



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL**

ANTÔNIO HERMESON DE SOUSA CASTRO

**AVALIAÇÃO DO TEOR DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS E BTEX EM UM
SÍTIO URBANO DA CIDADE DE FORTALEZA-CE-BRASIL**

FORTALEZA

2014

ANTÔNIO HERMESON DE SOUSA CASTRO

**AVALIAÇÃO DO TEOR DE COMPOSTOS CARBONILÍCOS E BTEX EM UM
SÍTIO URBANO DA CIDADE DE FORTALEZA-CE-BRASIL**

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo

Co-orientadora: Profa. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira

FORTALEZA

2014

Catálogo na fonte: Biblioteca Waldyr Diogo de Siqueira

C355a Castro, Antônio Hermes de Sousa.

Avaliação do teor de compostos carbonílicos e BTEX em um sítio urbano da Cidade de Fortaleza-CE-Brasil / Antônio Hermes de Sousa Castro. - Fortaleza: IFCE, 2014.
91 f.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental).

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Mona Lisa Moura de Oliveira.

1. TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL. 2. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA. 3. COMPOSTOS CARBONÍLICOS. 4. MOLÉCULAS AROMÁTICAS VOLÁTEIS - BTEX. 5. EMISSÃO VEICULAR - MONITORAMENTO. Título.

CDD 333.72

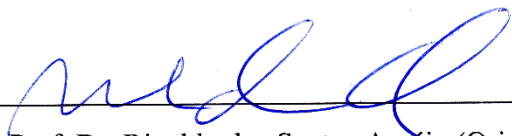
ANTÔNIO HERMESON DE SOUSA CASTRO

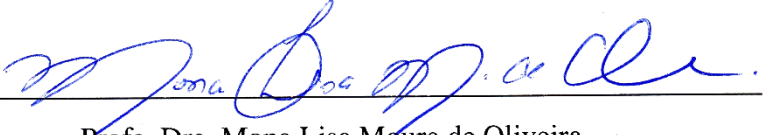
**AVALIAÇÃO DO TEOR DE COMPOSTOS CARBONILÍCOS E BTEX EM UM SÍTIO
URBANO DA CIDADE DE FORTALEZA-CE-BRASIL**

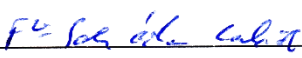
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de
Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental,
do Instituto Federal do Ceará, como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Tecnologia e
Gestão Ambiental

Aprovada em 17/10/14.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (Orientador)
INSTITUTO FEDERAL DO CEARÁ - IFCE


Profa. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira
INSTITUTO FEDERAL DO CEARÁ - IFCE


Prof. Dr. Francisco Sales Ávila Cavalcante
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ - UECE

A Deus, a minha mãe Osmilda, a minha família e a minha amiga e noiva Suzanne, por todas as palavras de força e incentivo nos momentos de fraqueza.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar a benção da vida e sempre caminhar ao meu lado na superação de cada obstáculo presente nessa longa caminhada.

A minha família, em especial a minha mãe Osmilda de Sousa, pelo amor, dedicação e incentivo.

A Maria, por todas as horas dedicadas ao meu desenvolvimento desde criança, minha segunda mãe, privilégio para poucos.

A minha irmã Herica e seus dois filhos, meus sobrinhos queridos, Paulo Vitor e João Mateus, que mesmo sem saberem sempre foram um dos grandes motivos pela busca do crescimento pessoal e profissional.

A Suzanne Alves, minha amiga, companheira e amada, que sempre esteve comigo nas horas mais difíceis.

Ao meu amigo Ivan Barros pelos momentos de cumplicidade e amizade vividos no Laboratório de Tecnologia Química (LTQ).

A minha amiga Mayara de Sousa pelo apoio nos momentos difíceis, sempre com palavras de estímulo e força.

Ao meu amigo Paulo Henrique pelo sono perdido ao acordar nas madrugadas, estendendo a mão e me ajudando no dia a dia de trabalho.

Ao meu amigo Ygor Dantas, que mesmo de longe dedicou seu tempo para contribuir na composição deste trabalho.

Ao prof. Dr. Rinaldo Araújo pela orientação, amizade e confiança ao longo de todo este tempo de convívio e trabalho.

A profa. Dra. Mona Lisa Moura pela co-orientação e palavras de incentivo nos momentos de desânimo ao longo do trabalho.

A toda a equipe do LTQ. Bárbara, Carine, Alice Charmilene, Julie, Rodrigo e demais colaboradores, pelo apoio na execução deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental (PGTGA) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) pela oportunidade, e em especial ao Laboratório de Tecnologia Química que abriu as portas para execução deste trabalho.

A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo auxílio financeiro concedido (bolsa) no decorrer deste trabalho.

*“Não tentes ser bem sucedido, tenta antes ser
um homem de valor”.*

Albert Einstein.

RESUMO

O elevado crescimento industrial em conjunto com os elevados índices de crescimento demográfico, especialmente nos países em desenvolvimento, tem causado sérios impactos negativos à saúde populacional e forte degradação ao meio ambiente. Nos últimos anos, os processos industriais e as atividades antrópicas se tornaram fatores preponderantes para os altos níveis de poluição do ar das grandes cidades do mundo. No Brasil, a poluição atmosférica é crescente e diversas cidades apresentam índices alarmantes de poluentes do ar, que segundo a Organização Mundial da Saúde estão associados a doenças respiratórias e câncer pulmonar. Em função desses problemas, neste trabalho foram avaliadas as concentrações de compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) e benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em uma área urbana da cidade de Fortaleza-CE. Os estudos foram realizados em um sítio da Avenida 13 de Maio, caracterizado por intenso fluxo de veículos, atividades escolares e comerciais. O monitoramento foi realizado para uma frequência temporal de seis dias no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014, usando na amostragem cartuchos de sílica revestida com 2,4-dinitrofenilhidrazina para coleta dos compostos carbonílicos e tubos padrões em vidro contendo carvão ativado para coleta do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Os aldeídos e cetonas foram determinados por cromatografia líquida, enquanto os aromáticos foram estimados por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama. Os resultados mostraram níveis de compostos carbonílicos totais variando entre 7 e 19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, os quais podem estar relacionados a quantidade de veículos leves a gasolina, álcool, *flex* e a diesel que trafegam no local. Acetaldeído (média de 6,67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e formaldeído (média de 2,52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) foram os carbonílicos encontrados com os maiores níveis, seguidos pelo butiraldeído (média de 2,32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e benzaldeído (média de 1,48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Em relação ao benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos as concentrações totais variaram entre 5 e 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ estando o benzeno presente em 93 % das amostras em níveis superiores a 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, limite estabelecido pela União Europeia para as emissões de benzeno e monóxido de carbono na atmosfera. Estimativas de razões de concentrações de formaldeído/acetaldeído, acetaldeído/propionaldeído, tolueno/benzeno e xilenos/benzeno indicam as fontes veiculares de emissão como as principais responsáveis pela presença destes poluentes na área em estudo.

Palavras-Chaves: Poluição, Compostos Carbonílicos, Compostos BTEX, Monitoramento, Emissões veiculares.

ABSTRACT

The intense industrial development in conjunction with high rates of population growth, especially in developing countries, has caused serious negative impacts on population health and at strong degradation of the environment. In recent years, industrial processes and human activities are responsible for high levels of air pollution in the biggest cities in the world. In Brazil, air pollution has been increasing. Several cities have alarming levels of air pollutants, which according to the World Health Organization are associated with respiratory diseases and lung cancer. In function of these serious problems, in this work were evaluated the concentrations of carbonyl compounds (aldehydes and ketones) and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in a typical metropolitan area of Fortaleza-CE. The studies were conducted at one site of the 13 de Maio Avenue, characterized by elevated traffic of vehicles and also education and commercial activities. The monitoring was conducted for a temporal frequency of six days in the period from October 14, 2013 to January 12, 2014 using silica cartridges coated with 2,4-dinitrophenylhydrazine for collection of carbonyl compounds and standard glass tubes containing activated charcoal for benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes, collection. The aldehydes and ketones were determined by liquid chromatography with diode arrays detector while aromatics were estimated by gas chromatography with flame ionization detector. The results showed levels of total carbonyl compounds ranging between 7 and 19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, which may be related to the traffic of light vehicles fuelled with gasoline, alcohol and diesel in the area. Acetaldehyde (average 6.67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) and formaldehyde (average 2.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) were the carbonyl found in the highest levels, followed by butyraldehyde (average 2.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) and benzaldehyde (average 1.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Regarding benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes total concentrations were between 5 – 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, with benzene presents in 93% of samples in more than 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, which is the limit set by the European Union for emissions levels for benzene and carbon monoxide in the atmosphere. Estimates of the concentration ratios of formaldehyde/acetaldehyde, acetaldehyde/propionaldehyde, toluene/benzene and xylenes/benzene indicate vehicular sources of emission as the main responsible for the presence of these pollutants in the study area.

Key Words: Pollution, Carbonyl Compounds, BTEX compounds, Monitoring, Vehicular emissions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Demonstrativo da taxa de crescimento da demanda de utilização de derivados de petróleo nos diversos setores utilizadores de energia.....	21
Figura 2 - Fórmula geral do grupamento carbonila.....	28
Figura 3 - Ciclo fotoquímico na atmosfera.....	30
Figura 4 - Estruturas moleculares dos compostos carbonílicos mais presentes na atmosfera urbana.	31
Figura 5- Estruturas moleculares dos compostos BTEX.....	35
Figura 6 - Método de sobreposição de imagens para obtenção de localização aproximada do ponto de amostragem.....	41
Figura 7 - Localização do ponto de amostragem na avenida treze de maio localizado na área da estação meteorológica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. I – postos de gasolina, II – churrascaria de pequeno porte.....	42
Figura 8 - Aparato experimental utilizado na coleta dos compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) e aromáticos (BTEX). I – bombas de sucção, II – suporte, III – cartucho para coleta de BTEX, IV – cartucho para coleta de compostos carbonílicos e V – estação meteorológica.	43
Figura 9 - Esquema simplificado de coleta dos compostos carbonílicos e BTEX na área em estudo.....	44
Figura 10 - Cromatograma típico da amostra padrão de aldeídos e cetonas.	46
Figura 11 - Cromatograma típico da amostra padrão dos compostos BTEX.....	47
Figura 12 - Concentração dos compostos carbonílicos totais no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.	48
Figura 13 - Concentrações médias dos aldeídos e cetonas* nas amostras coletadas no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.....	51
Figura 14 - Perfil de distribuição percentual individual dos compostos carbonílicos no período amostrado.	54
Figura 15 - Concentração dos compostos BTEX totais no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.	60
Figura 16 - Concentrações médias dos compostos BTEX nas amostras coletadas no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no sítio de coleta selecionado.....	61

Figura 17 - Perfil de distribuição percentual individual dos compostos BTEX no período amostrado.	62
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões nacionais de qualidade do ar e métodos de medição.	23
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens no uso de cada tipo de amostragem de poluentes atmosféricos.	27
Tabela 3 - Metodologias de amostragem e análise dos compostos carbonílicos.	33
Tabela 4 - Principais características e propriedades físico-químicas do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).	36
Tabela 5 - Valores regulamentares determinados pela OSHA para ambientes internos.	37
Tabela 6 - Tabela de limites de tolerância para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos e seus isômeros.	38
Tabela 7 - Valores médios, mínimos e máximos das concentrações dos compostos carbonílicos no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.	55
Tabela 8 - Perfil de distribuição dos compostos carbonílicos monitorados nas amostras coletadas no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio. Crotonaldeído não foi encontrado em nenhuma das amostras.	57
Tabela 9 - Razões de concentração formaldeído/acetaldeído (C_1/C_2) e acetaldeído/propionaldeído (C_2/C_3) estimadas na área em estudo durante a pesquisa.	58
Tabela 10 - Valores médios, mínimos e máximos das concentrações dos compostos BTEX no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.	62
Tabela 11 - Perfil de distribuição dos compostos BTEX monitorados nas amostras coletadas no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.	63
Tabela 12 - Razões de concentração tolueno/benzeno (T/B) e xilenos/benzeno (m+p-X/B e o-X/B) estimadas na área em estudo durante a pesquisa.	65
Tabela 13 - Parâmetros meteorológicos obtidos durante o período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AVC	Acidente Vascular Cerebral
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CC	Compostos Carbonílicos
CCT	Compostos Carbonílicos Totais
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito
ETUFOR	Empresa de Transporte Urbano de Fortaleza
HPA	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
IARC	Instituto Internacional para Pesquisa em Câncer
IFCE	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
LMD	Limite Mínimo Detectado
MGA	Média Geométrica Anual
MMA	Média Aritmética Anual.
MP	Material Particulado
MP10	Partículas inaláveis com tamanho aerodinâmico de 10 μ m
MTE	Ministério do Trabalho e Emprego
NVOCs	Compostos Orgânicos Não Voláteis
OMS	Organização Mundial da Saúde
OSHA	Agência de Segurança e Saúde Ocupacional
PAN	Nitrato Peroxiacetilo
PBN	Nitratos de peroxibenzila
PROCONVE	Plano de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PRONAR	Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar
PTS	Partículas Totais em Suspensão
UV	Radiação Ultravioleta
SVOCs	Compostos Orgânicos SemiVoláteis
US EPA	United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	13
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Geral	18
2.2 Específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 A atmosfera	19
3.2 Poluição atmosférica e qualidade do ar em relação a matriz energética do Brasil	20
3.3 Aspectos gerais sobre o monitoramento atmosférico de poluentes	25
3.4 Poluentes Atmosféricos	28
3.4.1 Compostos carbonílicos (CC)	28
3.4.2 BTEX.....	35
4 MATERIAS E MÉTODOS	40
4.1. Área de estudo.....	40
4.2 Amostragem	42
4.3 Monitoramento dos compostos carbonílicos	43
4.3.1 Coleta e análise	43
4.4 Monitoramento dos compostos BTEX.....	46
4.4.1 Coleta e análise	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Monitoramento atmosférico dos compostos carbonílicos	48
5.2 Monitoramento atmosférico dos compostos BTEX.....	60

6 CONCLUSÕES.....	69
REFERÊNCIAS	71
ANEXOS	78
ANEXO A – Curva de calibração para os compostos carbonílicos em estudo.	78
ANEXO B - Curva de calibração para os compostos BTEX.....	80
ANEXO C – Cromatogramas das amostragens individuais para os compostos carbonílicos.	81
ANEXO D – Cromatogramas das amostragens individuais para os compostos BTEX. .	87

1 INTRODUÇÃO

O intenso desenvolvimento industrial em conjunto com o crescimento populacional, especialmente nos países desenvolvidos ou em desenvolvimento vem causando diversos impactos degradantes ao meio ambiente (água, solo e ar). O uso intensivo dos recursos naturais associados aos processos industriais e às atividades antrópicas contribuem fortemente nesta degradação. No cotidiano, estes fatores representam sérios riscos à saúde humana e aos ecossistemas (BARBERA; CURRÒ; VALENTI, 2010; ZHANG *et al.*, 2011).

No Brasil, a poluição atmosférica vem ganhando força no campo da pesquisa. A Organização Mundial da Saúde (OMS) já é categórica em afirmar que existe uma forte ligação entre a exposição à poluição do ar em geral e do ar no interior dos domicílios como causa de doenças cardiovasculares, tais como Acidente Vascular Cerebral (AVC) e doença isquêmica do coração, inclusive o câncer (PAHO, 2014).

Em meio a uma sucessão de poluentes encontrados no ar, os compostos carbonílicos (CC) são poluentes sempre presentes na composição da atmosfera urbana. Os CC são oriundos em sua grande maioria de fontes primárias como: processos de exaustão durante a combustão de veículos automotores, processos industriais e queima de biomassa. Os compostos carbonílicos merecem toda preocupação devido à sua fácil absorção pelas vias aéreas e danos causados à saúde humana, mesmo a baixas concentrações (BUCZYNSKA *et al.*, 2009; LÜ *et al.*, 2009).

Dentre os compostos carbonílicos, as atenções se voltam para os aldeídos, cetonas e organofosforados, os quais são classes de compostos suspeitas de serem responsáveis por mutagenicidade e carcinogenicidade. O formaldeído, o acetaldeído e o benzaldeído, aldeídos mais comumente encontrados como contaminantes do ar atmosférico, são compostos que apresentam um potencial risco de câncer ao ser humano (BARRO *et al.*, 2009; IARC, 2006). Os inconvenientes não ficam restritos aos efeitos a longo prazo de exposição, também podemos apontar efeitos mais imediatos como irritação nos olhos e mucosas, cefaleias, náuseas e tonturas (SOUSA, 2011).

Outro grande problema são moléculas aromáticas voláteis como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), quando presente em áreas urbanas também constituem grandes problemas ambientais, afetando a qualidade de vida humana, não só pela sua contribuição significativa na formação de moléculas oxidantes, como ozônio e nitrato peroxiacetilo (PAN), mas também por seus efeitos diretos e indiretos à saúde humana.

A presença de compostos carbonílicos e BTEX nas atmosferas urbanas representam um grande risco não somente pelo alto grau de toxicidade desses compostos, mas também pelo fato dos mesmos serem potenciais formadores de poluentes secundários com o mesmo nível de toxicidade. O fenômeno que demonstra a formação destes poluentes secundários com a maior clareza é mundialmente estudado e referenciado na comunidade científica sob a designação de *smog* (*smoke* + *fog*, ou seja, fumaça + neblina) fotoquímico.

Particularmente, no Brasil a legislação estabelece parâmetros de qualidade do ar apenas para espécies representadas pelas partículas totais em suspensão (tamanho aerodinâmico menor que 100 μm , PTS), partículas inaláveis (tamanho aerodinâmico de 10 μm , MP10), fumaça, monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de nitrogênio (NO₂) e ozônio (O₃). Dessa forma outras substâncias perigosas como os compostos orgânicos voláteis (COV) e os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) são negligenciados, o que se desperta preocupação.

Notadamente, compostos orgânicos voláteis, com destaque para os aldeídos, cetonas e compostos BTEX são altamente reativos e podem participar de inúmeras reações complexas na atmosfera (PORTAL da EEC, 2012). Mesmo com todo este panorama de degradação ambiental vivenciado e os decorrentes ricos à saúde da população, particularmente, no estado do Ceará, poucas ações governamentais públicas vêm sendo implementadas visando monitorar a qualidade do ar.

Assim com base nestas considerações, este trabalho se propõe a avaliar as concentrações atmosféricas de compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) e aromáticos voláteis (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) em um sítio urbano da Avenida 13 de Maio na cidade de Fortaleza-CE.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar as concentrações de compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) e benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (compostos BTEX) na atmosfera de uma área urbana da cidade de Fortaleza, Ceará, Brasil.

2.2 Específicos

- Levantar dados meteorológicos (temperatura, umidade, direção e velocidade dos ventos, precipitação pluviométrica e radiação) e investigar sua possível influência concentração dos compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) e aromáticos (BTEX) durante o período em estudo.
- Avaliar as emissões de compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) na atmosfera urbana da área em estudo, identificando através de estimativas de razões de concentrações suas possíveis fontes ou origens.
- Avaliar as emissões de compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) na atmosfera urbana da área em estudo identificando através de estimativas de razões de concentrações suas possíveis fontes ou origens.
- Identificar possíveis impactos ambientais decorrentes da emissão dos poluentes orgânicos em estudo (compostos carbonílicos e BTEX) na atmosfera urbana da área em estudo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A atmosfera

A mais de três décadas observações da química da atmosfera veem sendo realizadas motivadas por uma série de questões ambientais que causam preocupação na comunidade científica. Vários instrumentos foram concebidos para a investigação científica, melhorando a compreensão dos processos que governam a depleção do ozônio estratosférico, mudança climática e do transporte de poluentes (INGMANN, 2012).

Atmosfera, segundo (ALMEIDA, 1999), é a camada invisível, inodora e insípida de gases, compostas por cinco camadas concêntricas (troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera), que envolvem a terra, onde os principais constituintes são: nitrogênio e oxigênio.

A troposfera é a camada mais próxima da superfície terrestre, se estendendo desde o solo até uma altitude de 10 quilômetros de altura. Na troposfera a temperatura diminui de acordo com a altitude em uma taxa de aproximadamente 65 °C/km. Tal ocorrência é muito importante ao tratar-se da dispersão dos poluentes existentes na atmosfera. A troposfera é a zona onde ocorre a maioria dos fenômenos atmosféricos e onde a manifestação dos problemas ambientais globais: chuva ácida, turbidez atmosférica e aquecimento global, têm sua origem e alcançam sua maior extensão, devido ao nível de intervenção humana a que está submetida. (MATTOS, 2001; PIRES, 2005).

Na estratosfera temos uma maior estabilidade entre os fatores climáticos com ventos não turbulentos e temperatura bem mais uniforme. Sua principal característica é a presença do ozônio que serve de escudo para a radiação ultravioleta (UV) advinda do sol.

A troposfera e a estratosfera são as principais camadas durante a abordagem do assunto poluição atmosférica. Nos primórdios dos estudos o interesse pela troposfera era bem mais elevado ao se tratar de poluição, mas com o aumento das contribuições antropogênicas nas emissões de poluentes, passou-se a estudar também a estratosfera (ALMEIDA, 1999; RESENDE, 2007).

Desconsiderando o vapor d'água, sempre presente e variável, os principais componentes da atmosfera terrestre em uma versão não poluída são: nitrogênio diatômico (N₂) numa proporção de 78% das moléculas, o oxigênio diatômico (O₂) cerca de 21%, argônio (Ar) 1% e o dióxido de carbono (CO₂) que compõe 0,04% (BIRD, 2002).

3.2 Poluição atmosférica e qualidade do ar em relação a matriz energética do Brasil

A poluição é parte integrante da sociedade urbana e industrial como uma das consequências da geração de energia útil pelos processos de combustão. Seus efeitos no meio ambiente estão ligados a problemas de ordem política, social e econômica.

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), a poluição atmosférica é a contaminação dos ambientes externos e internos através de qualquer agente químico, físico ou biológico que altere as características naturais da atmosfera.

Outra concepção do que é poluição atmosférica segundo BARTRA *et al.* (2007) é que a existência de substâncias no ar que causa risco, perigo ou sérios impactos à saúde humana deve ser compreendida como poluição da atmosfera.

Já Carvalho (2005) conceitua a poluição da atmosfera como a presença de poluentes no ar que respiramos devido a substâncias produzidas por fenômenos naturais ou gerados pelas atividades humanas em quantidades que podem ser prejudiciais para a vida humana, vegetal ou animal; afetar estruturas e materiais criados pelo homem; e ocasionar alterações nas condições climáticas ou meteorológicas, que impedem o gozar plenamente da vida e das propriedades.

Nos últimos anos as pesquisas relacionadas a poluição do ar e o seu controle vem ganhando cada vez mais importância, não só no Brasil mas no mundo inteiro, uma vez que, no atual momento tais fatores são de grande importância quando falamos a respeito da manutenção do meio ambiente, e em particular, da saúde humana (SOUSA *et al.*, 2011).

A saúde pública sofre impacto direto dos sistemas de transportes rodoviários, não somente pelos grandes números de acidentes que ocorrem no setor mais pelos impactos causados pelas emissões dos veículos para a atmosfera (SMITH; AXON; DARTON, 2013). Quantificar os poluentes lançados na atmosfera e associa-los aos impactos causados na saúde humana vem sendo o grande desafio na atualidade.

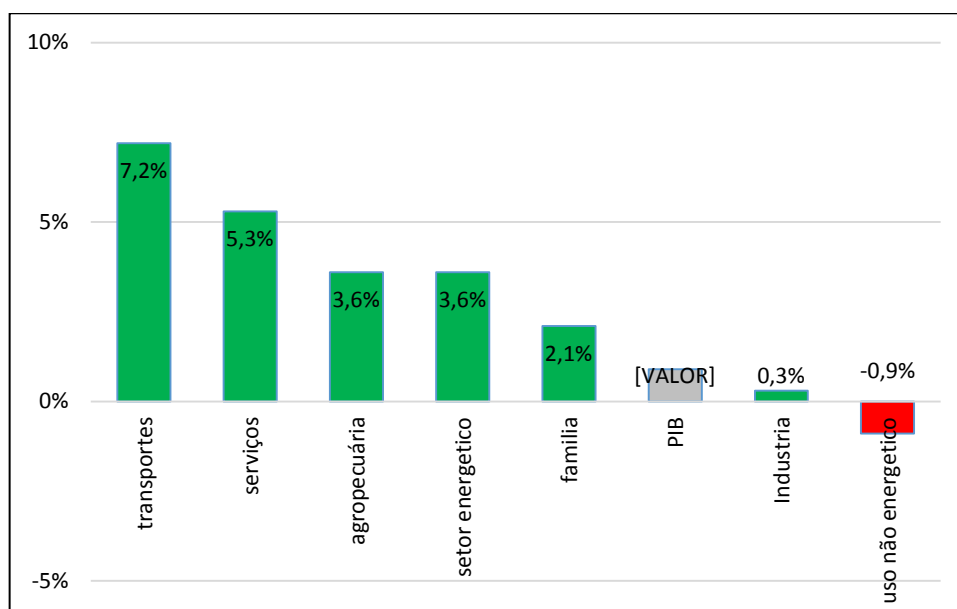
O setor dos transportes é um dos mais importantes no desenvolvimento da sociedade, porém é classificado como um dos que mais causam danos à saúde e ao bem estar humano com o comprometimento da qualidade do ar urbano, particularmente pelo uso de combustíveis fósseis, cuja queima emite uma série de poluentes (BARROS, 2008).

No Brasil, a oferta interna de energia (total de energia demandada no país), cresce a cada ano. No período de 2012 a 2013 esse índice cresceu 11,3 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep), anotando uma taxa de crescimento de 4,1 % e atingindo 283,6 Mtep, onde o petróleo e derivados correspondem a 97 % deste incremento. O

transporte, entre todos os setores utilizadores de energia, foi o segmento que liderou o crescimento dessa demanda. O consumo agregado do setor, envolvendo transporte de carga e de pessoas, cresceu à expressiva taxa de 7,2 %, conforme a Figura 1 (EPE, 2013).

O impacto desse crescimento é sentido, quando se observa um aumento nas emissões. No período citado acima, o total de emissões antrópicas (resultantes da ação do ser humano) associadas à matriz energética brasileira atingiu 429 milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente (t CO₂-eq), sendo a maior parte (209,3 Mt CO₂-eq) gerada no setor de transportes (EPE, 2013).

Figura 1 - Demonstrativo da taxa de crescimento da demanda de utilização de derivados de petróleo nos diversos setores utilizadores de energia.



Fonte: Adaptado de EPE (2013).

O elevado interesse da comunidade científica em pesquisar e acompanhar os avanços da poluição do ar no mundo é bem justificado, uma vez que, a presença de determinados poluentes do ar, oriundos de fontes diversas são fatores responsáveis por uma maior prevalência de doenças cardíacas e no sistema respiratório, assim como, outras doenças alérgicas em populações residentes em áreas mais poluídas (MOURA *et al.*, 2008).

A Figura 1 apresenta dados que despertam o interesse no monitoramento de compostos poluentes do ar, principalmente, aqueles resultantes de atividades industriais e urbanísticas que têm os derivados de petróleo como a principal fonte de energia. Os poluentes atmosféricos são os mais variados possíveis, porém, os compostos gerados na execução destas

atividades merecem destaque pelo alto grau de toxicidade e também por serem precursores de outros poluentes (poluentes secundários), formados através de reações na atmosfera.

Mesmo quando detectada em valores abaixo dos níveis máximos permitidos pelos órgãos responsáveis pela regulamentação dos padrões de exposição a serem seguidos, ainda existem preocupações com os efeitos negativos que tais níveis podem causar àqueles que estão expostos, principalmente as crianças e os idosos que são reconhecidos como a classe da população mais susceptível aos efeitos dos poluentes do ar (MARTINS *et al.*, 2002).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) juntamente com a Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (IARC) rotulam a poluição atmosférica como um fator determinante na causa do câncer, demonstrado pelos elevados índices de mortes por câncer de pulmão nas últimas décadas (PORTAL G1, 2013). As agências são categóricas em afirmar que a causa de doenças do sistema respiratório vem sendo cada vez mais correlacionadas com a presença de substâncias tóxicas presentes no ar.

A qualidade do ar é influenciada pela intensidade e distribuição das emissões de poluentes atmosféricos em determinadas regiões (CETESB, 2011). Em virtude de algumas atividades decorrentes da industrialização e o acelerado aumento da frota de veículos motorizados, houve um aumento em grande escala da quantidade de poluentes lançados na atmosfera como: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), ozônio (O₃), óxido de nitrogênio (NO), hidrocarbonetos (HC), dióxido de enxofre (SO₂) e material particulado (MP), produzindo efeitos negativos aos humanos, plantas e animais (PORFIRIO, 2008; KURT, OKTAY, 2010).

A contaminação atmosférica ultrapassa fronteiras. O aumento significativo da temperatura global nos últimos anos, conhecido como efeito estufa e a crescente utilização de veículos motorizados nos grandes centros urbanos, fez surgir a necessidade da criação de políticas públicas voltadas para legislações ambientais em busca da preservação e controle, que diminuíssem os prejuízos trazendo a melhoria da qualidade do ar e consequentemente da vida (SOUTO, 2012).

No Brasil, desde 1986 as mudanças inerentes ao controle dos poluentes vêm acontecendo. Neste mesmo ano o Governo Federal através do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), lançou o Plano de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), com o objetivo de reduzir e controlar a contaminação atmosférica por fontes móveis (veículos automotores) fixando prazos, limites máximos de emissão e estabelecendo exigências tecnológicas para veículos automotores, nacionais e importados (SOUTO, 2012).

Em 1989, seguindo o contexto de demandas institucionais e normativas para o controle da poluição no ar, o CONAMA, por meio da Resolução nº 05 de 15 de junho de 1989, criou-se o Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar - PRONAR e em seguida, o primeiro dispositivo legal do PRONAR, a resolução CONAMA 03/90, estabelecendo padrões nacionais de qualidade do ar, ainda em vigor, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Padrões nacionais de qualidade do ar e métodos de medição.

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrão secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Método de medição
Partículas totais em suspensão (PTS)	24 horas* MGA	240 80	150 60	Amostrador de grandes volumes
Partículas inaláveis	24 horas* MMA	150 50	150 50	Refletância
Fumaça	24 horas* MMA	150 60	100 40	Separação inercial/ filtração
Dióxido de enxofre	24 horas* MMA	365 80	100 40	Pararosanilina
Monóxido de carbono	1 hora* 8 horas*	40.000 (35ppm) 10.000 (9ppm)	40.000 (35ppm) 10.000 (9ppm)	Infravermelho não-dispersivo
Ozônio	1 hora*	160	160	Quimiluminescência
Dióxido de nitrogênio	1 hora MMA	320 100	190 100	Quimiluminescência

Fonte: Adaptado de resolução CONAMA 03/90

* Não deve ser excedido mais de uma vez ao ano. MGA: média geométrica anual. MMA: média aritmética anual.

Em termos, a mesma importância deveria ser dada aos compostos orgânicos como os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) e aos compostos orgânicos voláteis (COV), onde estão inclusos os BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e o Xilenos e seus isômeros) e os CC (aldeídos e cetonas), devido a sua evidente contribuição na poluição do ar. Na prática nenhuma referência é feita por esta legislação a tais compostos.

Os compostos orgânicos são encontrados no ar em concentrações diversas. Embora, na maioria das vezes, as ocorrências dessas substâncias sejam em concentrações baixas, possuem relevância devido ao risco oferecido para a saúde humana, haja vista que alguns desses compostos são classificados como genotóxicos e até carcinogênicos.

Qualquer composto químico que contém pelo menos um átomo de carbono e um de hidrogênio, na sua estrutura molecular é referido como um composto orgânico. Os compostos orgânicos podem ser classificados em diversas categorias, que incluem compostos orgânicos voláteis (COVs), compostos orgânicos semi-voláteis (SVOCs) e compostos orgânicos não-voláteis (NVOCs) (NI *et al.*, 2012).

O termo Compostos Orgânicos Voláteis (COV) engloba um grande grupo de poluentes que se encontram presentes no ar atmosférico, principalmente, sob a forma gasosa. Mais de 500 compostos têm sido classificados como compostos orgânicos voláteis (HOSHI *et al.*, 2008).

Na maioria das classificações aceitas geralmente, os COV são caracterizados pelas suas propriedades físico-químicas como, por exemplo, o ponto de ebulição e a pressão de vapor (KRÓL *et al.*, 2010). Para a OMS, o termo, “compostos orgânicos voláteis” deve ser utilizado apenas para compostos adsorvidos em um adsorvente sólido e com ponto de ebulição entre 50 e 260 °C (KRÓL *et al.*, 2010). Em contrapartida, a definição da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) inclui compostos polares e não polares de C2 a C10, cuja pressão de vapor a 25 °C seja superior a 13,33 Pa e que participam de reações fotoquímicas na atmosfera (US EPA, 2010b; WANG, AUSTIN, 2006).

Os COV são conhecidos como compostos degradadores da saúde humana (WHO, 2005). Nos últimos anos, muitos estudos relacionados à qualidade do ar foram realizados tendo como foco principal os seguintes compostos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (AO *et al.*, 2004; AO, LEE, 2002; DUTTA *et al.*, 2009).

Os compostos orgânicos voláteis desempenham papel importante na atmosfera, formando os aerossóis orgânicos secundários e contribuem para a formação do ozônio troposférico (LI *et al.*, 2014; SHAO *et al.*, 2009). A presença desses compostos na atmosfera pode ser relacionada a emissões com características distintas, as quais são definidas como emissões diretas, emissões fugitivas e emissões por volatilização.

De modo geral, as emissões mais significativas dos COV decorrem dos processos de combustão que utilizam combustíveis fósseis, refino de petróleo, armazenamento e distribuição de produtos petrolíferos, o uso de solventes e vários outros processos industriais (DUMANOGLU *et al.*, 2014). Em ambientes urbanos, altas concentrações de COV são originadas principalmente de escapamentos de veículos motorizados e emissões evaporativas (ELBIR *et al.*, 2007).

3.3 Aspectos gerais sobre o monitoramento atmosférico de poluentes

O monitoramento atmosférico consiste na realização das medições periódicas e regulares nas concentrações dos poluentes atmosféricos juntamente com os parâmetros meteorológicos. Estes parâmetros auxiliam na determinação da extensão e natureza da poluição, além de estabelecer tendências das concentrações dos poluentes atmosféricos no decorrer do tempo (FRONDIZI, 2008).

Existem duas vertentes no monitoramento atmosférico. A primeira se limita a realizar uma medida das emissões em pontos fixos, visando à quantificação dos poluentes que estão sendo lançados no meio ambiente pela determinada fonte específica. A segunda, relaciona o monitoramento da qualidade do ar em função das concentrações dos poluentes, já emitidos pelas suas respectivas fontes, em determinados ambientes habitados pelo o homem, animais e com vegetação (FRONDIZI, 2008).

As emissões fugitivas, emissões que oriundas das perdas, vazamentos e evaporações também podem ser apresentados como contribuintes para a poluição do ar, se enquadrando em uma vertente intermediária as outras duas apresentadas nos parágrafos anteriores (FRONDIZI, 2008).

Diversas metodologias e equipamentos foram desenvolvidos para a detecção e quantificação de diversos poluentes presentes no ar atmosférico. Os métodos mais comuns utilizados pela comunidade científica são: métodos passivos, ativos, automáticos, sensores remotos, além dos bioindicadores.

Nos métodos passivos, a amostragem ocorre naturalmente por difusão molecular durante um período de tempo pré-determinado (um dia, uma semana, um mês, etc.). O equipamento deste tipo de amostragem geralmente é bem simples representado por um tubo, ou um cartucho contendo um suporte adsorvente que ficara exposto às concentrações ambientes.

Apesar de estarem sendo substituídos, muitas vezes por analisadores automáticos, os métodos de amostragens ativos consistem em sugar um determinado volume de ar com o auxílio de uma bomba, por isso chama-se ativo, que passará através de um meio coletor químico ou físico por um determinado tempo (geralmente 24 horas). A coleta dos poluentes, quando adotado este método, ocorre através dos processos de adsorção, absorção, impactação filtração, difusão, reação ou por uma combinação de dois ou mais destes processos.

Já os analisadores automáticos são equipamento de medição que possuem resoluções temporais relativamente altas (30 – 60 min) e utilizam princípios eletro-ópticos para a medição.

Os sensores remotos são tecnologias mais recentes, onde o monitor informa concentrações de poluentes em pontos mais distantes do equipamento, por meio de técnicas de eletroscopia.

Por fim, temos os bioindicadores. A fim de observar a ação da poluição sobre os seres vivos iniciou-se a utilização dos bioindicadores, que muitas vezes possuem afinidade específica para determinados poluentes. É uma metodologia valida porem é importante e necessário que seja associada ao monitoramento convencional.

Na Tabela 2 é apresentado um comparativo entre as vantagens e desvantagens no emprego de cada tipo de amostragem de poluentes atmosféricos.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens no uso de cada tipo de amostragem de poluentes atmosféricos.

Tipo de amostragem	Vantagens	Desvantagens
Amostragem Passiva	- Baixo custo - Operação simples - Não depende de energia elétrica - Útil no mapeamento espacial da poluição	- Inexistente para alguns poluentes - Fornece apenas médias mensais ou semanais - Exige trabalho de desenvolvimento e análise - Resultados medidos não imediatos
Amostragem Ativa	- Baixo custo - Operação simples - Confiabilidade - Banco de dados/histórico	- Fornece apenas médias diárias e não horárias - Exige coleta e análise em laboratório
Analísadores Automáticos	- Engloba grande variedade de poluentes - Alta eficiência - Dados de hora em hora - Informações on-line	- Em geral são equipamentos complexos - Elevado custo - Exige especialização do operador - Altos custos de manutenção
Sensores Remotos	- Dados integrados espacialmente - Excelente medidor de fontes específicas - Abrange vários poluentes - Medidas integradas horizontal e verticalmente na atmosfera	- Muito complexos e caros - Operação e calibração difíceis - Interferência das condições atmosféricas
Bioindicadores	- Baixo custo	- Falta de padronização - Requer análises

Existem ainda metodologias descritas na literatura que geralmente são utilizadas para compostos específicos, seguindo métodos propostos por agências reguladoras e associando a tipos de amostradores exemplificados anteriormente. Os Compostos Carbonílicos (CC), onde os maiores representantes são os aldeídos e cetonas, são coletados de forma ativa onde o meio coletor podem ser cartuchos contendo sílica gel de alta pureza comercializados normalmente por diversos fornecedores, onde os compostos específicos presentes no ar são, através de reações químicas de derivatização, são preparados para quantificação.

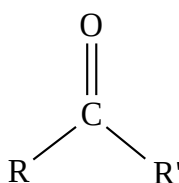
Em sistema semelhante são realizados os estudos de quantificação dos BTEX. Os aparatos são os mesmos, porém o meio coletor pode variar de acordo com o método. O meio mais comum relatado na literatura envolve a adsorção dos compostos em carvão ativado de elevada área superficial.

3.4 Poluentes Atmosféricos

3.4.1 Compostos carbonílicos (CC)

Representante de uma família de compostos pertencentes aos compostos orgânicos voláteis (COV ou VOC em inglês), as carbonilas possuem uma grande variedade de componentes e são vistas com destaque tratando-se de poluição atmosférica (ELGHAWI, MAYOUF, 2014). Os compostos integrantes dessa classe são basicamente os aldeídos e as cetonas, emitidos diretamente para a atmosfera por inúmeras fontes. Esses compostos possuem um papel relevante na química da atmosfera, tanto por resultarem da primeira fotoxidação dos hidrocarbonetos, por serem a maior fonte de radicais livres e como precursores de aerossóis orgânicos em áreas urbanas (SODRÉ *et al.*, 2008). De modo geral, as carbonilas possuem um carbono parcialmente em estado de oxidação chamado grupamento carbonílico ($C = O$), Figura 2 (SOUSA *et al.*, 2011).

Figura 2 - Fórmula geral do grupamento carbonila.



Fonte: Autor (2014).

Os aldeídos e as cetonas são compostos monitorados e medidos em vários países na Europa e na América do Norte e mesmo assim, as suas emissões não são regulamentadas.

Presentes nos gases liberados pelo escape do motor vêm recebendo maior atenção, devido à sua contribuição para a formação de ozônio troposférico. Os CC são emitidos partir das mais variadas formas, sendo estas de fontes naturais ou de fontes antropogênicas, além de poderem ser formados na própria atmosfera, a partir da fotólise e fotoxidação de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos. Segundo Andrade *et al.* (2002) os compostos carbonílicos mais abundantes na atmosfera são o formaldeído (HCHO) e o acetaldeído (CH₃CHO).

Os processos de formação dos CC na atmosfera contribuem com 45 – 95 % dos aldeídos totais presentes à mesma. O mais importante desses processos é a fotoxidação de hidrocarbonetos. Em áreas não poluídas os principais precursores dos CC são os hidrocarbonetos de origem natural, que são provenientes de gases que escapam da terra, emissões de plantas e animais, gases vulcânicos, entre outros, sendo o hidrocarboneto mais abundante o metano (CH₄).

As Equações de 1 a 4 mostram a formação do formaldeído, um dos CC mais abundante na atmosfera, a partir do ataque de radicais HO• ao metano.



Já em áreas poluídas, o mecanismo básico de produção dos compostos carbonílicos é a partir de radicais $R^\bullet$ formados pelo ataque de espécies reativas (O₃, HO₂•, HO•, NO₃•) aos compostos orgânicos, podendo ser representado genericamente pelas Equações 5 a 7.

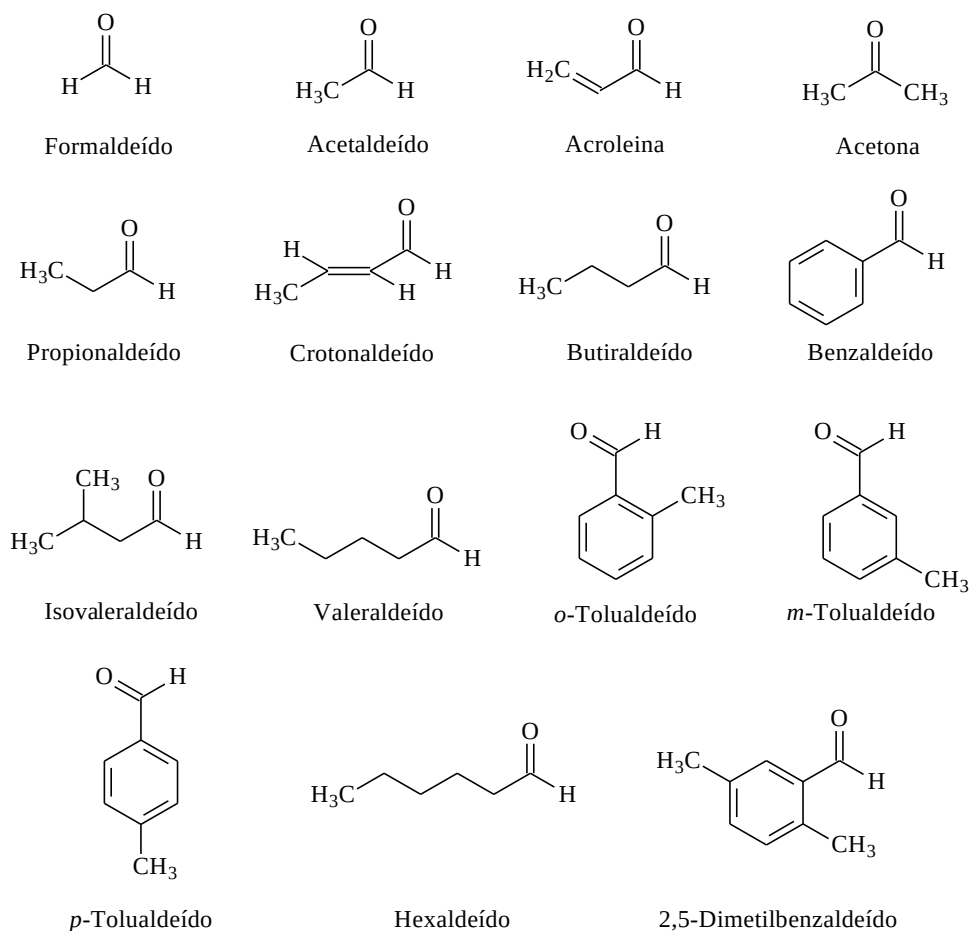


Os compostos que fazem parte do grupo dos CC que muitas vezes estão presentes na troposfera e que merecem destaque são: formaldeído (HCOH), acetaldeído (CH_3COH), acroleína ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), propionaldeído ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), crotonaldeído ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$), butiraldeído ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), benzaldeído ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$), isovaleraldeído ($((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO})$), valeraldeído ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$), *o*-tolualdeído ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$), *m*-tolualdeído ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$), *p*-tolualdeído ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$), hexaldeído ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$) e 2,5-dimetilbenzaldeído ($((\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})$).

Normalmente, em áreas urbanas, os compostos sempre presentes e com maior intensidade são o formaldeído, o acetaldeído e a acetona tornando o monitoramento desses compostos uma exigência das normas norte americanas (SODRÉ *et al.*, 2008).

A Figura 4 mostra as formulas moleculares dos principais compostos carbonílicos que podem estar presentes na atmosfera de grandes centros urbanos.

Figura 4 - Estruturas moleculares dos compostos carbonílicos mais presentes na atmosfera urbana.



Fonte: Autor (2014).

Além de serem as principais precursoras do *smog*, as carbonilas chamam atenção por serem um dos principais contribuintes para a formação do ozônio troposférico. A difusão dos compostos carbonílicos no ar provoca efeitos adversos à saúde, como irritações oculares e pulmonares (WHO, 2000; WENG *et al.*, 2009, MA *et al.*, 2012) e pode ser a principal causa de problemas olfativos (KIM *et al.*, 2008), além de serem considerados potenciais causadores de câncer.

O formaldeído é apontado como causador de irritação dos olhos, pele e doenças do trato respiratório, mesmo quando a exposição é a baixa concentração (50 ppb) e é classificado como um provável carcinógeno humano pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, assim como o acetaldeído, o que os põe em um patamar de alerta diferente dos demais, que também possuem a sua importância. Os compostos cetônicos são irritantes às mucosas e ativam as terminações do nervo trigêmeo nos olhos e nariz (LI, 2009).

A principal via de exposição a esses compostos é a inalação. Devido à solubilidade dos tais compostos em água, eles são absorvidos rapidamente. Embora 90% da absorção seja pelo sistema respiratório, existe outras formas de absorção como pelo trato gastrointestinal e a absorção dérmica, sendo por isso considerados compostos com um alto grau de toxicidade (AIR QUALITY GUIDELINES, WHO 2001).

Em ambientes urbanos, as concentrações ao ar livre são mais variáveis, uma vez que dependem das condições locais. As médias anuais são geralmente entre 1 e 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Picos de curto prazo, por exemplo, em tráfego intenso ou durante as inversões graves, podem variar em até 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (AIR QUALITY GUIDELINES, WHO 2001).

Em virtude de todos os problemas causados pela presença desses compostos na atmosfera ao longo dos anos muitos métodos de amostragem e análise foram desenvolvidos e utilizados na quantificação desses compostos no ar atmosférico. Na atualidade, o método mais indicado é o presente no compêndio do método TO-11A da USEPA.

Na Tabela 3 são apresentados diversos métodos de amostragem e análise desenvolvidos para quantificação dos compostos carbonílicos presentes no ar.

Tabela 3 - Metodologias de amostragem e análise dos compostos carbonílicos.

Preparação da amostra	Procedimento de análise	Limite de detecção (mg/m³)
Passagem do ar através de um frasco impinger contendo pararosanilina aquosa e sulfito de sódio.	Espectrofotometria	0,01
Passagem do o ar através de filtros de politetrafluoretileno e borbulhadores contendo solução de bissulfito de sódio para desenvolvimento da cor usando ácido cromotrópico e ácido sulfúrico. A absorvância é lida a 580 nm.	Espectrofotometria	0,03
Coleta do ar através de tubo adsorvente sólido tratado com 10% de 2-hidroximetil piperidina em XAD-2 e dessorção com tolueno.	Cromatografia em fase gasosa com detector de ionização Cromatografia em fase gasosa com detecção seletiva	0,30 0,02
Passagem do ar através de um frasco impinger contendo ácido clorídrico/2,4 dinitrofenilhidrazina e isooctano, seguido de extração com hexano/diclorometano.	Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV	0,002
Coletar o ar através de cartuchos contendo sílica gel revestida com reagente acidificado de 2,4 dinitrofenilhidrazina.	Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV	0,002
Exposição do monitor passivo (Du Pont Pro-Tek [®]) durante pelo menos 2h seguido de análise de acordo com as especificações do fabricante.	Teste do ácido cromotrópico	0,10

Fonte: Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC, 2009).

A quantificação desses compostos abordados vem sendo trabalhada de forma mais intensa, visto que as atividades contribuintes para formação dos mesmos são cada vez mais intensas à medida que o mundo, de modo geral, vai se desenvolvendo.

Weng *et al.* (2009) avaliaram os níveis e riscos à saúde de compostos carbonílicos em locais públicos na cidade de Hangzhou, China e conseguiram observar uma variação na concentração dos CC em ambientes internos, variando entre 28,9 - 301,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dependendo do local. Os autores observaram uma variação em ambientes externos para os compostos carbonílicos totais (CCT) de 32,7 a 66,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Villanueva *et al.* (2014) estudaram os níveis ambientais e as tendências temporais de CC na fronteira do Parque Nacional de Cabañeros, Espanha. Os autores observaram que no período de amostragem de agosto a novembro de 2010 e entre fevereiro a agosto de 2011 as concentrações dos CCTs variaram entre 2,8 e 19,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo acetona e acroleína, hexanal, formaldeído e acetaldeído, as carbonilas mais abundantes, sendo possível concluir que tais compostos são essencialmente formados por reações fotoquímicas.

Saldiva (2009), afirma que a poluição atmosférica local está associada a aumentos significativos de admissões hospitalares e à mortalidade por doenças respiratórias e cardiovasculares. As crianças, idosos e indivíduos com doenças respiratórias e cardiovasculares, bem como integrantes dos segmentos menos favorecidos do ponto de vista socioeconômico, são os alvos preferenciais da ação dos poluentes.

Corrêa *et al.* (2010) realizaram um monitoramento durante cinco anos (2004 - 2009) no centro da cidade do Rio de Janeiro. As concentrações mínimas e máximas encontradas neste estudo foram de 12,4 e 190,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o formaldeído e de 6,7 e 60,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o acetaldeído.

Carvalho *et al.* (2013) avaliou a exposição a compostos carbonílicos na produção de carvão vegetal no estado da Bahia e visualizaram que o CC mais abundante foi a propanona (288,3 a 559,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), seguido pelo acetaldeído (106,9 a 237,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). De forma surpreendente, o formaldeído esteve presente na concentração mais baixa (35,1 a 66,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

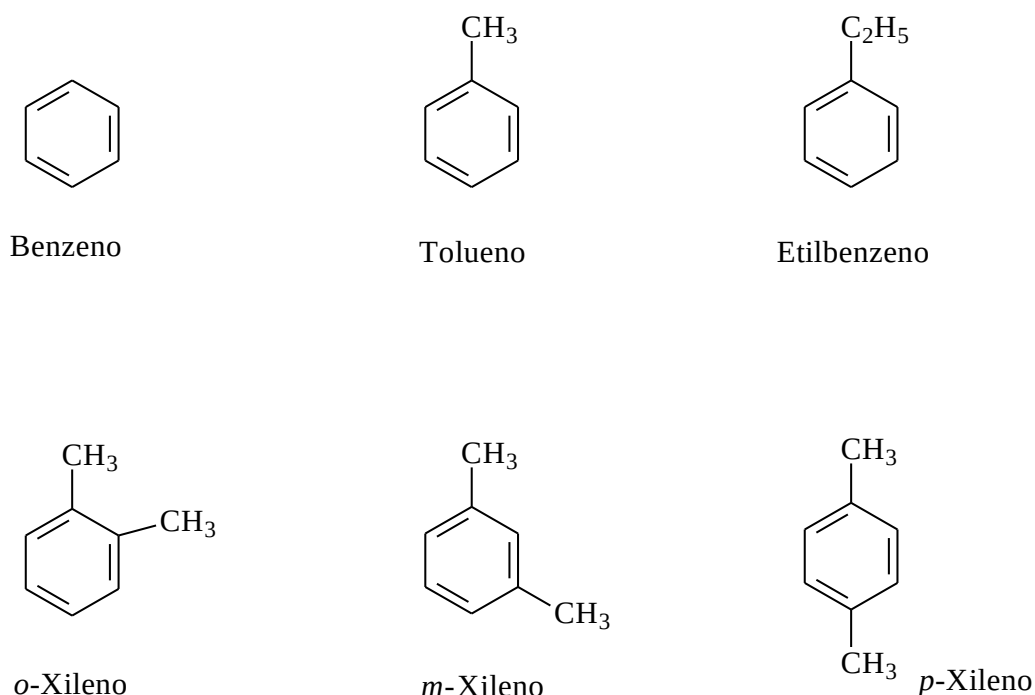
No estado do Ceará, os trabalhos de monitoramento dos CC em áreas urbanas são mais restritos. Sousa *et al.* (2011) estudou a exposição e risco de câncer associado ao formaldeído e acetaldeído nos hospitais de Fortaleza-Brasil. Os resultados mostraram uma variação de 1,98 a 24,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o formaldeído e de 9,38 a 55,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o acetaldeído. Os níveis de exposição apresentaram-se acima dos limites permitidos para uma jornada de trabalho de 8 h/dia nos ambientes estudados.

3.4.2 BTEX

Os hidrocarbonetos BTEX merecem uma atenção especial devido aos seus inúmeros efeitos deletérios a saúde humana (LAN, MINH, 2013). Os BTEX possuem como característica, do ponto de vista estrutural, a presença de um núcleo aromático. São compostos de baixa polaridade, portanto pouco ou insolúveis em água. Em condições ambientes são líquidos, porém, muito voláteis (SOUSA, 2011, ALLINGER *et al.*, 1978).

O benzeno é o composto que mais merece destaque dentro do grupo dos BTEX, devido a sua carcinogenicidade (LAN, MINH, 2013), e ainda segundo BAIRD (2002) é o composto fundamental que origina os seus derivados (tolueno, etilbenzeno e xilenos), que possuem grupamentos metil e etil substituindo os hidrogênios do anel benzênico. A estrutura molecular do benzeno e de seus derivados está apresentada na Figura 5. A Tabela 4 mostra as principais características e propriedades físico-químicas dos compostos BTEX.

Figura 5- Estruturas moleculares dos compostos BTEX.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 4 - Principais características e propriedades físico-químicas do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).

Propriedade	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (mmHg) a 25 °C	Densidade (g/mL) a 20 °C	Classificação de risco
Benzeno	C ₆ H ₆	78,11	80,1	95,2	0,879	Grupo I
Tolueno	C ₇ H ₈	92,14	110,6	28,4	0,867	*
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106,17	136,2	9,6	0,867	*
<i>o</i> -Xileno	C ₈ H ₁₀	106,17	144,4	6,7	0,880	*
<i>m</i> -Xileno	C ₈ H ₁₀	106,17	139,1	8,4	0,864	*
<i>p</i> -Xileno	C ₈ H ₁₀	106,17	138,4	8,8	0,861	*

Grupo I: Classificação IARC (2009) para carcinogênico a humanos. * Não possuem classificação.
Fonte: Adaptado de NIOSH (2003).

Em áreas urbanas, os BTEX são um dos principais problemas para a qualidade da vida humana, sempre presentes em maiores quantidades nos grandes centros e destacam-se pelas suas toxicidades e pela sua significativa contribuição na formação de poluentes secundários na atmosfera.

O benzeno, o etilbenzeno, o tolueno e os xilenos, representam uma fração significativa dos compostos orgânicos voláteis emitidos em atmosferas urbanas (SINGH *et al.*, 1992), (BAILEY, EGGLESTON, 1993) e (ZIELINSKA *et al.*, 1996). As principais fontes geradoras de BTEX são os veículos e as emissões industriais. No caso das emissões veiculares existem várias contribuições, principalmente relacionadas às emissões de escape (fria e quente), às emissões por evaporação e às emissões de freio e de desgaste dos pneus (CASELLI *et al.*, 2010).

Dentre as inúmeras formas que os BTEX podem ser expostos ao ar atmosférico, principalmente em áreas urbanas, as principais fontes desses poluentes são as evaporações da

gasolina juntamente com as emissões veiculares. Outras fontes de BTEX são: refinarias de petróleo, fogões de lenha, tintas e solventes e resinas de polimento.

Para estimar os riscos à saúde humana, os poluentes normalmente são classificados como cancerígenos e não cancerígenos. Os BTEX, principalmente o benzeno, são apontados como compostos carcinogênicos, que veem degenerando a saúde humana, principalmente, nas grandes cidades (JONES, 1999), (CRUMP, 1994) e (BÁEZ *et al.*, 2003).

A OMS propõe orientações para os BTEX, mas estas não são recomendações compulsórias. A USEPA não propõe quaisquer padrões para o benzeno, tolueno e outros COV no ambiente. Em contra partida, a Agência de Segurança e Saúde Ocupacional (OSHA) dos Estados Unidos define alguns padrões, conforme mostrados na Tabelas 5 (OSHA, 2007, HAN, NAEHER, 2006).

Tabela 5 - Valores regulamentares determinados pela OSHA para ambientes internos.

Poluentes	Exposição	Valores
Benzeno	8 horas dia de trabalho ou	1 ppm
	40 horas semana de trabalho	3,19 mg/m ³
Tolueno	8 horas dia de trabalho ou	200 ppm
	40 horas semana de trabalho	753,6 mg/m ³
Etilbenzeno	8 horas dia de trabalho ou	100 ppm
	40 horas semana de trabalho	434 mg/m ³
Xileno	8 horas dia de trabalho ou	100 ppm
	40 horas semana de trabalho	434 mg/m ³

Fonte: US Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration (OSHA, 2007).

Em geral, a preocupação não é somente com o ar externo, o ar atmosférico, mas também com o ar no interior do veículo. A OMS já admite que a poluição no interior do veículo é uma grande ameaça à saúde (CHEN *et al.*, 2011). Em um estudo no Japão foram identificados 162 compostos orgânicos na cabine de um carro novo (TOSHIKI, ICHIRO, 2006).

No Brasil, o Ministério do Trabalho e Emprego (MTE, 1978) estabelece os valores de exposição para ambientes de trabalho conforme a NR-15, anexos nº 11 e 13-A, no que se refere aos agentes químicos e atividades e operações insalubres para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.

O benzeno, pelo fato de ser o mais agressivo dos compostos citados, é tratado de forma separada no anexo 13-A da NR-15, de forma tal que os valores referenciados não excluem os riscos à saúde, mas pressupõe a menor concentração possível de acordo com a exequibilidade técnica, uma vez que para o benzeno, classificado como um produto cancerígeno, não possui limite seguro de exposição. Já as concentrações de tolueno, etilbenzeno e de xilenos totais devem ser consideradas de risco grave e iminente quando ultrapassarem os valores apresentados no anexo 11 da NR-15 (BONETTI, 2011), conforme a Tabela 6.

Tabela 6 - Tabela de limites de tolerância para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos e seus isômeros.

Poluente	Exposição	Recomendações
Benzeno	48h/semana	3,19 mg/m ³
Tolueno	48h/semana	290 mg/m ³
Etilbenzeno	48h/semana	340 mg/m ³
Xilenos	48h/semana	340 mg/m ³

Fonte: MTE (1978).

Estudos em que realizam o monitoramento de compostos BTEX em ambientes urbanos revelam o composto mais abundante no ar é o tolueno, porém é o benzeno que recebe destaque. Embora o benzeno não seja o composto presente em maiores concentrações (5 – 112 µg/m³), ele é considerado o composto mais tóxico do grupo dos BTEX.

O benzeno é considerado cancerígeno para os seres humanos, provavelmente o responsável pela a leucemia mielóide. A Organização Mundial da Saúde (WHO, 2000) estimou que a exposição das populações urbanas a concentrações de benzeno de 1,7µg/m³ pode causar 10 casos de leucemia por milhão de habitantes (BUCZYNSKA *et al.*, 2009).

O benzeno possui um tempo de permanência no ar atmosférico variando entre poucas horas até dias dependendo do ambiente, clima e concentração de outros poluentes (CETESB, 2012).

Os níveis dos outros compostos BTEX, embora ainda não regulamentados, são suspeitos de ter efeitos sinérgicos ao benzeno, sendo reconhecidos pela neurotoxicidade, e eventualmente produzir em sintomas como fadiga, confusão, fraqueza, embriaguez, perda de memória, náuseas e perda de apetite (BUCZYNSKA *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2009).

Embora tantas evidências dos males que esses compostos podem causar ao meio ambiente e à saúde humana as concentrações limite para tais poluentes ainda não foram regulamentadas. A Organização Mundial de Saúde propõe apenas orientações sobre as exposições aos BTEX, mas não são recomendações compulsórias.

Em contra partida, os órgãos de vigilância ocupacional e do trabalho possuem legislações que definem e expressam bem os valores de exposição aceitável aos quais os seres humanos podem se expor numa jornada de trabalho.

Em Bari, sudeste da Itália, Caselli *et al.* (2010) realizaram o monitoramento em dois períodos dos BTEX a fim de avaliar o impacto do tráfego de veículos sobre a qualidade do ar nas principais vias de acesso da cidade. No primeiro período, foram constatadas concentrações de BTEX que variavam entre 3,1 e 24,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e no segundo período obtiveram uma variação de 4,7 – 40,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Buczynska *et al.* (2009) mediram as concentrações de compostos orgânicos voláteis, tais como: benzeno, tolueno, etilbenzeno e *o*-, *m*-, *p*-xilenos em uma via na região de Mortsel (Antuérpia, Bélgica) para avaliar o impacto de uma obra de modernização da via. Constaram que as concentrações médias de BTEX antes das obras em 2003 foram: 1,6; 7,0; 0,9; 2,3 e 0,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para o benzeno, tolueno, etilbenzeno, (*m+p*)-xileno e *o*-xileno, respectivamente. No entanto, após a conclusão das obras, em 2005, os valores eram um pouco maiores: 2,5, 9,5, 1,6, 3,4 e 1,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente, concluindo que as concentrações de tais poluentes estão diretamente ligadas ao fluxo de carros.

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1. Área de estudo

O estudo do monitoramento de compostos carbonílicos e benzeno, tolueno, etilbenzeno e *o,m,p*-Xilenos foi realizado em um sítio do Instituto Federal do Ceará (IFCE), localizado na cidade de Fortaleza-CE, Brasil, com localização cartográfica de latitude 03° 43' 56" S e longitude 038° 32' 37" O.

O sítio de coleta possui característica tipicamente urbana, porém, no entorno existem algumas atividades comerciais que podem ser classificadas como grandes contribuintes da poluição do ar.

A área é circundada por avenidas com um elevado fluxo de carros como a Avenida Treze de Maio, a Avenida dos Expedicionários, a Rua Paulino Nogueira e a Rua Marechal Deodoro. A Figura 7 apresenta um mapeamento do local aproximado de amostragem, realizado pela sobreposição de imagens do mapa de bairros da cidade de fortaleza a imagem de satélite e atualizadas para 2014, pelo software na versão gratuita *Google Earth*[®] (Figura 6) destacando-se as avenidas, ruas e empreendimentos nas proximidades do local de estudo.

A estimativa em média diária do tráfego relata é cerca de 42.000 veículos por dia, somando as avenidas que circundam e o próprio trecho de coleta em estudo. Detalhadamente, além dos veículos leves (a gasolina, a álcool ou *flex*), caminhonetes (a diesel), cerca de 21 linhas de ônibus diurnas e 4 linhas noturnas, 3 linhas de *Vans* (transporte alternativo) e 5 linhas intermunicipais de ônibus percorrem a área (ETUFOR, 2013), caracterizando-a como um local sob forte influência de emissões decorrentes de processos de combustão automotiva. Com essas características o trecho é classificado como o segundo mais congestionado da capital.

Figura 6 - Método de sobreposição de imagens para obtenção de localização aproximada do ponto de amostragem.



Fonte: Autor (2014), adaptado a partir do software livre Google Earth.

Figura 7 - Localização do ponto de amostragem na avenida treze de maio localizado na área da estação meteorológica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. I – postos de gasolina, II – churrascaria de pequeno porte.



Fonte: Autor (2014).

4.2 Amostragem

A fim de tornar as amostragens mais representativas as coletas foram conduzidas em uma frequência amostral de 6 (seis) dias, desta forma há a obrigação de variar o dia da semana no qual é feita a amostragem. O período de amostragem foi de 14 de outubro de 2013

a 12 de janeiro de 2014 totalizando 16 (dezesseis) coletas/amostras e contemplando os 2 (dois) grupos de poluentes envolvidos na pesquisa (carbonílicos e aromáticos). A duração da amostragem foi de 14 horas, tendo início às 6 horas da manhã. Dessa forma se contempla os horários de maior movimento de trânsito no local de coleta (7 às 9 horas e 17 às 20 horas) e de maior incidência de radiação solar (11 às 15 horas). Os parâmetros de temperatura, umidade relativa, precipitação pluviométrica, velocidade e direção dos ventos foram simultaneamente medidos usando uma estação meteorológica automática Instrutemp modelo ITWH1080.

4.3 Monitoramento dos compostos carbonílicos

4.3.1 Coleta e análise

Os compostos carbonílicos foram identificados e quantificados em fases gasosas. A coleta desse material foi realizada com uma bomba AirLite modelo XR5000 da SKC® (Figura 8.I) inicialmente calibrada a uma vazão de 1,5 L/min e tendo como acessório um sistema regulador de pressão para ajuste a baixas vazões. Todo o aparato interligado fornece um fluxo final de $0,50 \pm 0,02$ L/min. O volume total de ar foi registrado em gasômetro calibrado LAO G0,6. Uma representação do esquema de coleta está sendo representada pela Figura 9.

Figura 8 - Aparato experimental utilizado na coleta dos compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) e aromáticos (BTEX). I – bombas de sucção, II – suporte, III – cartucho para coleta de BTEX, IV – cartucho para coleta de compostos carbonílicos e V – estação meteorológica.

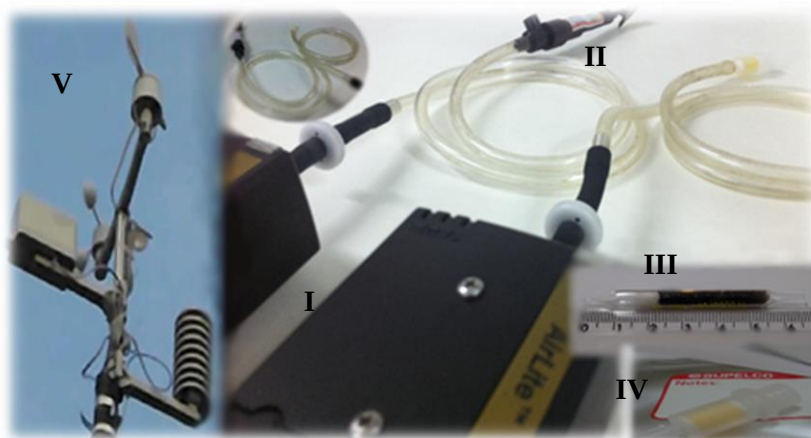
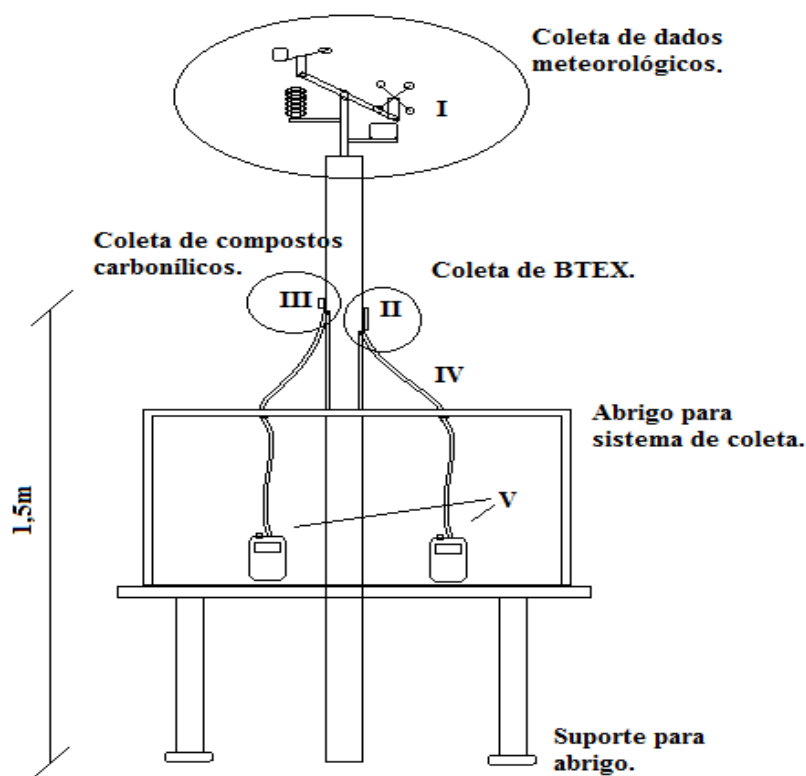


Figura 9 - Esquema simplificado de coleta dos compostos carbonílicos e BTEX na área em estudo.



Fonte: Autor (2014).

Ao sistema de coleta acopla-se um cartucho LpDNPH S10 da SUPELCO Analytical. O cartucho contém 350 mg de sílica gel de alta pureza revestida com 2,4 - dinitrofenilhidrazina (DNPH), o mesmo é responsável pela adsorção e derivatização *in situ* dos compostos carbonílicos (CC). Os cartuchos foram revestidos por papel metalizado a fim de reduzir as interferências causadas pela radiação solar na formação/decomposição dos compostos em estudo.

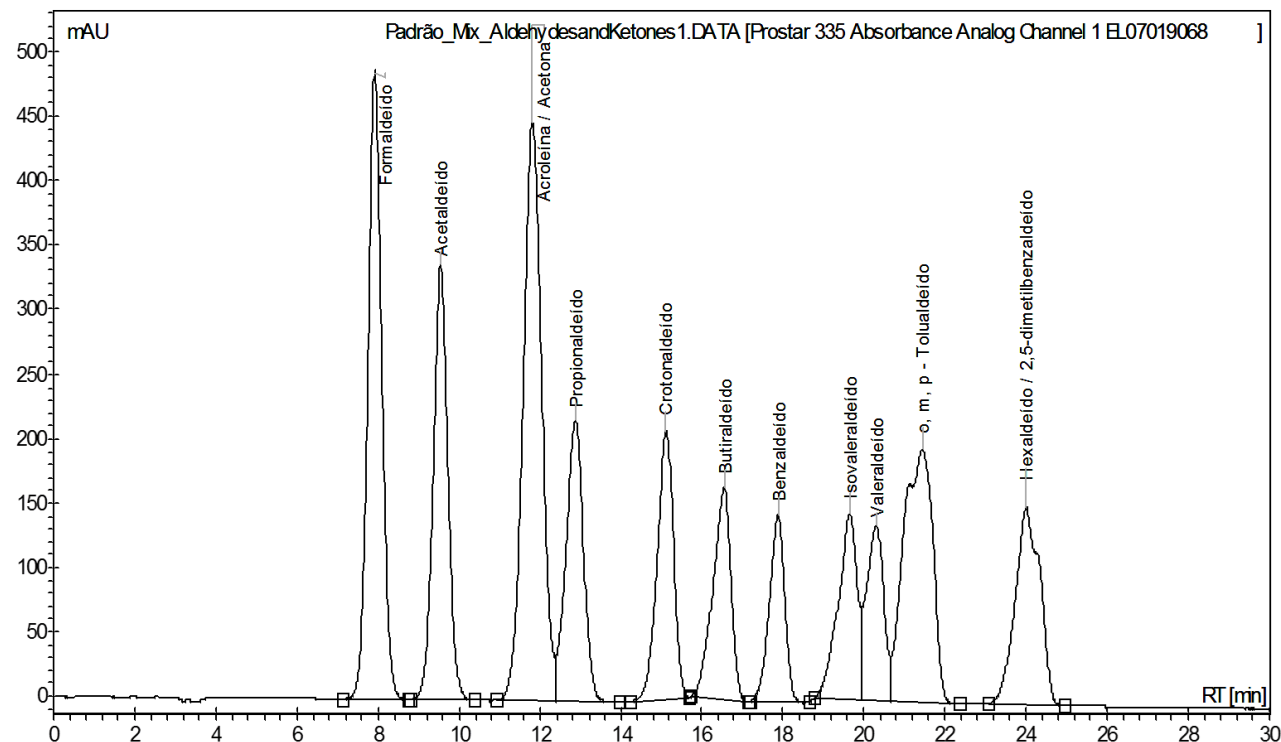
Os cartuchos LpDNPH S10 foram recolhidos e transportados ao laboratório para posterior eluição e análise cromatográfica. A eluição dos derivados carbonílicos foi realizada manualmente com a passagem de um solvente (acetonitrila) através dos cartuchos, onde o mesmo percola por toda a estrutura somente por gravidade. O processo foi realizado com 1 mL de acetonitrila dividido em duas porções iguais de 500 μ L cada. Após a inserção da segunda porção os cartuchos passam por uma secagem com jato de nitrogênio gasoso de grau analítico. Todos os materiais foram recolhidos em *vials* de 1,5 mL e levado para a análise por cromatografia líquida.

As análises para determinação dos compostos carbonílicos foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-DAD) em um cromatógrafo Varian ProStar *Polaris* utilizando uma coluna ODS Hipersyl C18 (25 cm x 4,6 mm x 5 µm), o comprimento de onda selecionado foi de 360 nm e o volume de injeção de 40 µL. A fase móvel utilizada foi composta por acetonitrila/água na vazão de 0,75 mL/min, segundo o seguinte gradiente: 60%/40% por 7 min, 80%/20% até 20 min, 100% de acetonitrila até 25 min onde permanece por mais 5 min. Todas as análises foram realizadas no mesmo dia logo após o término do tempo de coleta.

A curva de calibração para as concentrações de 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 e 15,0 µg/mL dos compostos carbonílicos foi gerada a partir do padrão analítico T011/IP-6A Aldehyde/Ketone-DNPH Mix da Supelco® e está apresentada no Anexo A desta dissertação. O padrão de aldeído e cetonas (2000 µg/mL em acetonitrila) contém os seguintes compostos: formaldeído (HCOH), acetaldeído (CH₃COH), acroleína (C₃H₄O), acetona (C₃H₆O), propionaldeído (C₃H₆O), crotonaldeído (CH₃CH=CHCHO), butiraldeído (C₄H₈O), isovaleraldeído ((CH₃)₂CHCH₂CHO), valeraldeído (C₅H₁₀O), hexaldeído (C₆H₁₂O), benzaldeído (C₇H₆O), *o*-tolualdeído (CH₃C₆H₄CHO), *m*-tolualdeído (CH₃C₆H₄CHO), *p*-tolualdeído (CH₃C₆H₄CHO) e 2,5-dimetilbenzaldeído ((CH₃)₂C₆H₃CHO).

O cromatograma característico da análise dos compostos carbonílicos por cromatografia líquida está apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Cromatograma típico da amostra padrão de aldeídos e cetonas.



Fonte: Autor (2014).

4.4 Monitoramento dos compostos BTEX

4.4.1 Coleta e análise

O aparato de coleta utilizado foi o mesmo empregado na coleta dos compostos carbonílicos (Figura 8.I), entretanto neste caso um adaptador porta-tubos, produzido pela SKC, foi acoplado a tubos padrões em vidro (Figura 8.III) contendo carvão ativado (meio adsorvente). Os tubos Anasorb 100/50 da SKC são preenchidos com 150 mg de carvão ativado da casca do coco com elevada área superficial (100 mg na seção principal e 50 mg na seção controle).

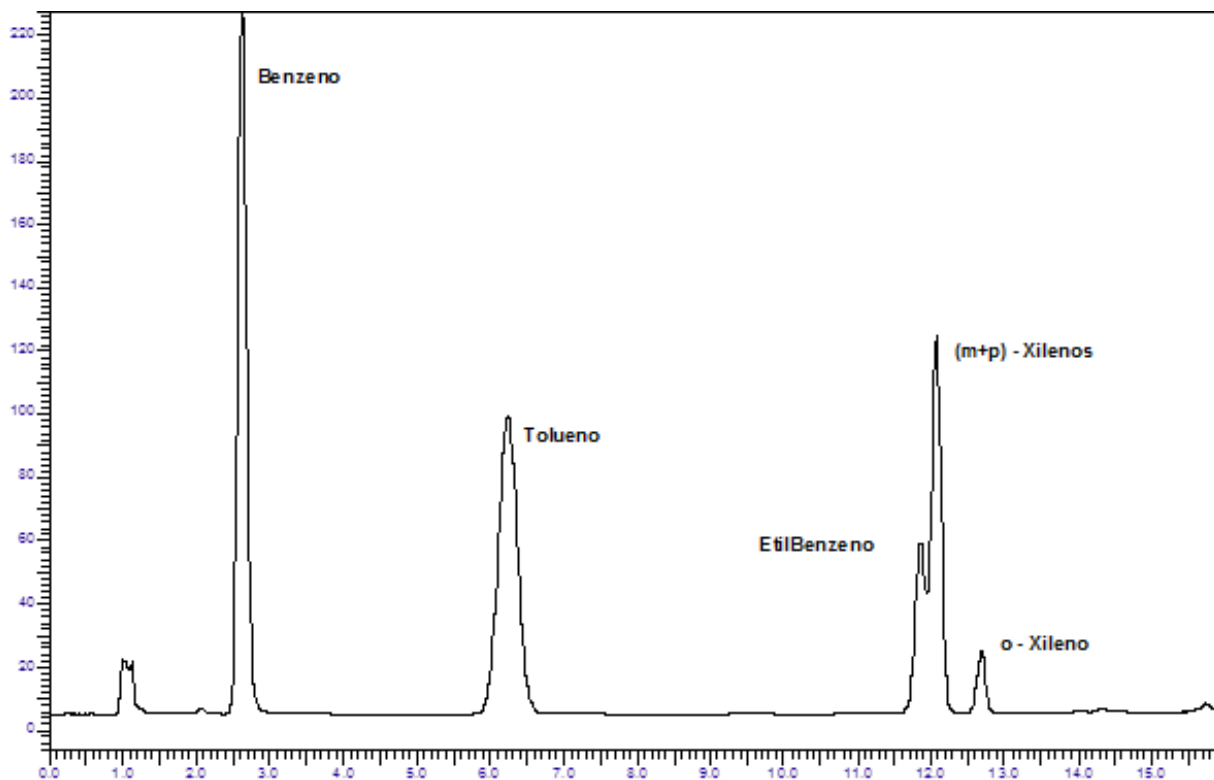
Os cartuchos Anasorb (aproximadamente 5 cm de comprimento) foram recolhidos e transportados ao laboratório para posterior eluição e análise. A extração dos derivados aromáticos foi realizada por contato das 150 mg de carvão adsorvente com 1 mL de dissulfeto de carbono 99,9% sob agitação magnética em *vial* de 2 mL durante 30 min, conforme descrito no Método 1501 da NIOSH (NIOSH, 2003). Ao fim do tempo de contato o solvente foi filtrado através de uma membrana de PTFE (22 mm; 0,45 µm). O extrato foi recolhido em *vial* limpo de 2 mL e levado para a análise por cromatografia gasosa.

A concentração dos compostos aromáticos foi determinada por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo gasoso Perkin Elmer (modelo Clarus 500) com detector de ionização por chama (GC/FID) em uma coluna capilar BP624 (Cianopropilfenil polisiloxano, 30 m, 0,53 mm, 3 μ m). As condições cromatográficas para todos os procedimentos foram: injetor a 200° C, detector a 200° C, temperatura inicial do forno de 35° C por 10 min, seguido de um aumento de 35° C até 225° C a 20° C/min com permanência de 1 min. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio (1,0 mL/min) e o volume de injeção foi de 1 μ L.

Uma curva de calibração contendo as concentrações de 5,0; 10; 25,0; 50,0 e 100,0 μ g/mL dos compostos BTEX foi gerada a partir do padrão analítico HC BTEX/MTBE Mix (2000 μ g/mL em metanol de benzeno, tolueno, etilbenzeno, metil-terc-butil éter e *o,m,p*-xilenos) e está apresentada no Anexo B deste trabalho. O solvente utilizado em todas as determinações dos BTEX foi uma mistura de dissulfeto de carbono e metanol na proporção de 2:3 v/v.

O cromatograma característico da análise dos padrões de compostos BTEX por cromatografia gasosa está apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Cromatograma típico da amostra padrão dos compostos BTEX.



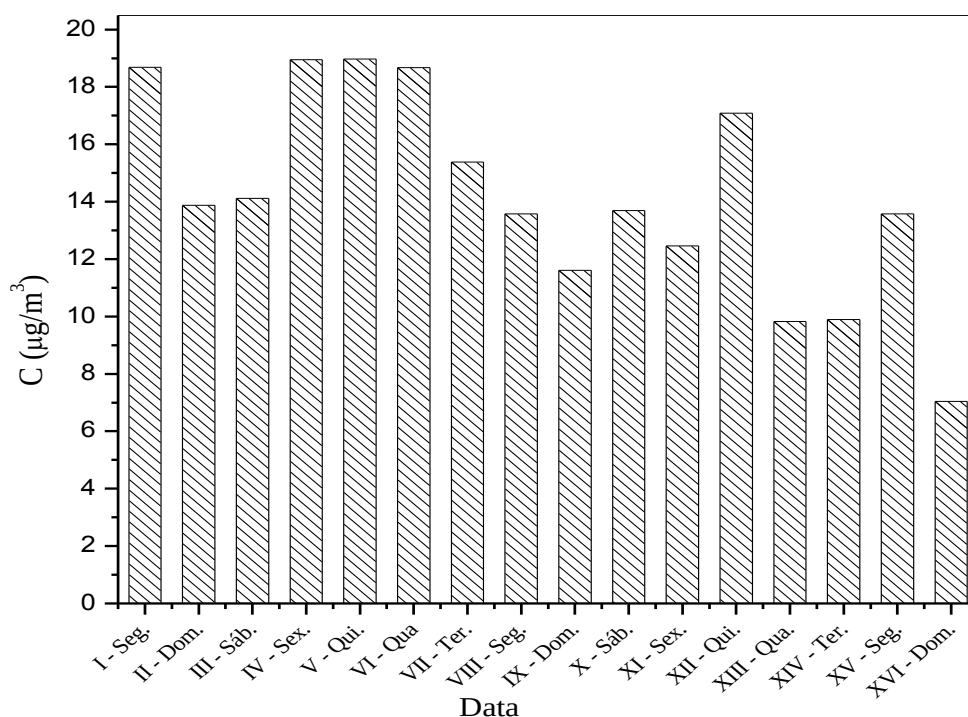
Fonte: Autor (2014).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Monitoramento atmosférico dos compostos carbonílicos

As concentrações de compostos carbonílicos totais (aldeídos e cetonas) no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no ponto de amostragem da Avenida Treze de Maio estão apresentadas na Figura 12.

Figura 12 - Concentração dos compostos carbonílicos totais no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.



Datas das coletas: I – 14/10/2013. II – 20/10/2013. III – 26/10/2013. IV – 01/11/2013. V – 07/11/2013. VI – 13/11/2013. VII – 19/11/2013. VIII – 25/11/2013. IX – 01/12/2013. X – 07/12/2013. XI – 13/12/2013. XII – 19/12/2013. XIII – 25/12/2013. XIV – 31/12/2013. XV – 06/01/2014. XVI – 12/01/2014.

Fonte: Autor (2014).

Os níveis de compostos carbonílicos totais observados no trecho em estudo durante a pesquisa variaram entre 7 e 19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, o que pode ser considerado relativamente baixo a moderado quanto à condição poluente, quando comparados a dados da literatura. Du, Mo e Zhang (2014) encontraram concentrações de formaldeído exterior na faixa de 5 – 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e concentrações médias de acetaldeído entre 7,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Mesmo sem uma base legal para os níveis de compostos carbonílicos em ambientes externos podemos classificar os valores médios de carbonílicos totais encontrados, conforme mostra a Figura 12, como preocupantes, particularmente quando comparamos os

resultados encontrados com o limite estabelecido pela NIOSH, agência ligada ao departamento de saúde nos Estados Unidos, que estabelece um limite de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o formaldeído em ambientes internos e se sabe que os níveis desses poluentes em ambientes internos são de 2 a 4 vezes maior que os do ambiente externo, conforme estimativa da US EPA relatada por (LIU; LIU e ZHANG, 2013). Os valores observados podem representar um problema aos ambientes no entorno do ponto de amostragem, contribuindo para desenvolvimento de problemas de saúde para a população que os frequentam.

As concentrações determinadas podem não ser consideradas favoráveis para a ocorrência significativa de *smog* fotoquímico a curto prazo, porém é importante o acompanhamento sistemático dos níveis dos poluentes em questão, mantendo o controle desses níveis para que no futuro sejam criados parâmetros de concentrações mínimas que ocasionam este fenômeno.

Ochs *et al.* (2011) relataram na determinação dos compostos carbonílicos totais coletados no Campus Valonguinho da Universidade Federal Fluminense, que está localizado em uma área tipicamente comercial-residencial da Cidade de Niterói/RJ. Os valores de concentração estiveram entre $16,2$ e $52,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, são superiores aos observados neste trabalho. As coletas foram realizadas no período de 6 a 14 de janeiro de 2010, utilizando os mesmos aparatos e metodologias analíticas descritas neste trabalho. O volume de ar coletado foi de cerca de 60 L para um tempo de amostragem de 120 min.

Lu *et al.* (2010) encontraram valores de $2,64$ a $103,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no distrito de Liwan na área urbana da Cidade de Guangzhou, capital da província de Guangdong no sudoeste chinês, tipicamente caracterizada por intenso tráfego veicular e com atividades industrial e de geração de energia por combustão de carvão.

Em tempo, os valores encontrados para a concentração mínima em CC totais de $7,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$; máxima $18,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e média de $14,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ são inferiores aos relatados por Lu *et al.* (2009) que observaram, respectivamente, concentrações mínima, máxima e média de $21,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $45,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $32,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na atmosfera da cidade de Guangzhou, China em dias claros entre 17 e 19 de novembro de 2005. Em dias nublados os mesmos valores foram de $48,4$; 121 e $92 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Neste estudo os autores monitoraram também as moléculas de 2-butanona ($0,67$ a $1,53 \mu\text{g}/\text{m}^3$), ciclohexanona ($0,58$ a $1,39 \mu\text{g}/\text{m}^3$), heptaldeído ($0,11$ a $4,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$), octaldeído ($0,18$ a $0,78 \mu\text{g}/\text{m}^3$), nonaldeído ($0,16$ a $1,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e decaldeído ($0,22$ a $0,89 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

No presente trabalho, a variação observada na concentração dos compostos carbonílicos pode estar relacionada às variações nos números de veículos leves a gasolina, álcool e *flex* (gasolina e álcool) e pesados (a diesel) que trafegam na área.

Dados estatísticos do Departamento Nacional de Trânsito em Fortaleza no mês de janeiro de 2014 relacionam cerca de 29.700,00 veículos a álcool, 1.449 veículos a álcool/gás natural veicular, 349.196 veículos tipo *flex*, 409.309 veículos a gasolina, 7.479 veículos a gasolina/álcool/gás natural, 14.553 veículos a gasolina/gás natural veicular e 76.923 veículos a diesel (DENATRAN, 2014).

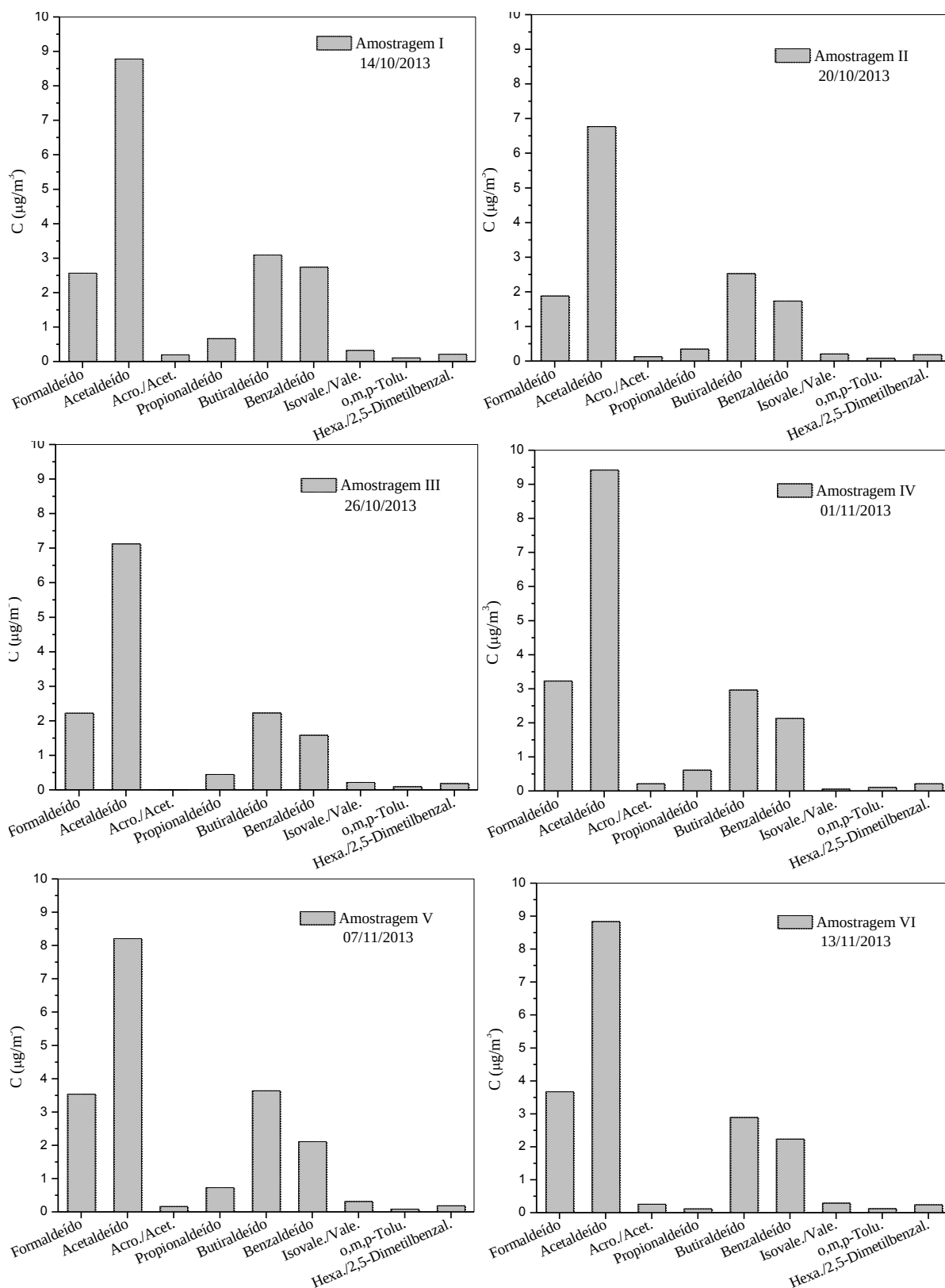
Adicionalmente, relata-se que o decréscimo nos valores de carbonílicos totais no período de 25 de novembro a 31 de dezembro de 2013 pode provavelmente está relacionado ao período de férias e recessos escolares das diversas instituições de ensino existente no entorno da área em estudo, o que impacta negativamente na quantidade de carros que circulam no local. A partir de 06 de janeiro de 2014 as atividades escolares são retomadas e observa-se um aumento dos níveis de CC, os níveis estavam sendo em torno de $9,5 - 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ passando para $14 - 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Por outro lado, no dia 12 de janeiro de 2014 a menor concentração de compostos carbonílicos detectada ($7,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pode estar relacionada à incidência de chuva no sítio de amostragem (precipitação média de 0,36 mm, máxima de 4,2 mm e total de 10,8 mm). A data em questão foi o único dia no período de estudo em que efetivamente se registrou precipitação pluviométrica (média de 0,36 mm e máxima de 4,20 mm).

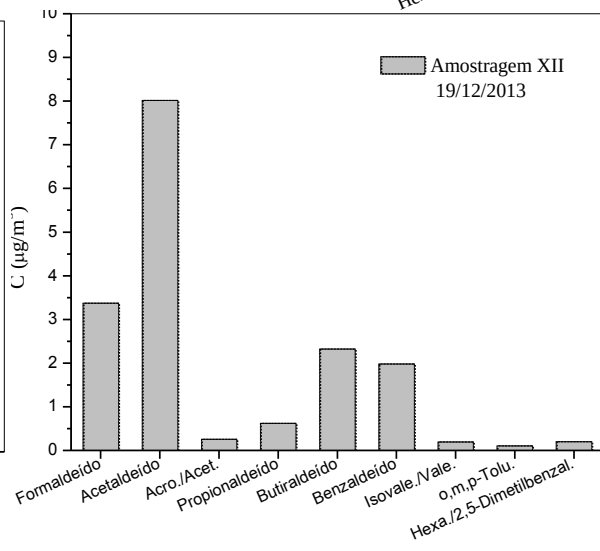
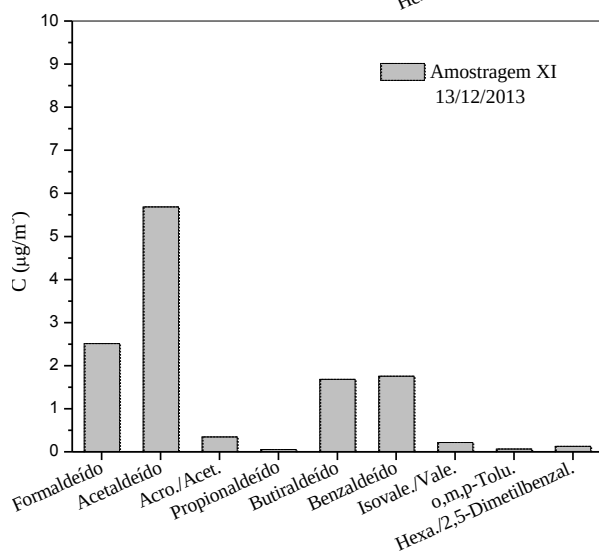
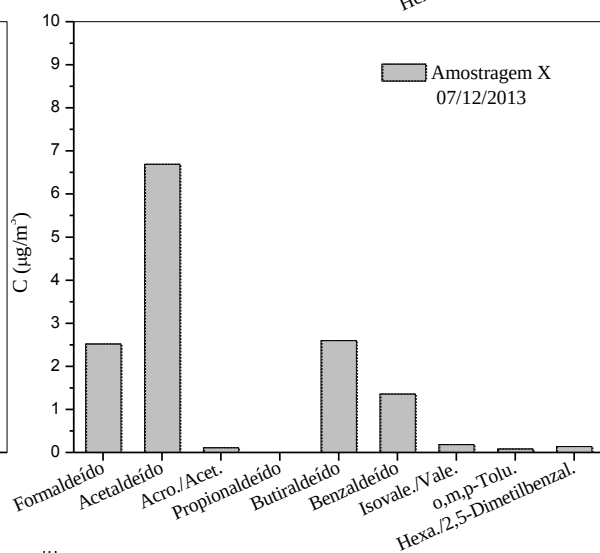
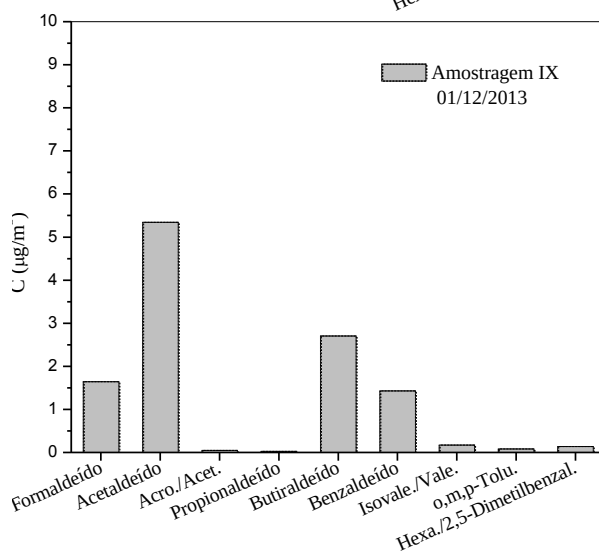
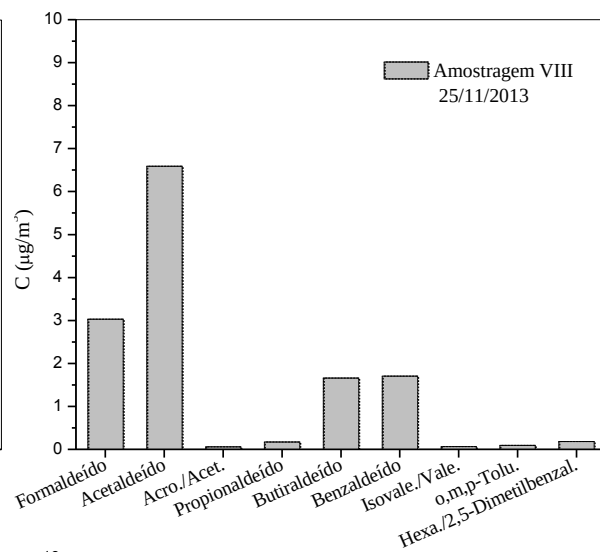
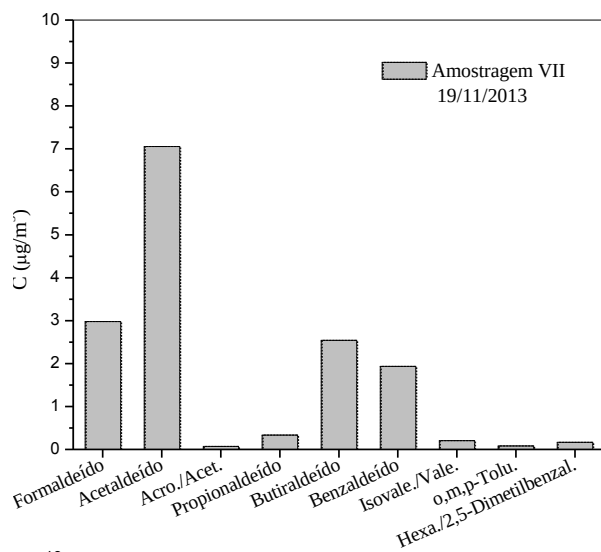
Dados complementares de irradiação solar obtido no Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sergio Salvo Brito (CRESESB) para a cidade de Fortaleza-CE no período de estudo indicaram uma média de $6,30 \text{ kWh}/\text{m}^2.\text{dia}$, com máxima de $6,47 \text{ kWh}/\text{m}^2.\text{dia}$ para o fator irradiação solar no mês de outubro. Estes dados mostram valores praticamente constantes no período de coleta evidenciando que os níveis de compostos carbonílicos totais se apresentaram pouco dependente deste parâmetro meteorológico.

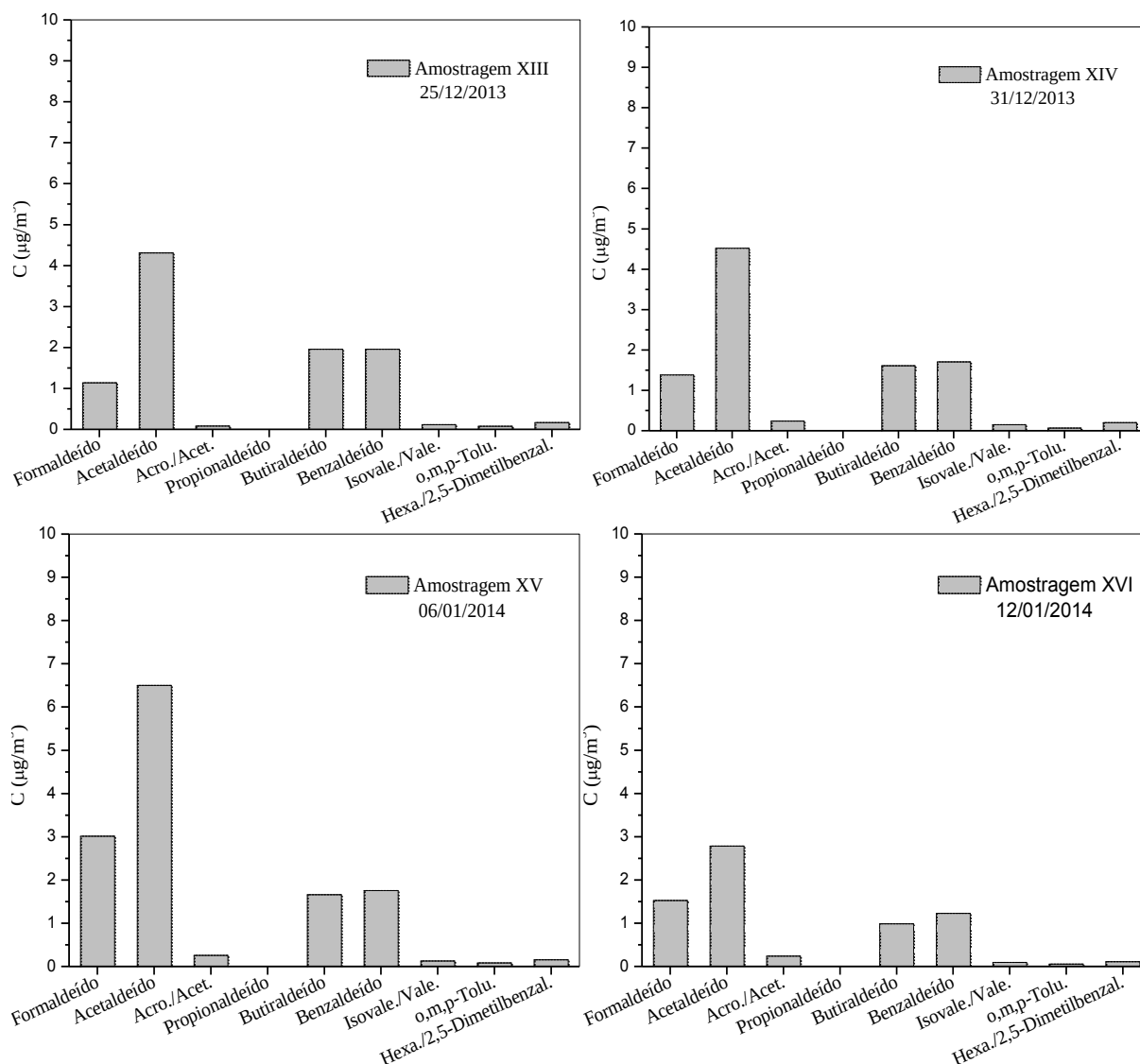
Por fim, a análise dos dados possibilita observar um comportamento típico de redução nos valores totais nos níveis de compostos carbonílicos nos finais de semana, provavelmente devido a menor incidência de veículos transitando nas proximidades do sítio de amostragem.

As concentrações individuais dos compostos carbonílicos na fase gasosa (1 a 9 átomos de carbono, C_1 a C_9) nas amostras coletadas estão apresentadas na Figura 13. Particularmente, o crotonaldeído não foi identificado em nenhuma das amostras.

Figura 13 - Concentrações médias dos aldeídos e cetonas* nas amostras coletadas no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.







* Não detectados: crotonaldeído em todas as coletas e propionaldeído nas amostragens X, XIII, XIV, XV e XVI.
Fonte: Autor (2014).

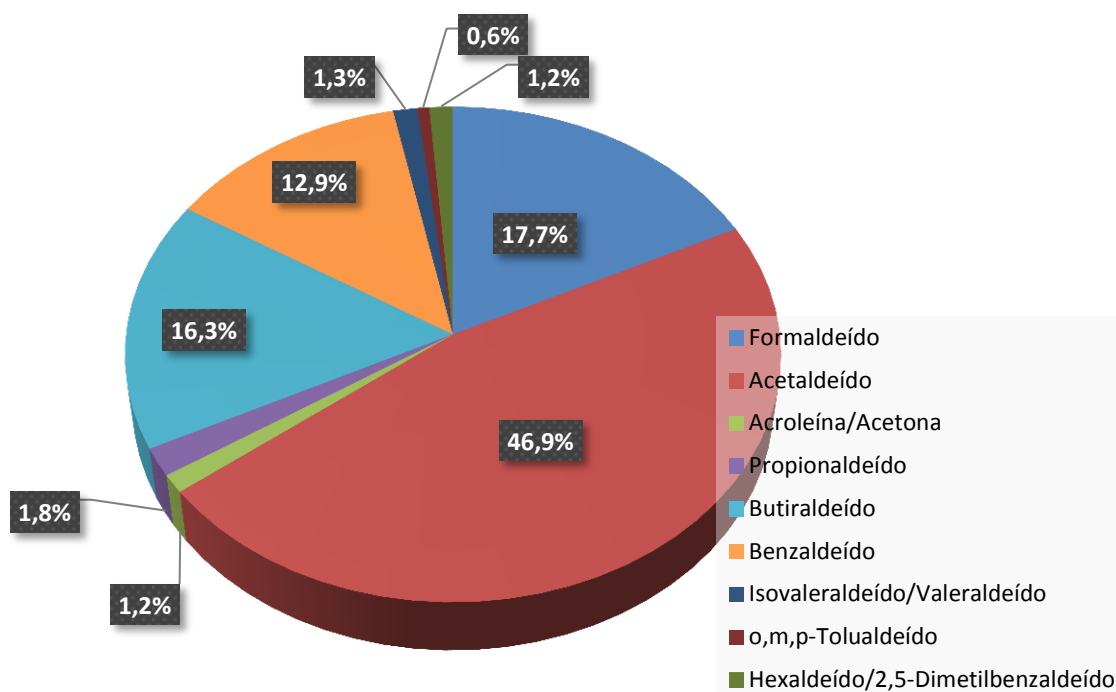
A Figura 13 mostra que na área em estudo somente o crotonaldeído não foi detectado, enquanto que o propionaldeído foi identificado somente em 11 das 16 coletas realizadas. Acetaldeído (média de $6,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e formaldeído (média de $2,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$) foram os carbonílicos encontrados em maiores níveis, seguidos pelo butiraldeído (média de $2,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e benzaldeído (média de $1,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Os demais carbonílicos (acroleína, acetona, propionaldeído, valeraldeído, isovaleraldeído, hexaldeído, *o,m,p*-Tolualdeídos, 2,5-dimetilbenzaldeído), em média, não totalizaram $0,90 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em geral, os níveis de acetaldeído foram de 1,8 a 3,8 vezes superiores aos de formaldeído, o que é atribuído ao uso elevado de álcool como combustível veicular (OCHS, 2011). No Brasil, particularmente, a gasolina é comercializada na forma de um *blend* contendo de 20 a 25 % de etanol (ANP, 2013).

No Brasil, a mistura etanol/gasolina foi uma medida tomada pelo governo para inserir o etanol na sua matriz energética e no mercado consumidor e dentro de uma perspectiva reduzir as emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa, o que não se mostra eficiente. Ademais, estudos de monitoramento do ar mostram que o *blend* utilizado contribui fortemente com o surgimento de outros poluentes que podem comprometer a saúde humana, principalmente os compostos carbonílicos.

O perfil de distribuição percentual dos compostos carbonílicos individuais no total de aldeídos e cetonas avaliados no período em estudo está apresentado na Figura 14, onde se observa a prevalência de acetaldeído (46,9%) seguido do de formaldeído (17,7%). O butiraldeído e o benzaldeído são os outros dois compostos do grupo dos compostos carbonílicos com a maior taxa de prevalência no grupo de amostras com valores respectivos entre 16,3% e 12,9%.

Figura 14 - Perfil de distribuição percentual individual dos compostos carbonílicos no período amostrado.



Fonte: Autor (2014).

Adicionalmente destaca-se que para o conjunto de compostos que pertencem a classe dos CC monitorados, o acetaldeído, o formaldeído e o benzaldeído são reconhecidamente de elevado potencial carcinogênico.

A Tabela 7 apresenta de forma sumarizada os dados estatísticos relativos ao monitoramento dos compostos carbonílicos no período e trecho estudado.

Tabela 7 - Valores médios, mínimos e máximos das concentrações dos compostos carbonílicos no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.

Composto carbonílico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão	Número de amostras	
					$\geq \text{LMD}$	$< \text{LMD}$
Formaldeído	2,52	1,14	3,67	0,81	16	0
Acetaldeído	6,67	2,79	9,42	1,81	16	0
Acroleína/Acetona	0,17	0,01	0,35	0,10	16	0
Propionaldeído	0,26	0,03	0,73	0,28	11	5
Crotonaldeído	< LMD	< LMD	< LMD	-	0	16
Butiraldeído	2,32	0,99	3,64	0,69	16	0
Benzaldeído	1,84	1,23	2,74	0,37	16	0
Isovaleraldeído/Valeraldeído	0,18	0,05	0,32	0,08	16	0
<i>o,m,p</i> -Tolualdeído	0,09	0,06	0,13	0,02	16	0
Hexaldeído/2,5-Dimetilbenzaldeído	0,18	0,11	0,24	0,03	16	0

LMD – Limite Mínimo Detectado.

Fonte: Autor (2014).

Na Tabela 7 os valores encontrados para as concentrações individuais de formaldeído (entre 1,14 e 3,67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 2,52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e de acetaldeído (entre 2,79 e 9,42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 6,67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) são inferiores ao observado por Feng *et al.* (2004) em suas avaliações do teor de formaldeído em uma área urbana/industrial na Cidade de Guangzhou, China (entre 6,4 e 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 12,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e de acetaldeído (entre 3,1 e 17,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 6,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Báez *et al.* (2003) encontraram em uma área urbana da Cidade de Xalapa, México, níveis entre 6 e 38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o formaldeído e entre 5 e 32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o acetaldeído.

Grosjean *et al.* (2002) estimaram concentrações de formaldeído na área urbana da Cidade do Rio de Janeiro, Brasil, entre 6,8 e 34,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 10,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e para o acetaldeído entre 3,4 e 20,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 10,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Na cidade de Fortaleza, no estado do Ceará, Brasil, Cavalcante *et al.* (2006) encontraram concentrações de formaldeído na área urbana do Campus Universitário do Pici, entre 0,9 e 5,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (média de 2,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e para o acetaldeído, entre 0,1 e 3,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (média de 0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

A Tabela 8 apresenta a distribuição ou ocorrência dos compostos carbonílicos monitorados em cada amostra.

Tabela 8 - Perfil de distribuição dos compostos carbonílicos monitorados nas amostras coletadas no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio. Crotonaldeído não foi encontrado em nenhuma das amostras.

Coleta	Carbonílicos totais (µg/m ³)	Formaldeído %	Acetaldeído %	Acroleína/ Acetona %	Propionaldeído %	Butiraldeído %	Benzaldeído %	Isovaleraldeído/ Valeraldeído %	<i>o,m,p</i> - Tolualdeído %	Hexaldeído/2,5- Dimetilbenzaldeído %
I	18,7	13,7	47,0	1,06	3,58	16,5	14,7	1,74	0,57	1,14
II	13,9	13,6	48,8	0,95	2,52	18,2	12,5	1,48	0,63	1,34
III	14,1	15,8	50,5	0,05	3,20	15,8	11,2	1,53	0,68	1,31
IV	18,9	17,0	49,7	1,11	3,23	15,6	11,3	0,29	0,56	1,13
V	19,0	18,6	43,3	0,87	3,84	19,2	11,1	1,65	0,46	0,98
VI	18,7	19,7	47,3	1,38	0,62	15,5	12,0	1,57	0,67	1,30
VII	15,4	19,4	45,9	0,47	2,18	16,5	12,6	1,34	0,56	1,11
VIII	13,6	22,3	48,5	0,44	1,29	12,3	12,6	0,48	0,71	1,37
IX	11,6	14,2	46,0	0,45	0,25	23,3	12,3	1,49	0,75	1,23
X	13,7	18,4	48,9	0,82	0,00	19,0	9,91	1,34	0,63	1,04
XI	12,5	20,2	45,6	2,80	0,47	13,5	14,1	1,74	0,54	1,03
XII	17,1	19,7	46,9	1,50	3,66	13,6	11,6	1,14	0,62	1,17
XIII	9,81	11,6	43,9	0,87	0,00	19,9	19,9	1,21	0,78	1,74
XIV	9,91	14,0	45,7	2,46	0,00	16,3	17,3	1,53	0,68	2,02
XV	13,6	22,2	47,9	1,89	0,00	12,3	13,0	0,96	0,64	1,16
XVI	7,01	21,6	39,6	3,46	0,00	14,0	17,5	1,38	0,82	1,62

Fonte: Autor (2014).

Na Tabela 8 pode-se observar a predominância do formaldeído, acetaldeído, butiraldeído e benzaldeído nas amostras coletadas (91 a 93 % da composição). Em termos, os percentuais variaram entre 11,6 - 22,3% para o formaldeído; 39,6 - 50,5% para o acetaldeído; 12,3 - 23,3% para o butiraldeído e 9,9 - 19,9% para o benzaldeído. A análise combinada mostra que o formaldeído e o acetaldeído compreendem a 55,5 a 70,9% do total de compostos carbonílicos presentes nas amostras, enquanto o butiraldeído e o benzaldeído correspondem a 24,8 a 39,9% da composição. Os demais compostos (acroleína, acetona, propionaldeído, valeraldeídos, isômeros do tolualdeído, hexaldeído e dimetilbenzaldeído) representaram apenas uma faixa de 3,8 a 8,2% da composição das amostras.

A Tabela 9 apresenta a concentração dos principais compostos carbonílicos em cada amostra e as respectivas razões de concentração que permitem estimar a possível origem ou fonte de emissão destes poluentes.

Tabela 9 - Razões de concentração formaldeído/acetaldeído (C_1/C_2) e acetaldeído/propionaldeído (C_2/C_3) estimadas na área em estudo durante a pesquisa.

Coleta	Formaldeído (C_1 , $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Acetaldeído (C_2 , $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Propionaldeído (C_3 , $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	C_1/C_2	C_2/C_3
I	2,56	8,78	0,67	0,29	13,1
II	1,88	6,77	0,35	0,28	19,4
III	2,22	7,12	0,45	0,31	15,8
IV	3,23	9,42	0,61	0,34	15,4
V	3,54	8,21	0,73	0,43	11,3
VI	3,67	8,84	0,12	0,42	75,9
VII	2,98	7,06	0,33	0,42	21,1
VIII	3,03	6,59	0,17	0,46	37,7
IX	1,64	5,34	0,33	0,31	16,2
X	2,52	6,69	ND	0,38	-
XI	2,51	5,69	0,06	0,44	97,6
XII	3,37	8,02	0,63	0,42	12,8
XIII	1,14	4,31	ND	0,26	-
XIV	1,39	4,52	ND	0,31	-
XV	3,02	6,50	ND	0,46	-
XVI	1,52	2,79	ND	0,55	-

ND – Não detectado (abaixo do limite mínimo de detecção – LMD).

Fonte: Autor (2014).

Segundo Pal *et al.* (2008) e Ho *et al.* (2002) as razões de concentração C_1/C_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\mu\text{g}/\text{m}^3$) e C_2/C_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\mu\text{g}/\text{m}^3$) estão associadas as fontes antropogênicas e industriais de emissão de compostos carbonílicos, sendo o propionaldeído exclusivamente originado das emissões industriais.

As razões de concentração C_1/C_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\mu\text{g}/\text{m}^3$) neste trabalho variaram entre 0,26 e 0,51 (com média de 0,38) e são semelhantes às encontradas por Ochs (2011), em torno de 0,5 para estudos na Cidade de Niterói e por Grosjean (1990) e de Carvalho (1992) em investigações nas cidades de Salvador e Rio de Janeiro, as quais apresentaram valores médios, respectivamente de 0,47 e 0,50. Na Europa, Estados Unidos e China são esperadas razões superiores a 1,0 (entre 1,0 e 2,0) em função da matriz energética dos países envolvidos não utilizarem etanol como combustível, mas principalmente gasolina e diesel (PANG e MU, 2008; LIU *et al.*, 2006; SANTARSIERO e FUSELLI, 2008).

Corrêa *et al.* (2003) relataram razões C_1/C_2 entre 0,3 – 0,4 em uma auto-estrada no Rio de Janeiro e Nguyen *et al.* (2001) a mesma faixa de valores para um estudo comparativo das concentrações de aldeído e álcool nas Cidades de São Paulo e Osaka no Japão.

Segundo Martins (2007), as baixas razões C_1/C_2 encontradas entre 1980 e 1990 podem ser atribuídas ao uso extensivo do etanol como combustível. No Brasil, e Particularmente na Cidade de Fortaleza, desde 2011 a gasolina vem sendo comercializada com um teor entre 20 e 25 de etanol em volume (ANP, 2013), o que pode explicar, nos dias atuais, os valores inferiores a 1,0 da razão C_1/C_2 (CORRÊA *et al.*, 2003; MONTERO *et al.*, 2001). Corrêa e Arbilla (2005) destacam que o gás natural nos veículos leves brasileiros é outra importante fonte de contribuição de formaldeído para a atmosfera.

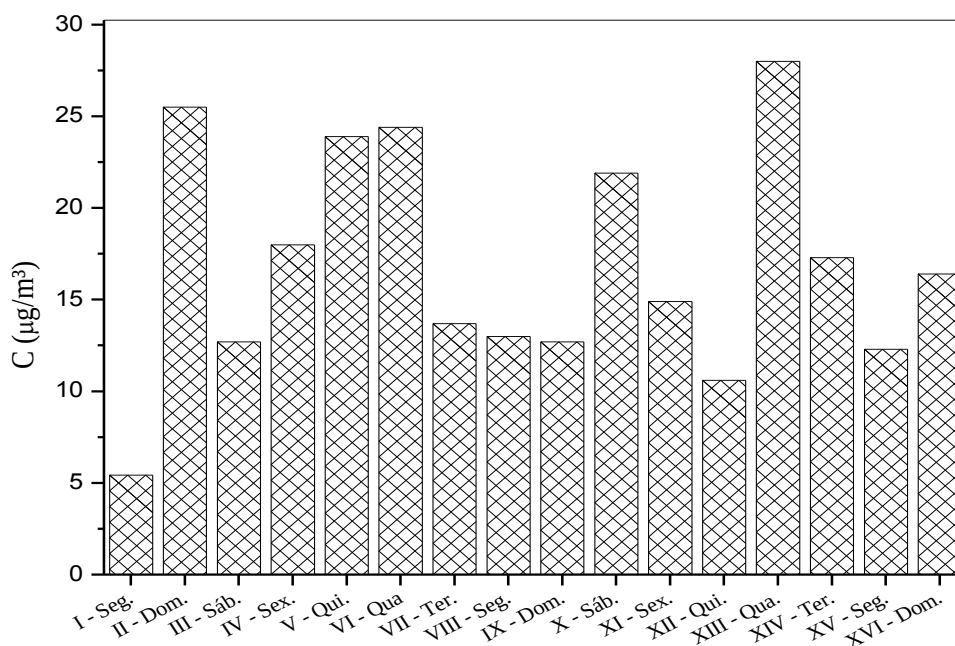
Para a razão de concentração C_2/C_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\mu\text{g}/\text{m}^3$) os valores variaram entre 12,8 e 97,6 (com média de 30,6) e são superiores aos encontrados por Lu *et al.* (2009), que observaram valores entre 0 e 54,3, com média de 13 na Cidade Guangzhou, China. Ochs *et al.* (2011) encontraram uma razão C_2/C_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\mu\text{g}/\text{m}^3$) de 8,2 (10,8 ppb) em estudos na Cidade de Niterói, a qual é semelhante a encontrada por Grosjean *et al.* (2002) na Cidade do Rio de Janeiro.

Os valores elevados da razão C_2/C_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\mu\text{g}/\text{m}^3$), consequência dos elevados níveis atmosféricos de acetaldeído ($C_2 \sim 6,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, média de 16 amostras) e baixas concentrações de propionaldeído ($C_3 \sim 0,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, média de 10 amostras) indicam a elevada contribuição das emissões veiculares, principalmente a álcool, e a inexpressiva contribuição das fontes industriais na área nas emissões dos compostos carbonílicos na área em estudo.

5.2 Monitoramento atmosférico dos compostos BTEX

As concentrações dos compostos BTEX no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no ponto de amostragem da Avenida Treze de Maio estão apresentadas na Figura 15.

Figura 15 - Concentração dos compostos BTEX totais no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.



Datas de coletas: I – 14/10/2013. II – 20/10/2013. III – 26/10/2013. IV – 01/11/2013. V – 07/11/2013. VI – 13/11/2013. VII – 19/11/2013. VIII – 25/11/2013. IX – 01/12/2013. X – 07/12/2013. XI – 13/12/2013. XII – 19/12/2013. XIII – 25/12/2013. XIV – 31/12/2013. XV – 06/01/2014. XVI – 12/01/2014.

Fonte: Autor (2014).

Os níveis de compostos BTEX totais observados no trecho estudo durante a pesquisa variaram entre 5 e 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ com média aritmética de 16,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, estando esta média, próxima a diversos valores relatados na literatura.

Durmusoglu; Taspinar e Karademir (2010) estudaram os riscos à saúde dos BTEX em emissões de aterros e estimaram um risco de 67,5 em um milhão durante um período de 70 anos, principalmente para o benzeno, em um ambiente onde as concentrações médias de BTEX estiveram na ordem de 140,3; 1271,7; 239,9 e 341,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Esta razão encontra-se bem a baixo do valor aceito pela US EPA, a qual é de 1 em dez mil.

As concentrações presentes dos compostos BTEX totais na área de estudo possivelmente não trazem grandes preocupações visto que quando comparadas com a

literatura, os valores encontrados no sítio em estudo encontram-se bem abaixo dos níveis inerentes ao risco de câncer.

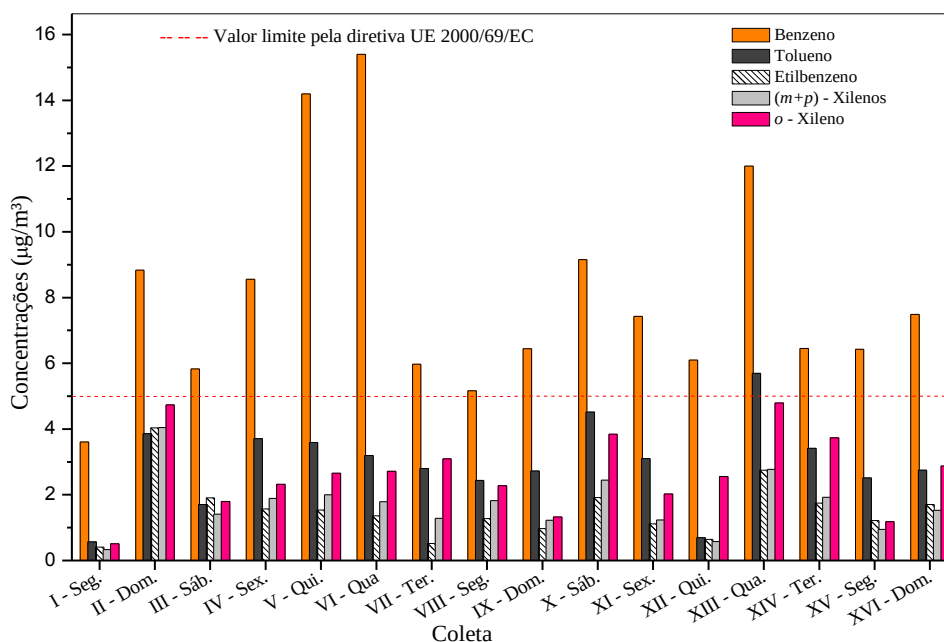
Godoi *et al.* (2010) relataram concentrações médias de BTEX de 15,7; 15,2 e 18,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em três pontos de área urbana e intenso fluxo veicular (20.000 a 36.000 veículos) na Cidade de Curitiba-PR no período de 28 de junho a 16 de agosto de 2008.

Na *et al.* (2003) observaram concentrações médias de 11,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ BTEX na Cidade de Seoul na Coréia em uma tipicamente urbana, próximo a região do centro comercial.

Gee e Sollars (1998) encontraram concentrações médias de BTEX de 15,2 e 17,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nos centros urbanos das Cidades de São Paulo e Santiago do Chile próximo a áreas de trânsito intenso. Grosjean *et al.* (1999) observaram concentrações médias de BTEX de 11,6; 15,4 e 24,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em três pontos de área urbana na Cidade de Porto Alegre-RS.

As concentrações individuais dos compostos BTEX na fase gasosa nas amostras coletadas estão apresentadas na Figura 16.

Figura 16 - Concentrações médias dos compostos BTEX nas amostras coletadas no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no sítio de coleta selecionado.



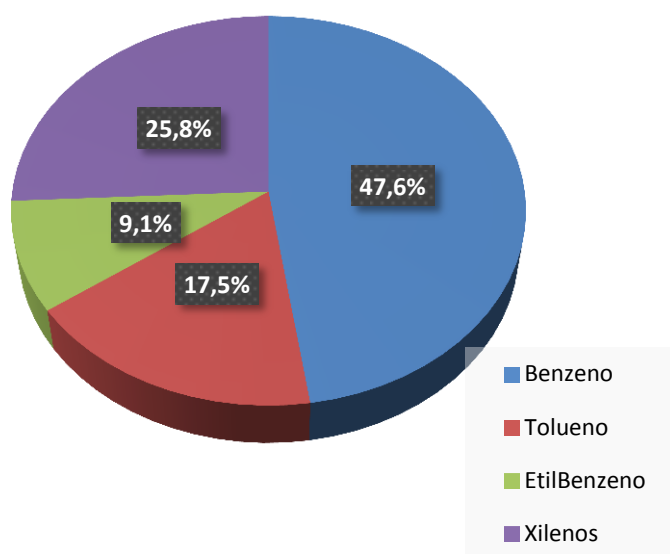
Datas de coletas: I – 14/10/2013. II – 20/10/2013. III – 26/10/2013. IV – 01/11/2013. V – 07/11/2013. VI – 13/11/2013. VII – 19/11/2013. VIII – 25/11/2013. IX – 01/12/2013. X – 07/12/2013. XI – 13/12/2013. XII – 19/12/2013. XIII – 25/12/2013. XIV – 31/12/2013. XV – 06/01/2014. XVI – 12/01/2014.

Fonte: Autor (2014).

A Figura 17 revela o perfil de distribuição percentual dos compostos BTEX no total de hidrocarbonetos BTEX avaliados durante o estudo. O benzeno apresentou-se em maior proporção (47,6 %) seguido pelos xilenos (25,8 %). Tolueno e etilbenzeno

apresentaram-se em menores quantidades com proporções de 17,5 % e 9,1 %, respectivamente.

Figura 17 - Perfil de distribuição percentual individual dos compostos BTEX no período amostrado.



A Tabela 10 apresenta de forma sumarizada os dados estatísticos relativos ao monitoramento dos compostos BTEX no período e trecho estudado.

Tabela 10 - Valores médios, mínimos e máximos das concentrações dos compostos BTEX no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.

C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Máximo	Mínimo	Média	Desvio padrão
Benzeno	15,4	3,61	8,06	3,24
Tolueno	5,71	0,57	2,96	1,29
Etilbenzeno	4,04	0,41	1,55	0,89
(<i>m+p</i>)-Xilenos	4,05	0,34	1,71	0,89
<i>o</i> -Xileno	4,80	0,51	2,66	1,20

Fonte: Autor (2014).

Conforme a Tabela 10 os valores encontrados para as concentrações de benzeno entre 3,61 e 15,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (média de 8,06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) é similar a observada por Corrêa *et al.* (2003)

que encontrou um valor médio de $9,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na Av. Presidente Vargas no Rio de Janeiro. Em volta Redonda também no Rio de Janeiro, Gioda (2000) encontrou valores médios de $20,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Godoi *et al.* (2010) relataram concentrações médias de benzeno de $4,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em uma área de trânsito intenso e vegetação densa no centro de Curitiba-PR. Os autores destacaram a capacidade das folhas das plantas em reter os compostos aromáticos.

Ho *et al.* (2002), por sua vez, encontraram valores de $4,85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzeno em Hong-Kong, China. Caselli *et al.* (2010), em um extenso estudo na Cidade de Baria, Itália, para o tolueno, etilbenzeno, (*m+p*) xilenos e *o*-xileno encontraram concentrações médias de 2,96; 1,55; 1,71 e $2,66 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente, as quais são de 2 a 5 vezes inferiores as relatadas por Martins *et al.* (2007) em estudos no Bairro da Tijuca no Rio de Janeiro e 5 a 8 vezes menor que as encontradas por Corrêa *et al.* (2003) no Rio de Janeiro. Em cidades de intensa atividade urbana e com elevado fluxo de veículo como Roma na Itália (Brocco *et al.*, 1997) e Seul/Coréia (NA *et al.*, 2003), estes valores chegam a ser até 8 a 30 vezes menores.

A Tabela 11 apresenta a distribuição ou ocorrência individual dos compostos BTEX monitorados em cada amostra.

Tabela 11 - Perfil de distribuição dos compostos BTEX monitorados nas amostras coletadas no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.

Coleta	Benzeno %	Tolueno %	Etilbenzeno %	(<i>m+p</i>)-Xilenos %	<i>o</i> -Xileno %
I	66,3	10,5	7,54	6,25	9,38
II	34,6	15,1	15,8	15,8	18,6
III	46,0	13,5	15,1	11,2	14,2
IV	47,4	20,6	8,7	10,5	12,9
V	59,1	15,0	6,43	8,35	11,1
VI	62,9	13,1	5,57	7,33	11,1
VII	43,7	20,5	3,78	9,44	22,6
VIII	39,8	18,8	9,85	14,0	17,6
IX	50,8	21,5	7,71	9,68	10,5
X	41,8	20,6	8,78	11,2	17,6
XI	49,9	20,8	7,49	8,33	13,7
XII	57,5	6,60	6,13	5,44	24,1
XIII	42,7	20,4	9,81	9,92	17,1
XIV	37,3	19,8	10,1	11,1	21,6
XV	52,3	20,5	9,91	7,76	9,71
XVI	45,7	16,8	10,4	9,30	17,6

Fonte: Autor (2014).

Na Tabela 11 observa-se que o benzeno (entre 34,6 e 66,3%, média de 48,6%) é o hidrocarboneto predominante nas emissões de compostos BTEX na área em estudo durante o período de monitoramento. Para o tolueno, etilbenzeno, (*m+p*) xilenos e *o*-xileno as ocorrências médias encontradas foram de 17,1; 8,9; 9,7 e 15,6 %. Notadamente, os níveis de benzeno encontrados em 93% das amostras são pelo menos o dobro da concentração de qualquer outro BTEX em estudo, o que é preocupante quando consideramos o potencial comprovadamente carcinogênico deste aromático. Os níveis de benzeno ultrapassaram em 15 das 16 amostras coletadas o nível de 5 µg/m³ estabelecido pela ação diretiva 2000/69/EC da União Europeia para as emissões de benzeno e monóxido de carbono.

A Tabela 12 apresenta a razões de concentração que permitem estimar a possível origem ou fonte de emissão dos compostos BTEX na área em estudo.

Tabela 12 - Razões de concentração tolueno/benzeno (T/B) e xilenos/benzeno (m+p-X/B e o-X/B) estimadas na área em estudo durante a pesquisa.

Amostragem	Benzeno (µg/m³)	Tolueno (µg/m³)	Etilbenzeno (µg/m³)	(m+p) - Xilenos (µg/m³)	o - Xileno (µg/m³)	T/B	E/B	(m+p) - X/B	o - X/B
I	3,61	0,57	0,41	0,34	0,51	0,16	0,11	0,09	0,14
II	8,84	3,86	4,04	4,05	4,74	0,44	0,46	0,46	0,54
III	5,83	1,71	1,91	1,41	1,80	0,29	0,33	0,24	0,31
IV	8,56	3,71	1,57	1,89	2,32	0,43	0,18	0,22	0,27
V	14,2	3,59	1,54	2,00	2,66	0,25	0,11	0,14	0,19
VI	15,4	3,20	1,36	1,79	2,72	0,21	0,09	0,12	0,18
VII	5,98	2,80	0,52	1,29	3,10	0,47	0,09	0,22	0,52
VIII	5,17	2,44	1,28	1,83	2,28	0,47	0,25	0,35	0,44
IX	6,45	2,73	0,98	1,23	1,33	0,42	0,15	0,19	0,21
X	9,16	4,52	1,92	2,45	3,85	0,49	0,21	0,27	0,42
XI	7,43	3,11	1,12	1,24	2,03	0,42	0,15	0,17	0,27
XII	6,10	0,70	0,65	0,58	2,56	0,11	0,11	0,09	0,42
XIII	12,0	5,70	2,75	2,78	4,80	0,48	0,23	0,23	0,40
XIV	6,46	3,42	1,75	1,93	3,74	0,53	0,27	0,30	0,58
XV	6,43	2,52	1,22	0,95	1,19	0,39	0,19	0,15	0,19
XVI	7,49	2,75	1,71	1,53	2,88	0,37	0,23	0,20	0,38

Fonte: Autor (2014).

A partir da Tabela 12 observam-se razões de concentração tolueno/benzeno (T/B) entre 0,16 e 0,53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, entre 0,09 e 0,46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para (*m+p*)-xilenos/benzeno (*m+p-X/B*) e entre 0,14 e 0,58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para *o*-xileno/benzeno (*o-X/B*), as quais são inferiores aos valores de 2,78; 1,8 e 0,9 propostos por Stevenson *et al.* (1997) e Guicherit (1997), indicando as fontes veiculares de emissão como as principais responsáveis pela presença de compostos BTEX na área em estudo.

Quando considerado o ambiente urbano os compostos BTEX podem apresentar variações de concentração em função dos efeitos de dispersão, deposição ou de ocorrência de reações químicas. As taxas de dispersão para os isômeros aromáticos *m*-xileno, *p*-xileno e etilbenzeno assim como as velocidades de deposição são praticamente iguais, haja visto os pontos de ebulição muito próximos (etilbenzeno 136,2 °C, *m*-xileno 139,1 °C, *p*-xileno 138,4 °C), o que provavelmente determina taxas de emissão muito semelhantes. Assim, alterações nas concentrações relativas encontradas na atmosfera destes nas fontes podem ser atribuídas à ocorrência de uma dada reação fotoquímica (ATKINSON, 1990; QUIGLEY, 1983; ZHANG *et al.*, 2014).

Neste contexto de acordo com a Tabela 12 os níveis das emissões de etilbenzeno e *m* e *p*-xilenos não são suficientes para mostrar um favorecimento das reações fotoquímicas na formação destes, corroborando como o entendimento de que as emissões diretas através de processos de combustão, evaporação e fuga de compostos derivados do petróleo são as principais fontes de compostos BTEX na área em estudo.

A Tabela 13 apresenta os valores dos parâmetros meteorológicos no trecho em estudo da Av. 13 de Maio no período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014.

Tabela 13 - Parâmetros meteorológicos obtidos durante o período de 14 de outubro de 2013 a 12 de janeiro de 2014 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.

Coleta	Temperatura (°C)				Umidade Relativa (%)				Precipitação (mm)				Velocidade dos ventos (m/s)			
	Máxima	Mínima	Média	Desvio Padrão	Máxima	Mínima	Média	Desvio Padrão	Máxima	Mínima	Média	Desvio Padrão	Máxima	Mínima	Média	Desvio Padrão
I	33,3	23,5	29,3	2,63	79,0	47,0	60,1	9,68	0,00	0,00	0,00	0,00	7,20	1,10	4,11	1,95
II	33,3	25,7	29,7	2,48	75,0	50,0	62,0	8,59	0,00	0,00	0,00	0,00	12,2	0,00	4,19	2,68
III	32,5	25,5	28,9	2,14	84,0	51,0	65,9	8,42	0,30	0,00	0,02	0,08	9,70	1,10	4,69	2,32
IV	32,6	25,7	29,6	2,20	73,0	49,0	59,4	8,22	0,00	0,00	0,00	0,00	11,2	0,00	4,49	2,53
V	33,4	26,2	29,8	2,32	75,0	46,0	59,9	10,1	0,00	0,00	0,00	0,00	9,70	1,10	4,41	1,69
VI	32,9	26,0	29,7	2,19	75,0	49,0	60,9	8,44	0,00	0,00	0,00	0,00	13,3	1,10	4,10	2,90
VII	32,7	25,6	29,2	2,26	76,0	51,0	63,3	9,53	0,00	0,00	0,00	0,00	9,70	0,00	3,98	2,22
VIII	33,4	25,1	29,8	2,51	85,0	51,0	64,1	10,7	0,30	0,00	0,03	0,09	12,2	0,00	3,34	2,54
IX	34,3	24,9	30,4	2,85	87,0	43,0	57,7	13,6	0,30	0,00	0,01	0,06	12,2	0,00	4,91	2,66
X	33,9	26,3	30,0	2,44	76,0	48,0	61,6	9,36	0,00	0,00	0,00	0,00	11,2	1,10	5,59	2,22
XI	33,6	25,9	30,0	2,29	79,0	50,0	62,7	8,87	0,00	0,00	0,00	0,00	11,2	1,10	5,02	2,60
XII	33,3	26,1	29,8	2,12	75,0	51,0	62,6	7,61	0,00	0,00	0,00	0,00	9,70	1,10	4,40	2,46
XIII	34,1	26,4	30,2	2,34	76,0	49,0	62,0	8,89	0,00	0,00	0,00	0,00	12,2	0,00	4,64	2,92
XIV	34,1	26,0	30,2	2,55	74,0	46,0	57,9	9,33	0,00	0,00	0,00	0,00	12,2	1,10	4,57	2,96
XV	33,1	26,5	29,4	1,91	79,0	52,0	66,2	8,56	0,00	0,00	0,00	0,00	11,2	0,00	3,40	2,38
XVI	31,5	24,4	28,1	1,82	91,0	55,0	71,4	8,71	4,20	0,00	0,36	1,03	9,70	0,00	4,17	2,47

Fonte: Autor (2014).

A Tabela 13 mostra que durante o intervalo de amostragem as temperaturas variaram entre 23,5 e 34,3 °C, sendo os valores inferiores de temperatura registrados na primeira hora de coleta. As umidades relativas variaram entre 43 e 91 % e as precipitações entre 0 e 4,2 mm (média de 0,03 mm), sendo este valor obtido somente no último dia de coleta, já no mês de janeiro, quando se iniciam as primeiras chuvas que antecedem o período chuvoso na Cidade de Fortaleza. A velocidade média dos ventos foi de 4,4 m/s.

Comparativamente, os resultados obtidos para as concentrações de compostos carbonílicos apresentaram baixas correlações com os parâmetros meteorológicos, haja visto os valores de R^2 de 0,246 em relação a temperatura, de 0,004 em relação a umidade relativa, de 0,295 em relação a precipitação pluviométrica e de 0,021 em relação a velocidade dos ventos. Este comportamento se repetiu em relação as correlações com as concentrações médias de compostos BTEX, sendo encontrados valores de R^2 de: 0,079; 0,021; 0,086 e 0,066, respectivamente, para a temperatura, umidade relativa, precipitação pluviométrica e velocidade dos ventos.

6 CONCLUSÕES

Os níveis de compostos carbonílicos totais observados no trecho em estudo durante a pesquisa variaram entre 7,04 e 18,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ com média de 14,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, estando esta variação associada ao número de veículos a gasolina, álcool e *flex* (gasolina e álcool) e também veículos a diesel que trafegam na área.

Em geral, somente o crotonaldeído não foi detectado nas amostras, enquanto que o propionaldeído foi identificado somente em 11 das 16 coletas realizadas. Acetaldeído (média de 6,67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e formaldeído (média de 2,52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) foram os carbonílicos mais encontrados, seguidos pelo butiraldeído (média de 2,32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e benzaldeído (média de 1,48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Os demais carbonílicos (acroleína, acetona, propionaldeído, valeraldeído, isovaleraldeído, hexaldeído, *o,m,p*-Tolualdeídos, 2,5-dimetilbenzaldeído), em média, não totalizaram 0,90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Os níveis de acetaldeído para todas as amostras foram de 1,8 a 3,8 vezes superiores aos de formaldeído, o que é atribuído ao uso elevado de álcool como combustível veicular. Este comportamento é o inverso do encontrado nos outros países do mundo que não utilizam o etanol em sua matriz combustível.

Em geral há uma predominância do formaldeído, acetaldeído, butiraldeído e benzaldeído nas amostras coletadas (91 a 93 % da composição). Estes resultados apontam para o perigo de exposição da população a tais poluentes, visto que o formaldeído, acetaldeído e benzaldeído são notadamente referenciados como cancerígenos ou possíveis carcinogênicos (IARC, 2006, DUTTA *et al.*, 2009).

Os valores elevados da razão acetaldeído/propionaldeído ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\mu\text{g}/\text{m}^3$), consequência dos elevados níveis atmosféricos de acetaldeído indicam a elevada contribuição das emissões veiculares, principalmente a álcool, e a inexpressiva contribuição das fontes industriais na área nas emissões dos compostos carbonílicos na área em estudo.

Para os compostos BTEX totais as concentrações observadas no trecho estudo variaram entre 5 e 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ com média aritmética de 16,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. O benzeno com ocorrências entre 34,6 e 66,3% e média de 48,6% foi o hidrocarboneto predominante nas emissões de compostos BTEX. Para o tolueno, etilbenzeno, (*m+p*) xilenos e *o*-xileno as ocorrências médias encontradas foram de 17,1; 8,9; 9,7 e 15,6 %, respectivamente.

Os níveis de benzeno encontrados em 93% das amostras são pelo menos o dobro da concentração de qualquer outro BTEX em estudo, o que é preocupante quando se considera o potencial carcinogênico deste aromático. Os níveis de benzeno ultrapassaram em 15 das 16 amostras coletadas o nível de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que é o limite estabelecido pela ação diretiva 2000/69/EC da União Europeia para as emissões de benzeno e monóxido de carbono.

As razões de concentração tolueno/benzeno (T/B) entre 0,16 e $0,53 \mu\text{g}/\text{m}^3$, entre 0,09 e $0,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para (*m+p*)-xilenos/benzeno (*m+p*-X/B) e entre 0,14 e $0,58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para *o*-xileno/benzeno (*o*-X/B), são inferiores aos valores de 2,78; 1,8 e 0,9 propostos por Stevenson *et al.* (1997) e Guicherit (1997), indicando as fontes veiculares de emissão como as principais responsáveis pela presença de compostos BTEX na área em estudo.

REFERÊNCIAS

Agência Europeia do Meio Ambiente (EEC)

<<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>> acessado em: 30/12/1012.

Air Quality Guidelines - Second Edition WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2001.

ALMEIDA, I. T. **A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto**. Dissertação de mestrado. 1999. 194f. Escola politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: Fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, p. 1117 - 1131, 2002.

ATKINSON, R. GAS-PHASE TROPOSPHERIC CHEMISTRY OF ORGANIC COMPOUNDS: A REVIEW. **Atmospheric Environment**, v. 24, p. 1 - 41, 1990.

BÁEZ, A.; PADILLA, H.; GARCÍA, R.; TORRES, M. C.; ROSAS, L.; BELMONT, R., Carbonyls levels in indoor and outdoor air in Mexico City and Xalapa, Mexico. **Sci. Total Environ.**, v. 302, p. 211 - 226, 2003.

BAKONYIA, S. M. C.; DANNI-OLIVEIRA, I. M.; MARTINS, L. C.; BRAGAC, A. L. F. Poluição atmosférica e doenças respiratórias em crianças na cidade de Curitiba, PR. **Revista Saúde Pública**, v. 38, p. 695 - 700, 2004.

BARBERA, E.; CURRÒ, C.; VALENTI, G. A hyperbolic model for the effects of urbanization on air pollution. **Applied Mathematical Modelling**, v. 34, p. 2192 - 2202, 2010.

BARBERA, E.; CURRÒ, C.; VALENTI, G. A hyperbolic model for the effects of urbanization on air pollution. **Applied Mathematical Modelling**, v. 34, p. 2192 - 2202, 2010.

BARRO, R.; REGUEIRO, J.; LLOMPART, M.; GARCIA-JARES, C. Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 540 - 566, 2009.

BARROS, P. L. **Otimização na operação do fretamento de ônibus: o caso da barra da tijuca-RJ**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

BARTRA, J.; MULLOL, J.; DEL CUVILLO, A.; DÁVILA, I.; FERRER, M.; JÁUREGUI, I.; MONTORO, J.; SASTRE, J.; VALERO, A. Air pollution and allergens. **Journal of Investigational Allergology and Clinical Immunology**, v. 17, p. 3 - 8, 2007.

BIRD, Colin Química Ambiental - tradução Maria Angeles Lobo Recio Luiz Carlos Marques Carrera, 2ªed. Porto Alegre, *Bookman*, 2002.

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

CARVALHO, A. B.; KATO, M.; REZENDE, M. M.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J.B. Exposure to carbonyl compounds in charcoal production plants in Bahia, Brazil. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 20, p. 1565 – 1573, 2013.

CARVALHO, N. R. V., 2005, **Indicadores ambientais para o transporte com foco na qualidade do ar**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

CARVALHO, V. S. B. **Meteorologia da qualidade do ar no que tange as concentrações de ozônio e dos óxidos de nitrogênio na região metropolitana do Rio de Janeiro**. 2006. 146 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio do Janeiro, COPPE, 2006.

CASELLIA, M.; GENNARO, G.; MARZOCCA, A.; TRIZIO, L.; TUTINO, M. Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy). **Chemosphere**, v. 81, p. 306 - 311, 2010.

CETESB, Ficha de informações toxicológicas. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental, Janeiro de 2012.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G., Formaldehyde and acetaldehyde associated with the use of natural gas as a fuel for light vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 4513 - 4518, 2005.

CORREA, S. M.; ARBILLA, G.; MARTINS, E. M.; QUITÉRIO, S. L.; GUIARÃES, C. S.; GATTI, L. V. Five years of fomaldehydes and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area- Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2302 - 2308, 2010.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G.; MARTINS, E. M.; QUITÉRIO, S. L.; GUIMARÃES, C. S.; GATTI, L. V. Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown área – Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2302 – 2308, 2010.

CORRÊA, S. M; MARTINS, E. M; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, p 23 - 29, 2003.

CRESESB. **Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sergio Salvo Brito (CRESESB)**. Disponível em: <<http://www.cresesb.cepel.br/principal.php>>. Acesso em: 1 out. 2014.

DE ANDRADE, C.R., 1992. **Study of aldehydes and photochemical oxidants in the atmospheric of Rio de Janeiro and São Paulo**. Ph.D. Thesis, Federal University of Rio de Janeiro.

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.

DUMANOGLU, Y. et al. Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region. **Atmospheric Environment**, v. 98, p. 168 - 178, 2014.

DURMUSOGLU, E.; TASPINAR, F.; KARADEMIR, A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. **Journal of hazardous materials**, v. 176, p. 870 - 7, 2010.

DUTTA, C., SOM, D.; CHATTERJEE, A.; MUKHERJEE, A.K.; JANA, T.K.; SEN, S. Mixing ratios of carbonyls and BTEX in ambient air of Kolkata, India and their associated health risk. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 148, n. 1 - 4, p. 97 - 107, 2009.

DUTTA, C.; SOM, D.; CHATTERJEE, A.; MUKHERJEE, A. K.; JANA, T. K.; SEN, S. Mixing ration of carbonyls and BTEX in ambient air of Kolkata, India and their associated health risk. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 148, p 97-107, 2009.

ELBIR, T.; Cetin, B.; Cetin, E.; Bayram, A.; Odabasi, M. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and their sources in the air of Izmir, Turkey. **Environmental monitoring and assessment**, v. 133, p. 149 - 160, 2007.

ELGHAWI, U. M.; MAYOUF, A. M. Carbonyl emissions generated by a (SI/HCCI) engine from winter grade commercial gasoline. **Fuel**, v. 116, p. 109 - 115, 2014.

EPE. Balanço Energético Nacional 2013 – Ano base 2012: Relatório Síntese. Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/Síntese do Relatório Final_2013_Web.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Síntese%20do%20Relatório%20Final_2013_Web.pdf)>. Acesso em: 30 set. 2014.

FENG, Y., WEN, S., WANG, X., SHENG, G., HE, Q., TANG, J., FU, J. Indoor and outdoor carbonyl compounds in the hotel ballrooms in Guangzhou, China. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 103 - 112, 2004.

FRONDIZI, C. A. Monitoramento da qualidade do ar: teoria e prática. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.; MOREIRA, L. F. Especiaded ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. **Environment Scient & Technology**, v. 36, p 1389 - 1395, 2002.

GROSJEAN, D.; MIGUEL, A. H.; TAVARES, T. Urban air pollution in Brazil: acetaldehyde and others carbonyls. **Atmos. Environ.**, v. 24, p 101-106, 1990.

GROSJEAN, E.; RASMUSSEN, R. A.; GROSJEAN, D. Toxic air contaminants in Porto Alegre, Brazil. **Environ. Sci. Technol.** v. 33, p. 1970 - 1978, 1999.

HO, K. F., LEE, S. C., LOUIE, P. K. K., ZOU, S. C. Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong. **Atmos. Environ.**, v. 36, p. 1259 - 1265, 2002.

IARC - International Agency for Research on Cancer, 2006. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol. 88. in the hospitals, Fortaleza-Brazil. **Building and Environment**, v. 46, p. 2115 - 2120, 2011.

IARC - International Agency for Research on Cancer. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol. 88.

INGMANN, P.; VEIHELMANN, B.; LANGEN, J.; LAMARRE, D.; STARK, H.; BAZALGETTE, G.; LACOSTE, C. Requirements for the GMES Atmosphere Service and ESA's implementation concept: Sentinels-4/-5 and -5p. **Remote Sensing of Environment**, v. 120, p. 58 - 69, 2012.

KRÓL, S.; ZABIEGAŁA, B.; NAMIESNIK, J. Monitoring VOCs in atmospheric air I. On-line gas analyzers. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, p.1092 - 1100, 2010.

KURT, A.; OKTAY, A. B. Forecasting air pollutant indicator levels with geographic models 3 days in advance using neural networks. **Expert Systems with Applications**, v. 37, p. 7986 - 7992, 2010.

LAN, T. T. N.; MINH, P. A. BTEX pollution caused by motorcycles in the megacity of HoChiMinh. **Journal of Environmental Science**, v. 25, p. 348 - 356, 2013.

LI, J.; FENG, Y. L.; XIE, C. J.; HUANG, J.; YU, J. Z.; FENG, J. L.; SHENG, G. Y.; FU, J. M.; WU, M. H. Determination of gaseous carbonyl compounds by their pentafluorophenyl hydrazones with gas chromatography/mass spectrometry. **Analytica. Chimica. Acta.**, v. 635, p. 84 – 93, 2009.

LI, L. *et al.* Biomass burning contribution to ambient volatile organic compounds (VOCs) in the Chengdu-Chongqing Region (CCR), China. **Atmospheric Environment**, 2014.

LIU, J.; MU, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, Z.; WANG, X.; LIU, Y.; SUN, Z., Atmospheric levels of BTEX compounds during the 2008 Olympic Games in the urban area of Beijing. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 109 - 116, 2009.

LIU, Q.; LIU, Y.; ZHANG, M. Personal exposure and source characteristics of carbonyl compounds and BTEXs within homes in Beijing, China. **Building and Environment**, v. 61, p. 210 - 216, 2013.

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.; CAI, Q.-Y.; WEN, S.; CHI, Y.; GUO, S.; SHENG, G.; FU, J.; LADISLAO, B. A. Carbonyl compounds in the ambient air of hazy days and clear days in Guangzhou, China. **Atmospheric Research**, v. 94, p. 363 - 372, 2009.

MA, Z.; JEON, J.; KIM, S.; JUNG, S.; LEE, W.; SEO, S. Characteristics of odorous carbonyl compounds in the ambient air around a fishery industrial complex of Yeosu, Korea. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, p. 1785 - 1789, 2012.

MARTINS, E. M., ARBILLA, G., BAUERFELDT, G. F., DE PAULA, M. Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. **Chemosphere**, v. 67, p. 2096-2103, 2007.

MARTINS, L. C.; LATORRE, M. R. D. O.; CARDOSO, M. R. A.; FÁBIO, G. L. T.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. Poluição atmosférica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil. **Revista Saúde Pública**, v. 36, p. 88 - 94, 2002.

MATTOS, L. B. R. **A importância do setor de transportes na emissão de gases do efeito estufa - o caso do município do Rio de Janeiro**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

MOURA, M.; JUNGER, W. L.; MENDONÇA, G. A. e S.; LEON, A. P. Qualidade do ar e transtornos respiratórios agudos em crianças. **Revista Saúde Pública**, v. 42, p. 503 - 11, 2008.

NI, J.-Q. *et al.* Volatile organic compounds at swine facilities: a critical review. **Chemosphere**, v. 89, p. 769 - 88, 2012.

OCHS, S. M., ALBUQUERQUE, F. C.; MASSA, M. C. G. P.; NETTO, A. D. P. Evaluation of C1-C13 carbonyl compounds by RRLC-UV in the atmosphere of Niterói City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 5183 - 5190, 2011.

PAHO. OMS estima que sete milhões de mortes ocorram por ano devido a contaminação atmosférica. Disponível em: <http://www.paho.org/bra/index.php?option=com_content&view=article&id=4609&Itemid=839>. Acesso em: 12 ago. 2014.

PANG, X., MU, Y., Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air. **Atmos. Environ.**, v. 40, p. 6313 - 6320, 2006.

PIRES, D. O. **Inventário de emissões atmosféricas de fontes estacionárias e sua contribuição para a poluição do ar na região metropolitana do rio de janeiro**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

Poluicao-do-ar-e-classificada-como-cancerigena-pela-oms
<http://g1.globo.com/natureza/noticia/2013/10/poluicao-do-ar-e-classificada-como-cancerigena-pela-oms.html>, Acessado em: acessado em 18/10/13.

PORFIRIO, M. **Proposta metodológica para o monitoramento de gases poluentes derivados de veículos automotores em centros urbanos**. 2008. 122 p. Dissertação (Mestrado), Universidade de Brasília (UNB), Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília-DF, 2008.

PORTAL G1. Poluição do ar é classificada como cancerígena pela OMS. Disponível em: <<http://g1.globo.com/natureza/noticia/2013/10/poluicao-do-ar-e-classificada-como-cancerigena-pela-oms.html>>. Acesso em: 18 out. 2013.

POSSANZINI, M., PALO, V. D., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., FRATARCANGELI, R., BROCCO, D. Measurement of lower carbonyls in Rome ambient air. **Atmos. Environ.**, v. 30, p. 3757 - 3764, 1996.

QUIGLEY, P. F. N. S. M. The m, p-xylenes: ethylbenzene ratio. a technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres. **Atmospheric Environment**, v. 17, p. 659 - 662, 1983.

RESENDE, F. **A poluição atmosférica por emissão de material particulado: avaliação e controle nos canteiros de obras de edifícios**. Dissertação de mestrado. 2007. 210p. Escola politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SALDIVA, P.; ANDRADE, M. F.; MIRAGLIA, S. G. E. K.; ANDRÉ, P. A. Etanol e Saúde Humana – Uma abordagem a partir das emissões atmosféricas. Novembro de 2009.

SANTARSIERO, A., FUSELLI, S. Indoor and outdoor air carbonyl compounds correlation elucidated by principal component analysis. **Environ. Res.**, v. 106, p. 139 - 147, 2008.

SHAO, M.; LU, S.; LIU, Y.; XIE, X.; CHANG, C.; HUANG, S.; CHEN, Z. Volatile organic compounds measured in summer in Beijing and their role in ground-level ozone formation. **Journal of Geophysical Research**, v. 114, p. 1987 - 2012, 2009.

PORTAL MMA: http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/pronar_163.pdf. acessado em: 20/10/2013.

SMITH, T. W.; AXON, C. J.; DARTON, R. C. The impact on human health of car-related air pollution in the UK, 1995–2005. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 260 - 266, 2013.

SODRÉ, E. D.; CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G.; Marques, M. Principais carbonilas no ar de locais públicos no Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 31, p. 249 - 253, 2008.

SOUSA, F. W. **Estimativa da exposição e risco de câncer a compostos carbonílicos e BTEX em postos de gasolina na cidade de Fortaleza-CE**. Tese de doutorado. 2011. 212p. Coordenação de Pós Graduação – Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2011.

SOUSA, F. W.; CARACAS, I. B.; NASCIMENTO, R. F.; CAVALCANTE, R. M. Exposure and cancer risk assessment for formaldehyde and acetaldehyde in the hospitals, Fortaleza-Brazil. **Building and Environment**, v. 46, p. 2115–2120, 2011.

SOUTO, E. R. **Poluição do ar e inspeção veicular da Frota Municipal de Matão/SP**. 2012. 79 p. Monografia (Trabalho de Graduação), Centro Estadual de Educação Tecnológica “Paula Souza”. Faculdade de Tecnologia de Taquaritinga, 2012.

US Department of Labor. Occupational Safety and Health Administration. Regulations (Standards - 29 CFR) 1910 Subpart Z - Toxic and Hazardous Substances.

US EPA. EPA method TO-11A. Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC), 1996.

VILLANUEVA, F.; TAPIA, A.; NOTARIO, A.; ALBALADEJO, J.; MARTÍNEZ, E. Ambient levels and temporal trends of VOCs, including carbonyl compounds, and ozone at Cabañeros National Park border, Spain. **Atmospheric Environment**, v. 85, p. 256 - 265, 2014.

WENG, M. L.; ZHU, L. Z.; YANG, K.; CHEN, S. G.; Levels and health risks of carbonyl compounds in selected public places in Hangzhou, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 700 - 706, 2009.

WENG, M.; ZHU, L.; YANG, K.; CHEN, S. Levels and health risks of carbonyl compounds in selected public places in Hangzhou, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 700 – 706, 2009.

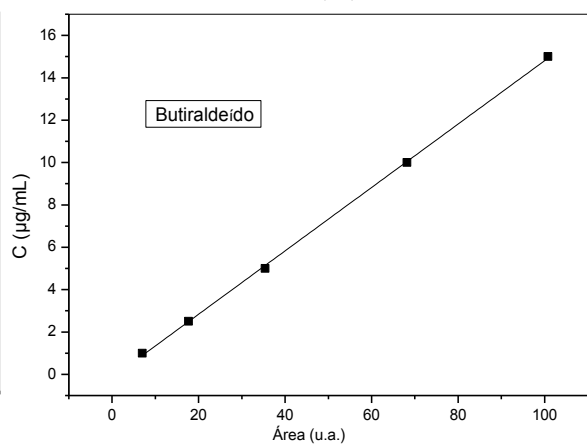
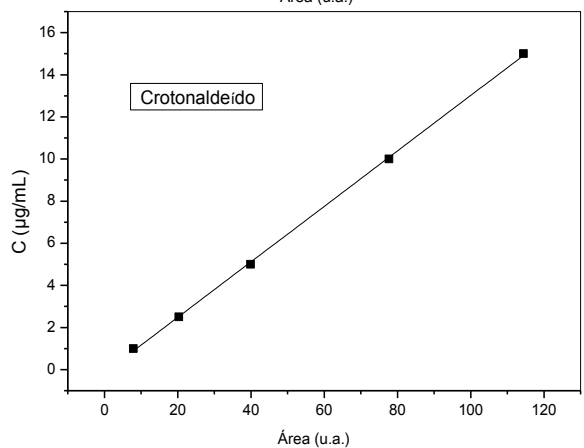
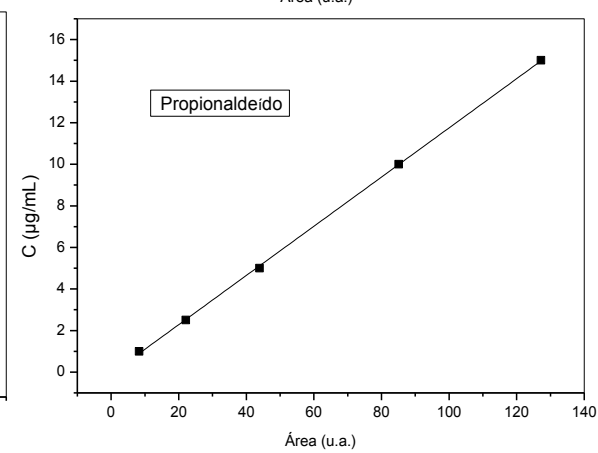
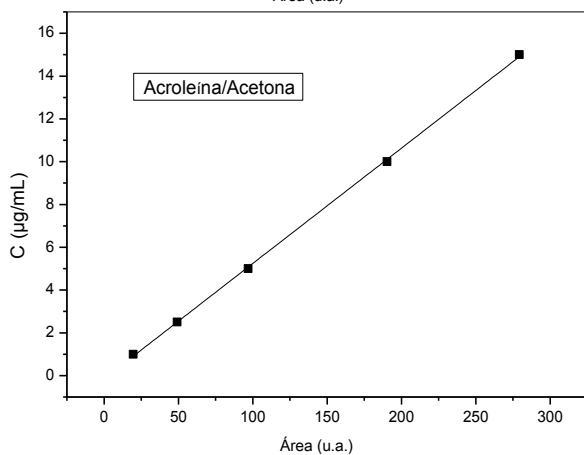
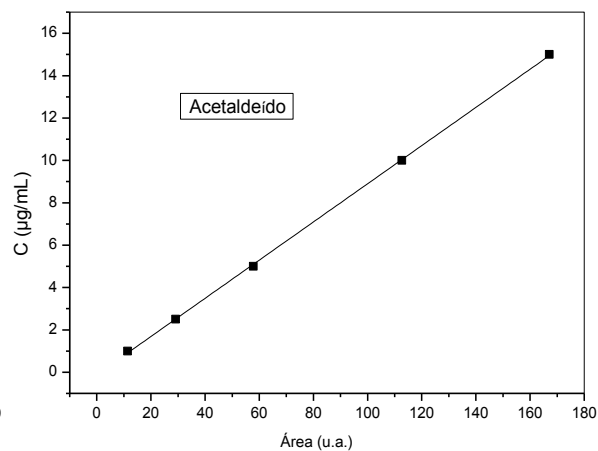
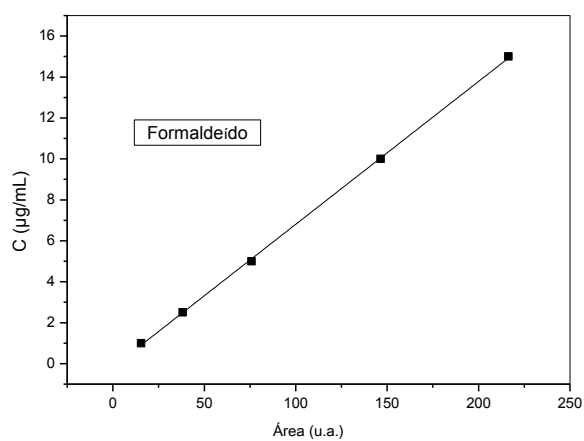
WHO (World Health Organization), 2000. Air Quality Guidelines for Europe (2nd ed). *WHO, Denmark*.

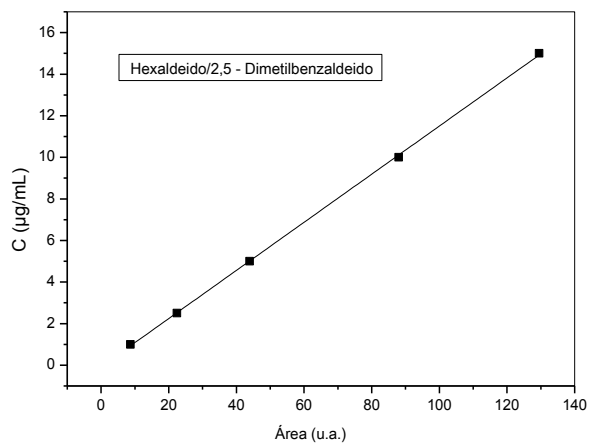
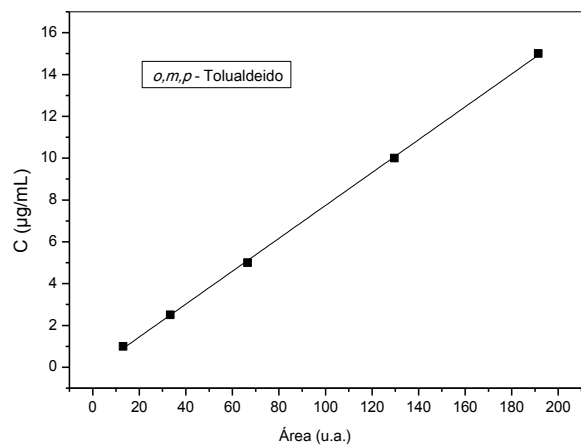
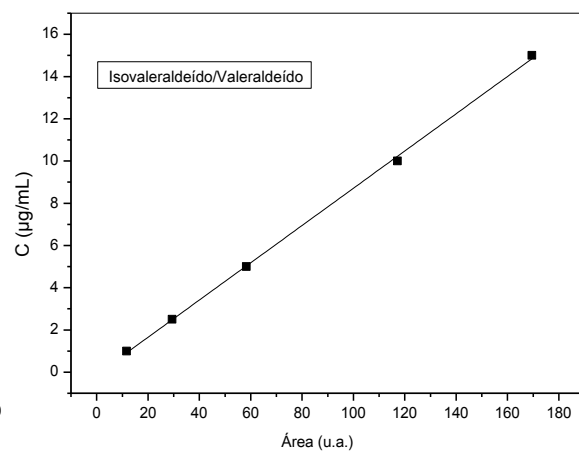
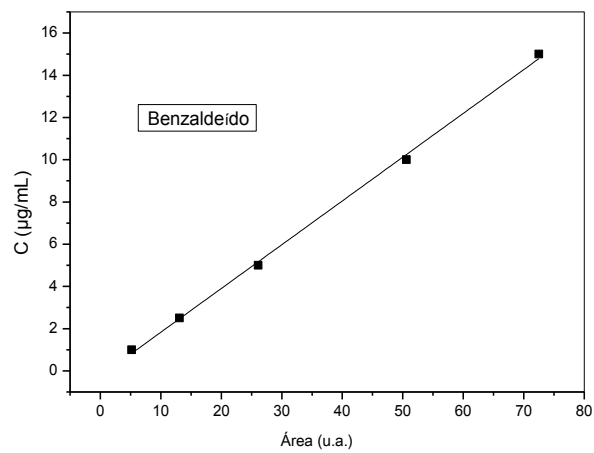
ZHANG, Y. *et al.* The pollution levels of BTEX and carbonyls under haze and non-haze days in Beijing, China. **The Science of the total environment**, v. 490, p. 391 - 6, 2014.

ZHANG, Y. N.; XIANG, Y. R.; CHAN, L. Y.; CHAN, C. Y.; SANG, X. F.; WANG, R.; FU, H. X. Procuring the regional urbanization and industrialization effect on ozone pollution in Pearl River Delta of Guangdong, China. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 4898 - 4906, 2011.

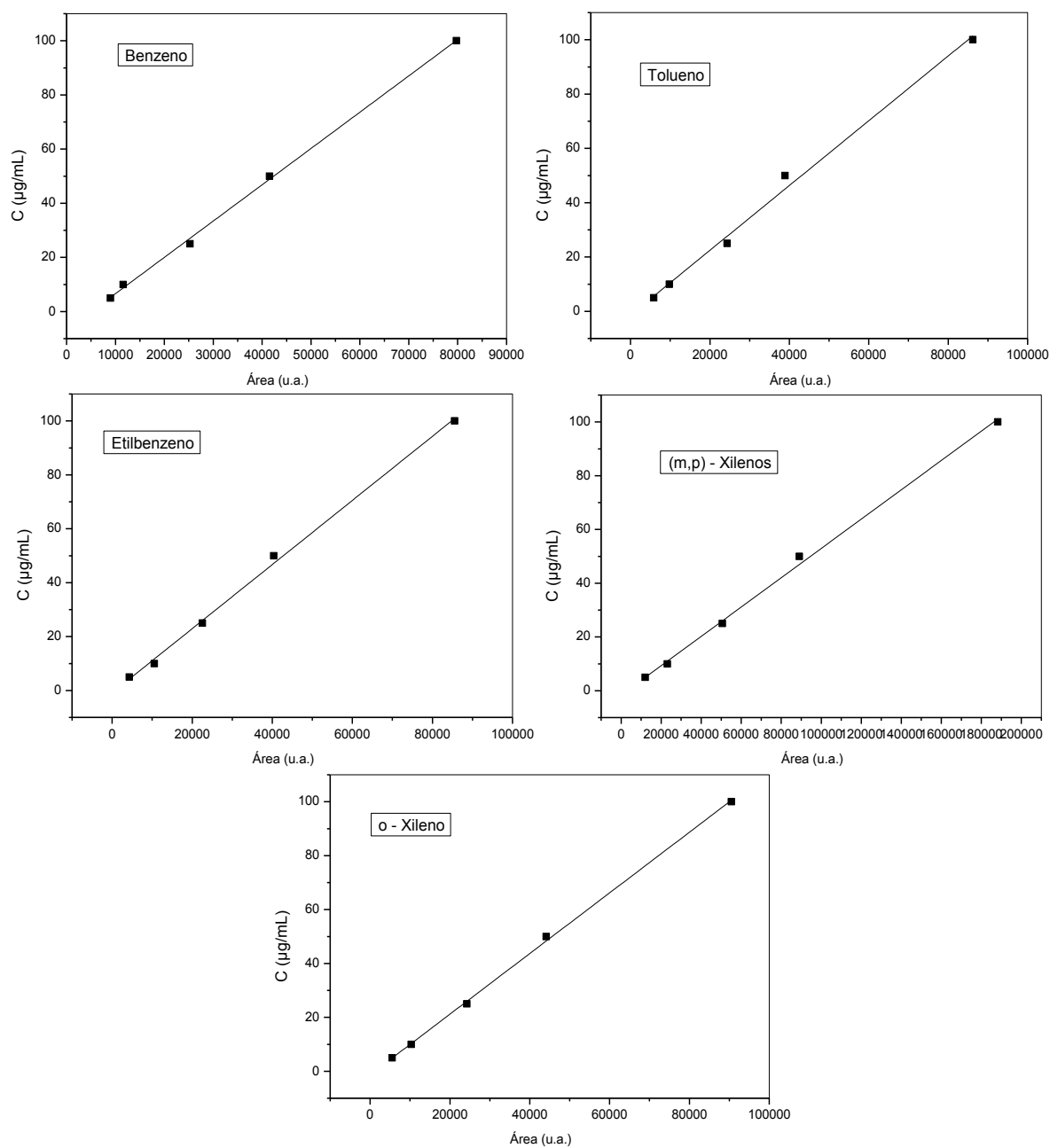
ANEXOS

ANEXO A – Curva de calibração para os compostos carbonílicos em estudo.



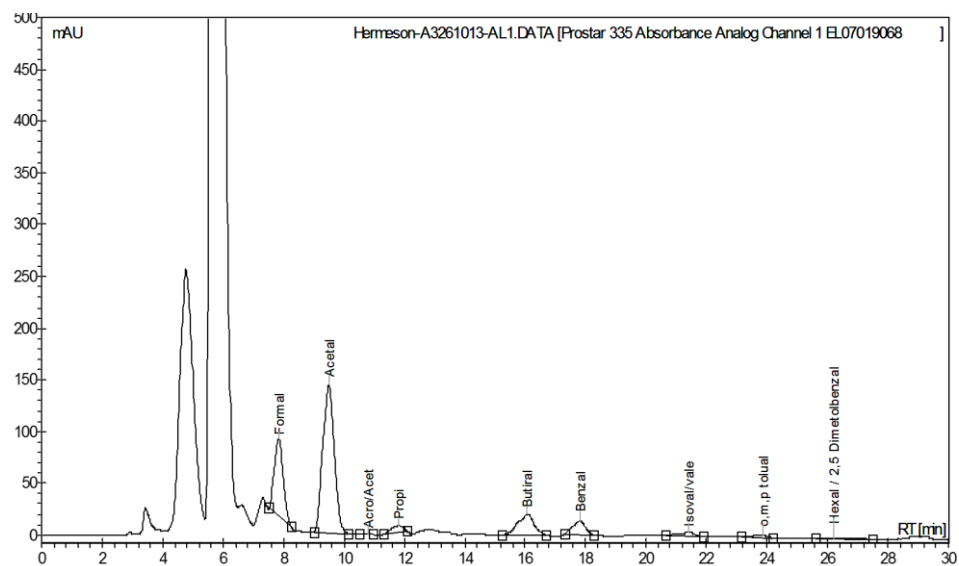
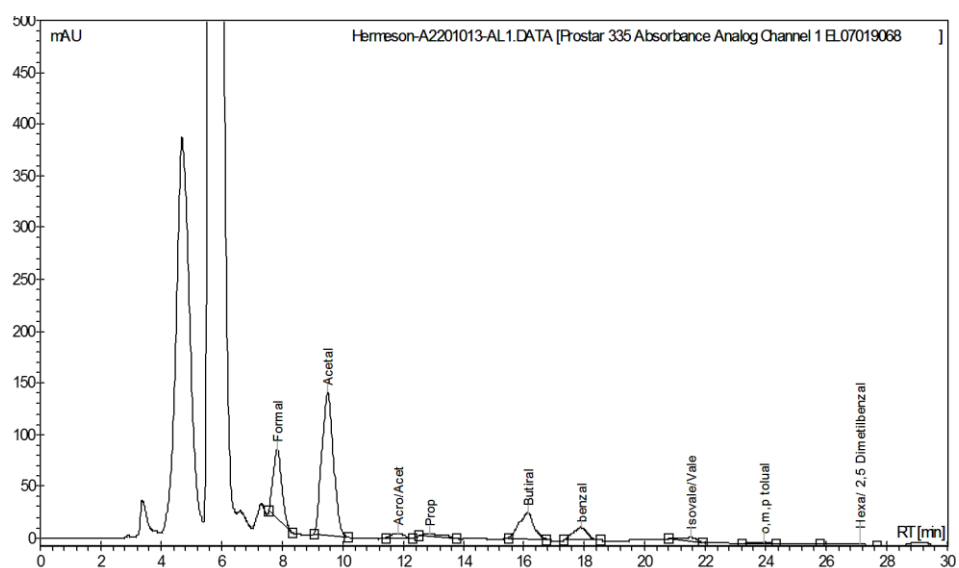
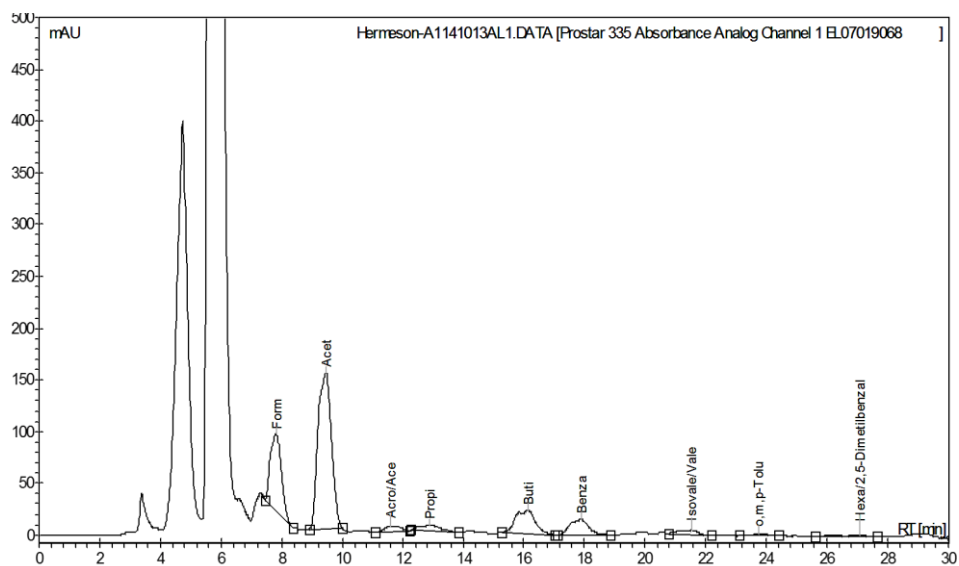


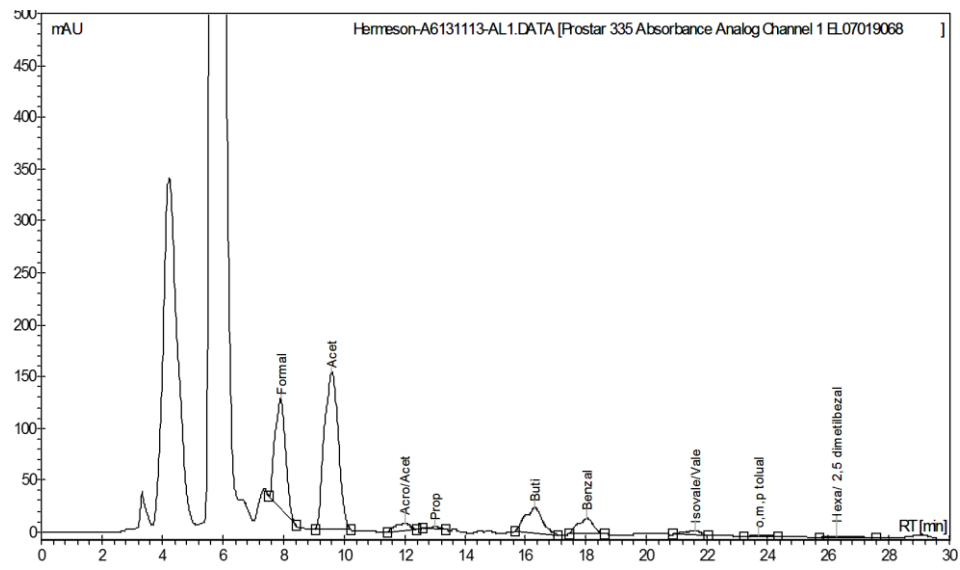
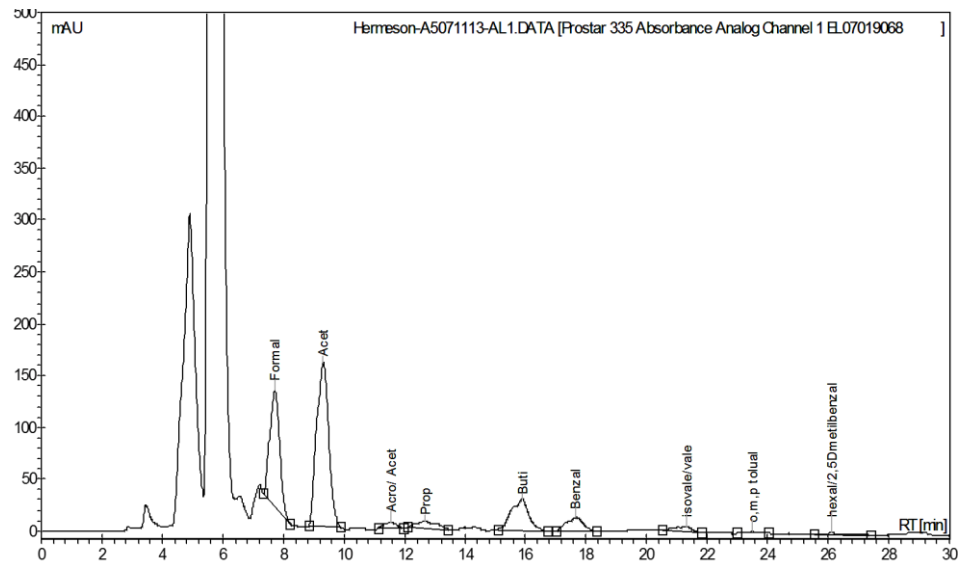
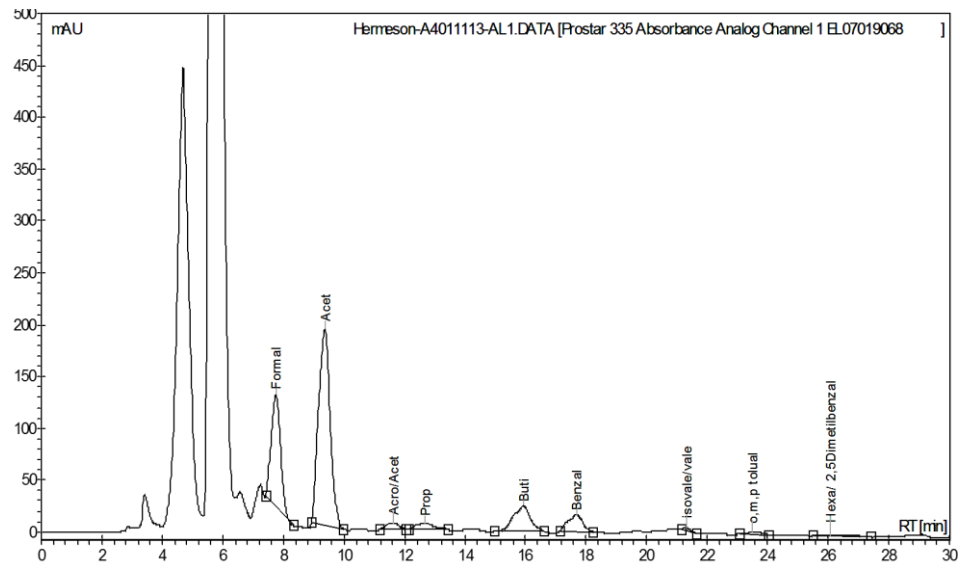
Fonte: Autor (2014).

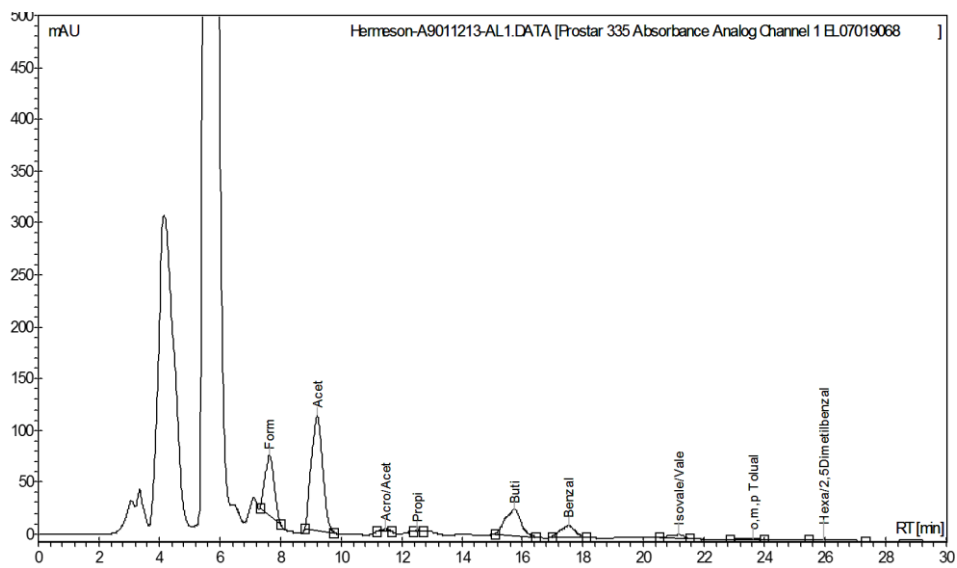
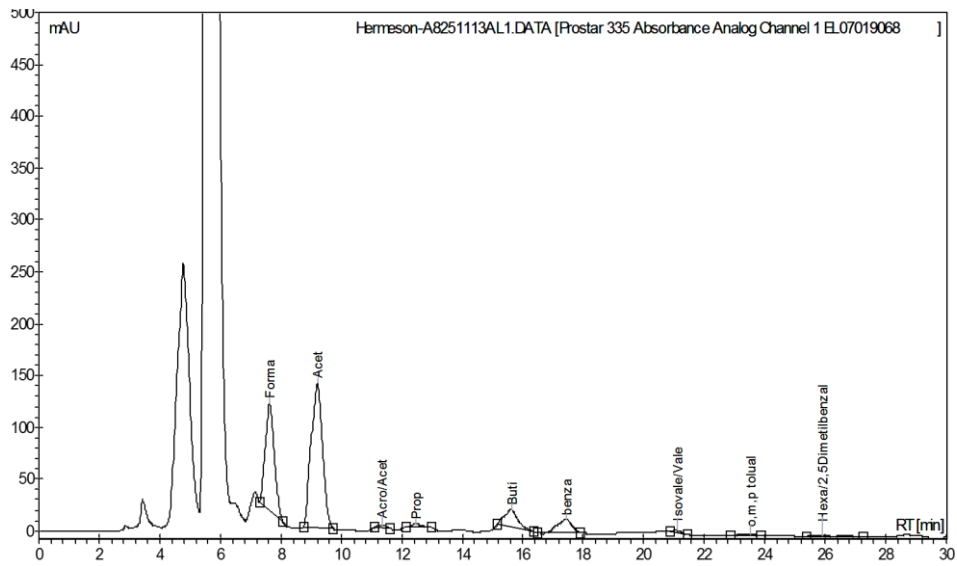
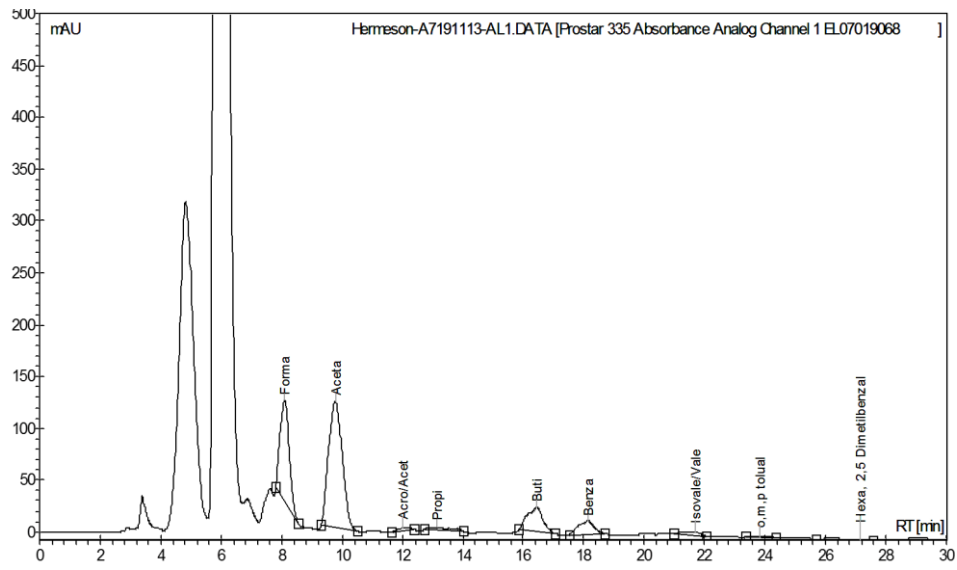
ANEXO B - Curva de calibração para os compostos BTEX.

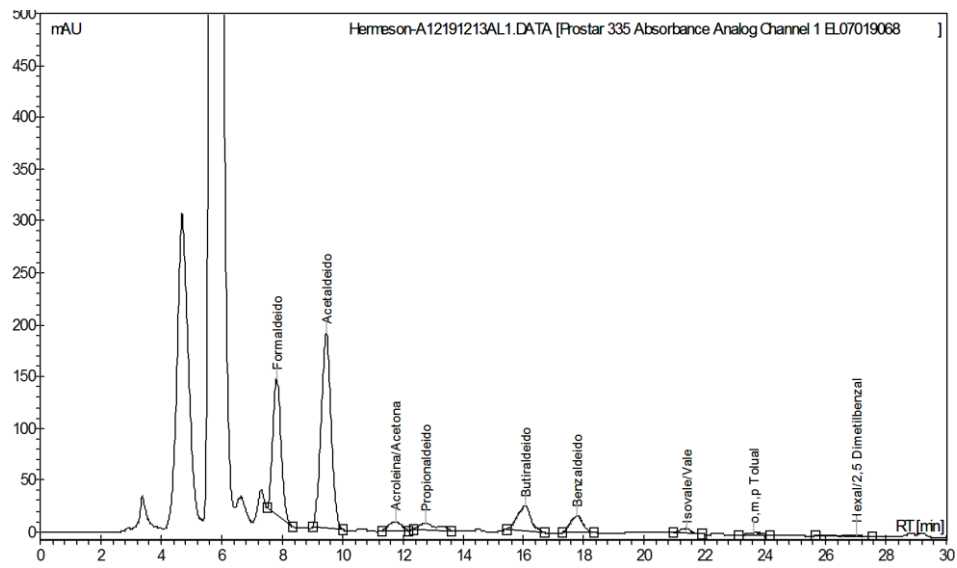
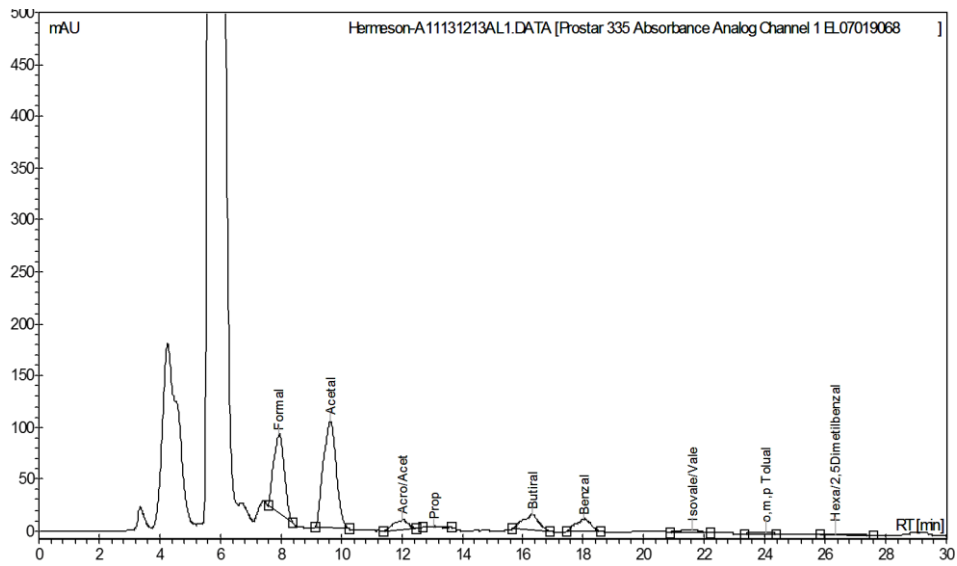
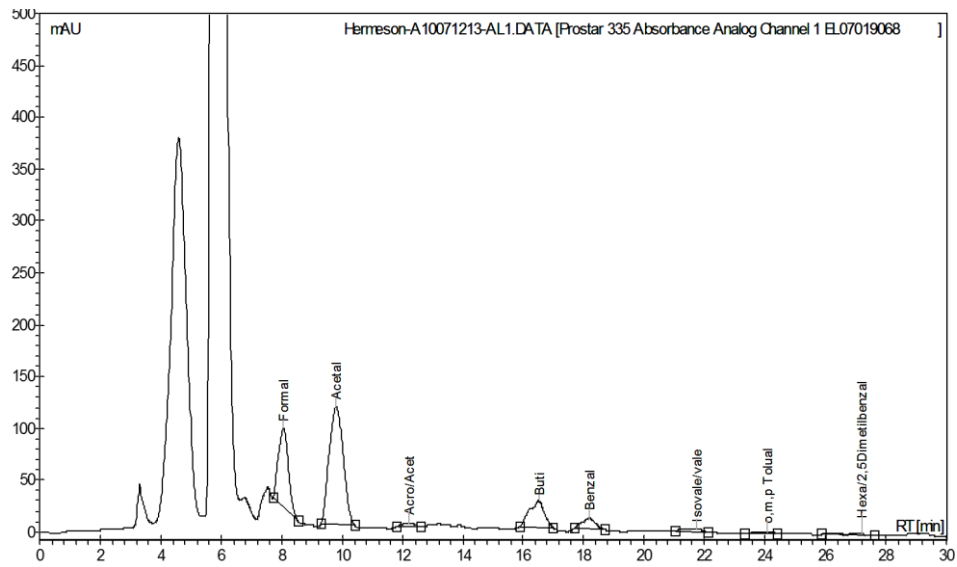
Fonte: Autor (2014).

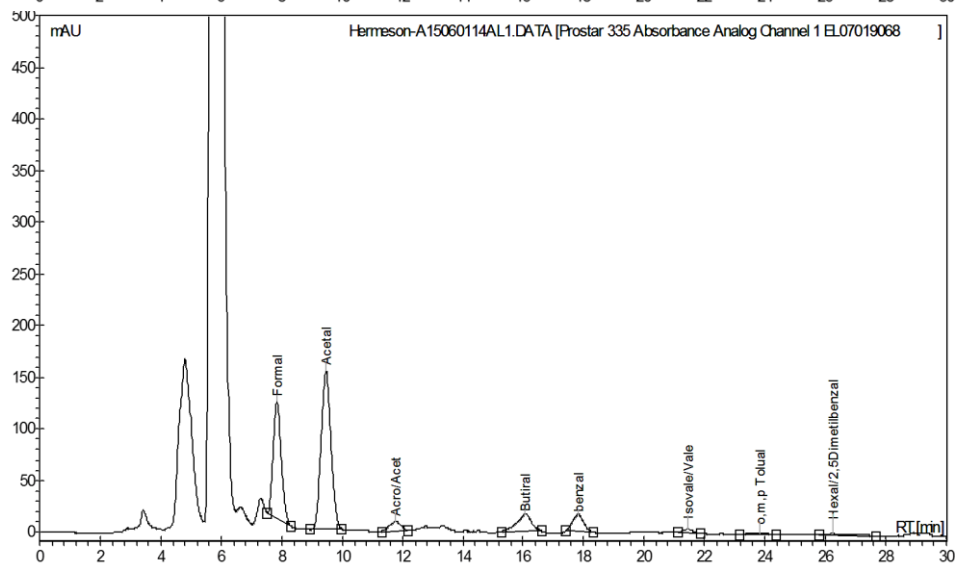
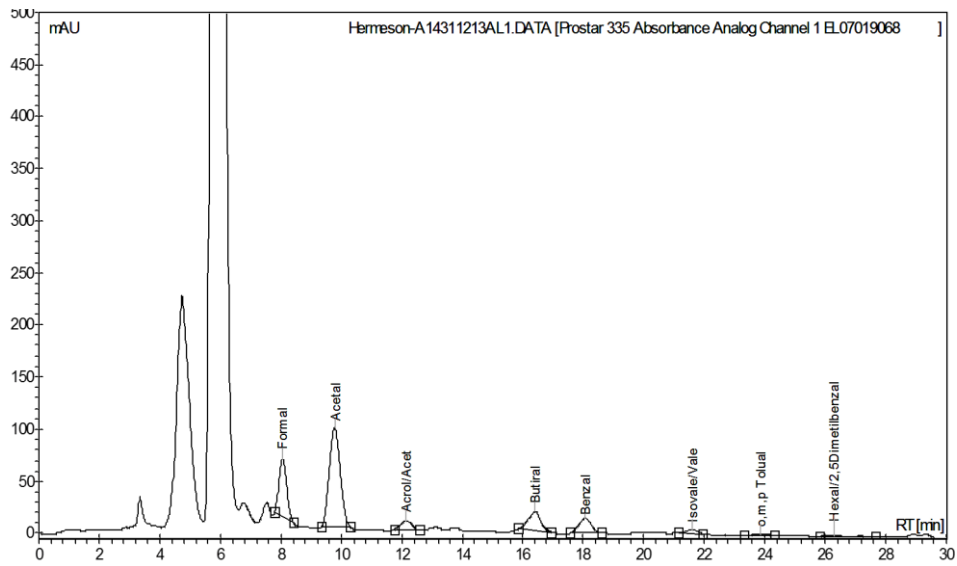
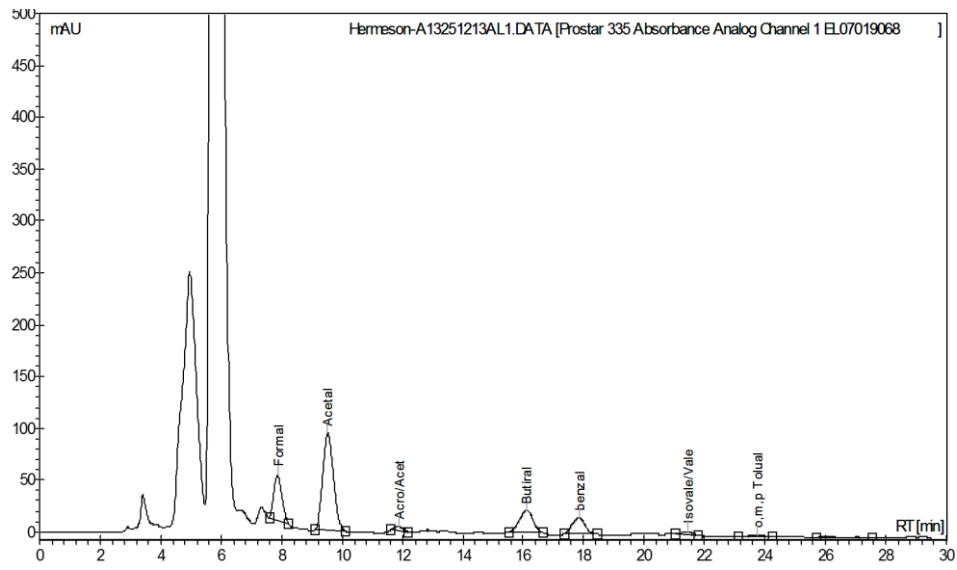
ANEXO C – Cromatogramas das amostragens individuais para os compostos carbonílicos.

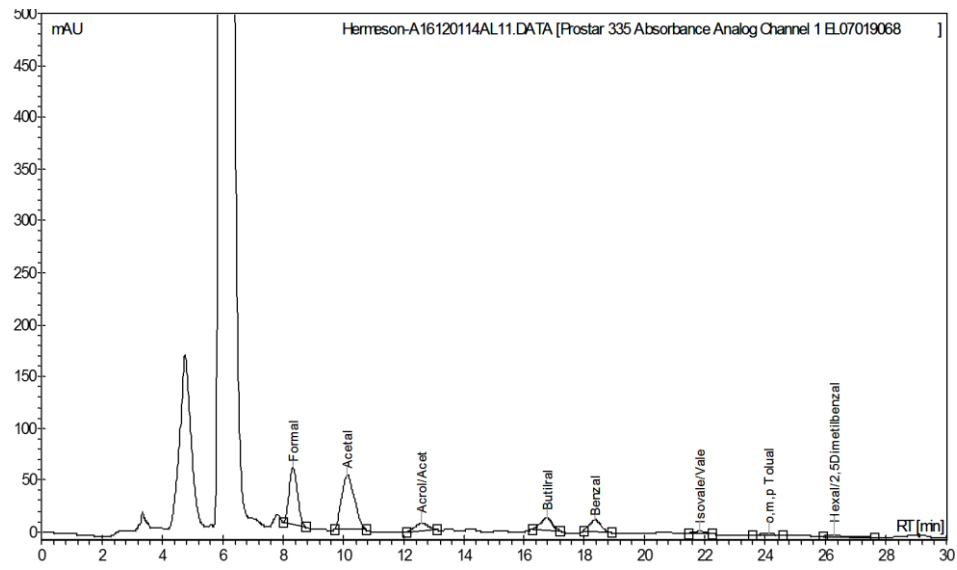




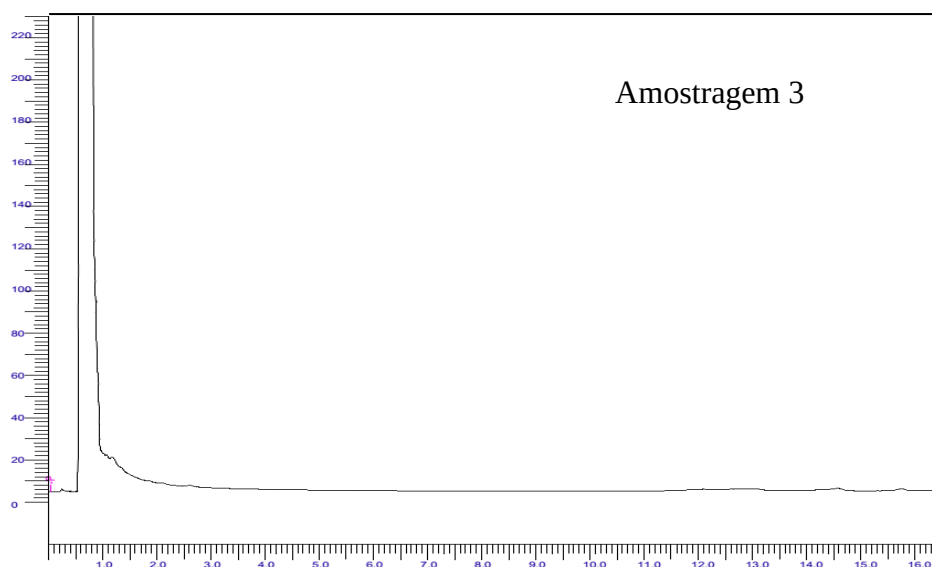
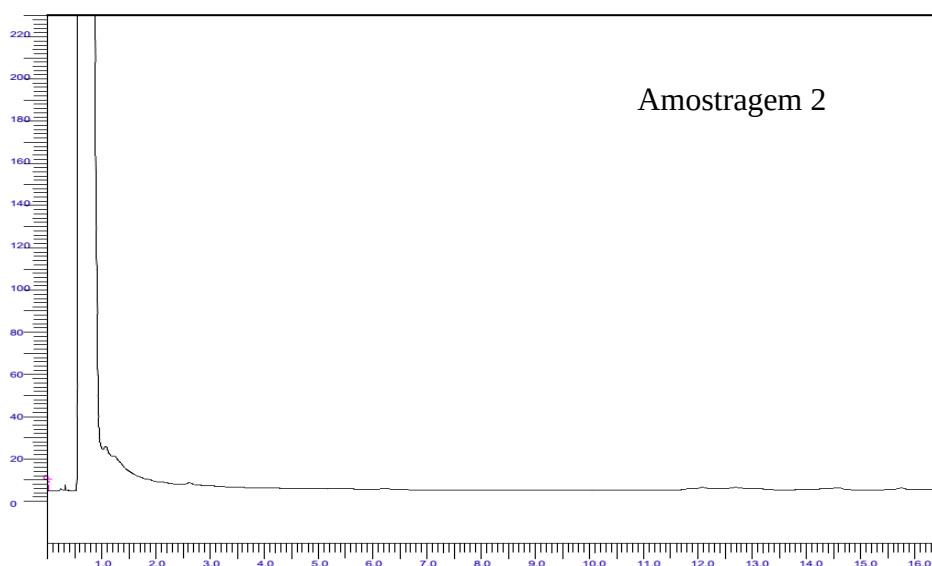
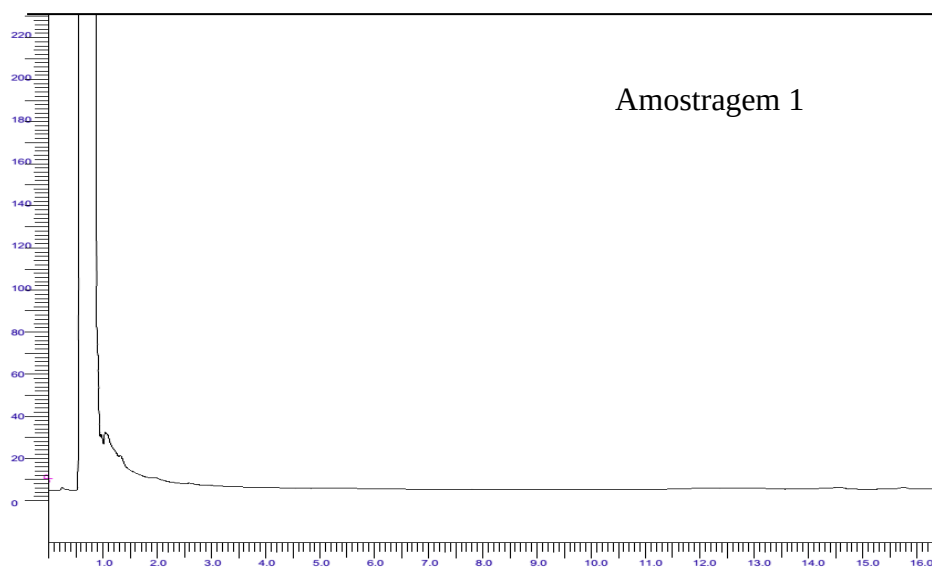


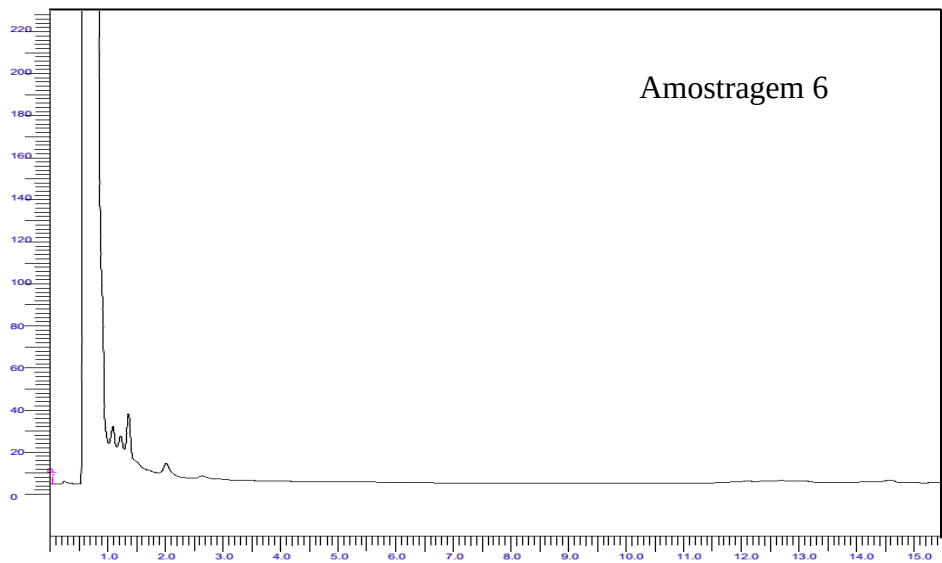
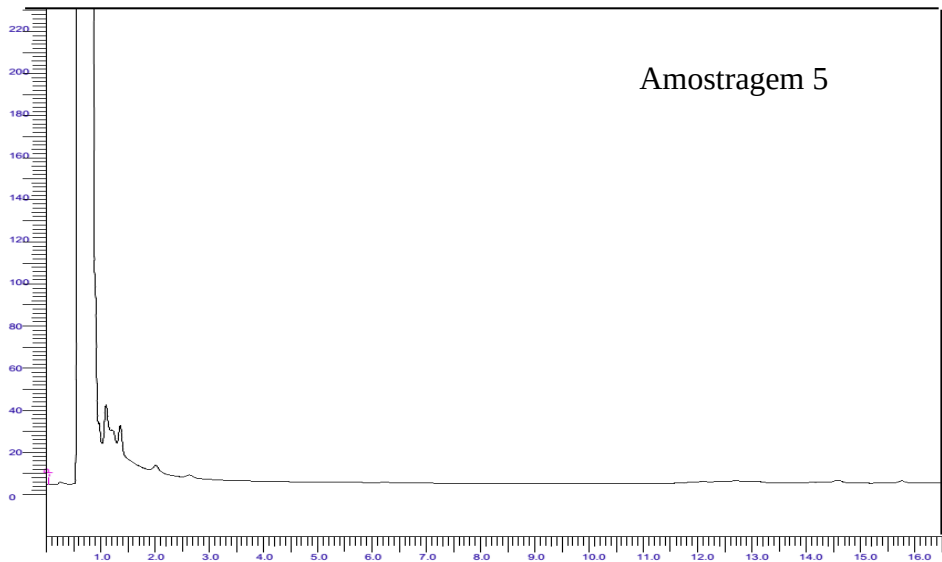
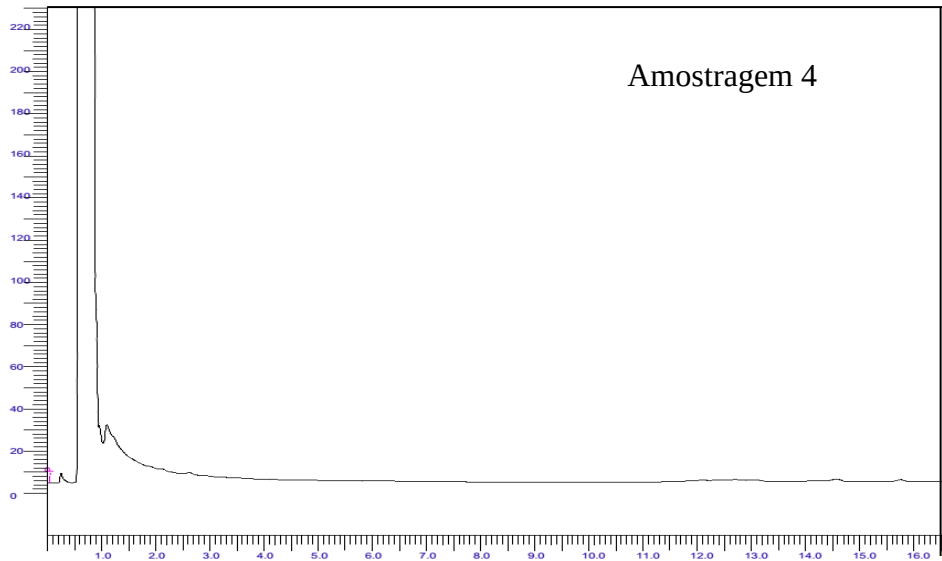


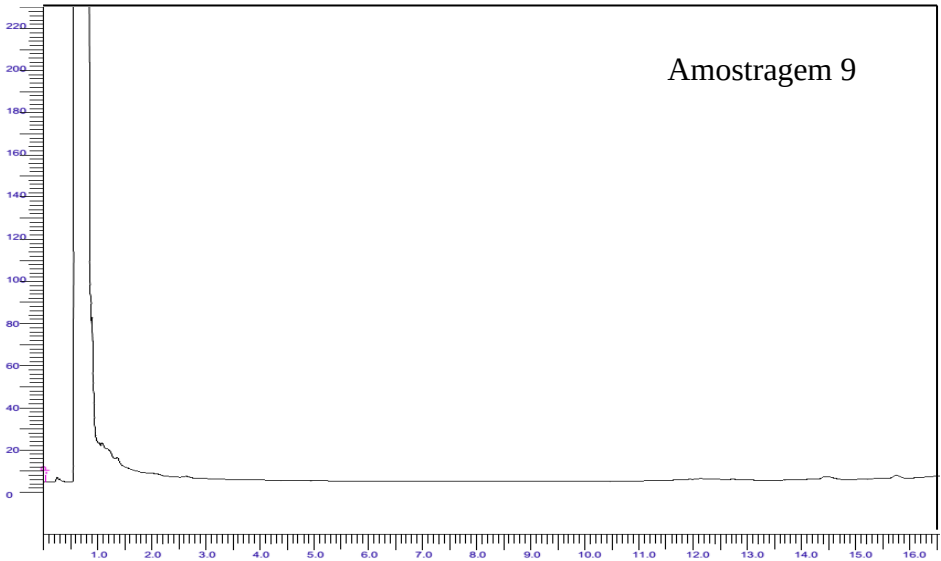
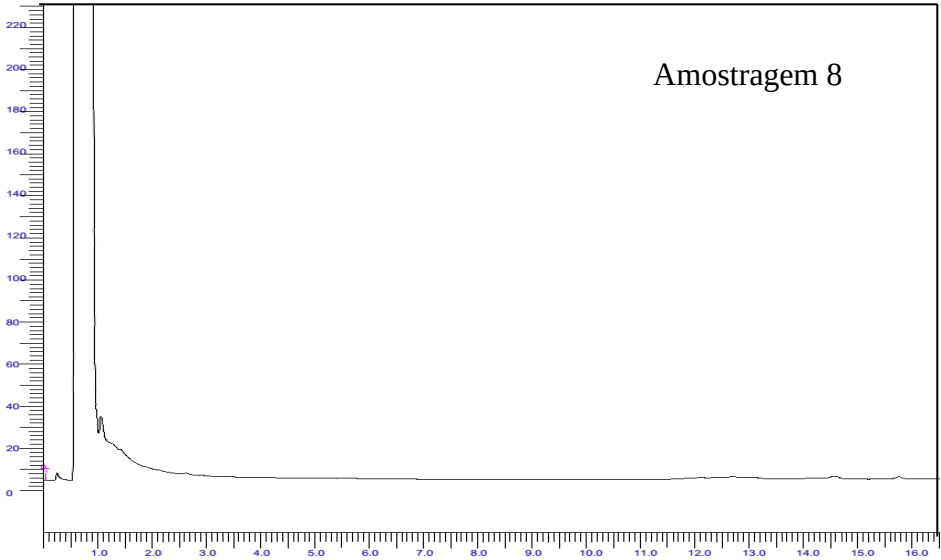
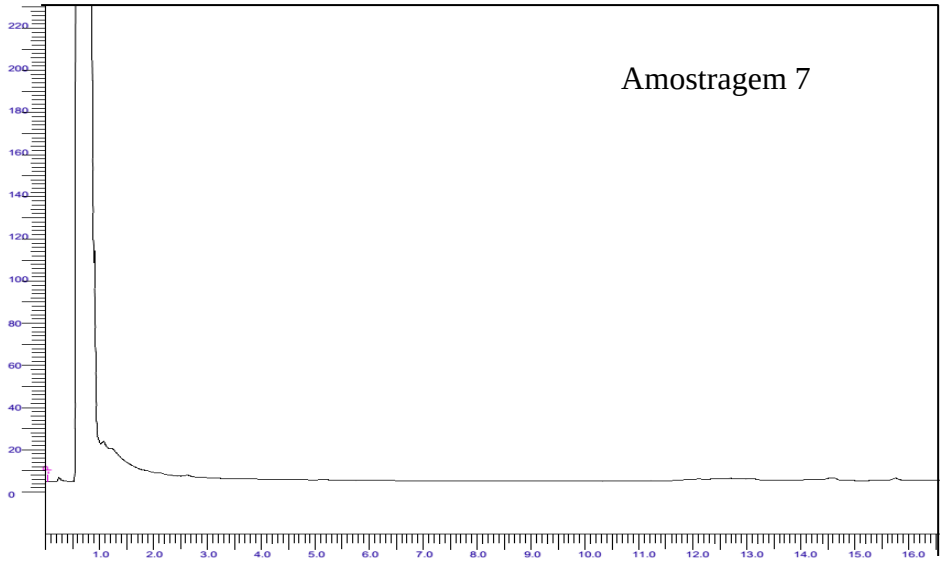


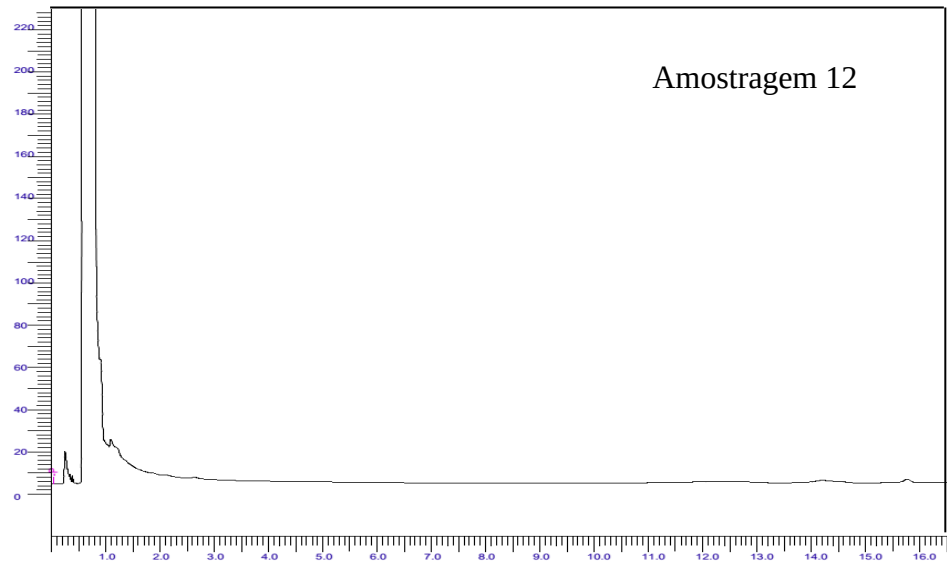
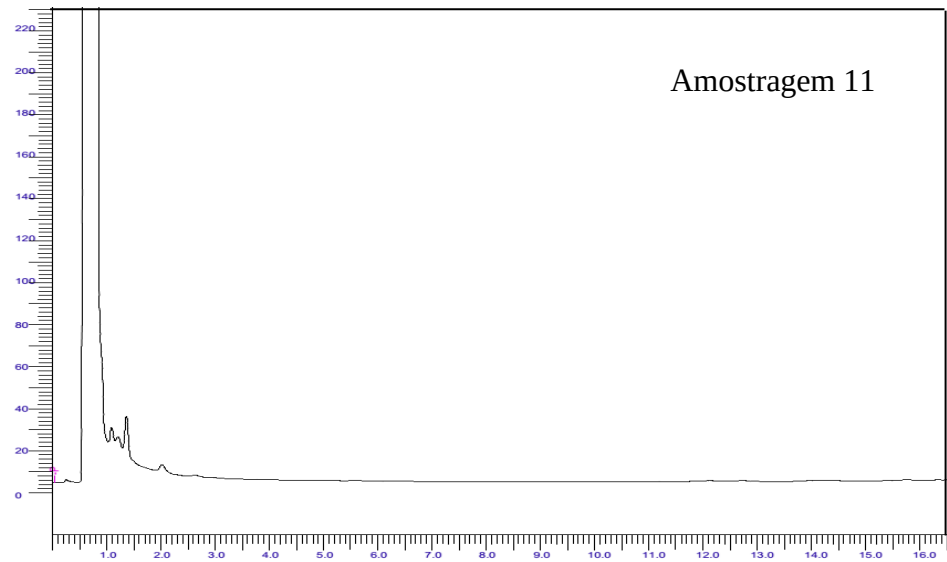
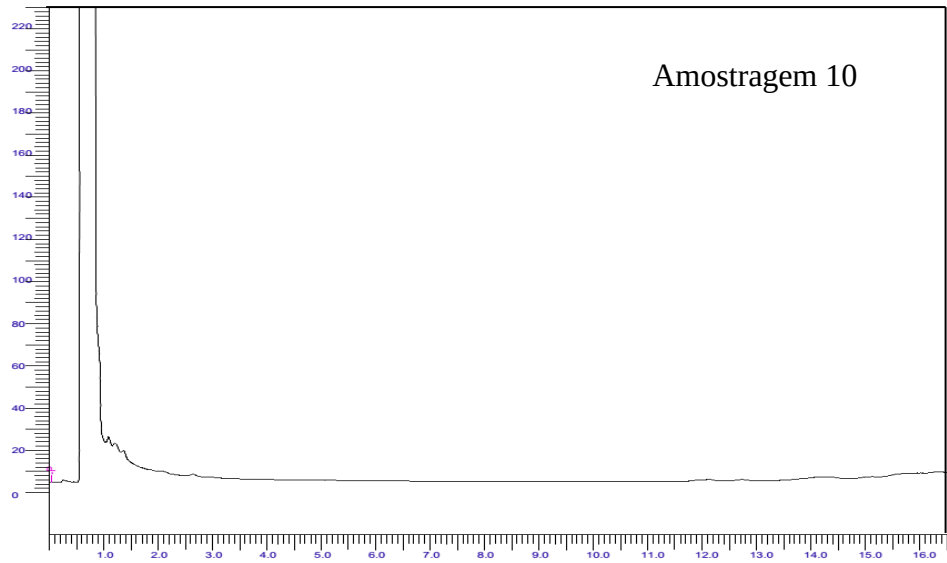


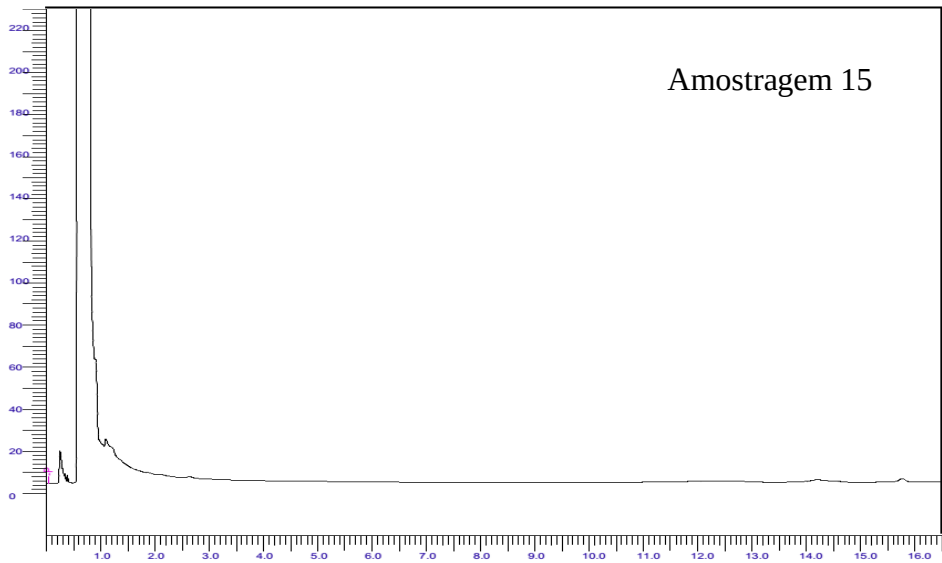
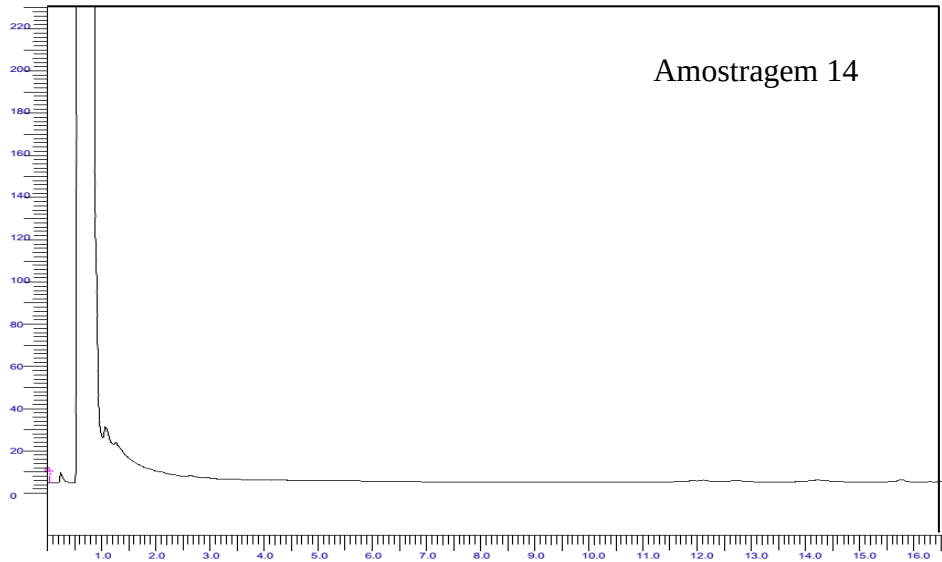
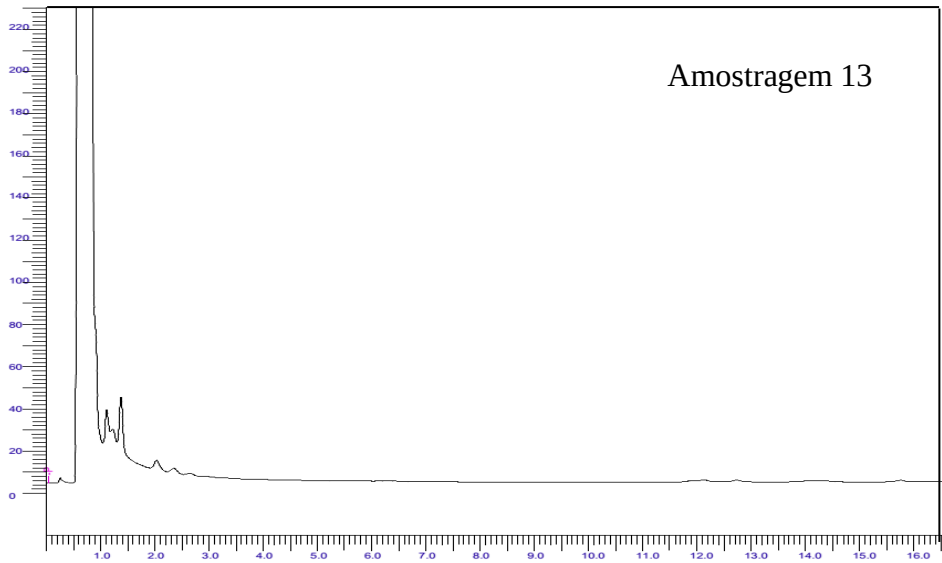
Fonte: Autor (2014).

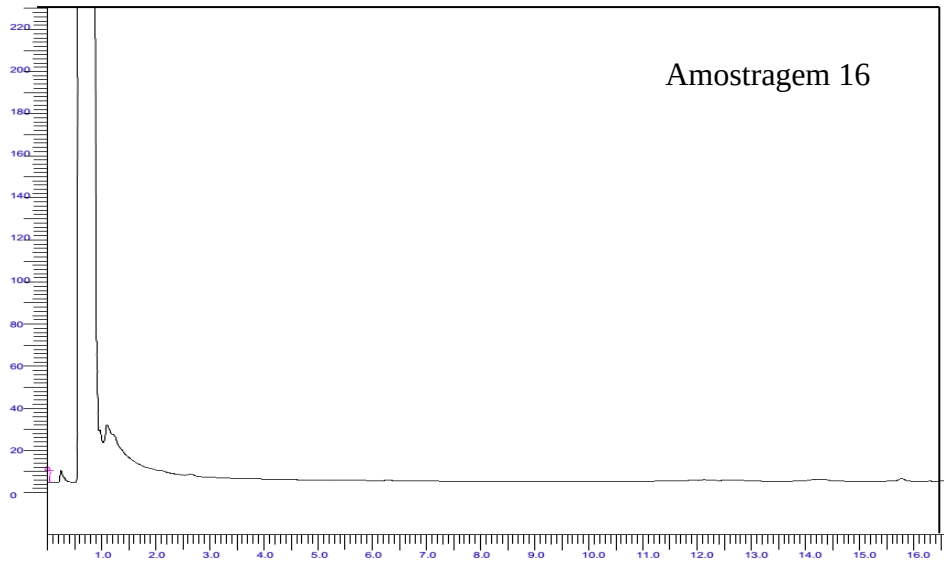
ANEXO D – Cromatogramas das amostragens individuais para os compostos BTEX.











Fonte: Autor (2014).