

CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DIRETORIA DE RECURSOS HÍDRICOS E ENGENHARIA AMBIENTAL

DEPARTAMENTO DE QUALIDADE AMBIENTAL

DIVISÃO DE QUALIDADE DO AR

SETOR DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DO AR

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA Prof. Dr. Lucas Hogueira Garcia
Av. Prof. Frederico Hermann Junior, 345 - Piquete
05488-900 - SÃO PAULO - BRASIL

**ALDEÍDOS NA ATMOSFERA DE SÃO PAULO
1996/1997**

MARÇO - 2000

CETESB	FICHA TÉCNICA BIBLIOGRÁFICA
---------------	------------------------------------

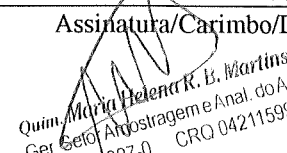
DOCUMENTO

Tipo <p style="text-align: center;">Relatório</p>	Data <p style="text-align: center;">01.03.00</p>	Origem <p style="text-align: center;">EQQA</p>	Nº Página/V. <p style="text-align: center;">31</p>	Nº Mapas
--	---	---	---	----------

TÍTULO DO DOCUMENTO

Aldeídos na atmosfera de São Paulo 1996/1997


AUTOR RESPONSÁVEL

Assinatura/Carimbo/Data

 Quim. Maria Helena R. B. Martins
 Ger. Depto. Amostragem e Anal. do Ar
 Reg. 01.3927-0 CRQ 042115991

AUTORES/ENTIDADES OU UNIDADES A QUE PERTENCEM

Maria Helena R.B. Martins

DOCUMENTO AUTORIZADO POR

Assinatura/Carimbo/Data

 Quim. Claudio Darwin Alonso
 Ger. Depto. Qualidade Ambiental
 Reg. n.º 01.1333-6 CRQ 04103322

DOCUMENTO REVISADO

Assinatura/Carimbo/Data

 Quim. Jesuino Rom
 Ger. Div. Qualidade do Ar
 Reg. 01.2636/3 CRQ 001845b

CLASSIFICAÇÃO DE SEGURANÇA

EXTERNA INTERNA

 RESERVADA

PALAVRAS CHAVES

Aldeídos, Poluição do ar

CÓDIGO E TÍTULO DO PROJETO

DISTRIBUIÇÃO INTERNA

Áreas / Nº de cópias
 EQQA - EQQ - DTIB (2)

USO DA BIBLIOTECA

	Nº Documento	Visto/Carimbo/Data
--	--------------	--------------------

RESUMO

O relatório apresenta os resultados do monitoramento das concentrações de formaldeído e acetaldeído realizado em dois períodos distintos: outubro de 1996 a janeiro de 1997 e julho a setembro de 1997, em Cerqueira César e no Campus da USP (IPT). As concentrações dos aldeídos encontradas no período de inverno foram maiores do que as observadas no período de primavera e verão. Os níveis atmosféricos, tanto do formaldeído quanto do acetaldeído foram maiores em Cerqueira César do que no Campus da USP, provavelmente devido a uma maior proximidade da estação de Cerqueira César em relação às fontes veiculares.

OBSERVAÇÕES

[Handwritten signature]

USO DA BIBLIOTECA

Local	Editora
Idioma	
Português <input type="checkbox"/> Inglês <input type="checkbox"/> Espanhol <input type="checkbox"/> Francês <input type="checkbox"/> Alemão <input type="checkbox"/> Italiano <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Série	

1. INTRODUÇÃO

Os aldeídos podem ser emitidos diretamente na atmosfera por veículos automotores, queima de lixo, queima de combustíveis, etc. ou podem ser formados através de reações envolvendo hidrocarbonetos. Neste último caso, os aldeídos são denominados secundários. Os processos de formação dos aldeídos durante o dia envolvem fotooxidação de hidrocarbonetos por radicais OH e adição de ozônio a hidrocarbonetos insaturados provenientes de fontes antropogênicas e biogênicas¹. No período noturno a formação de aldeídos secundários envolve principalmente as reações ozônio-hidrocarbonetos².

Os processos de remoção dos aldeídos durante o dia incluem fotólise e reações com o radical OH e, durante a noite, reações com o radical nitrato para a formação de ácido nítrico².

Os compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) constituem uma classe importante de compostos envolvidos nas reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera³. São a maior fonte de radicais livres e precursores na formação de aerossóis urbanos⁴ e de PAN (nitrato de peroxiacetila), que é irritante para os olhos, além de fitotóxico⁵.

Os aldeídos mais abundantes na atmosfera são o formaldeído e o acetaldeído³. O formaldeído, devido a sua alta solubilidade na água, irrita mucosas do nariz, olhos e o trato respiratório superior⁶. Apesar do seu potencial carcinogênico, mutagênico e teratogênico ser desconhecido para seres humanos, o formaldeído apresenta atividade mutagênica a uma série de organismos⁷. Já o acetaldeído é muito menos irritante aos olhos, nariz e garganta do que o formaldeído, não apresentando efeitos mutagênicos.

Os veículos automotores desempenham um papel muito importante na determinação dos níveis de aldeídos presentes nas atmosferas urbanas, uma vez que além da emissão direta dos aldeídos produzem óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos que são precursores dos aldeídos secundários. Estudos realizados pela CETESB sobre a combustão em veículos utilizando a mistura gasolina-etanol indicam que à medida que

a porcentagem de etanol aumenta na mistura, a quantidade de aldeídos também aumenta⁵.

Com o surgimento, no Brasil, no início da década de 80, de veículos movidos a etanol hidratado e devido à adição de etanol anidro (22%) na gasolina, estudos para a quantificação de aldeídos tornaram-se cada vez mais necessários para se conhecer os níveis de concentração alcançados na atmosfera em função da alteração das emissões. A CETESB, já na década de 80, realizou uma série de medidas de aldeídos totais e em 1990⁸ e 1993⁹ foram realizadas medições de formaldeído e acetaldeído atmosféricos na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar as concentrações de formaldeído e de acetaldeído na atmosfera da RMSP em 1996/1997 e compará-las com os resultados obtidos em 1990 e 1993.

3. METODOLOGIA DE COLETA E ANÁLISE

3.1. Caracterização das fontes veiculares

3.1.1. Local de Amostragem

Foram realizadas amostragens dos aldeídos no Túnel 9 de Julho, localizado na Av. 9 de Julho, próximo à Av. Paulista.

3.1.2. Período e Duração da Amostragem

Foram realizadas duas amostragens em duplicata com duração de duas horas, entre 10:50h e 14:50h, no dia 9/10/97.

3.2. Amostras Ambientais

3.2.1. Locais de Amostragem

As amostras foram coletadas em dois locais, conforme pode ser visualizado no mapa 1, a saber:

- Cerqueira César: Av. Dr. Arnaldo, 725 (Faculdade de Saúde Pública da USP). Este local de amostragem está situado a, aproximadamente, 7 m da Av. Dr. Arnaldo que se caracteriza por ser um local de tráfego intenso, estando este sítio de

amostragem mais sujeito à influência direta das emissões veiculares. Neste local há uma estação automática da rede de monitoramento da qualidade do ar da CETESB, medindo os seguintes parâmetros: monóxido de carbono, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e partículas inaláveis.

- IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, situado no Campus da Universidade de São Paulo. Este local de amostragem está mais distante das vias de tráfego sendo portanto, menos sujeito à influência das emissões veiculares diretas. No mesmo período, havia no local uma estação móvel automática da rede de monitoramento da CETESB, medindo os seguintes parâmetros: monóxido de carbono, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, ozônio, partículas inaláveis, direção e velocidade de vento, temperatura, umidade relativa e pressão atmosférica.

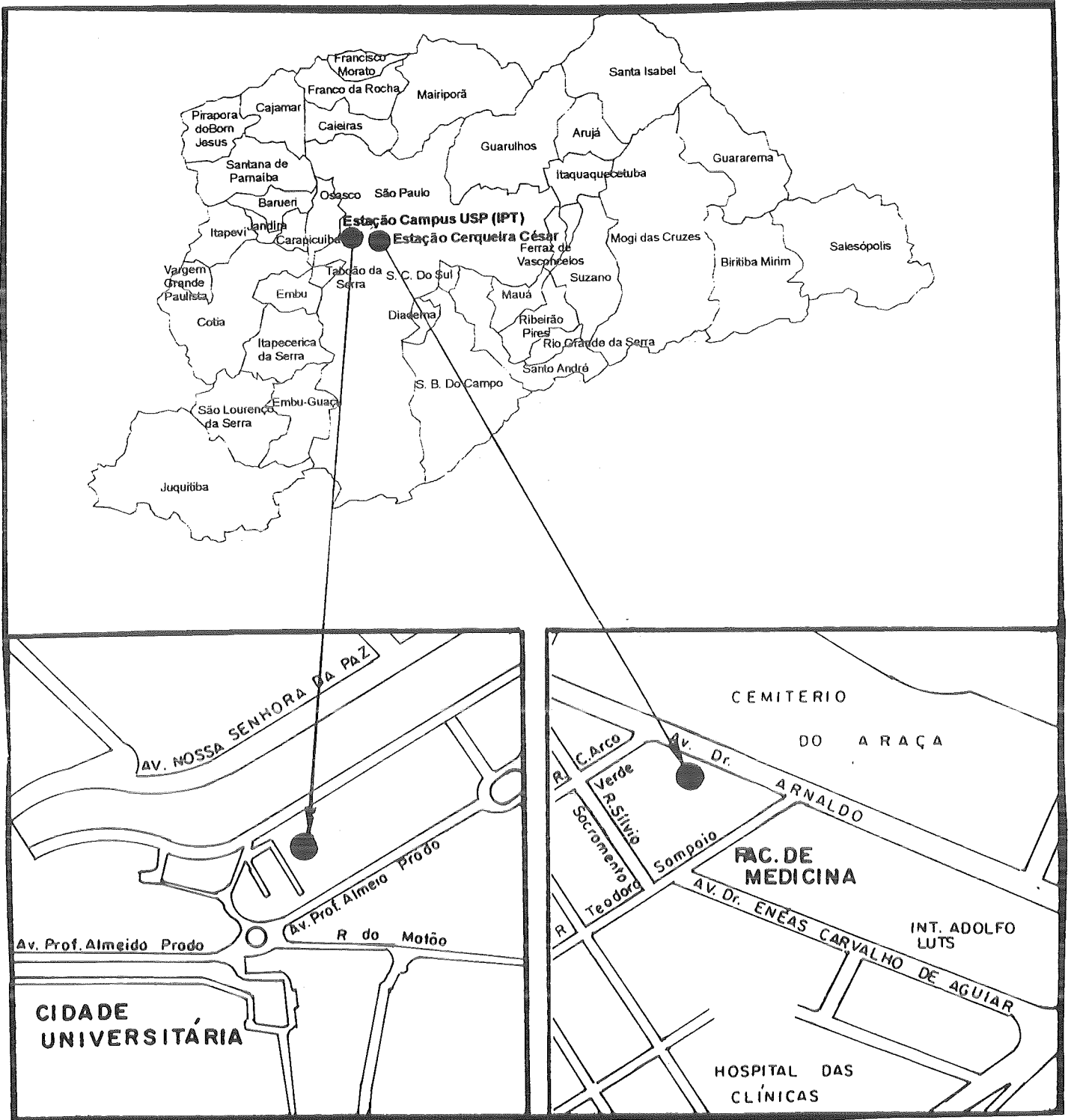
3.2.2. Período e Duração da Amostragem

O estudo foi desenvolvido em duas fases, a saber:

- 1ª fase (primavera-verão) – outubro de 1996 a janeiro de 1997.
- 2ª fase (inverno) – julho a setembro de 1997.

As amostras foram coletadas de forma seqüencial a cada duas horas completando períodos contínuos de 48 horas.

Cabe acrescentar que não se realizaram amostragens em dias chuvosos ou fins de semana, quando são esperados baixos teores de aldeídos, muitas vezes próximos ao limite de detecção do método.



Mapa 1- Esquema da localização das estações amostradoras

4. ANÁLISE

Os aldeídos foram coletados em colunas tipo "Sep-Pak" C-18, impregnadas com 5 mL de solução 0,2% de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH), recristalizada. A vazão utilizada foi de 0,5 L/min. Após as amostragens, cada coluna foi selada com fita Teflon e guardada em local escuro e refrigerado.

As amostras foram então eluídas com 5 mL de acetonitrila grau HPLC. Os derivados DNPH-formaldeído e DNPH-acetaldeído foram separados e quantificados usando um cromatógrafo líquido de alta resolução com detector na faixa do ultravioleta com comprimento de onda de 365 nm. O eluente utilizado foi uma mistura de água/acetonitrila na proporção de 45:55, a uma vazão de 1.0 mL/min. O volume da injeção das amostras foi de 10 µL/min.

A análise quantitativa foi feita através da técnica do padrão externo, utilizando-se, para tanto, padrões de hidrazonas de formaldeído e acetaldeído sintetizados e purificados no laboratório da CETESB.

O limite de detecção do método é de 2 ppb, tanto para formaldeído quanto para acetaldeído.

5. RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Fontes Veiculares

Sabe-se que o monóxido de carbono é proveniente da queima incompleta de material carbonáceo (combustíveis fósseis, biomassa, etc.). Por ser relativamente estável na atmosfera (tempo de remoção = 0,2 a 0,5 anos)¹⁰, e por ser estimado que na RMSP cerca de 98% da emissão de CO na atmosfera seja de origem veicular¹¹, o CO pode ser utilizado como traçador da emissão de veículos na região. Desta forma, foi realizado estudo em túnel visando estabelecer as relações de emissão acetaldeído/formaldeído, formaldeído/CO e acetaldeído/CO e compará-las com as obtidas nas amostragens ambientais para se avaliar a influência das emissões veiculares nas concentrações dos aldeídos atmosféricos.

Foram então realizadas em 1997 duas amostragens no Túnel 9 de Julho. Dos túneis existentes na RMSP, este parece ser o mais representativo de uma frota média da região, mesmo sabendo-se que a idade e composição da frota varia de local para local. Durante a amostragem foi efetuada a contagem do número de veículos leves movidos a álcool hidratado e gasool (mistura gasolina(78%)-etanol(22%)) e de veículos movidos a diesel. Os veículos movidos a álcool e a gasool representaram 90% da frota e a diesel 10%.

A tabela 1 apresenta os resultados dos aldeídos e de CO, assim como a relação entre eles, obtidos em 1997 e em 1993, quando uma amostragem semelhante foi realizada no mesmo túnel.

Tabela 1 – Caracterização das Emissões Veiculares - Túnel 9 de Julho

ANO	AMOSTRA N°	HORÁRIO	CO (ppm)	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)	ACETAL/FORMAL (ppb/ppb)	FORMAL/CO (ppb/ppm)	ACETAL/CO (ppb/ppm)
1993*	1.1	9:30-10:30	31,8	47	58	1,2	1,5	1,8
	1.2	9:30-10:30	31,8	49	60	1,2	1,5	1,9
	2.1	10:30-11:30	30,0	45	56	1,2	1,5	1,9
	2.2	10:30-11:30	30,0	47	55	1,2	1,6	1,8
	3.1	11:30-12:30	31,0	43	53	1,2	1,4	1,7
	3.2	11:30-12:30	31,0	50	59	1,2	1,6	1,9
	4.1	12:30-13:30	28,8	34	39	1,2	1,2	1,4
	4.2	12:30-13:30	28,8	23	26	1,1	-	-
	5.1	13:30-14:30	27,5	45	49	1,1	1,6	1,8
	5.2	13:30-14:30	27,5	50	53	1,1	1,8	1,9
	MÉDIA					1,17	1,5	1,8
DESVIO PADRÃO					0,06	0,2	0,2	
1997**	1.1	10:50-12:50	17,4	28	35	1,3	1,6	2,0
	1.2	10:50-12:50	17,4	30	32	1,1	1,7	1,8
	2.1	12:50-14:50	16,2	34	37	1,1	2,1	2,3
	2.2	12:50-14:50	16,2	29	31	1,1	1,7	1,9
	MÉDIA					1,12	1,8	2,0
	DESVIO PADRÃO					0,09	0,2	0,2

(*) 5 amostras de 1 hora (em duplicata)

(**) 2 amostras de duas horas (em duplicata)

(-) ausência de dados

Observa-se que a relação acetaldeído/formaldeído permaneceu praticamente constante, havendo, entretanto, um ligeiro aumento das relações aldeídos/CO. Tal fato pode ser explicado pela renovação da frota. Segundo dados obtidos pela CETESB¹¹, a relação dos fatores de emissão médios aldeídos/CO dos veículos novos aumentou em 1997 em relação a 1993, uma vez que os fatores de emissão de CO diminuíram em proporção maior que os dos aldeídos.

Apenas como comparação, em estudo realizado em 1987 no túnel Santa Bárbara¹², Rio de Janeiro, foram observadas relações acetaldeído/formaldeído em torno de 3-4, portanto valores mais elevados do que os encontrados atualmente, o que pode ser explicado por um maior percentual de veículos movidos a álcool em relação à frota total na época.

5.2 Amostras Ambientais

5.2.1. Níveis de Referência

Para o formaldeído, adotou-se como referência os níveis publicados pela SAE¹³, que embora não sejam padrões adotados por nenhum país, servem como referência básica de comparação para os níveis encontrados em São Paulo. Estes valores são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Níveis de Referência Publicados pela SAE

	Limite Inferior (ppb)	Limite Intermediário (ppb)
Formaldeído	23	120

O limite intermediário pode ser considerado um "limite de preocupação ambiental". Valores menores que o limite inferior estão compreendidos na faixa onde não se tem evidências de efeitos fisiológicos adversos. Embora não fiquem claros os tempos de exposição, procurou-se adotar os critérios mais rígidos dentro das informações disponíveis, adotando-se 23 ppb como valor de comparação para o formaldeído, por um período de 2 horas, que corresponde ao tempo de amostragem utilizado neste

estudo. No caso do acetaldeído, a literatura é ainda mais escassa, não sendo, portanto, adotado nenhum valor de referência neste estudo.

5.2.2. Concentrações Ambientais de Aldeídos

A atividade do ciclo fotoquímico é importante para a formação de aldeídos secundários sendo que o ozônio, além de ser um indicativo desta atividade, também é um precursor dos aldeídos. Acrescente-se que tanto a atividade do ciclo fotoquímico como a decomposição dos aldeídos por fotólise dependem da radiação solar. Por isso, neste estudo foram realizadas amostragens dos aldeídos em dois períodos distintos: na primavera (outubro de 1996 a janeiro de 1997), quando a radiação solar é mais intensa e as maiores concentrações de ozônio são observadas na RMSP, e no período de inverno (julho a setembro de 1997), quando as ultrapassagens do padrão de ozônio não são tão freqüentes. No período de inverno, quando a radiação solar é menos intensa, usualmente as concentrações dos poluentes atmosféricos tais como partículas inaláveis, monóxido de carbono, etc., são altas, principalmente devido às condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes¹⁴.

Foram coletadas 287 amostras em Cerqueira César e 190 no Campus da USP (IPT). Um resumo das concentrações obtidas é apresentado na tabela 3.

Tabela 3 – Concentrações de Aldeídos na Atmosfera (ppb)– 1996/1997

	Cerqueira César				Campus da USP(IPT)			
	1ª Fase (Outubro-Janeiro)		2ª Fase (Julho-Setembro)		1ª Fase (Outubro-Janeiro)		2ª Fase (Julho-Setembro)	
	FORMAL	ACETAL	FORMAL	ACETAL	FORMAL	ACETAL	FORMAL	ACETAL
Nº amostras	132	132	155	155	60	60	132	132
% detecção	82	87	94	99	12	55	77	100
1ª máxima(ppb)	22	30	27	40	5	8	21	28
2ª máxima(ppb)	16	24	20	33	4	7	12	24
Média(ppb)	5,5	7,5	7,0	11,7	1,3	2,8	4,2	9,2
Mediana(ppb)	5,0	7,0	6,0	10,0	1,0	2,5	4,0	7,0

Observa-se que os valores máximos de acetaldeído encontrados em Cerqueira César foram 30 ppb, no período de primavera-verão, e 40 ppb no período de inverno. A média obtida no inverno, 11,7 ppb, também foi bastante superior à encontrada no período primavera-verão, 7,5 ppb, sendo a mesma observação válida para o Campus da USP (IPT), onde foram observadas média de 2,8 ppb e máxima de 8 ppb na primavera-verão e média de 9,2 ppb e máxima de 28 ppb no período de inverno.

As concentrações de formaldeídos encontradas em Cerqueira César no inverno também foram superiores às observadas no período de primavera-verão. Considerando-se os níveis de referência da SAE para formaldeído (23 ppb), verifica-se que o mesmo só foi ultrapassado uma vez em Cerqueira César nas 287 amostragens realizadas neste local.

No Campus da USP (IPT), as concentrações observadas no inverno para formaldeído (média 4,2 ppb e máxima 21 ppb), foram maiores que as observadas no período primavera-verão (média de 1,3 ppb e máxima de 5 ppb). O nível de referência da SAE não foi ultrapassado nenhuma vez neste local.

Cabe acrescentar que, tanto para o cálculo das médias quanto das medianas, quando a concentração medida estava abaixo do limite de detecção considerou-se metade deste valor.

A tabela 4 apresenta, para comparação, os resultados obtidos em outros estudos realizados em Cerqueira César.

Tabela 4 – Concentração de Aldeídos da Atmosfera (ppb) – C. César

	1990		1993		1996/1997		1997	
	FORMAL	ACETAL	FORMAL	ACETAL	FORMAL	ACETAL	FORMAL	ACETAL
Nº amostras	50	50	180	180	132	132	155	155
% de detecção	100	100	86	93	82	87	94	99
1ª máxima(ppb)	41	47	33	40	22	30	27	40
2ª máxima(ppb)	32	45	31	39	16	24	20	33
Média(ppb)	16,8	21,8	7,6	10,6	5,5	7,5	7,0	11,7

Apesar de em 1990 não ter sido efetuado um número muito grande de medidas, a comparação entre as médias de formaldeído e acetaldeído indicam que os teores destes compostos encontrados na atmosfera foram menores em 1993 e 1997 do que em 1990.

Quanto à semelhança dos resultados obtidos em 1993 e 1997, no período de julho a setembro, apesar de terem sido amostrados dias isolados dentro destes meses, constata-se que, em contraposição a um crescimento da frota circulante neste período de tempo, houve a partir de 1997 uma redução dos fatores médios de emissão de aldeídos provenientes de veículos leves novos¹¹, o que pode ter contribuído para que as concentrações dos aldeídos atmosféricos praticamente não se alterassem.

De acordo com informações do Setor de Meteorologia – CETESB, no conjunto dos dias analisados, o parâmetro meteorológico que mais se diferenciou foi a porcentagem média de calmaria, cerca de 15% em 1993 e 25% em 1997, denotando uma situação um pouco mais desfavorável à dispersão dos poluentes em 1997, o que vem corroborar as conclusões anteriores.

A título de comparação, são apresentados na tabela 5, os níveis ambientais de aldeídos em algumas cidades americanas, além das concentrações observadas em diversos estudos realizados pela CETESB.

Tabela 5 – Níveis Ambientais de Aldeídos em Algumas Cidades do Mundo^{1,3,9}

CIDADE / ANO	FORMALDEÍDO		ACETALDEÍDO	
	MÁX. (ppb)	MÉDIA (ppb)	MÁX. (ppb)	MÉDIA (ppb)
Los Angeles / 88-89	25,1	6,1	9,3	3,8
Chicago / 81	15,6	11,3	3,4	2,1
Houston / 84	22,5	3,8	6,7	2,2
Atlanta / 92	8,3	2,9	8,4	3,0
Copenhagem / 94 *		0,2 – 6,4		0,2 – 1,8
Paris / 95 *		4 – 32		2 – 9
Londres / 95 *		4 – 26		1,6 – 2,9
Roma / 95 *		8,2 – 17		2,9 – 6,6
São Paulo (Moóca) / 90	17	8,5	26	16,2
São Paulo (Moóca) / 93	25	4,2	24	6,1
São Paulo (C.César) / 90	41	16,8	47	21,8
São Paulo (C.César) / 93	33	7,6	40	10,6
São Paulo (C.César) / 97 - 1ª Fase	22	5,5	30	7,5
São Paulo (C.César) / 97 - 2ª Fase	27	7,0	40	11,7
São Paulo (IPT) / 97 - 1ª Fase	5	1,3	8	2,8
São Paulo (IPT) / 97 - 2ª Fase	21	4,2	28	9,2

(*) Faixa de concentração observada

Pode-se observar que os níveis de formaldeído encontrados em São Paulo são da mesma ordem de grandeza dos observados em grandes cidades americanas e européias. Quanto aos níveis de acetaldeído, estes são bem superiores aos encontrados em outras localidades, fato justificável pelo uso intensivo de etanol como combustível automotor.

5.2.3. Relações Acetaldeído/Formaldeído

Na tabela 6, pode-se comparar as relações acetaldeído/formaldeído obtidas neste estudo, assim como em estudos anteriores, e valores observados em outras partes do mundo.

Tabela 6- Relações Acetaldeído/Formaldeído^{1,3,9}

CIDADE / PAÍS / ANO	ACETAL/FORMAL (ppb/ppb)
Los Angeles / USA / 80	0,48
Chicago / USA / 81	0,18
Osaka / Japão / 83	0,84
Houston / USA / 84	0,59
Roma / Itália / 86	0,83
Atlanta / USA / 92	0,96
Rio de Janeiro / Brasil / 85	2,27
São Paulo (Moóca) / Brasil / 90	2,1
São Paulo (Moóca) / Brasil / 93	1,8
São Paulo (C.César) / Brasil / 90	1,3
São Paulo (C.César) / Brasil / 93	1,7
São Paulo (C.César) / Brasil / 97	1,6
São Paulo (IPT) / Brasil / 97	2,1

Pode-se observar que no Brasil a relação acetal/formal é maior do que 1, o que indica um excesso de acetaldeído em relação ao formaldeído, possivelmente devido ao uso intensivo de etanol como combustível no país. Constata-se também que, desde as primeiras medições efetuadas na RMSP (1990), não houve grandes variações nestas relações.

Cabe acrescentar que para o cálculo destas relações só foram utilizados valores acima do limite de detecção. Em Cerqueira César foram calculadas as relações acetaldeído/formaldeído para cada amostragem individual, resultando em uma média de 1,6, mediana de 1,5, e desvio padrão de 0,5, das 247 amostras de 2 horas consideradas, estando as relações obtidas situadas na faixa de 0,6 a 4,0.

No Campus da USP (IPT), devido ao número menor de amostragens realizadas e ao grande número de amostras abaixo do limite de detecção, sobretudo na primeira fase do estudo, foram considerados 108 pares de dados. Obteve-se uma média de 2,1, mediana de 2,0 e desvio padrão de 0,7, estando os valores situados entre 0,8 e 4,7.

A relação acetaldeído/formaldeído observada no estudo realizado no Túnel 9 de Julho foi de 1,1. Constata-se portanto um enriquecimento desta relação nos dois sítios amostrados, destacando-se a estação do Campus da USP (IPT), onde esta relação foi quase o dobro da observada no túnel.

Apenas como exemplo, a figura 1 apresenta o perfil horário das relações acetal/formal nos dois locais de amostragem no dia 3/9/1997, ressaltando-se que estes perfis sofrem variações de dia para dia. Para efeito de comparação, a razão acetal/formal encontrada no túnel também foi colocada na figura.

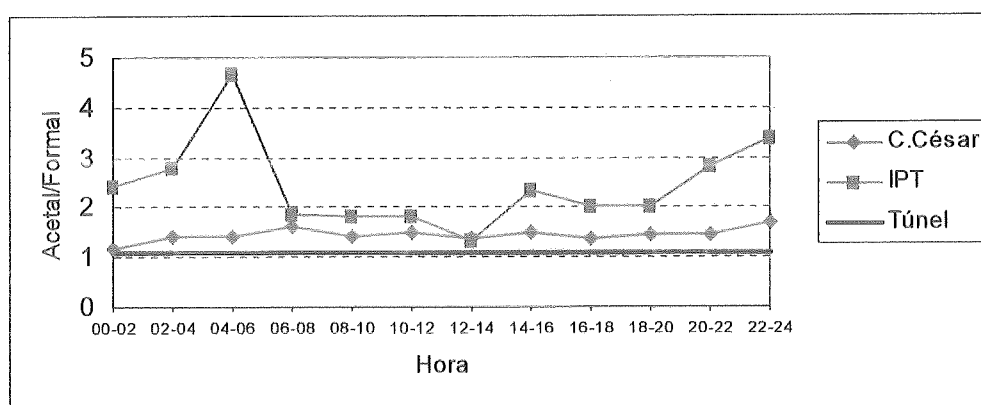


Figura 1 - Perfil horário da relação acetal/formal - 3/9/97

Estes perfis, na realidade, representam um balanço entre emissão primária, formação secundária através do ciclo fotoquímico e processos de remoção, que incluem a fotólise e as reações com radical OH durante o dia, e as reações com radical nitrato à noite².

Se as fontes de emissão fossem as mesmas durante todo o período e os processos de formação e remoção fossem semelhantes e se dessem em velocidades parecidas, seria de se esperar que o perfil horário da relação acetal/formal fosse uma linha reta paralela ao eixo das abcissas. Entretanto, estes perfis são bastante variáveis,

sobretudo no Campus da USP(IPT), conforme pode ser observado na figura 1, indicando que os processos citados são distintos ou se dão em velocidades diferentes para os dois aldeídos.

Na tabela 7 são apresentados os coeficientes de correlação linear entre o acetaldeído e o formaldeído.

Tabela 7 – Coeficientes de correlação entre acetaldeído e formaldeído

LOCAL	r^2	Coef. Linear	Coef. Angular
C.César 1ª fase	0,6385	1,7981	1,0715
C.César 2ª fase	0,8645	0,6678	1,5538
IPT 2ª fase	0,6651	2,9127	1,4874

Obteve-se uma melhor correlação entre os dois aldeídos em C. César na 2ª fase (inverno) do estudo ($r^2=0,86$) do que na 1ª fase (primavera-verão) do estudo em C. César ($r^2=0,64$) e na 2ª fase do estudo no Campus da USP(IPT) ($r^2=0,66$).

5.2.4. Relações Aldeídos/CO

Com o intuito de se avaliar a importância das emissões veiculares diretas (emissão primária) nas concentrações dos aldeídos encontradas na atmosfera, foram elaborados gráficos com perfis horários dos aldeídos e do CO. Estes perfis, além de determinados pelos processos de formação e remoção também sofrem influência das condições meteorológicas.

Devido ao grande número de valores abaixo do limite de detecção observado no IPT durante a primeira fase do estudo, uma análise destes dados não será feita neste item, nem nos que se seguem.

Para a construção dos gráficos, quando os valores de concentração estavam abaixo do limite de detecção, foi considerada metade deste valor.

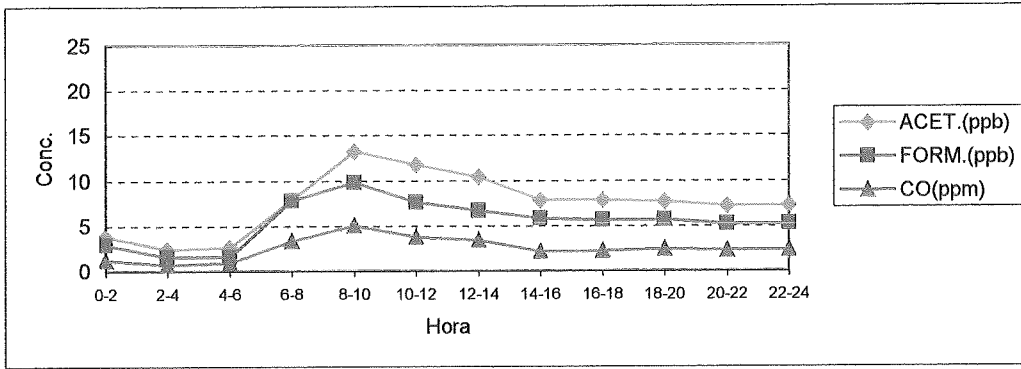


Figura 2 - Perfil horário da média das concentrações de fomal, acetal e CO - C.César - primavera-verão

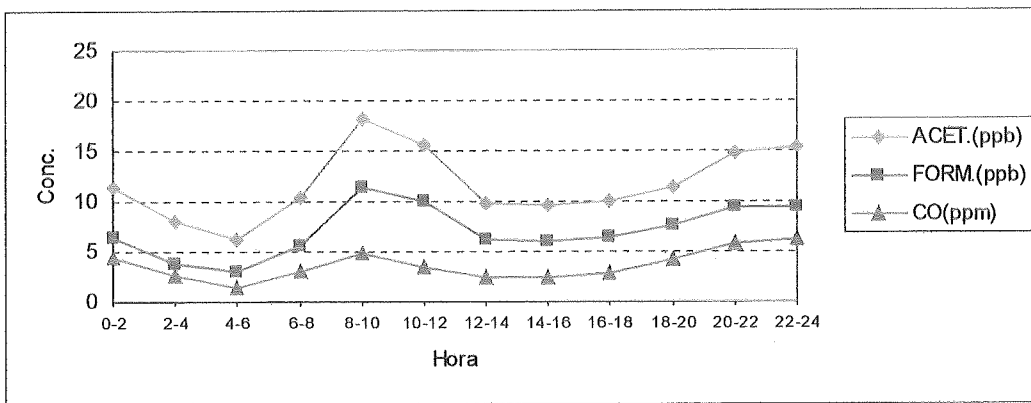


Figura 3 - Perfil horário da média das concentrações de fomal, acetal e CO - C.César - inverno

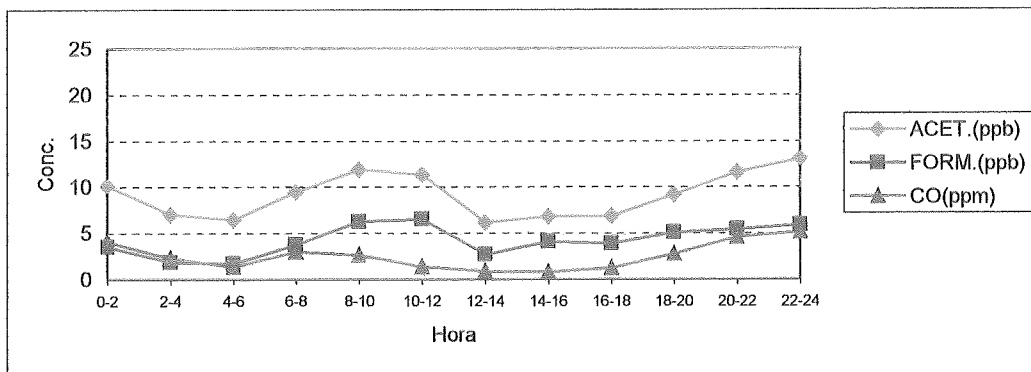


Figura 4 - Perfil horário da média das concentrações de fomal, acetal e CO - Campus da USP (IPT) - inverno

No período de primavera-verão (figura 2), observou-se em C. César coincidência do pico matinal de tráfego com o aumento dos aldeídos e do monóxido de carbono.

Durante o inverno, época em que foi realizada a segunda fase do estudo, sabe-se que no período da manhã é freqüente a ocorrência de inversões térmicas de baixa altitude associadas a ventos fracos com períodos de calmaria. A partir das 10h normalmente há o rompimento da camada de inversão e, conseqüentemente, maior dispersão dos poluentes atmosféricos, permanecendo esta situação durante o período da tarde. No início da noite, devido a estabilidade atmosférica há uma diminuição da velocidade do vento com o abaixamento da altura da camada de inversão¹⁵, sendo que a presença destas condições desfavoráveis à dispersão associada a picos de tráfego causa aumento nas concentrações dos poluentes. Isto se reflete nos perfis observados nos dois locais de amostragem, tanto para os aldeídos como para o CO.

Em C.César (figura 3) nota-se maior concordância entre os perfis dos aldeídos e monóxido de carbono do que no Campus da USP (IPT) (figura 4), sendo que neste primeiro sítio os picos máximos de aldeídos (8-10h) coincidem com um pico de tráfego no local, sendo observado também um aumento das concentrações no período das 20h às 24h.

Já no Campus da USP (IPT) as concentrações médias de acetaldeído e CO foram mais altas no horário das 22 às 24h do que as observadas no período das 8 às 10h.

No estudo efetuado no inverno de 1993 em C.César, (figura 5), o comportamento destes compostos mostrava um pico matutino mais intenso e um aumento das concentrações a partir das 16 horas, em que pese este aumento não ser tão pronunciado quanto o observado em 1997.

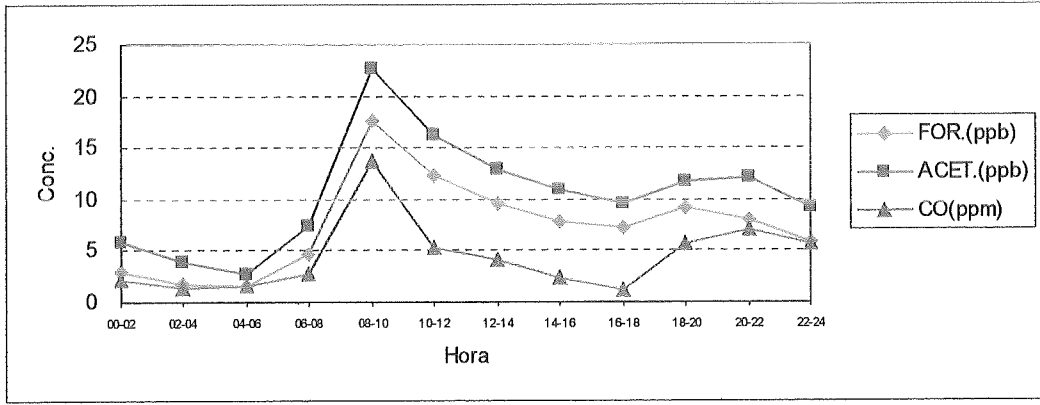


Figura 5 - Perfil horário da média das concentrações de fomal, acetal e CO - C.César - 1993 - inverno

A tabela 8 apresenta os resultados das relações aldeídos/CO para os dois períodos do estudo. Cabe acrescentar que para o cálculo destas relações só foram utilizados valores acima do limite de detecção.

Tabela 8 – Relações Aldeídos/CO – 1996/1997

	C.CÉSAR – 1ª FASE Primavera-verão		C.CÉSAR – 2ª FASE Inverno		IPT – 2ª FASE Inverno	
	FORMAL/CO (ppb/ppm)	ACETAL/CO (ppb/ppm)	FORMAL/CO (ppb/ppm)	ACETAL/CO (ppb/ppm)	FORMAL/CO (ppb/ppm)	ACETAL/CO (ppb/ppm)
Média	2,3	3,4	2,2	3,4	2,6	5,0
Mediana	2,2	2,8	2,0	3,1	2,2	4,1
Máximo	4,6	14,3	5,7	8,8	8,1	17,2
Mínimo	1,0	1,6	1,0	1,7	0,7	1,8
Desvio Padrão	0,7	2,0	0,8	1,2	1,6	2,8
Nº de amostras	89	95	142	150	82	103

Observa-se em ambos os sítios de amostragem um enriquecimento das relações aldeído/CO, que apresentaram grande variabilidade, quando comparadas com as encontradas no túnel (formal/CO=1,8 e acetal/CO=2,0). Se as relações aldeído/CO observadas no ambiente fossem semelhantes às observadas no túnel poder-se-ia inferir que os aldeídos provêm predominantemente de emissões veiculares. Como este fato não se verificou, pode-se supor que as diferenças entre as relações devem-se a fatores dentre os quais podemos citar: a formação de aldeídos secundários através do ciclo fotoquímico; a presença de fontes fixas, a diferença de composição da frota e do fluxo de tráfego entre o túnel e os dois sítios amostrados que provoca, em última instância, diferentes padrões de emissão. Ressalta-se também que houve um maior enriquecimento nas relações encontradas no Campus da USP (IPT) do que em C.César, principalmente no que diz respeito à relação acetal/CO.

Nota-se ainda que nos dois locais amostrados o enriquecimento da relação acetal/CO é mais pronunciado do que o da relação formal/CO e que em C.César as relações encontradas no período de primavera-verão e no inverno são praticamente iguais.

Apenas para comparação, em estudos realizados em Claremont (USA) em 1980², foram encontrados valores que variavam de 2 a 6 para a relação formal/CO e de 1 a 5 para relação acetal/CO.

A tabela 9 ilustra os resultados obtidos nos estudos efetuados no inverno de 1993.

Tabela 9 – Relações Aldeídos/CO – 1993

	C.CÉSAR		MOÓCA	
	FORMAL/CO (ppb/ppm)	ACETAL/CO (ppb/ppm)	FORMAL/CO (ppb/ppm)	ACETAL/CO (ppb/ppm)
Média	2,3	3,0	2,9	3,9
Mediana	2,0	2,5	2,3	3,4
Máximo	11,3	11,0	13,0	12,5
Mínimo	0,2	0,3	0,7	1,0
Desvio Padrão	1,6	1,8	2,3	2,4
Nº de amostras	145	157	45	59

Comparando-se a tabela 8 com a tabela 9, pode-se observar que, em termos das médias, em C.César não houve uma alteração significativa das relações aldeídos/CO nos dois períodos amostrados e que, de maneira geral, os dados obtidos em 1993 e 1997 são da mesma ordem de grandeza, em que pese que as relações aldeídos/CO obtidas em estudos realizados em túnel tenham sofrido um leve aumento neste mesmo período.

As tabelas 10 e 11 apresentam os coeficientes de correlação linear entre aldeídos e CO nos dois locais de estudo.

Tabela 10 – Correlação entre acetaldeído e CO

LOCAL	r^2	Coef. Linear	Coef. Angular
C.César 1ª fase	0,6797	1,7885	2,152
C.César 2ª fase	0,7505	2,883	2,3404
IPT 2ª fase	0,5938	4,4584	1,9342

Tabela 11 – Correlação entre formaldeído e CO

LOCAL	r^2	Coef. Linear	Coef. Angular
C.César 1ª fase	0,7961	0,8727	1,9056
C.César 2ª fase	0,6387	2,3951	1,2838
IPT 2ª fase	0,2887	3,4088	0,6038

Apesar de ter havido um enriquecimento das relações aldeídos/CO quando comparadas as observadas no túnel, conforme apresentado anteriormente, observa-se uma boa correlação entre formaldeído e CO e acetaldeído e CO nas duas fases do estudo em C.César. Este fato indica que estes aldeídos, neste local, sofrem pronunciada influência das emissões veiculares locais. No Campus da USP(IPT) as correlações encontradas foram muito baixas, sobretudo no caso do formaldeído, sendo necessário um melhor esclarecimento dos mecanismos de formação fotoquímica e decaimento destes compostos.

A figura 6 exemplifica o perfil das relações acetal/CO e formal/CO em um dia (3/9/97), nos dois sítios estudados.

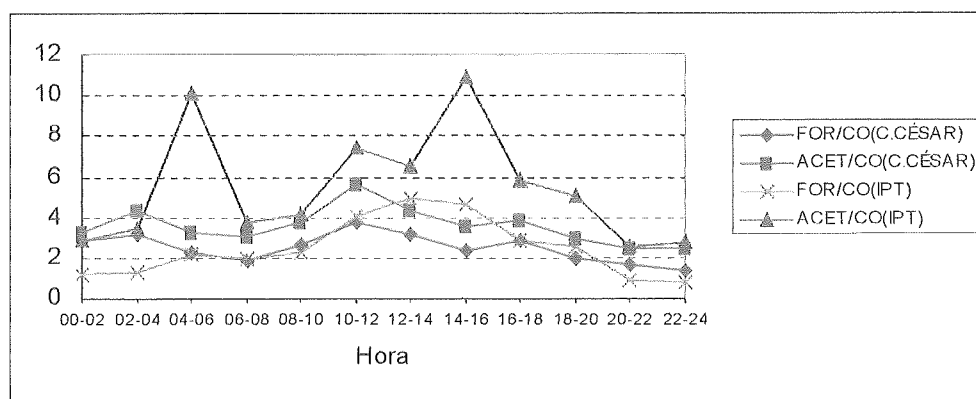


Figura 6 - Perfis das relações formal/CO e acetal/CO em C.César e Campus da USP(IPT) em 3/09/97

Pode-se observar um perfil semelhante das relações aldeídos/CO em C.César. No Campus da USP(IPT) observa-se uma maior variabilidade das relações, sobretudo no caso acetaldeído/CO, indicando a influência de outros processos (formação secundária) na composição deste poluente.

6. OBSERVAÇÕES E CONCLUSÕES

- As concentrações dos aldeídos encontradas no período de inverno foram maiores do que as observadas no período de primavera-verão, tanto em C.César quanto no Campus da USP (IPT), devido a piores condições de dispersão atmosférica dos poluentes nesta época do ano.
- Os níveis atmosféricos, tanto de formaldeído quanto do acetaldeído, foram maiores em C. César do que no Campus da USP (IPT), devido provavelmente a uma maior proximidade das fontes emissoras em relação a captação da amostra.
- Considerando o nível de referência da SAE para formaldeído (23 ppb), o mesmo só foi ultrapassado uma vez em C.César e nenhuma vez no Campus da USP(IPT).
- Observa-se em C.César semelhança entre os resultados de concentração obtidos entre julho e setembro de 1997 e o mesmo período em 1993.
- Os níveis de formaldeído encontrados em São Paulo são da mesma ordem de grandeza dos observados em grandes cidades americanas e européias. Quanto aos níveis de acetaldeídos, estes são bem superiores aos relatados em outras grandes cidades, o que pode ser explicado pelo uso intensivo no Brasil de etanol como combustível.
- A média das relações acetal/formal para cada amostragem individual foi 1,6 em C.César e 2,1 no Campus da USP (IPT). Ressalte-se que desde as primeiras medições iniciadas em 1990 RMSP, não houve grandes variações nestas relações.

- Comparando-se a relação acetal/formal nos dois sítios amostrados e as obtidas no túnel, observa-se um enriquecimento do acetaldeído em relação ao formaldeído na atmosfera, sendo que este enriquecimento se dá de forma mais intensa no Campus da USP(IPT).
- Quando se comparam os perfis horários das concentrações de aldeídos e CO, observa-se em ambos os sítios amostrados uma coincidência entre o horário de pico do tráfego matinal e um aumento destes poluentes.
- Observa-se, no estudo realizado no túnel, um leve aumento nas relações aldeídos/CO, quando comparadas com as obtidas em estudo realizado em 1993.
- Observa-se um enriquecimento das relações aldeídos/CO na atmosfera, em ambos os sítios amostrados, quando comparados aos valores obtidos no túnel. Isto se deve provavelmente a fatores dentre os quais podemos citar: formação de aldeídos secundários, a presença de fontes fixas e a diferença de composição da frota de veículos e do fluxo de tráfego entre os locais amostrados e o túnel.
- Em ambos os sítios amostrados, o enriquecimento da relação acetaldeído/CO foi maior do que o da relação formaldeído/CO, quando estas relações são comparadas com as encontradas no Túnel 9 de Julho.
- Observa-se uma boa correlação entre formaldeído e CO e acetaldeído e CO nas duas fases do estudo em C.César, o que indica que estes aldeídos neste local são provenientes principalmente de fontes veiculares, o que não acontece no Campus da USP (IPT) onde correlações evidentes não foram encontradas, sugerindo que neste sítio a participação dos aldeídos secundários é importante.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Granby K. et alli, "Urban and Semi-rural Observations of Carboxylic Acids and Carbonyls", Atm. Envirom., 31:1403-1415 (1997).
2. Grosjean D., "Aldehydes, Carboxylic Acids and Inorganic Nitrate during NSMCS", Atm. Envirom., 22:1637-1648 (1988).
3. Grosjean E. et alli, "Ambient Levels of Formaldehyde and Acetaldehyde in Atlanta, Georgia", J. Air Waste Manage. Assoc., 43:469-474 (1993).
4. Grosjean D., "Formaldehyde and other Carbonyls in Los Angeles Ambient Air", Env. Sci. & Tech., 16(5): 254 (1982).
5. Branco G.M., Szwarc A, "A Poluição do Ar por Veículos a Álcool: Visão Atualizada", Seminário: Efeitos de Aldeídos Atmosféricos na Saúde e no Meio Ambiente, Cetesb.
6. Casarett and Doull's, Toxicology: The Basic Science of Poisons, 4th ed. Pergamonpress, New York, 1991, 886p.
7. Cetesb, Aldeídos e a Poluição Ambiental, São Paulo, 1986, 13p.
8. Cetesb, Medições de Álcoois e Aldeídos na Atmosfera de São Paulo, São Paulo, 1990, 17p.
9. Cetesb, Aldeídos na Atmosfera de São Paulo, São Paulo, 1994, 11p.
10. Mészáros; Atmospheric Chemistry, ed. Elvísier, 1981.
11. Cetesb, Relatório Anual de Qualidade do Ar 1997, São Paulo, 1997, 97p.
12. Grosjean et alli, "Urban Pollution in Brazil: Acetaldehyde and other Carbonyls", Atm. Environ. 24B(1):101-106(1990).
13. Harvey C.A et alli "Toxicologically Acceptable Levels of Methanol and Formaldehyde Emissions from Methanol Fueled Vehicles". SAE Technical Paper nº 841357. IN: Fuels and Lubricants Meeting Exposition, Baltimore, 1984.
14. Cetesb, Comportamento Sazonal da Poluição do Ar em São Paulo - Análise de 14 anos de Dados da RMSP e Cubatão - 1981 a 1994, São Paulo, 1996, 48p.
15. Sagula, M.A.L.A et alli, "Características das inversões térmicas na Região Metropolitana de São Paulo", Anais do 15º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental", 113-125(1989).

8. EQUIPE DE TRABALHO

Hilton Barbosa Filho
Maria Lúcia G. Guardani
Maria Helena R. B. Martins
Viviane O. Ferreira
Ricardo Anazia

Relatório elaborado por: Maria Helena R. B. Martins

ANEXO

CONCENTRAÇÕES DOS ALDEÍDOS – 1ª FASE – CAMPUS DA USP (IPT)

DATA	HORÁRIO	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)	DATA	HORÁRIO	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)
01/10/1996	14:00-16:00	*	3	25/10/1996	02:00-04:00	*	*
01/10/1996	16:00-18:00	*	3	25/10/1996	04:00-06:00	*	*
01/10/1996	18:00-20:00	*	3	25/10/1996	06:00-08:00	*	*
01/10/1996	20:00-22:00	*	2	25/10/1996	08:00-10:00	*	*
01/10/1996	22:00-24:00	*	2	25/10/1996	10:00-12:00	2	3
02/10/1996	00:00-02:00	*	*	25/10/1996	12:00-14:00	5	4
02/10/1996	02:00-04:00	*	*	05/11/1996	16:00-18:00	*	4
02/10/1996	04:00-06:00	*	*	05/11/1996	18:00-20:00	*	4
02/10/1996	06:00-08:00	*	2	05/11/1996	20:00-22:00	*	*
02/10/1996	08:00-10:00	*	4	05/11/1996	22:00-24:00	*	*
02/10/1996	10:00-12:00	3	7	06/11/1996	00:00-02:00	*	*
02/10/1996	12:00-14:00	4	8	06/11/1996	02:00-04:00	*	*
23/10/1996	12:00-14:00	*	6	06/11/1996	04:00-06:00	*	*
23/10/1996	14:00-16:00	*	4	06/11/1996	06:00-08:00	*	*
23/10/1996	16:00-18:00	*	5	06/11/1996	08:00-10:00	*	6
23/10/1996	18:00-20:00	*	*	06/11/1996	10:00-12:00	3	7
23/10/1996	20:00-22:00	*	3	06/11/1996	12:00-14:00	3	7
23/10/1996	22:00-24:00	*	4	06/11/1996	14:00-16:00	*	3
24/10/1996	00:00-02:00	*	6	27/11/1996	12:00-14:00	3	5
24/10/1996	02:00-04:00	*	7	27/11/1996	14:00-16:00	*	4
24/10/1996	04:00-06:00	*	3	27/11/1996	16:00-18:00	*	3
24/10/1996	06:00-08:00	*	3	27/11/1996	18:00-20:00	*	*
24/10/1996	08:00-10:00	*	4	27/11/1996	20:00-22:00	*	*
24/10/1996	10:00-12:00	*	3	27/11/1996	22:00-24:00	*	*
24/10/1996	14:00-16:00	*	*	28/11/1996	00:00-02:00	*	*
24/10/1996	16:00-18:00	*	*	28/11/1996	02:00-04:00	*	*
24/10/1996	18:00-20:00	*	*	28/11/1996	04:00-06:00	*	*
24/10/1996	20:00-22:00	*	*	28/11/1996	06:00-08:00	*	*
24/10/1996	22:00-24:00	*	*	28/11/1996	08:00-10:00	*	4
25/10/1996	00:00-02:00	*	*	28/11/1996	10:00-12:00	*	4

* =abaixo do limite de detecção (2ppb)

CONCENTRAÇÕES DOS ALDEÍDOS – 2ª FASE – CAMPUS DA USP (IPT)

DATA	HORÁRIO	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)	DATA	HORÁRIO	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)
16/07/1997	12:00-14:00	*	4	30/07/1997	00:00-02:00	5	18
16/07/1997	14:00-16:00	2	5	30/07/1997	02:00-04:00	2	7
16/07/1997	16:00-18:00	5	6	30/07/1997	04:00-06:00	*	5
16/07/1997	18:00-20:00	5	9	30/07/1997	06:00-08:00	4	10
16/07/1997	20:00-22:00	7	15	30/07/1997	08:00-10:00	9	15
16/07/1997	22:00-24:00	12	20	30/07/1997	10:00-12:00	3	4
17/07/1997	00:00-02:00	7	17	30/07/1997	12:00-14:00	*	4
17/07/1997	02:00-04:00	*	10	03/08/1997	14:00-16:00	3	5
17/07/1997	04:00-06:00	*	6	03/08/1997	16:00-18:00	3	5
17/07/1997	06:00-08:00	4	11	03/08/1997	18:00-20:00	3	4
17/07/1997	08:00-10:00	10	18	03/08/1997	20:00-22:00	3	5
17/07/1997	10:00-12:00	21	28	03/08/1997	22:00-24:00	2	4
17/07/1997	12:00-14:00	*	*	04/08/1997	00:00-02:00	*	4
17/07/1997	14:00-16:00	7	7	04/08/1997	02:00-04:00	*	4
17/07/1997	16:00-18:00	5	6	04/08/1997	04:00-06:00	2	7
17/07/1997	18:00-20:00	6	6	04/08/1997	06:00-08:00	4	9
17/07/1997	20:00-22:00	2	4	04/08/1997	08:00-10:00	7	12
17/07/1997	22:00-24:00	3	6	04/08/1997	10:00-12:00	6	9
18/07/1997	00:00-02:00	*	6	04/08/1997	12:00-14:00	*	3
18/07/1997	02:00-04:00	*	4	27/08/1997	14:00-16:00	10	11
18/07/1997	04:00-06:00	*	*	27/08/1997	16:00-18:00	5	8
18/07/1997	06:00-08:00	*	3	27/08/1997	18:00-20:00	3	6
18/07/1997	08:00-10:00	*	3	27/08/1997	20:00-22:00	4	5
18/07/1997	10:00-12:00	*	4	27/08/1997	22:00-24:00	3	5
18/07/1997	12:00-14:00	*	3	28/08/1997	00:00-02:00	*	4
28/07/1997	12:00-14:00	2	6	28/08/1997	02:00-04:00	*	3
28/07/1997	14:00-16:00	3	6	28/08/1997	04:00-06:00	*	3
28/07/1997	16:00-18:00	4	9	28/08/1997	06:00-08:00	3	7
28/07/1997	18:00-20:00	5	12	28/08/1997	08:00-10:00	6	10
28/07/1997	20:00-22:00	6	16	28/08/1997	10:00-12:00	7	12
28/07/1997	22:00-24:00	6	18	28/08/1997	12:00-14:00	4	10
29/07/1997	00:00-02:00	3	10	28/08/1997	14:00-16:00	3	8
29/07/1997	02:00-04:00	*	8	28/08/1997	16:00-18:00	3	7
29/07/1997	04:00-06:00	*	4	28/08/1997	18:00-20:00	3	8
29/07/1997	06:00-08:00	*	8	28/08/1997	20:00-22:00	5	10
29/07/1997	08:00-10:00	6	15	28/08/1997	22:00-24:00	5	7
29/07/1997	10:00-12:00	4	9	29/08/1997	00:00-02:00	*	2
29/07/1997	12:00-14:00	*	*	29/08/1997	02:00-04:00	*	3
29/07/1997	14:00-16:00	4	6	29/08/1997	04:00-06:00	*	4
29/07/1997	16:00-18:00	4	6	29/08/1997	06:00-08:00	*	6
29/07/1997	18:00-20:00	7	13	29/08/1997	08:00-10:00	9	18
29/07/1997	20:00-22:00	6	16	29/08/1997	10:00-12:00	11	24
29/07/1997	22:00-24:00	8	22	29/08/1997	12:00-14:00	9	15

CONCENTRAÇÕES DOS ALDEÍDOS – 2ª FASE – CAMPUS DA USP (IPT)
(CONT.)

DATA	HORÁRIO	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)	DATA	HORÁRIO	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)
02/09/1997	14:00-16:00	3	7	08/09/1997	14:00-16:00	3	6
02/09/1997	16:00-18:00	2	6	08/09/1997	16:00-18:00	4	8
02/09/1997	18:00-20:00	4	7	08/09/1997	18:00-20:00	7	12
02/09/1997	20:00-22:00	6	11	08/09/1997	20:00-22:00	7	15
02/09/1997	22:00-24:00	7	15	08/09/1997	22:00-24:00	7	18
03/09/1997	00:00-02:00	5	12	09/09/1997	00:00-02:00	7	17
03/09/1997	02:00-04:00	5	14	09/09/1997	02:00-04:00	4	10
03/09/1997	04:00-06:00	3	14	09/09/1997	04:00-06:00	2	7
03/09/1997	06:00-08:00	8	15	09/09/1997	06:00-08:00	4	10
03/09/1997	08:00-10:00	12	22	09/09/1997	08:00-10:00	4	7
03/09/1997	10:00-12:00	11	20	09/09/1997	10:00-12:00	4	6
03/09/1997	12:00-14:00	3	4	09/09/1997	12:00-14:00	4	7
03/09/1997	14:00-16:00	3	7	09/09/1997	14:00-16:00	4	7
03/09/1997	16:00-18:00	4	8	09/09/1997	16:00-18:00	4	7
03/09/1997	18:00-20:00	6	12	09/09/1997	18:00-20:00	7	12
03/09/1997	20:00-22:00	6	17	09/09/1997	20:00-22:00	8	14
03/09/1997	22:00-24:00	5	17	09/09/1997	22:00-24:00	7	12
04/09/1997	00:00-02:00	3	13	10/09/1997	00:00-02:00	5	9
04/09/1997	02:00-04:00	3	11	10/09/1997	02:00-04:00	*	3
04/09/1997	04:00-06:00	5	16	10/09/1997	04:00-06:00	*	3
04/09/1997	06:00-08:00	10	22	10/09/1997	06:00-08:00	*	3
04/09/1997	08:00-10:00	4	7	10/09/1997	08:00-10:00	*	4
04/09/1997	10:00-12:00	3	5	10/09/1997	10:00-12:00	*	4
04/09/1997	12:00-14:00	3	8	10/09/1997	12:00-14:00	*	4

* =abaixo do limite de detecção (2ppb)

CONCENTRAÇÕES DOS ALDEÍDOS – 1ª FASE – C.CÉSAR

DATA	HORÁRIO	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)	DATA	HORÁRIO	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)
02/09/1996	13:00-14:00	5	8	24/10/1996	04:00-06:00	*	*
02/09/1996	14:00-16:00	7	8	24/10/1996	06:00-08:00	*	*
02/09/1996	16:00-18:00	8	12	24/10/1996	08:00-10:00	*	3
02/09/1996	18:00-20:00	12	17	24/10/1996	10:00-12:00	3	10
02/09/1996	20:00-22:00	11	15	24/10/1996	12:00-14:00	3	7
02/09/1996	22:00-24:00	13	15	24/10/1996	14:00-16:00	4	3
03/09/1996	00:00-02:00	5	6	24/10/1996	16:00-18:00	4	3
03/09/1996	02:00-04:00	3	3	24/10/1996	18:00-20:00	5	5
03/09/1996	04:00-06:00	3	3	24/10/1996	20:00-22:00	3	*
03/09/1996	06:00-08:00	10	9	24/10/1996	22:00-24:00	5	*
03/09/1996	08:00-10:00	13	14	24/10/1996	00:00-02:00	3	*
03/09/1996	10:00-12:00	10	11	25/10/1996	02:00-04:00	3	*
01/10/1996	14:00-16:00	3	5	25/10/1996	04:00-06:00	*	*
01/10/1996	16:00-18:00	3	9	25/10/1996	06:00-08:00	9	5
01/10/1996	18:00-20:00	2	7	25/10/1996	08:00-10:00	13	9
01/10/1996	20:00-22:00	2	8	25/10/1996	10:00-12:00	13	15
01/10/1996	22:00-24:00	3	7	25/10/1996	12:00-14:00	22	23
02/10/1996	00:00-02:00	2	3	30/10/1996	12:00-14:00	8	15
02/10/1996	02:00-04:00	*	5	30/10/1996	14:00-16:00	8	15
02/10/1996	04:00-06:00	*	5	30/10/1996	16:00-18:00	7	12
02/10/1996	06:00-08:00	7	6	30/10/1996	18:00-20:00	6	12
02/10/1996	08:00-10:00	11	12	30/10/1996	20:00-22:00	7	14
02/10/1996	10:00-12:00	7	14	30/10/1996	22:00-24:00	7	13
02/10/1996	12:00-14:00	8	13	31/10/1996	00:00-02:00	4	7
17/10/1996	14:00-16:00	9	8	31/10/1996	02:00-04:00	*	5
17/10/1996	16:00-18:00	6	10	31/10/1996	04:00-06:00	2	6
17/10/1996	18:00-20:00	6	10	31/10/1996	06:00-08:00	8	15
17/10/1996	20:00-22:00	8	11	31/10/1996	08:00-10:00	16	30
17/10/1996	22:00-24:00	7	9	31/10/1996	10:00-12:00	11	16
18/10/1996	00:00-02:00	4	4	05/11/1996	16:00-18:00	3	4
18/10/1996	02:00-04:00	3	2	05/11/1996	18:00-20:00	2	*
18/10/1996	04:00-06:00	3	3	05/11/1996	20:00-22:00	3	3
18/10/1996	06:00-08:00	12	10	05/11/1996	22:00-24:00	2	4
18/10/1996	08:00-10:00	16	24	06/11/1996	00:00-02:00	*	*
18/10/1996	10:00-12:00	13	18	06/11/1996	02:00-04:00	*	2
18/10/1996	12:00-14:00	7	11	06/11/1996	04:00-06:00	*	*
23/10/1996	14:00-16:00	7	9	06/11/1996	06:00-08:00	8	7
23/10/1996	16:00-18:00	4	6	06/11/1996	08:00-10:00	11	11
23/10/1996	18:00-20:00	4	5	06/11/1996	10:00-12:00	6	12
23/10/1996	20:00-22:00	3	4	06/11/1996	12:00-14:00	5	8
23/10/1996	22:00-24:00	*	9	06/11/1996	14:00-16:00	5	7
24/10/1996	00:00-02:00	*	6	27/11/1996	12:00-14:00	5	9
24/10/1996	02:00-04:00	*	*	27/11/1996	14:00-16:00	2	4

CONCENTRAÇÕES DOS ALDEÍDOS – 1ª FASE – C.CÉSAR
(CONT.)

DATA	HORÁRIO	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)	DATA	HORÁRIO	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)
27/11/1996	16:00-18:00	3	4	17/12/1996	18:00-20:00	10	11
27/11/1996	18:00-20:00	2	2	17/12/1996	20:00-22:00	8	7
27/11/1996	20:00-22:00	*	*	17/12/1996	22:00-24:00	5	5
27/11/1996	22:00-24:00	3	3	18/12/1996	00:00-02:00	3	4
28/11/1996	00:00-02:00	*	*	18/12/1996	02:00-04:00	*	3
28/11/1996	02:00-04:00	*	*	18/12/1996	04:00-06:00	*	3
28/11/1996	04:00-06:00	*	*	18/12/1996	06:00-08:00	9	8
28/11/1996	06:00-08:00	7	7	18/12/1996	08:00-10:00	6	7
28/11/1996	08:00-10:00	6	10	18/12/1996	10:00-12:00	6	6
28/11/1996	10:00-12:00	4	8	18/12/1996	12:00-14:00	*	5
16/12/1996	14:00-16:00	8	10	18/12/1996	14:00-16:00	5	8
16/12/1996	16:00-18:00	8	6	27/12/1996	12:00-14:00	6	7
16/12/1996	18:00-20:00	7	6	27/12/1996	14:00-16:00	6	9
16/12/1996	20:00-22:00	7	8	27/12/1996	16:00-18:00	6	9
16/12/1996	22:00-24:00	10	8	27/12/1996	18:00-20:00	7	9
17/12/1996	00:00-02:00	5	4	27/12/1996	20:00-22:00	4	7
17/12/1996	02:00-04:00	2	*	27/12/1996	22:00-24:00	3	6
17/12/1996	04:00-06:00	*	*	28/12/1996	00:00-02:00	3	5
17/12/1996	06:00-08:00	7	9	28/12/1996	02:00-04:00	*	3
17/12/1996	08:00-10:00	9	12	28/12/1996	04:00-06:00	*	4
17/12/1996	10:00-12:00	4	6	28/12/1996	06:00-08:00	8	10
17/12/1996	12:00-14:00	4	8	28/12/1996	08:00-10:00	6	14
17/12/1996	16:00-18:00	10	11	28/12/1996	10:00-12:00	7	13

* =abaixo do limite de detecção (2ppb)

CONCENTRAÇÕES DOS ALDEÍDOS – 2ª FASE – C.CÉSAR

DATA	HORÁRIO	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)	DATA	HORÁRIO	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)
10/07/1997	12:00-14:00	6	8	18/07/1997	02:00-04:00	2	4
10/07/1997	14:00-16:00	5	8	18/07/1997	04:00-06:00	3	3
10/07/1997	16:00-18:00	5	9	18/07/1997	06:00-08:00	2	4
10/07/1997	18:00-20:00	7	11	18/07/1997	08:00-10:00	4	5
10/07/1997	20:00-22:00	10	18	18/07/1997	10:00-12:00	4	7
10/07/1997	22:00-24:00	16	27	18/07/1997	12:00-14:00	3	5
11/07/1997	00:00-02:00	8	18	28/07/1997	12:00-14:00	6	9
11/07/1997	02:00-04:00	3	10	28/07/1997	14:00-16:00	5	8
11/07/1997	04:00-06:00	*	4	28/07/1997	16:00-18:00	6	10
11/07/1997	06:00-08:00	3	6	28/07/1997	18:00-20:00	10	15
11/07/1997	08:00-10:00	8	16	28/07/1997	20:00-22:00	14	25
11/07/1997	10:00-12:00	*	*	28/07/1997	22:00-24:00	8	15
11/07/1997	12:00-14:00	5	7	29/07/1997	00:00-02:00	5	13
11/07/1997	14:00-16:00	3	5	29/07/1997	02:00-04:00	4	10
11/07/1997	16:00-18:00	2	4	29/07/1997	04:00-06:00	3	8
11/07/1997	18:00-20:00	2	6	29/07/1997	06:00-08:00	6	11
11/07/1997	20:00-22:00	3	5	29/07/1997	08:00-10:00	12	24
11/07/1997	22:00-24:00	*	4	29/07/1997	10:00-12:00	10	14
12/07/1997	00:00-02:00	3	3	29/07/1997	12:00-14:00	*	*
12/07/1997	02:00-04:00	*	4	29/07/1997	14:00-16:00	7	9
12/07/1997	04:00-06:00	3	*	29/07/1997	16:00-18:00	9	12
12/07/1997	06:00-08:00	3	3	29/07/1997	18:00-20:00	10	12
12/07/1997	08:00-10:00	4	6	29/07/1997	20:00-22:00	11	15
12/07/1997	10:00-12:00	7	8	29/07/1997	22:00-24:00	14	24
16/07/1997	12:00-14:00	6	9	30/07/1997	00:00-02:00	7	15
16/07/1997	14:00-16:00	8	10	30/07/1997	02:00-04:00	4	9
16/07/1997	16:00-18:00	8	12	30/07/1997	04:00-06:00	2	5
16/07/1997	18:00-20:00	9	14	30/07/1997	06:00-08:00	7	16
16/07/1997	20:00-22:00	10	15	30/07/1997	08:00-10:00	20	33
16/07/1997	22:00-24:00	16	27	30/07/1997	10:00-12:00	10	16
17/07/1997	00:00-02:00	11	24	30/07/1997	12:00-14:00	5	7
17/07/1997	02:00-04:00	6	12	03/08/1997	12:00-14:00	6	9
17/07/1997	04:00-06:00	3	6	03/08/1997	14:00-16:00	5	7
17/07/1997	06:00-08:00	6	10	03/08/1997	16:00-18:00	6	7
17/07/1997	08:00-10:00	15	21	03/08/1997	18:00-20:00	6	7
17/07/1997	10:00-12:00	18	31	03/08/1997	20:00-22:00	6	11
17/07/1997	12:00-14:00	*	*	03/08/1997	22:00-24:00	6	8
17/07/1997	14:00-16:00	5	9	04/08/1997	00:00-02:00	2	4
17/07/1997	16:00-18:00	5	6	04/08/1997	02:00-04:00	4	3
17/07/1997	18:00-20:00	6	7	04/08/1997	04:00-06:00	3	4
17/07/1997	20:00-22:00	8	10	04/08/1997	06:00-08:00	4	7
17/07/1997	22:00-24:00	6	8	04/08/1997	08:00-10:00	7	9
18/07/1997	00:00-02:00	5	6	04/08/1997	10:00-12:00	10	13

CONCENTRAÇÕES DOS ALDEÍDOS – 2ª FASE – C.CÉSAR
(CONT.)

DATA	HORÁRIO	FORMAL (ppb)	ACETAL (ppb)	DATA	HORÁRIO	FORMAL	ACETAL
27/08/1997	12:00-14:00	8	15	03/09/1997	12:00-14:00	8	11
27/08/1997	14:00-16:00	8	15	03/09/1997	14:00-16:00	8	12
27/08/1997	16:00-18:00	6	12	03/09/1997	16:00-18:00	8	11
27/08/1997	18:00-20:00	5	9	03/09/1997	18:00-20:00	9	13
27/08/1997	20:00-22:00	4	8	03/09/1997	20:00-22:00	13	19
27/08/1997	22:00-24:00	7	10	03/09/1997	22:00-24:00	13	22
28/08/1997	00:00-02:00	5	6	04/09/1997	00:00-02:00	13	23
28/08/1997	02:00-04:00	3	6	04/09/1997	02:00-04:00	9	20
28/08/1997	04:00-06:00	*	4	04/09/1997	04:00-06:00	7	22
28/08/1997	06:00-08:00	5	9	04/09/1997	06:00-08:00	13	30
28/08/1997	08:00-10:00	9	16	04/09/1997	08:00-10:00	27	40
28/08/1997	10:00-12:00	10	15	04/09/1997	10:00-12:00	10	14
28/08/1997	12:00-14:00	6	12	08/09/1997	12:00-14:00	7	11
28/08/1997	14:00-16:00	5	10	08/09/1997	14:00-16:00	7	12
28/08/1997	16:00-18:00	6	10	08/09/1997	16:00-18:00	8	14
28/08/1997	18:00-20:00	6	12	08/09/1997	18:00-20:00	12	20
28/08/1997	20:00-22:00	8	15	08/09/1997	20:00-22:00	12	20
28/08/1997	22:00-24:00	5	11	08/09/1997	22:00-24:00	11	18
29/08/1997	00:00-02:00	3	5	09/09/1997	00:00-02:00	8	13
29/08/1997	02:00-04:00	3	5	09/09/1997	02:00-04:00	5	9
29/08/1997	04:00-06:00	*	4	09/09/1997	04:00-06:00	3	6
29/08/1997	06:00-08:00	5	10	09/09/1997	06:00-08:00	7	10
29/08/1997	08:00-10:00	13	23	09/09/1997	08:00-10:00	9	12
29/08/1997	10:00-12:00	13	26	09/09/1997	10:00-12:00	9	13
02/09/1997	12:00-14:00	6	12	09/09/1997	12:00-14:00	9	12
02/09/1997	14:00-16:00	5	10	09/09/1997	14:00-16:00	8	11
02/09/1997	16:00-18:00	5	8	09/09/1997	16:00-18:00	8	15
02/09/1997	18:00-20:00	6	9	09/09/1997	18:00-20:00	10	13
02/09/1997	20:00-22:00	11	16	09/09/1997	20:00-22:00	11	15
02/09/1997	22:00-24:00	10	14	09/09/1997	22:00-24:00	10	13
03/09/1997	00:00-02:00	6	7	10/09/1997	00:00-02:00	7	10
03/09/1997	02:00-04:00	5	7	10/09/1997	02:00-04:00	*	4
03/09/1997	04:00-06:00	7	10	10/09/1997	04:00-06:00	*	3
03/09/1997	06:00-08:00	10	16	10/09/1997	06:00-08:00	*	4
03/09/1997	08:00-10:00	19	27	10/09/1997	08:00-10:00	*	5
03/09/1997	10:00-12:00	16	24	10/09/1997	10:00-12:00	2	7

* =abaixo do limite de detecção (2ppb)

Data Aquis.: 01/03/04

Indic.:

Evento:

Processo: 100

Data Tomba: