu uma abordagem abrangente sobre as concentrações, fontes, dinâmica e impactos dos CCs na atmosfera da cidade de Salvador-BA, considerando variações sazonais e diferentes locais com predominância do tráfego veicular. Através da quantificação de CCs, análise de riscos à saúde humana, modelagem de fontes emissoras, reatividade atmosférica e uso de ferramentas estatísticas multivariadas, foi possível avançar na compreensão da química atmosférica local e dos potenciais efeitos desses poluentes sobre a saúde da população exposta.

Dez CCs foram identificados e quantificados em sete locais com intenso tráfego veicular em Salvador. FA e AA foram os compostos mais abundantes, representando 55% a 61% do total de CCs quantificados, nos períodos chuvoso e seco, respectivamente. As concentrações médias de FA ultrapassaram os limites de longa exposição estabelecidos por agência internacional (TCEQ), em todos os locais e períodos avaliados, evidenciando uma condição crônica de exposição da população. A avaliação sazonal mostrou que em geral as concentrações foram mais elevadas no período seco, atribuídas ao aumento de temperatura e radiação solar, e consequente intensificação das reações fotoquímicas. Os resultados destacam a influência das condições meteorológicas na dinâmica destes poluentes atmosféricos.

Com relação à saúde humana, a avaliação probabilística de riscos usando simulação de Monte Carlo indicou valores de risco carcinogênico (LCR) associados ao FA e AA acima do limite inferior de aceitabilidade da USEPA ($1,0 \times 10^{-6}$) para todos os grupos etários avaliados. Os valores de LCR no percentil 95th para FA ultrapassou inclusive o limite superior recomendado pela OMS ($1,0 \times 10^{-5}$) em grande parte dos locais amostrados, especialmente no período seco. Além disso, os valores de índice de perigo (HI) no percentil 95th revelaram potenciais riscos não carcinogênicos cumulativos para todos os grupos etários, com valores até cerca de cinco vezes superiores ao limite aceitável para crianças (G1).

PCA indicou que FA e AA estão fortemente associados à radiação solar, temperatura, NO_x e CO, confirmando a influência combinada de fontes veiculares e processos de formação secundária. HCA corroborou esses resultados ao agrupar FA, AA, NO_x e CO em um mesmo cluster, enquanto os demais CCs formaram grupos distintos, sugerindo múltiplas origens. A matriz de correlação de Pearson reforçou essas relações, com correlações fortes e significativas entre FA, AA e os óxidos de nitrogênio e CO.

A aplicação do modelo PMF permitiu identificar e quantificar das principais fontes emissoras dos CCs, com predominância do tráfego veicular, seguido por reações fotoquímicas e fontes mistas. Os resultados se mostraram coerentes com a característica predominantemente urbana dos locais de amostragem.

Em termos de reatividade atmosférica, os compostos carbonílicos demonstraram forte potencial para a formação de ozônio troposférico (OFP), com FA, AA, acroleína, propionaldeído, n-butiraldeído e hexaldeído contribuindo com até 99% do OFP total. Também apresentaram significativa contribuição para a formação de aerossóis orgânicos secundários (SOAFP), sobretudo os aldeídos de maior massa molecular. As simulações das reações químicas pelo MCM confirmaram o papel dos CCs na formação de radicais livres (OH• e HO₂•), essenciais para a capacidade oxidativa da atmosfera e para a formação de poluentes secundários como O₃. Esses resultados evidenciam que a química dos CCs afeta diretamente o balanço oxidante da atmosfera de Salvador.

Os resultados evidenciam a importância dos CCs na degradação da qualidade do ar urbano e nos riscos à saúde humana. A ausência de regulamentação específica no Brasil para esses compostos representa uma lacuna, que limita o controle da poluição, sobretudo em cidades com tráfego intenso. Este estudo apresenta dados científicos que podem embasar políticas públicas, estratégias de mitigação das emissões veiculares e revisão dos padrões nacionais de qualidade do ar, com a indicação de inclusão de padrões principalmente para FA e AA na resolução do CONAMA. Assim, este trabalho contribui para ações de controle da poluição atmosférica, fortalecendo a sustentabilidade urbana e alinhando-se a meta 11.6 dos ODS, voltada a redução de impactos ambientais e a promoção de ambientes urbanos mais saudáveis.

REFERÊNCIAS

ABDO, H.; FLAUS, J.M.; MASSE, F. Uncertainty quantification in risk assessment - Representation, propagation and treatment approaches: Application to atmospheric dispersion modeling. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 49, p. 551-571, 2017.

AL-HARBI, M. et al. Health symptoms associated with occupational exposure of gasoline station workers to BTEX compounds. **Atmospheric Environment**, v. 241, n. 117847, 2020.

ANWAR, S. et al. Source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ pollutants near an urban roadside site using positive matrix factorization. **Environmental Advances**, v. 17, p. 100573, 2024.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Acrolein, 2025a. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp124.pdf>. Acesso em: 28 maio 2025.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Acetone, 2025b. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp21.pdf>. Acesso em: 28 maio 2025.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 12–14, p. 2063–2101, 2000.

ATKINSON, R.; AREY, J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 12, p. 4605–4638, 2003.

BAGHEL, N. et al. Chemical characteristics of BTEX, Formaldehyde and trace gases: concentration, ozone formation potential and source apportionment at a campus site of Agra. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 196, n. 12, 2024.

BAKEAS, E. B. et al. Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece. **Chemosphere**, v. 52, n. 5, p. 805–813, 2003.

BAÑOS, C. E.; SILVA, M. In situ continuous derivatization/pre-concentration of carbonyl compounds with 2, 4-dinitrophenylhydrazine in aqueous samples by solid-phase extraction: Application to liquid chromatography determination of aldehydes. **Talanta**, v. 77, p. 1597-1602, 2009.

BAPTISTA, A. et al. Assessment of atmospheric levels of carbonyls in an urban environment of Argentina. **Chemosphere**, v. 342, p. 140168, 2023.

BROWN, S. G. et al. Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. **Science of The Total Environment**, v. 518–519, p. 626–635, 2015.

BUCZYNSKA, A.J. et al. Atmospheric BTEX-concentrations in area with intensive street traffic. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 311-318, 2009.

BURMASTER, D.E. Lognormal Distributions for Skin Area as a Function of Body Weight. **Risk Analysis**, v. 18, n. 1, p. 27-32, 1998.

BURMASTER, D.E.; CROUCH, E.A.C. Lognormal Distributions for Body Weight as a Function of Age for Males and Females in the United States, 1976-1980. **Risk Analysis**, v. 17, n. 4, p. 499-505, 1997.

CARTER, W.P.L. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds. **Air & Waste**, v. 44, p. 881-899, 1994.

CARTER, W. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications, 2010.

CASTILHOS, Z.C. et al. Avaliação de risco à saúde humana: conceitos e metodologia. Centro de Tecnologia Mineral, 2005.

CERÓN-BRETÓN, J. G. et al. Atmospheric Levels of Benzene and C1-C2 Carbonyls in San Nicolas de los Garza, Nuevo Leon, Mexico: Source Implications and Health Risk. **Atmosphere**, v. 8, n. 10, p. 196, 7 out. 2017.

CERÓN-BRETÓN, J. G; CERÓN-BRETÓN, R. M. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds and air criteria pollutants in Monterrey, Mexico. **WSEAS Transactions on Environment and Development**, v. 10, p. 347-357, 2014.

CHAPLESKI JR, R.C. et al. Heterogeneous chemistry and reaction dynamics of the atmospheric oxidants, O₃, NO₃, and OH, on organic surfaces. **Chem Soc Rev**, v. 45, p. 3731-3746, 11 2015.

CHEN, Y. et al. Photochemical impacts of atmospheric carbonyl compounds on ozone formation and radical chemistry in urban Shanghai. **Environmental Pollution**, v. 380, p. 126557, 2025.

CHENG, Y. et al. Diurnal and seasonal trends of carbonyl compounds in roadside, urban, and suburban environment of Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 89, p. 43-51, 2014.

CHOI, Y.-H. et al. Occupational exposure to VOCs and carbonyl compounds in beauty salons and health risks associated with it in South Korea. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 256, p. 114873, 2023.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente; Resolução nº 506 de 05 de julho de 2024. Estabelece padrões nacionais de qualidade do ar e fornece diretrizes para sua aplicação. Disponível em: < chrome-extension://efaidnbnmnnibpcajpcglclefindmkaj/https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=827>.

CORRÊA S.M. et al. Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area e Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2302-2308, 2010.

CRUZ, L. P. S. **Desenvolvimento e validação de amostradores passivos para o monitoramento de poluentes atmosféricos**. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Bahia, 2007.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO₂. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 406-411, 2002.

CRUZ L.P.S.; CAMPOS, V. P. Sampling and analytical methods for atmospheric reduced sulphur compounds. **Química Nova**, v. 31, p. 1180-1189, 2008.

CRUZ L.P.S. et al. Exploratory analysis of the atmospheric levels of BTEX, criteria air pollutants and meteorological parameters in a tropical urban area in Northeastern Brazil. **Microchemical Journal**, v. 152, p. 104265-10427, 2020a.

CRUZ L.P.S. et al. Determination and risk assessment of formaldehyde and acetaldehyde in the ambient air of gas stations in Salvador, Bahia, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p.1137-1148, 2020b.

CRUZ L. P. S. et al. Atmospheric levels, multivariate statistical study, and health risk assessment of odorous compounds (H₂S and NH₃) in areas near polluted urban rivers in the city of Salvador, in Northeastern Brazil. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 15, p.159–176, 2022.

CRUZ L. P. S.; DA ROCHA, F. O. C, MOREIRA, M. S.; CAMPOS, V. P.; SOUZA, K. S. P. P. Probabilistic human health risk assessment and contributions to ozone and SOA formation potentials associated with BTEX and formaldehyde emissions in a tropical city (Salvador, Bahia, Brazil). **Air Quality Atmosphere & Health**, v. 16, 2023.

CRUZ L. P. S.; MOREIRA, M. S.; SANTOS, I. F.; DA ROCHA, F. O. C; ASSUNÇÃO, D. L.; SANTANA, R. P. J.; CRUZ FILHO, B. E. Chemometrics and human health risk assessment associated with BTEX compounds in groundwater at gas stations. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 236, 377, 2025.

DA ROCHA, F.O.C. et al. Characterization of airborne gaseous BTEX and aldehydes from populated Brazilian cities as representative atmospheres of typical urban areas from the Southern Hemisphere. **Air Qual Atmos Health**, v. 16, p. 1271–1289, 2023.

DAI, W.T. et al. Seasonal and diurnal variations of mono- and di-carbonyls in Xi'an, China. **Atmospheric Research**, v. 113, p. 102-112, 2012.

DE ANDRADE, M.V.A.S et al. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1117-1131, 2002.

DELIKHOON, M. et al. Characteristics and health effects of formaldehyde and acetaldehyde in an urban area in Iran. **Environmental Pollution**, v. 242, p. 938–951, 2018.

DENG, W. J. et al. Measurement and health risk assessment of PM_{2.5}, flame retardants, carbonyls and black carbon in indoor and outdoor air in kindergartens in Hong Kong. **Environment International**, v. 96, p. 65–74, 2016.

DERWENT, R.G. et al. Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 3374–3381, 2010.

DETRAN - Departamento Estadual de Trânsito da Bahia, 2025. Disponível em: <https://www.detran.ba.gov.br/frotaBi.php>. Acesso em: 16/06/2025.

DU, Z.; MO, J.; ZHANG, Y. Risk assessment of population inhalation exposure to volatile organic compounds and carbonyls in urban China. **Environment International**, v. 73, p. 33-45, 2014.

EEA – European Environment Agency. Chapter 5: Health Risk Assessment, 2020. Disponível em: <https://www.eea.europa.eu/publications/GH-07-97-595-EN-C2/chapter5h.html>, acesso em: 28 mar. 2025.

EnHEALTH - Environmental Health Risk Assessment. Guidelines for assessing human health risks from environmental hazards, 2002. Disponível em: <<https://www.health.gov.au/sites/default/files/documents/2022/07/enhealth-guidance-guidelines-for-assessing-human-health-risks-from-environmental-hazards.pdf>>. Acesso em: 15 jul. 2025.

FAN, G. et al. Concentration characteristics of gaseous carbonyl compounds in urban houses in two different climatic zones of China and health risk assessment for schoolchildren. **Sustainable Cities and Society**, v. 60, p. 102270, 2020.

FENG, Y. et al. Ambient levels of carbonyl compounds and their sources in Guangzhou, China. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 10, p. 1789–1800, 2005.

FINLAY, B. et al. Recommended Distributions for Exposure Factors Frequently Used in Health Risk Assessment. **Risk Analysis**, v. 14, n. 4, p. 533-553, 1994.

FINLAY, B.L.; SCOTT, P.K; MAYHALL, D.A. Development of a Standard Soil-to-Skin Probability Density Function for Use in Analyses of Dermal Exposure. **Risk Analysis**, v. 14, n. 4, p. 555-568, 1994.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR., J. N. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. *Science*, v. 276, p. 1045-1050, 1997.

FINLAYSON-PITTS B.J.; PITTS JR., J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications, Academic Press, San Diego, USA, 2000.

FORSTNER, H. J. L.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of Aromatic Hydrocarbons: Molecular Composition. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 5, p. 1345–1358, 1997.

FRY, J.L.; SACKINGER, K. Model investigation of NO₃ secondary organic aerosol (SOA) source and heterogeneous organic aerosol (OA) sink in the western United States. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. n. 12, p. 8797–8811, 2012.

FUCHS, H. et al. OH reactivity at a rural site (Wangdu) in the North China Plain: contributions from OH reactants and experimental OH budget. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 17, n. 1, p. 645–661, 2017.

GALVÃO, E. S. et al. A novel approach to source apportionment of VOCs with high potential for ozone and SOA formation using high-resolution data and intraday variability. **Science of the Total Environment**, v. 970, p. 179024, 2025.

GALVÃO, E. S. et al. Cancer risk assessment and source apportionment of the gas- and particulate-phase of the polycyclic aromatic hydrocarbons in a metropolitan region in Brazil. **Chemosphere**, v. 311, p. 136872, 2023.

GARG, A.; GUPTA, N. C. A comprehensive study on spatio-temporal distribution, health risk assessment and ozone formation potential of BTEX emissions in ambient air of Delhi, India. **Science of the Total Environment**, v. 659, p. 1090-1099, 2019.

GOLKHORSHIDI, F. et al. On the nature and health impacts of BTEX in a populated middle eastern city: Tehran, Iran. **Atmospheric Pollution Research**, v. 10, p. 921- 930, 2019.

GONZÁLEZ DAN, J. R.; GUIX, A.; MARTÍ, V.; ARNALDOS, J.; DARBRA, R. M. Monte Carlo simulation as a tool to show the influence of the human factor into the quantitative risk assessment. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 102, p. 441–449, 2016.

GRANATO, D.; SANTOS, J. S.; ESCHER, G. B.; FERREIRA, B. L.; MAGGIO, R. M. Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: A critical perspective. **Trends in food science e technology**, 2017.

GROSJEAN, D. et al. Speciated Ambient Carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 7, p. 1389–1395, 2002.

GUO, H. et al. Characterization of hydrocarbons, halocarbons and carbonyls in the atmosphere of Hong Kong. **Chemosphere**, v. 57, n. 10, p. 1363–1372, 2004.

GUO, X. et al. Comprehensive measurement of carbonyls in Lhasa, Tibetan Plateau: Implications for strong atmospheric oxidation capacity. **Science of the Total Environment**, v. 948, p. 174626, 2024.

HAYES, K.R.; REGAN, H.M.; BURGMAN, M.A. Introduction to the concepts and methods of uncertainty analysis. **Environmental Risk Assessment of Genetically Modified Organisms**, v. 3, p. 188-208, 2007.

HEWITT, C. N. *Handbook of Atmospheric Science: Principles and Applications*. 1st ed. Newark: John Wiley & Sons, Incorporated, 2003.

HO, K. F. et al. Spatiotemporal distribution of carbonyl compounds in China. **Environmental Pollution**, v. 197, p. 316–324, 2015.

HUANG, J. et al. Characteristics of carbonyl compounds in ambient air of Shanghai, China. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 61, p. 1–20, 2009.

HUANG C.; SHAN W.; XIAO H. Recent advances in passive air sampling of volatile organic compounds. **Aerosol Air Qual Res**, v. 18, p. 602–622, 2018.

HUANG, Y.S.; HSIEH, C.C. VOC characteristics and sources at nine photochemical assessment monitoring stations in western Taiwan. **Atmospheric Environment**, v. 240, n. 117741, 2020.

HUY, D. H. et al. Source appointment and health risk assessment for atmospheric carbonyls in hot tropical city, Vietnam. Springer Science and Business Media LLC, 2024.

IARC - International Agency for Research on Cancer, 1999. Disponível em: <<https://shre.ink/tv8f>>. Acesso em: 25 maio 2025.

IARC - International Agency for Research on Cancer, 2006. Disponível em: <<https://encurtador.com.br/JH5Lc>>. Acesso em: 25 maio 2025.

IARC - International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans. Agents classified by the IARC Monographs, Volumes 1–139, 2025 < <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications>> Acesso em: 01 agosto 2025.

IARC - International Agency for Research on Cancer. Acrolein, Crotonaldehyde, and Arecoline, 2020. Disponível em: <<https://encurtador.com.br/OadcF>>. Acesso em: 25 maio 2025.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Censo demográfico 2022. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>.

JI, W. et al. Identifying high-risk volatile organic compounds in residences of Chinese megacities: A comprehensive health-risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 479, p. 135630, 2024.

JIA, C. et al. Oxidative capacity and radical chemistry in a semi-arid and petrochemical- industrialized city, northwest China. **Aerosol Air Qual. Res.** v. 18, p. 1391–1404, 2018.

JIANG, Z. et al. Seasonal and diurnal characteristics of carbonyls in the urban atmosphere of Changsha, a mountainous city in south-central China. **Environmental Pollution**, v. 253, p. 259-267, 2019.

JIANG, Z. et al. Variation characteristics, source analysis, and health risk assessment of carbonyl compounds in Zhangjiajie National Forest Park, China. **Atmospheric Pollution Research**, v. 15, n. 4, p. 102029, 2024.

JENKIN, M. E. et al. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 2003.

KANJANASIRANONT, N. et al. Determination of ambient air concentrations and personal exposure risk levels of outdoor workers to carbonyl compounds and BTEX in the inner city of Bangkok, Thailand. **Atmospheric Pollution Research**, v. 7, n. 2, p. 268–277, 2016.

KHOSHAKHLAGH, A. H. et al. A Monte Carlo simulation and meta-analysis of health risk due to formaldehyde exposure at different seasons of the year in

various indoor environments. **Science of the Total Environment**, v. 965, p. 178641, 2025.

KROLL, J.H.; SEINFELD, J.H. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 3593–3624, 2008.

KUMAR, V.; SINHA, V. Season-wise analyses of VOCs, hydroxyl radicals and ozone formation chemistry over north-west India reveal isoprene and acetaldehyde as the most potent ozone precursors throughout the year. **Chemosphere**, v. 283, p. 131184, 2021.

LAGZI, I. et al. Atmospheric Chemistry, 2013. Disponível em: <<https://ttk.elte.hu/en/dstore/document/848/book.pdf>>. Acesso em: 23 fev. 2025.

LI, L. et al. Molecular Characteristics, Sources, and Health Risk Assessment of Gaseous Carbonyl Compounds in Residential Indoor and Outdoor Environments in a Megacity of Northwest China. **Indoor Air**, v. 2023, p. 1–13, 2023.

LI, Y. et al. Characteristics, sources and health risk assessment of atmospheric carbonyls during multiple ozone pollution episodes in urban Beijing: Insights into control strategies. **Science of the Total Environment**, v. 863, p. 160769, 2023.

LIU, Q. et al. Carbonyl compounds in the atmosphere: A review of abundance, source and their contributions to O₃ and SOA formation. **Atmospheric Research**, v. 274, p. 106184, 2022.

LIU, Z. et al. Summertime photochemistry during CAREBeijing-2007: ROx budgets and O₃ formation. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 16, p. 7737–7752, 2012.

LÜ, H. et al. Carbonyl compounds in the ambient air of hazy days and clear days in Guangzhou, China. **Atmospheric Research**, v. 94, n. 3, p. 363–372, 2009.

LÜ, H. et al. Indoor and outdoor carbonyl compounds and BTEX in the hospitals of Guangzhou, China. **Science of the Total Environment**, v. 368, n. 2–3, p. 574–584, 2006.

MANAHAN, S. E. Environmental chemistry. 9. ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2010.

MARĆ, M.; TOBISZEWSKI, M.; ZABIEGAŁA, B.; DE LA GUARDIA, M.; NAMIEŚNIK, J. Current air quality analytics and monitoring: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 85, p. 116–126, 2015.

MIRI, M. et al. Investigation of outdoor BTEX: Concentration, variations, sources, spatial distribution and risk assessment. **Chemosphere**, v. 163, p. 601-609, 2016.

MMA – Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima. Inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários, 2013. Disponível em:

<https://antigo.mma.gov.br/images/arquivo/80060/Inventario_de_Emissoes_por_Veiculos_Rodoviaros_2013.pdf>. Acesso em: 14 maio 2025.

MMA – Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima. Relatório anual de qualidade do ar, 2024. Disponível em:<<https://www.gov.br/mma/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/qualidade-ambiental-e-meio-ambiente-urbano/relatorio-anual-de-acompanhamento-da-qualidade-do-ar-2024.pdf>>. Acesso em: 28 jun. 2025.

MOHAMMADI, A. et al. Spatial analysis and risk assessment of urban BTEX compounds in Urmia, Iran. **Chemosphere**, v. 246, n. 125769, 2020.

MOZETO, A. A. Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças. **Química Nova na Escola - Cadernos Temáticos de Química Ambiental**, v.1, p. 41-49, 2001.

NAN, J. et al. Study on the daytime OH radical and implication for its relationship with fine particles over megacity of Shanghai, China. **Atmospheric Environment**, v. 154, p. 167–178, 2017.

NARDOCCI, A.C. Avaliação probabilística de riscos da exposição aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para a população da cidade de São Paulo. Tese de Livre Docência. Faculdade de Saúde Pública. USP. São Paulo, 2010.

NAULT, B.A. et al. Secondary organic aerosols from anthropogenic volatile organic compounds contribute substantially to air pollution mortality. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 21, p. 11201-11224, 2021.

NGUYEN, V. S. et al. Identify Primary Air Pollution Sources of BTEX by Using Positive Matrix Factorization (PMF): A Case Study of Ho Chi Minh City, Vietnam. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 85, n. 3, p. 263–276, 2023.

NIU, H. et al. Screening the emission sources of volatile organic compounds (VOCs) in China by multi-effects evaluation. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 10, n. 5, p. 1-10, 2016.

NOGUEIRA, T. et al. Seasonal Trends of Formaldehyde and Acetaldehyde in the Megacity of São Paulo. **Atmosphere**, v. 8, n. 8, p. 144, 2017.

NOGUEIRA, Thiago et al. On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of Sao Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 108, p. 88–97, 2015.

NORRIS, G. et al. Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide.

NUNES, F.M.N. et al. Reações de ozonólise de olefinas em fase gasosa. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 794-804, 2000.

OCHS, S. D. M et al. Characterization of the variation of carbonyl compounds concentrations before, during, and after the renovation of an apartment at Niterói, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 15, p. 15605–15615, 2016.

OCHS, S. D. M. et al. Evaluation of C1–C13 carbonyl compounds by RRLC-UV in the atmosphere of Niterói City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 29, p. 5183–5190, 2011.

PAOLETTI, E. et al. Ozone levels in European and USA cities are increasing more than at rural sites, while peak values are decreasing. **Environmental Pollution**, v. 192, p. 295-299, 2014.

PENMAN, J. et al. Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories. IPCC National Greenhouse Gas Inventories Programme, 2000.

PINTO, P.P. et al. Carbonyl concentrations from sites affected by emission from different fuels and vehicles. **Atmospheric Pollution Research**, v. 10, n. 3, p. 404-410, 2014.

RAIS - Risk Assessment Information System. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C. USA, 2025. Disponível em: <https://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search>. Acesso em: 21 jan. 2025.

RAJASEKHAR, B.; NAMBI, I. M.; GOVINDARAJAN S. K. Human health risk assessment for exposure to BTEXN in an urban aquifer using deterministic and probabilistic methods: A case study of Chennai city, India. **Environmental Pollution**, v. 265, n. 114814, 2020.

REFF, A.; EBERLY, S. I.; BHAVE, P. V. Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 57, n. 2, p. 146–154, 2007.

REZENDE, F. B. F. et al. Determination of formaldehyde in bovine milk using a high sensitivity HPLC-UV method. **Microchemical Journal** v. 134, p. 383-389, 2017.

ROBERTS, S.M.; JAMES, R.C.; WILLIAMS, P.L. Principles of Toxicology: Environmental and industrial applications. Third edition. Nova Jersey, 2015.

ROHR, A.C. Ozone exposure and pulmonary effects in panel and human clinical studies: Considerations for design and interpretation. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 68, n. 4, p. 288-307, 2018.

SANTANA F.O. et al. Formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Salvador-Ba, Brazil, using passive sampling. **Microchemical Journal**, v. 134, p. 78-86, 2017.

SANTANA, F. O. **Avaliação das concentrações de formaldeído e acetaldeído em fase gasosa na atmosfera da cidade de Salvador utilizando amostragem passiva**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, 2016.

SANTANA F.O. et al. Formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Salvador-Ba, Brazil, using passive sampling. **Microchemical Journal**, v. 134, p. 78-86, 2017.

SANTANA, F. O. et al. Seasonal quimiometric study of formaldehyde and acetaldehyde atmospheric levels and health risk assessment, in urban areas of Salvador-Bahia, Brazil. *Microchemical Journal*, v. 147, p. 524–531, 2019.

SANTANA, R. P. J. **Avaliação dos níveis atmosféricos de óxidos de nitrogênio utilizando amostragem passiva na cidade de Salvador-BA.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal da Bahia, 2025.

SAUNDERS, S. M. et al. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 2003.

SCHIRMER, W.N.; LISBOA, H.M. Química da atmosfera: constituintes naturais, poluentes e suas reações. **Tecnológica**, v. 12, n. 2, p. 37-46, 2008.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. **ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS.** Segunda edição. Nova Jersey, 2006.

SHAO, M. et al. Volatile organic compounds measured in summer in Beijing and their role in ground-level ozone formation. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 114, n. D2, 2009.

SHUAI, J. et al. Health risk assessment of volatile organic compounds exposure near Daegu dyeing industrial complex in South Korea. **BMC Public Health**, v. 18, n. 528, 2018.

SILVA, D.B.N.; MARTINS, E.M.; CORRÊA, S.M. Role of carbonyls and aromatics in the formation of tropospheric ozone in Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Monitoring & Assessment**, p. 188-289, 2016.

SIMON, L. et al. Source apportionment of organic gaseous and particulate compounds using a combined positive matrix factorization approach in summer (2020) in the Paris region (France). **Atmospheric Environment**, v. 354, p. 121269, 2025.

SODRÉ, E.D. **Avaliação da qualidade do ar do interior de locais públicos – Formaldeído, acetaldeído e acetona.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), Brasil, p. 39, 2006.

SOUSA, F. W. et al. Carbonyl compounds from urban activities and their associated cancer risks: The influence of seasonality on air quality (Fortaleza-Ce, Brazil). **Urban Climate**, v. 13, p. 110–121, 2015.

SUN, J. et al. Pollution characteristics and sources of carbonyl compounds in a typical city of Fenwei Plain, Linfen, in summer. **Environmental Pollution**, v. 320, p. 120913, 2023.

TCEQ - Texas Commission on Environmental Quality, 2010. Disponível em: <<https://www.tceq.texas.gov/downloads/toxicology/dsd/final/acrolein.pdf>>. Acesso em: 28 maio 2025.

TCEQ - Texas Commission on Environmental Quality, 2016. Disponível em: <www.tceq.state.tx/toxicology/esl/list_main.html>. Acesso em: 30 maio. 2025.

TEHRANI A.M. et al. Investigation of seasonal variation and probabilistic risk assessment of BTEX emission in municipal solid waste transfer station. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 1-14, 2020.

UN - UNITED NATIONS. The Sustainable Development Goals Report 2019. United Nations, New York, 2019. Disponível em: <<https://unstats.un.org/sdgs/report/2019/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2019.pdf>>. Acesso em: 29 fev. 2025.

USEPA - U. S. Environmental Protection Agency. Compendium Method TO-11A. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]. EPA/625/R-96/010b, Second Edition, Washington, DC, January 1999. <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-11ar.pdf>

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency, 2000a. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/acetaldehyde.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2025.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency, 2000b. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/propionaldehyde.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2025.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. Toxicological Review of Propionaldehyde, 2008. Disponível em: <<chrome-extension://efaidnbnmnibpcajpcglclefindmkaj/https://iris.epa.gov/static/pdfs/1011tr.pdf>> Acesso em: 02 jun. 2025.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment), EPA-540-R-070-002, Washington, DC, 2009. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/partf_200901_final.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2025.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Exposure Factor Handbook: 2011 Edition, 2011. Disponível em: <<https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=236252>>. Acesso em: 11 mar. 2025.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Passive Samplers for Investigations of Air Quality: Method Description, Implementation, and Comparison to Alternative Sampling Methods, 2014. EPA/600/R-14/434. Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/P100MK4Z.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2025.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. Provisional Peer-Reviewed Toxicity Values for Benzaldehyde, 2015. Disponível em: <<https://cfpub.epa.gov/ncea/pprtv/documents/Benzaldehyde.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2025.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Guidelines for Human Exposure Assessment. EPA/100/B-19/001, October 2019.

Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-01/documents/guidelines_for_human_exposure_assessment_final2019.pdf.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. RCRA Delisting Technical Support Document, Chapter 4: Risk and Hazard Assessment, 2020. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-09/documents/chap4.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2025.

USEPA - United States Environmental Protection Agency, Conducting a Human Health Risk Assessment, 2021. Disponível em: <https://www.epa.gov/risk/conducting-human-health-risk-assessment>. Acesso em: 12 jun. 2025.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Initial List of Hazardous Air Pollutants with Modifications**, 2025a. <https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modifications>.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **IRIS Assessments**, 2025b. https://iris.epa.gov/AtoZ/?list_type=alpha.

VARGAS, F.A. et al. PM₁₀ characterization and source apportionment at two residential areas in Bogota. **Atmospheric Pollution Research**, v. 3, p. 72-80, 2012.

VILLANUEVA, F. et al. Investigation of formaldehyde and other carbonyls in a small urban atmosphere using passive samplers. A comprehensive data analysis. **Microchemical Journal**, v. 167, p. 106270, 2021.

VILLANUEVA, F. et al. Formaldehyde, acrolein and other carbonyls in dwellings of university students. Levels and source characterization. **Chemosphere**, v. 288, p. 132429, 2022.

VORMITTAG, E. da M. P. A. de A.; CIRQUEIRA, S. S. R.; WICHER NETO, H.; SALDIVA, P. Hi. N. Análise do monitoramento da qualidade do ar no Brasil. **Estudos Avançados**, São Paulo, Brasil, v. 35, n. 102, p. 7-30, 2021.

XUE, L.K. et al. Sources and photochemistry of volatile organic compounds in the remote atmosphere of western China: results from the Mt. Waliguan Observatory. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, p. 8551–8567, 2013.

XUE, L. et al. Oxidative capacity and radical chemistry in the polluted atmosphere of Hong Kong and Pearl River Delta region: analysis of a severe photochemical smog episode. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, p. 9891–9903, 2016.

WANG, T. et al. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects. **Science of the Total Environment**, v. 575, p. 1582-1596, 2016.

WENG, M. et al. Levels and health risks of carbonyl compounds in selected public places in Hangzhou, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 700-06, 2009.

WHO - World Health Organization, Air Quality Guidelines for Europe 2nd ed. Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series, No. 91, 2000. <http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/pre2009/who-air-quality-guidelines-for-europe,-2nd-edition,-2000-cd-rom-version>.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Human Health Risk Assessment Toolkit: Chemical Hazards**, ed. 2, dezembro, 2021a. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789240035720>.

WHO - World Health Organization. **Air quality guidelines. Global update 2021. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, 2021b**. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228?ua=1>.

YANG, X. et al. Observations and Explicit Modeling of Summertime Carbonyl Formation in Beijing: Identification of Key Precursor Species and Their Impact on Atmospheric Oxidation Chemistry. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 123, n. 2, p. 1426–1440, 2018.

YANG, X. et al. Characterizing sources and health risks of airborne Carbonyl compounds in a subtropical coastal atmosphere in South China. **Environmental Pollution**, v. 368, p. 125776, 2025.

YUAN, B. et al. Measurements of ambient hydrocarbons and carbonyls in the Pearl River delta. **Atmospheric Research**, v. 116, p. 93-104, 2012.

ZABIEGAŁA, B.; KOT-WASIK, A.; URBANOWICZ, M.; NAMIEŚNIK, J. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 396, p.273–296, 2010.

ZHAN, J. et al. Ozone and SOA formation potential based on photochemical loss of VOCs during the Beijing summer. **Environmental Pollution**, v. 285, n. 117444, 2021.

ZHANG, Z. et al. Emission characteristics of volatile organic compounds and their secondary organic aerosol formation potentials from a petroleum refinery in Pearl River Delta, China. **Science of the Total Environment**, v. 584–585, p. 1162-1174, 2017.

ZHANG, Y. et al. Gaseous carbonyls in China's atmosphere: Tempo-spatial distributions, sources, photochemical formation, and impact on air quality. **Atmospheric Environment**, v. 214, p.116863, 2019.

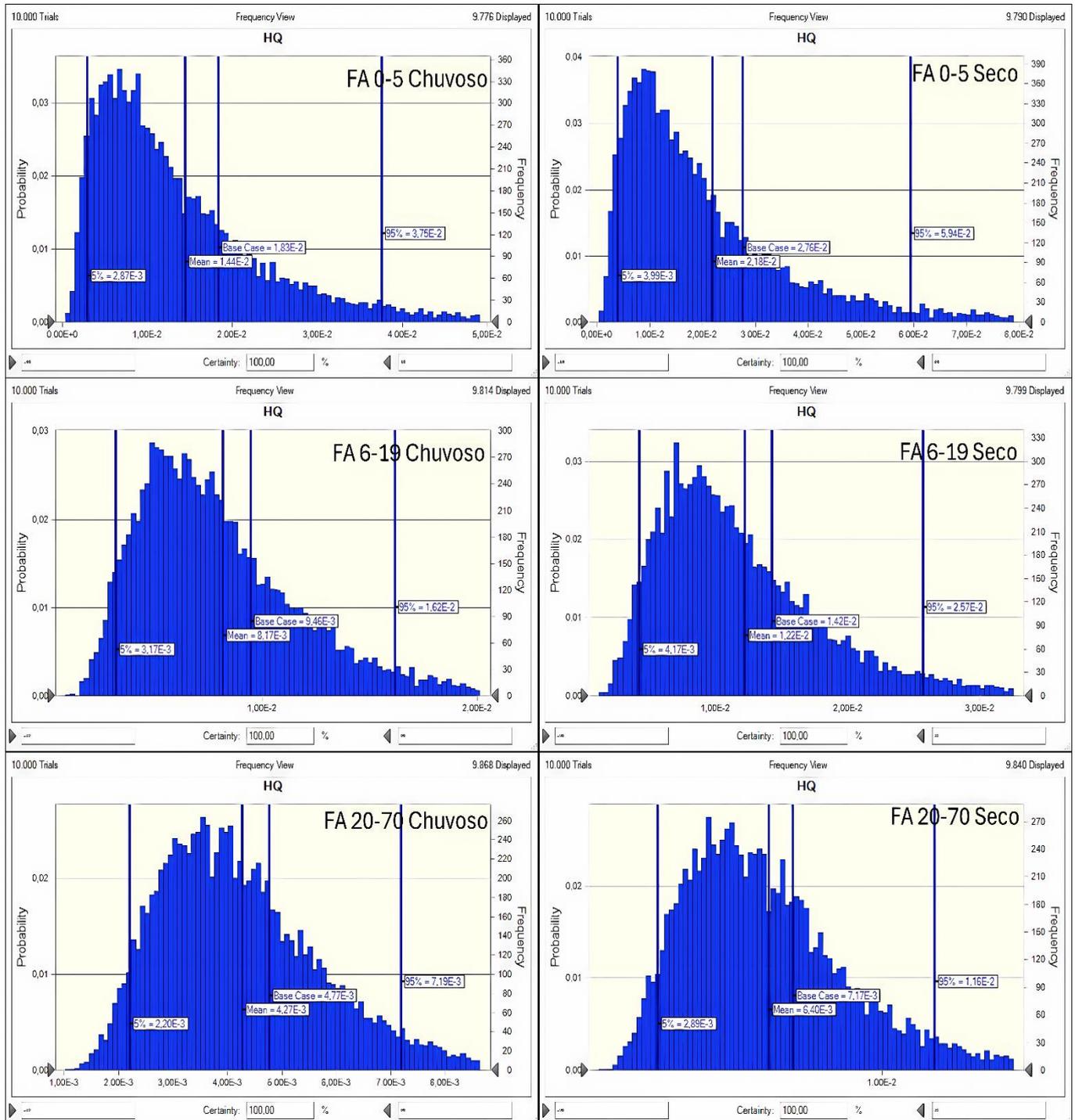
APÊNDICE A

Parâmetros de validação incluindo faixa linear de trabalho, coeficiente de determinação, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) e precisão do método.

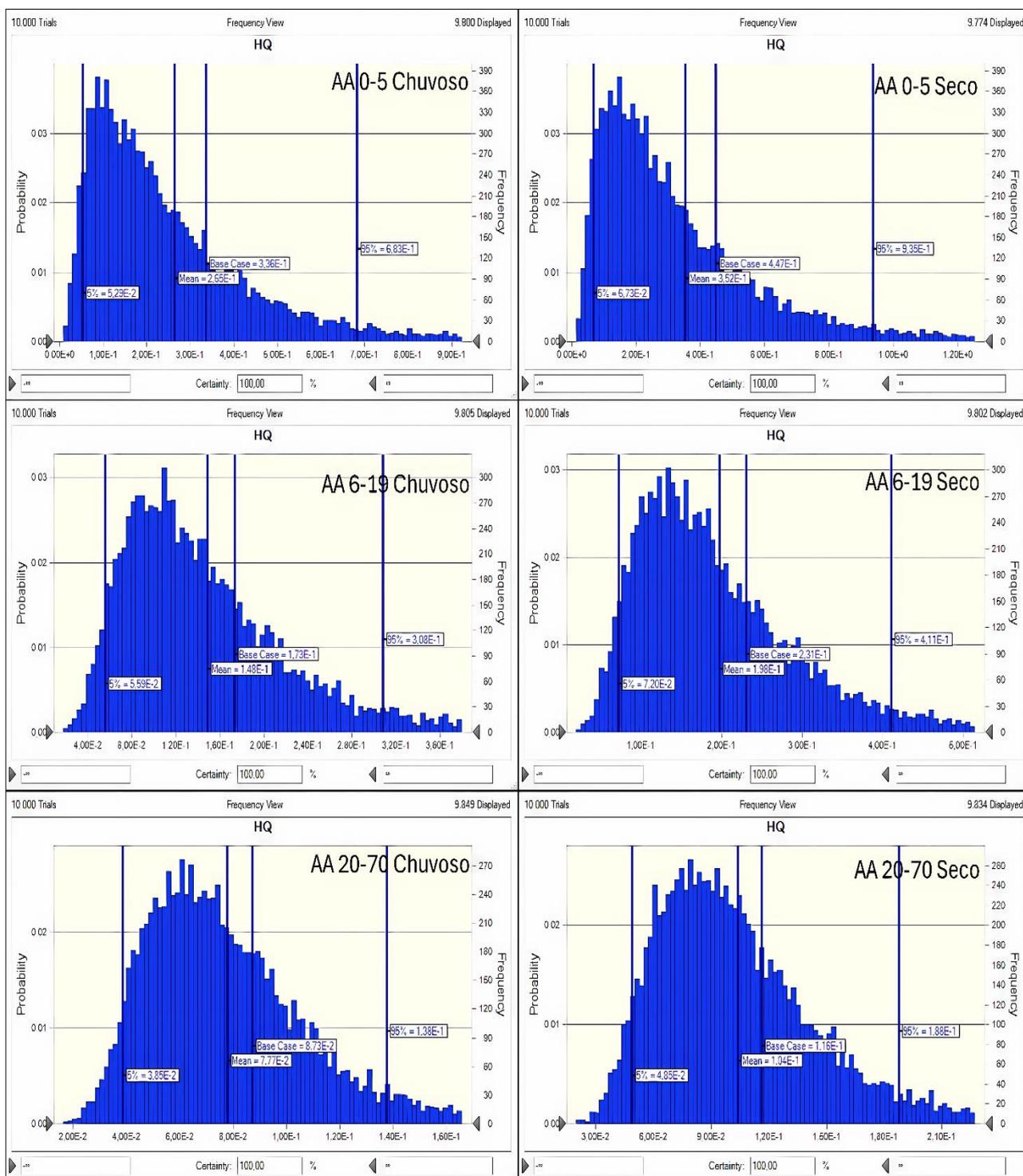
Compostos	Faixa Linear de Trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Coefficiente de Determinação (R^2)	LOD ($\mu\text{g m}^{-3}$)	LOQ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Precisão (RSD%) (média)
Formaldeído	10 – 500	0,9996	0,31	1,03	0,96
Acetaldeído	10 – 500	0,9997	1,37	4,55	0,76
Acetona	10 – 500	0,9996	0,45	1,49	0,80
Acroleína	10 – 500	0,9997	0,17	0,57	0,58
Propionaldeído	10 – 500	0,9996	0,79	0,64	0,37
n-Butiraldeído	10 – 500	0,9961	0,46	1,54	1,51
Benzaldeído	10 – 500	0,9992	0,61	2,02	0,41
Valeraldeído	10 – 500	0,9994	0,82	2,73	1,50
m-Tolualdeído	10 – 500	0,9990	0,07	0,23	1,22
Hexaldeído	10 – 500	0,9992	0,43	1,43	1,60

APÊNDICE B

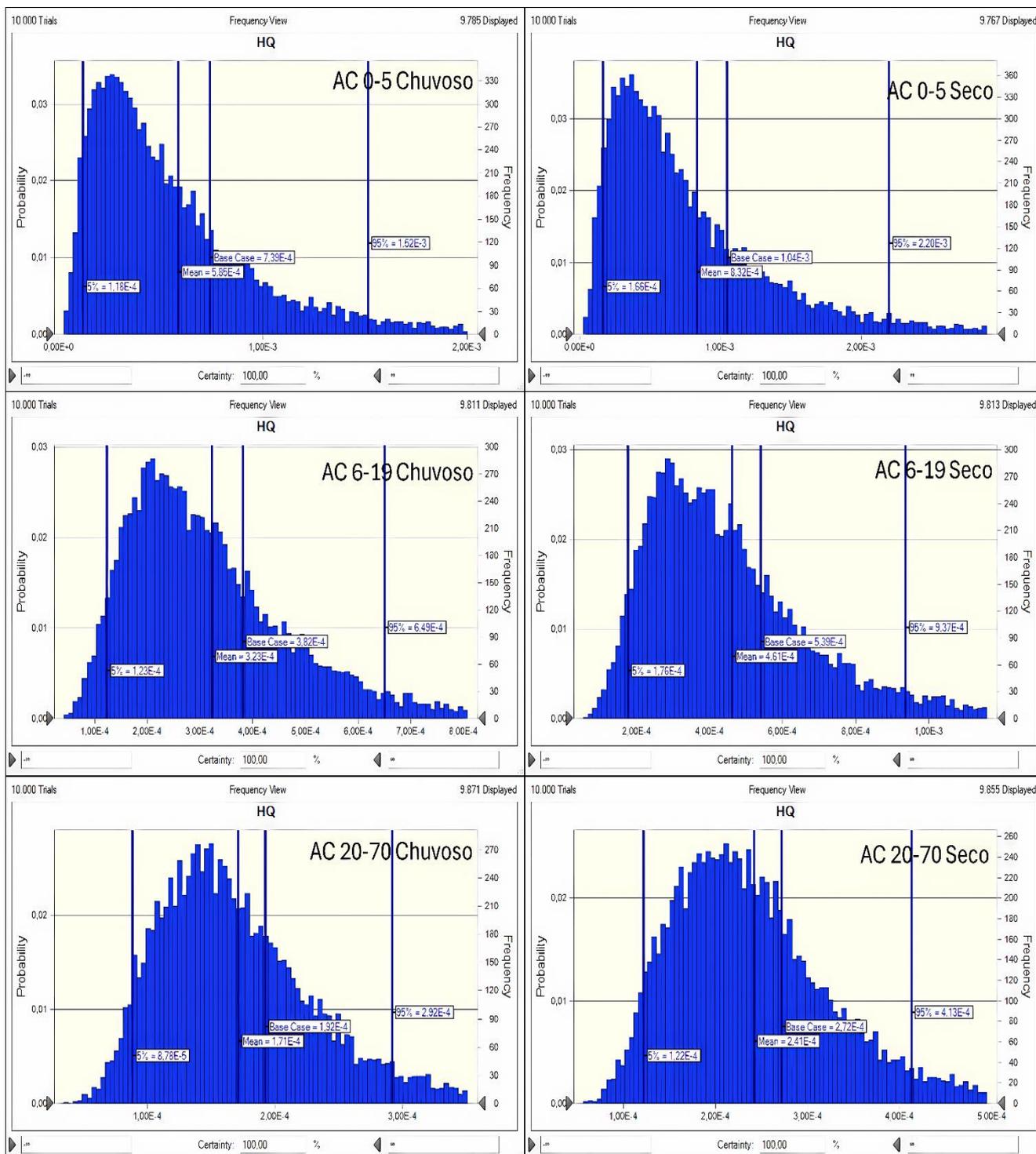
a) Gráficos de distribuição de probabilidade dos riscos não carcinogênicos (HQ) para o **formaldeído** dos três grupos populacionais durante os períodos chuvoso e seco



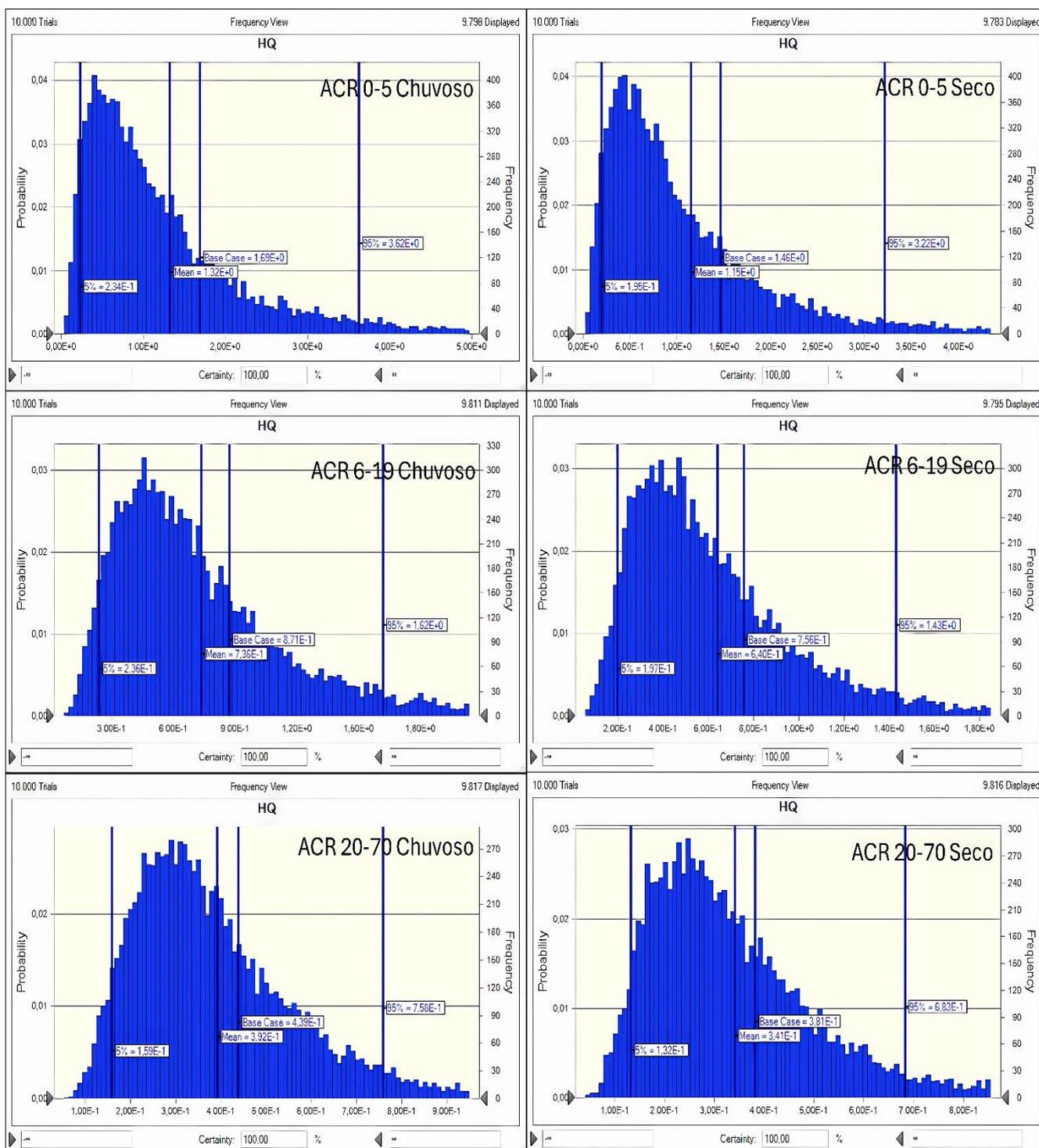
b) Gráficos de distribuição de probabilidade dos riscos não carcinogênicos (HQ) para o **acetaldeído** dos três grupos populacionais durante os períodos chuvoso e seco



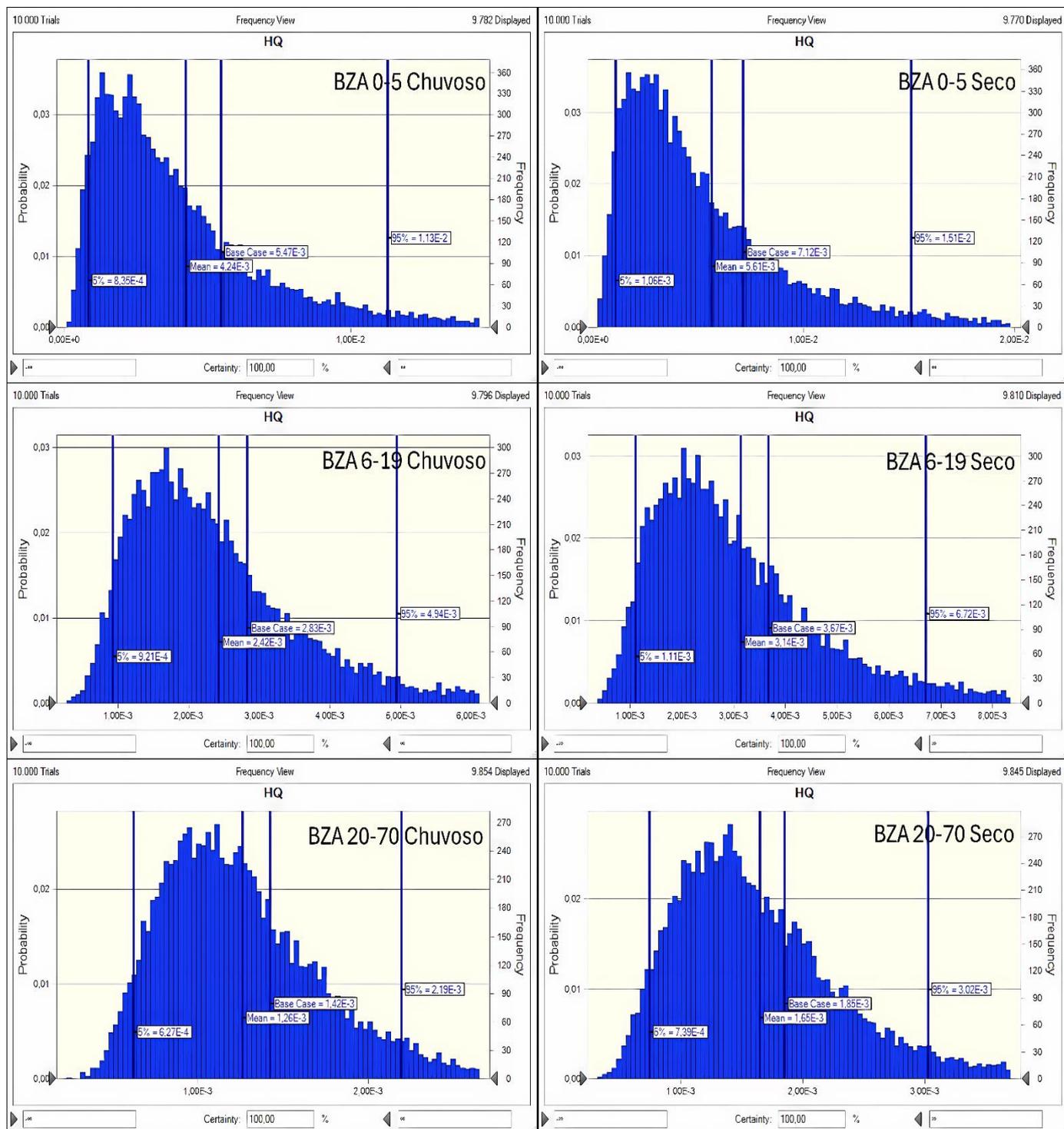
c) Gráficos de distribuição de probabilidade dos riscos não carcinogênicos (HQ) para a **acetona** dos três grupos populacionais durante os períodos chuvoso e seco



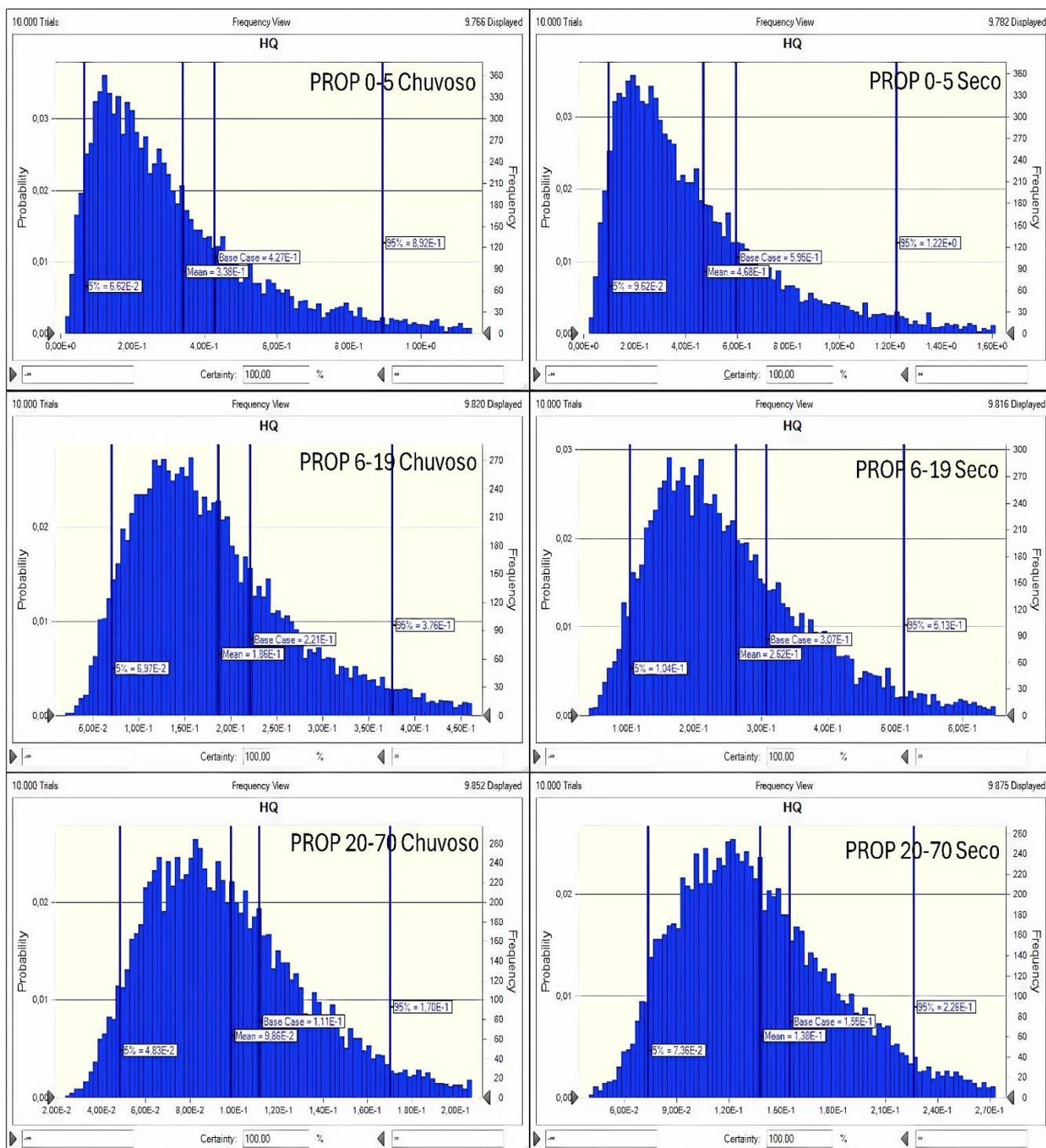
c) Gráficos de distribuição de probabilidade dos riscos não carcinogênicos (HQ) para **acroleína** dos três grupos populacionais durante os períodos chuvoso e seco



d) Gráficos de distribuição de probabilidade dos riscos não carcinogênicos (HQ) para **benzaldeído** dos três grupos populacionais durante os períodos chuvoso e seco

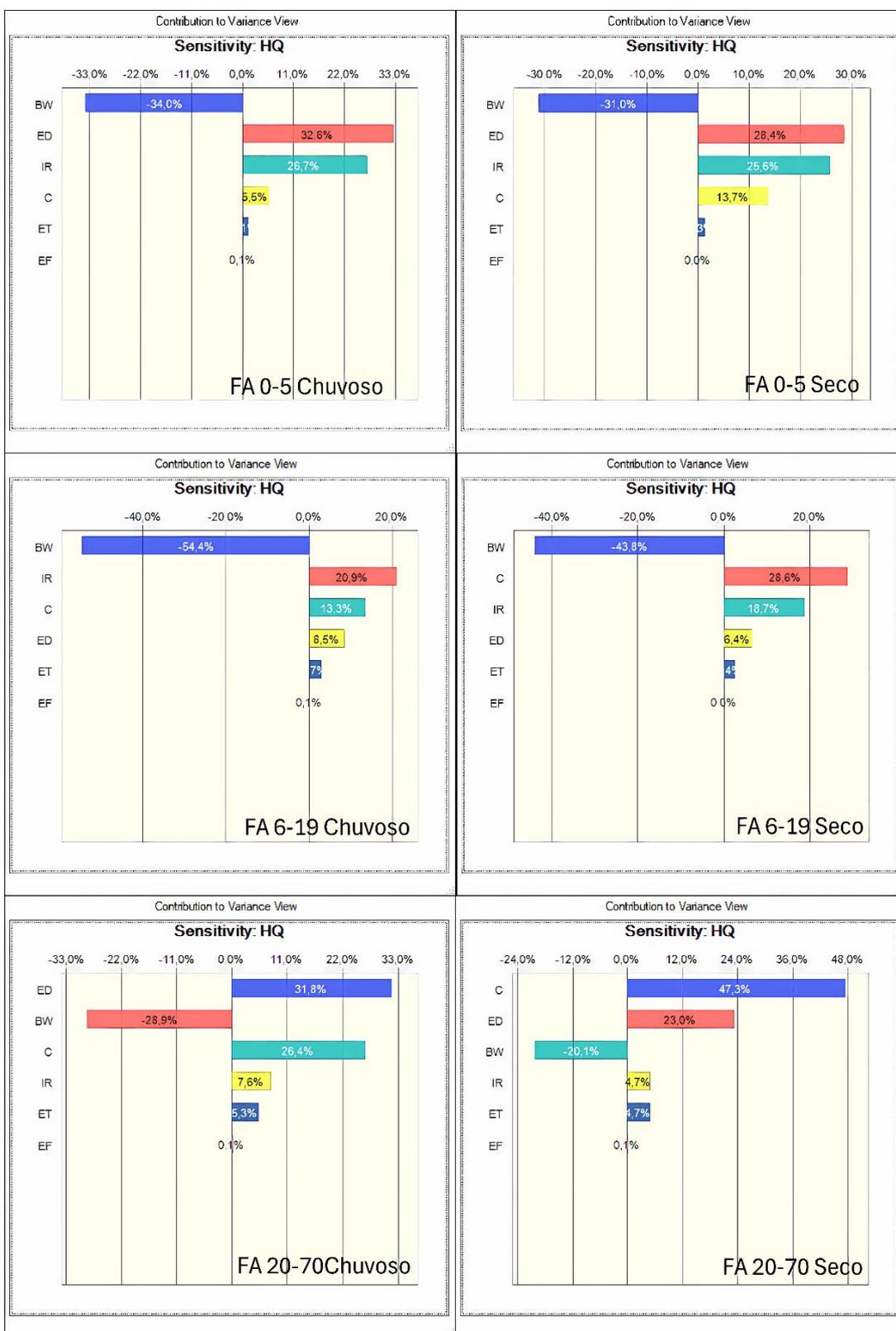


d) Gráficos de distribuição de probabilidade dos riscos não carcinogênicos (HQ) para **propionaldeído** dos três grupos populacionais durante os períodos chuvoso e seco

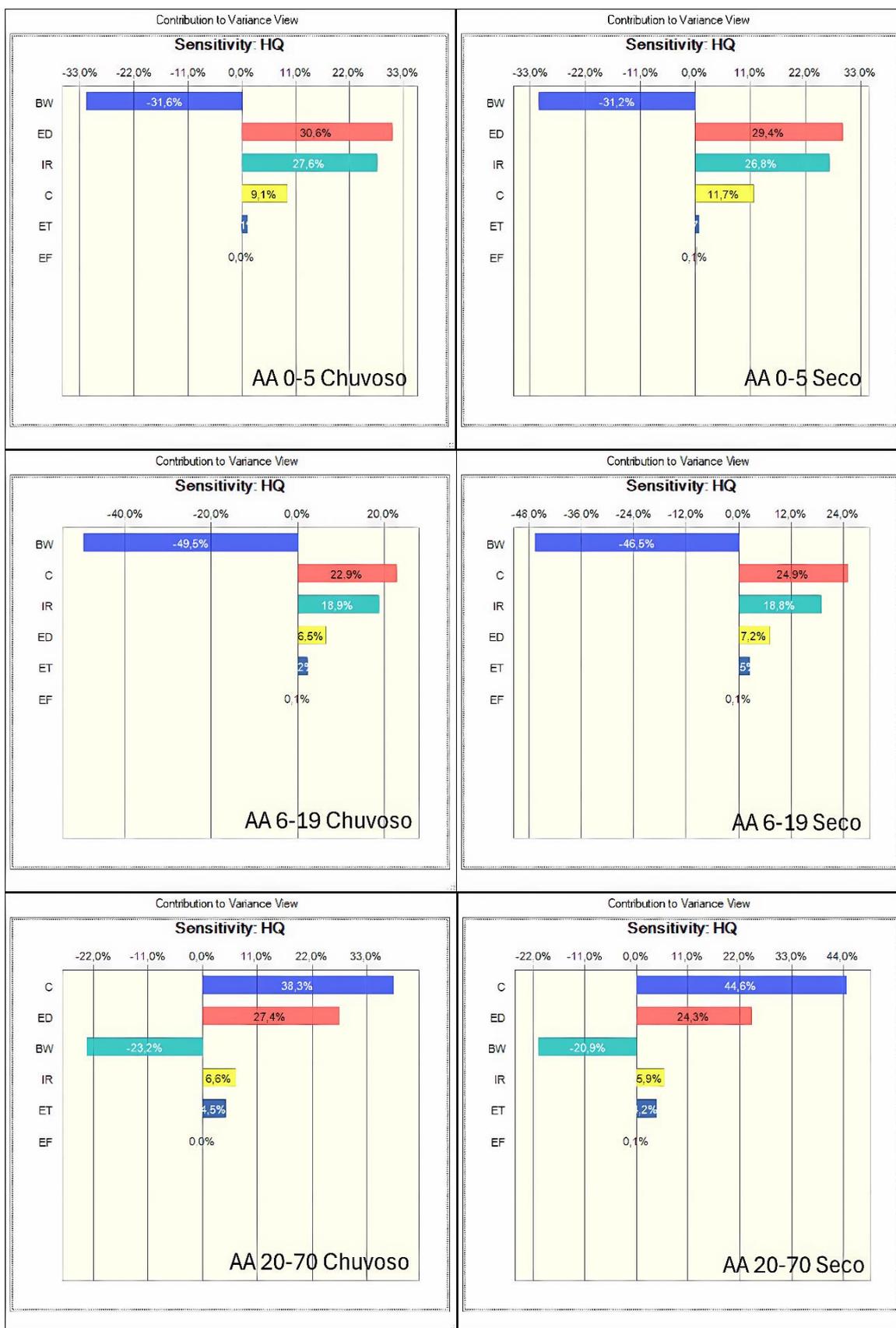


APÊNDICE C

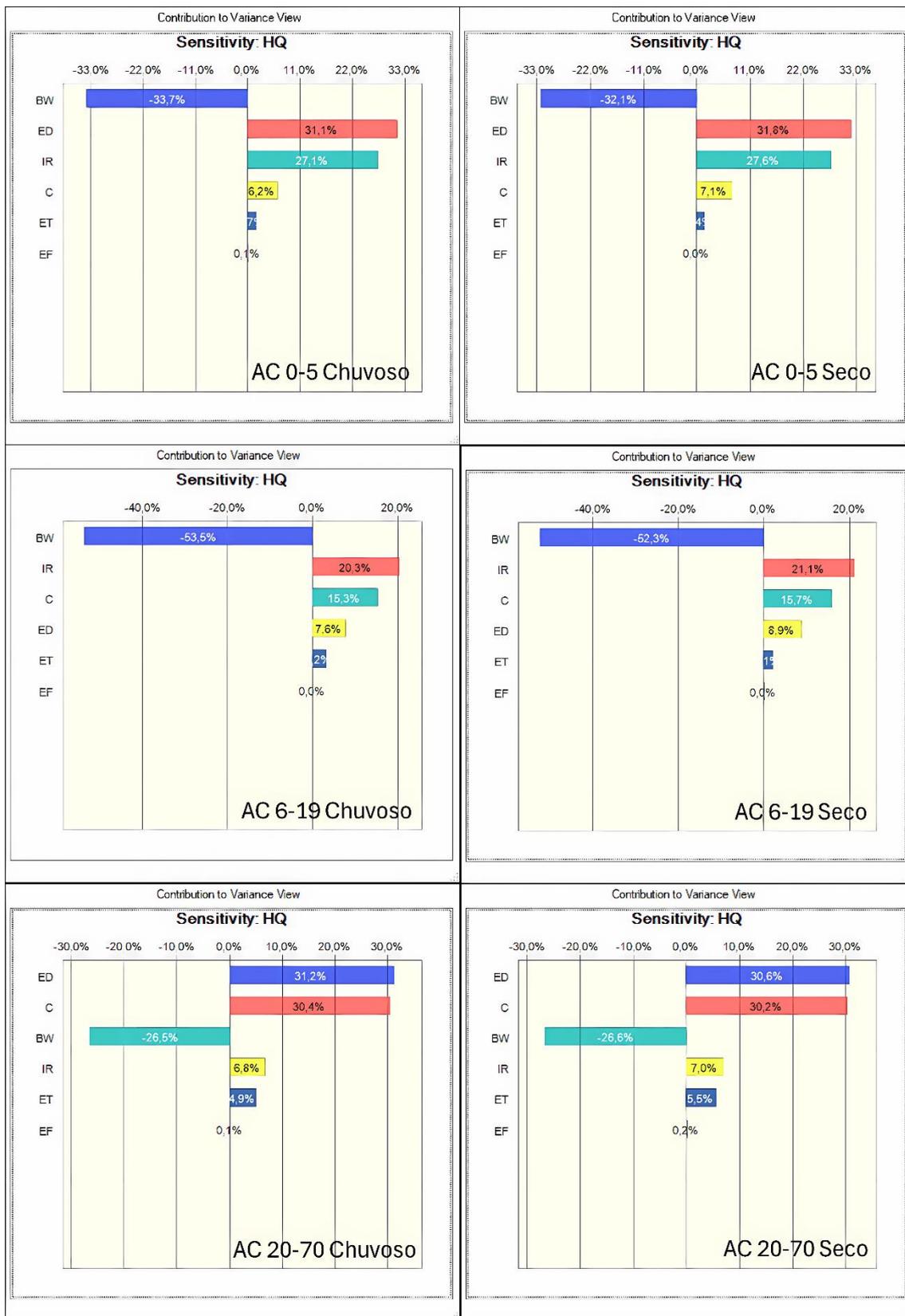
a) Gráficos de sensibilidade dos riscos não carcinogênicos (HQ) para **formaldeído** dos três grupos populacionais durante os períodos chuvoso e seco



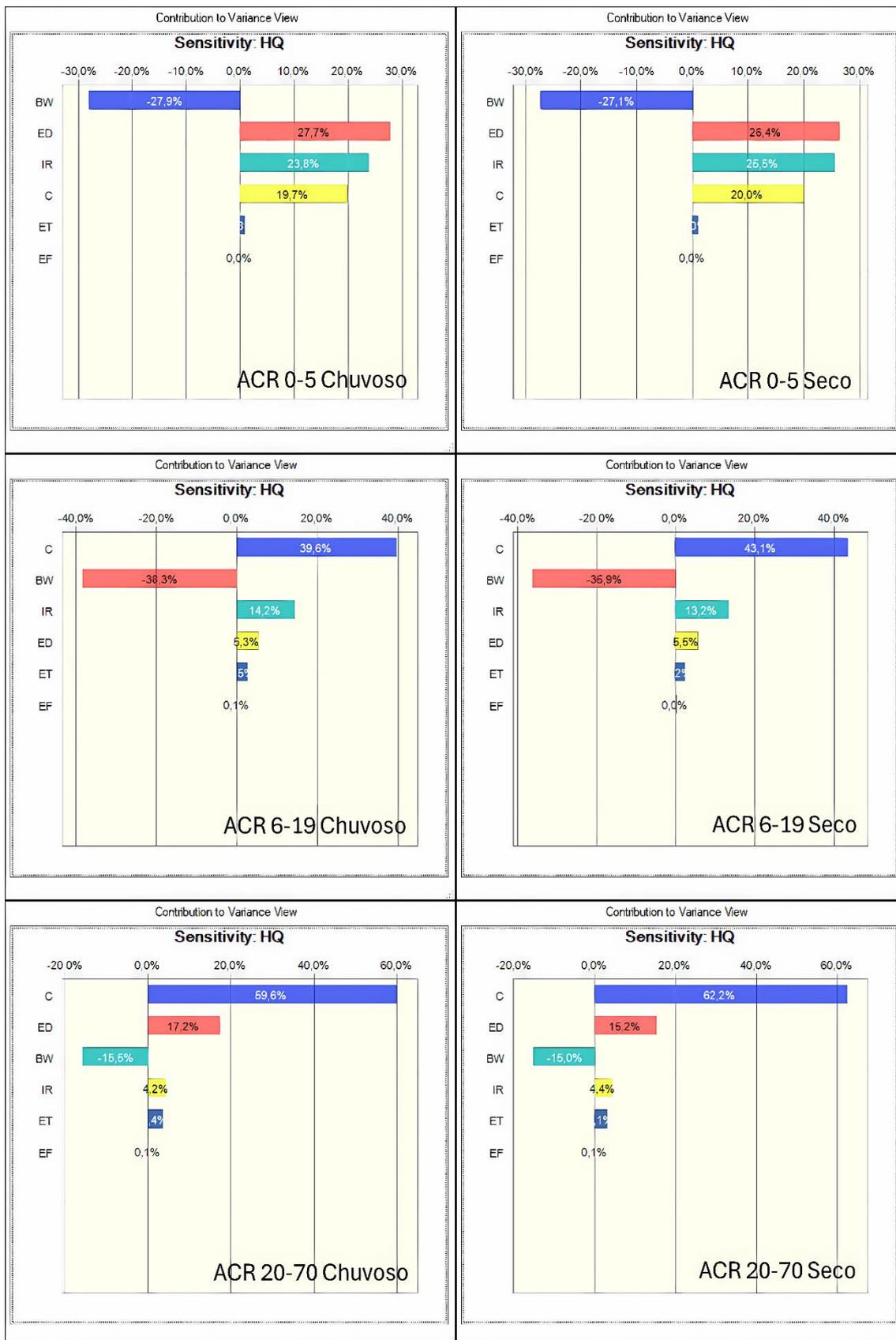
b) Gráficos de sensibilidade dos riscos não carcinogênicos (HQ) para **acetaldeído** dos três grupos populacionais durante os períodos chuvoso e seco



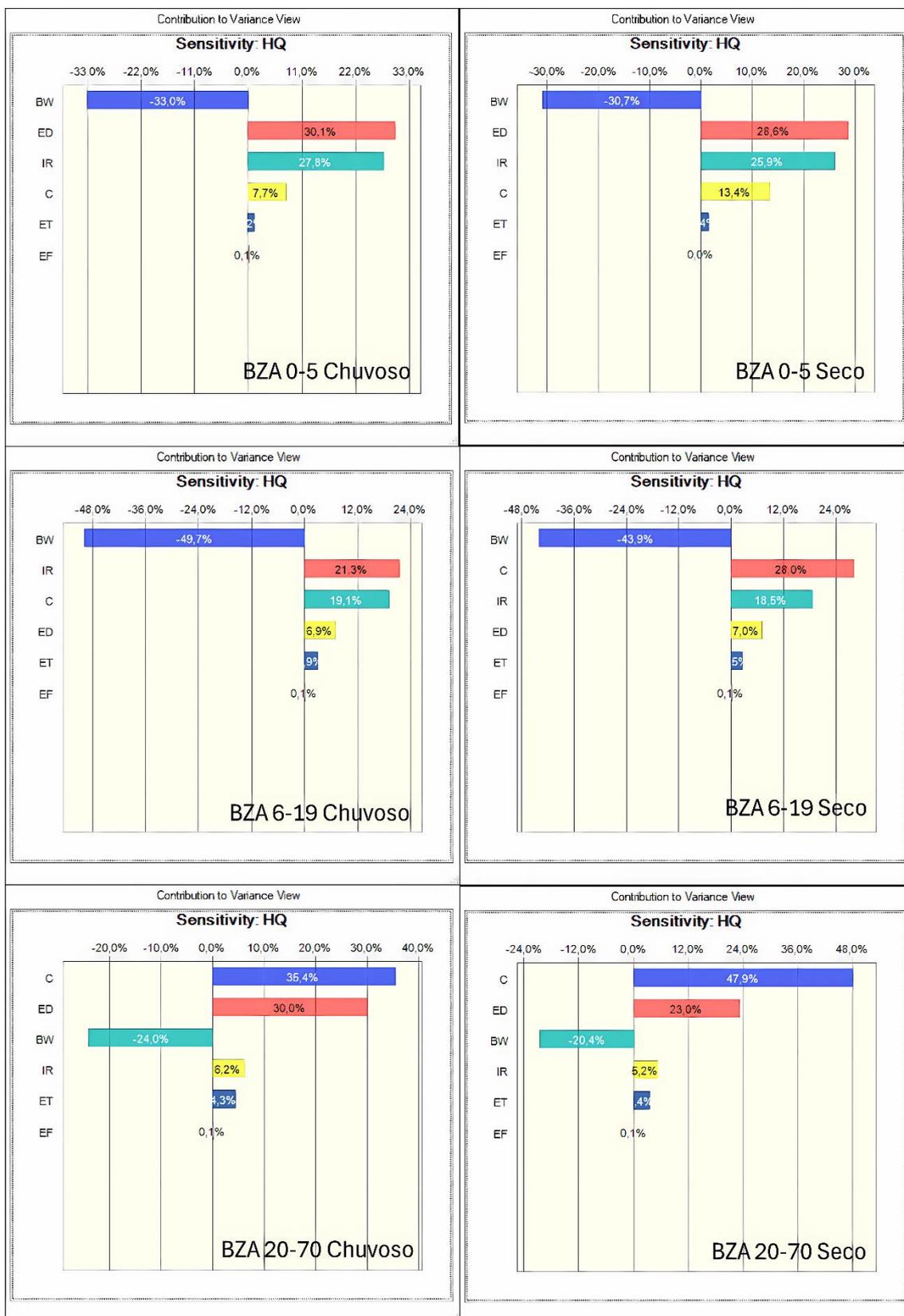
c) Gráficos de sensibilidade dos riscos não carcinogênicos (HQ) para acetona dos três grupos populacionais durante os períodos chuvoso e seco



d) Gráficos de sensibilidade dos riscos não carcinogênicos (HQ) para **acroleína** dos três grupos populacionais durante os períodos chuvoso e seco



d) Gráficos de sensibilidade dos riscos não carcinogênicos (HQ) para **benzaldeído** dos três grupos populacionais durante os períodos chuvoso e seco



e) Gráficos de sensibilidade dos riscos não carcinogênicos (HQ) para propionaldeído dos três grupos populacionais durante os períodos chuvoso e seco

