

Antonio H. Miguel

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 20780 - 01498 - São Paulo - SP

ABSTRACT

URBAN AIR POLLUTION IN BRAZIL: AN OVERVIEW.

Some progress has been achieved in controlling air pollutants in large Brazilian urban centers. For example, along the past decade and a half, the atmospheric concentration of particulate lead has decreased as a result of the increased use of ethanol as an automotive fuel. Similarly carbon monoxide emissions by ethanol-fueled vehicles are substantially lower than by their gasoline counterparts. On the other hand, the use of ethanol on a large scale increased the direct emissions of aldehydes and also of ethanol, a primary pollutant which is an important precursor of secondary aldehydes. In addition, there are indications that increased use of ethanol may lead to increased levels of atmospheric PAN. In this article, after describing Brazil's current National Ambient Air Quality Standard for gaseous and particulate pollutants, we discuss the major conclusions of selected research studies, carried out over the past 13 years, which led to our current understanding of the sources and characteristics of organic and inorganic pollutants present in the air of our large urban centers. Emphasis is given to the unique urban air pollution problem derived from the use of alcohol fuels in Brazil over the past 17 years. Finally, we point out specific research problems which need attention by the scientific community.

Keywords: Air pollution; Urban pollution; Ethanol fuel; PAN

INTRODUÇÃO

A atmosfera urbana pode ser vista como um reator gigante contendo um sistema que consiste de uma mistura complexa de material particulado (aerossóis) e gasoso. Esse sistema contém poluentes primários, emitidos para o ar diretamente das fontes, e secundários (e.g. peroxiacetil nitrato (PAN), ozônio, chuva ácida) formados através de reações dos poluentes primários no ar. A dinâmica desse sistema depende principalmente de reações atmosféricas, da deposição úmida e seca e da meteorologia. Os poluentes atmosféricos podem afetar uma variedade de receptores, como por exemplo seres humanos, animais, plantas, materiais naturais e sintéticos, trabalhos de arte, ecossistemas aquáticos, e muitos outros. Adicionalmente, os poluentes atmosféricos afetam propriedades atmosféricas da seguinte maneira: redução da visibilidade, alteração na taxa de formação de neblina e da precipitação, alterações na radiação solar e na distribuição de temperatura e vento.

A amostragem, seguida da caracterização química e física detalhada do sistema da *poluição do ar* constitui a primeira etapa do processo de avaliação dos parâmetros que afetam a *qualidade do ar*. Pesquisas conduzidas nos últimos 13 anos proveram algumas melhorias em protocolos de amostragem e importantes contribuições na obtenção de uma base de dados sobre a concentração de poluentes urbanos particulados e gasosos, características físicas, mutagenicidade, efeitos da meteorologia e de mudanças na política de uso de combustíveis na qualidade do ar.

Em termos gerais, algum progresso foi conseguido na diminuição da concentração de alguns poluentes atmosféricos

presentes no ar de nossos grandes centros urbanos. Por exemplo, a concentração atmosférica de chumbo particulado foi diminuído à medida que os aditivos de chumbo da gasolina antiga foram substituídos por etanol anidro em veículos leves. Essa mudança na política de uso de combustíveis reduziu também as emissões diretas de monóxido de carbono. Por outro lado, o uso em larga escala de álcoois como combustível aumentou a emissão direta de aldeídos e álcoois, duas importantes classes de compostos que participam diretamente na formação do "smog" fotoquímico atmosférico.

Apesar dos avanços conseguidos em termos da caracterização de poluentes primários e secundários, muitos problemas e áreas de incerteza permanecem. Neste artigo, após uma breve descrição dos atuais padrões nacionais de qualidade do ar, discutimos as principais conclusões de pesquisas científicas selecionadas, conduzidas ao longo dos últimos 13 anos, que proporcionaram nosso conhecimento atual das fontes, processos químicos e características dos poluentes do ar de centros urbanos brasileiros. Finalmente, após um breve diagnóstico, apontamos algumas áreas de pesquisa em poluição atmosférica urbana que necessitam maior atenção por parte da nossa comunidade de pesquisadores. Não foi a intenção do autor, e nem seria possível nas poucas páginas aqui alocadas, discutir todos os resultados de pesquisas já realizadas em nosso país e sim dar uma visão geral do estado atual do conhecimento.

PADRÕES DE QUALIDADE DO AR NO BRASIL E O PROCONVE

A partir do início da década dos anos 70, foram estabelecidas algumas agências nacionais e estaduais de monitoramento e controle da poluição ambiental. O catalisador foi o rápido desenvolvimento industrial que ocorria então no Brasil (e em outros países da América do Sul). Somente a partir do início da década dos anos 80, os resultados de investigações sistemáticas sobre a composição química de aerossóis e gases atmosféricos poluentes presentes em algumas de nossas cidades começaram a aparecer na literatura.

Em 1976, a portaria nº 231 da SEMA (governo federal) e o decreto estadual (SP) nº 8468 estabeleceram, respectivamente, padrões nacional e estadual de qualidade do ar para quatro poluentes atmosféricos: partículas em suspensão, dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO) e oxidantes fotoquímicos. Em 1990, os Padrões Nacionais de Qualidade do Ar (PNQA) foram ampliados pelo IBAMA para outros poluentes (Tabela 1). Graças a essas importantes ações legislativas, vários estados estabeleceram agências de controle e monitoração ambiental e conheceram a qualidade do ar de seus centros urbanos. Por exemplo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) vem operando em São Paulo uma rede manual de monitoramento do ar desde 1973 (SO₂, enxofre/fumaça) e uma rede automática de monitoramento de vários poluentes atmosféricos regulamentados desde 1981^{1,2}.

À medida que a poluição industrial no Brasil foi sendo controlada através da instalação de equipamentos antipoluição (veja por exemplo o artigo de Alonso e Godinho nesta edição) e mudança de atividades industriais pesadas para longe dos

Tabela 1 - Padrões Nacionais de Qualidade do Ar (portaria normativa Nº 348 de 14/03/90).

Poluente	Tempo de Amostragem (horas)	Padrão Primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrão Secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Método de Medição
Partículas totais em suspensão	24	240 (a)	150	Amostrador de grande volume
	MGA	80	60	
SO ₂	24	365 (a)	100	Pararosanilina
	MAA	80	40	
CO	1	40.000 (a) (35 ppm)	40.000 (35 ppm)	IV não dispersivo
	8	10.000 (a) (9 ppm)	10.000 (9ppm)	
O ₃	1	160 (a)	160	Quimioluminescência
Fumaça	24	150 (a)	100	Refletância
	MAA	60	40	
Partículas Inaláveis	24	150 (a)	150	Separação Inercial/ Filtração
	MAA	50	50	
NO ₂	1	320 (a)	190	Quimioluminescência
	MAA	100	100	

(a) não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

MGA = média geométrica anual

MAA = média aritmética anual

Fonte: CETESB - 1991. Ref. 1

centros urbanos, aumentou a contribuição relativa dos veículos automotores à carga diária de poluentes emitidos para a atmosfera.

Durante vários anos, alguns motivos foram alegados (ex. alto custo) para o não fornecimento de veículos brasileiros equipados com sistema de catalisador para reduzir os poluentes emitidos pelo sistema de exaustão. Depois, o principal motivo alegado pelas montadoras passou a ser a falta de uniformidade na qualidade dos combustíveis distribuídos nacionalmente. Assim, nossos veículos, cada vez mais, aumentavam sua participação na poluição atmosférica de nossos centros urbanos. Parece-nos que o problema da qualidade dos combustíveis nacionais foi resolvido, tendo em vista que algumas montadoras já anunciaram que seus veículos leves novos saem de fábrica com catalisadores "antipoluição" instalados. Se os catalisadores durarem os 50.000 km previstos sem perda de eficiência, poderemos esperar uma grande redução nas emissões atmosféricas por essa fonte.

Em 1986, tentando atenuar, especificamente, a poluição veicular, a Secretaria de Meio Ambiente aprovou uma resolução que criou um programa nacional de controle de emissões veiculares³. Estimativas indicam que, no ano de 1999, o cumprimento desse programa deveria resultar em reduções significativas de poluentes emitidos pelo cano de exaustão de veículos: 63% para CO, 50% para hidrocarbonetos e 35% para NO_x⁴. Os efeitos das condições de tráfego na emissão de poluentes para a cidade de São Paulo foram também avaliados⁵.

O AEROSSOL URBANO

O aerossol urbano é uma mistura complexa envolvendo centenas, talvez milhares de diferentes compostos químicos inorgânicos e orgânicos, presentes no estado sólido ou líquido em níveis que variam de alguns % a partes por bilhão. O aerossol atmosférico constitui uma mistura de componentes primários (e.g. fuligem, poeira, sal marinho) que formam seu núcleo, e secundários (e.g. nitratos, sulfatos) em camadas mais externas, produzidos por reações de superfície com poluentes gasosos. O transporte do aerossol atmosférico é controlado por suas propriedades dinâmicas e pela meteorologia. A contribuição individual de diferentes fontes de poluição para a atmosfera pode ser avaliada usando o Modelo Balanço de Massa Química (BMQ), desenvolvido por Friedlander e seus colaboradores no início dos anos 70⁶.

Aerossóis com diâmetros menores que cerca de 2 μm são responsáveis pela redução severa da visibilidade em cidades como São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte e outras. Como mostraremos neste artigo, aerossóis inaláveis (com diâmetros aerodinâmicos, d_p , menores que 10 μm) podem carregar compostos mutagênicos para as regiões profundas do trato respiratório humano. Em várias cidades do Brasil e do mundo, a redução da concentração de partículas finas ainda constitui um sério desafio às agências de controle da poluição atmosférica. As propriedades dinâmicas das partículas submicrométricas ($d_p < 1 \mu\text{m}$) são muito parecidas com as de gases o que dificulta a remoção desses aerossóis por dispositivos de controle em grande escala, como por exemplo os precipitadores eletrostáticos⁶.

Partículas Totais em Suspensão (PTS), Material Particulado Inalável (MPI) e Elementos em Nível Traço. A partir de meados dos anos 70, a CETESB em São Paulo e a Fundação de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA) no Rio de Janeiro realizaram os primeiros levantamentos sobre a concentração de PTS, respectivamente, na atmosfera das cidades de São Paulo e do Rio de Janeiro. O primeiro conjunto de dados, obtido de forma rotineira em 1975, sobre a concentração de PTS (e dióxido de enxofre) na atmosfera de cidades brasileiras e de outros países latino-americanos foi publicado em 1984 num relatório da WHO/UNEP⁷.

Em 1980, constatou-se uma correlação entre as concentrações de metais, PTS e fatores meteorológicos de dispersão, mostrando que há uma variação sazonal nítida das concentrações de PTS e diversos elementos (Pb, Cu, Cd, Cr, Mn, Ni, Fe, K, V, Zn e Na) medidos na atmosfera da cidade do Rio de Janeiro⁸⁻¹⁰. Apesar de não ter sido verificado um decréscimo nas concentrações de material particulado em dois locais de estudo após a desativação dos incineradores de lixo do Rio de Janeiro, houve uma queda acentuada nas concentrações de Cd, Cr e Pb, atribuída pelos autores à interrupção desta fonte poluidora¹⁰. As concentrações de PTS medidas em dois distritos do Rio de Janeiro⁸⁻¹⁰ variaram em torno de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, muito acima da média geométrica anual do PNQA (Tabela 1). Outro importante resultado foi a constatação de que as concentrações de chumbo na atmosfera de Copacabana e de São Cristóvão mostraram uma relação direta com os teores deste elemento adicionado à gasolina¹¹. Constatações como essa, observadas também em várias cidades estrangeiras, incentivaram a busca de agentes antidetonantes substitutos, isentos de chumbo, que é conhecidamente tóxico para os seres humanos. No Brasil, o uso do etanol hidratado como combustível de veículos leves eliminou a necessidade do uso de antidetonantes à base de chumbo. Apesar disso, em alguns de nossos estados, continua a prática da adição de chumbo à gasolina.

Em 1984, em nosso estudo de duas semanas contínuas, denominado RIO-JACS-I¹² (Rio de Janeiro Aerosol Characterization Study), realizado em um local fortemente afetado por emissões veiculares, constatamos que, em amostras diurnas, a concentração média de MPI era maior (80,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) do que em amostras noturnas (58,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). À noite, diminui o movimento veicular e ocorre deposição seca mais acentuada das partículas (gravitacional e difusional), devido à diminuição da velocidade dos ventos e mudanças de direção. As concentrações médias do MPI estavam mais altas do que em mui-

tas cidades dos EUA¹². Aplicação do BMQ a dados dessas amostras revelou¹³ as fontes de emissão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Estimativas da Contribuição de Fontes com o Material Particulado Inalável na Cidade do Rio de Janeiro.

Fonte	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ calculada	% de Massa de MPI*
Solo ressuspenso	24,0	27,9
Veículos automotores	17,6	19,8
Aerosol marinho	7,02	7,89
Óleo residual	2,3	2,59
Sulfato secundário	3,19	3,59
Total	54,91	61,77

MPI = 88,94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

* diâmetros aerodinâmicos menores que 15 μm nos coletores usados.

Fonte: Miguel e Korn, 1986, ref. 13

Nota-se a forte contribuição relacionada com a resuspensão de poeira e com fonte veicular (característica típica de nossos grandes centros urbanos). Cerca de 62% da massa total de MPI foi alocada nesse estudo. Tendo em vista que cerca de 20% do MPI são secundários¹⁴, permanecem ainda desconhecidas as fontes que contribuem com os outros cerca de 20% do MPI presente no ar do Rio.

Na cidade de Recife, resultados detalhados da concentração de elementos-traço (Cl, K, Na, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Ba e P) associados com PTS sugeriram que, na maioria dos casos observados, o nível de poluição inorgânica nessa cidade era menor que em cidades industrializadas da Europa ou Estados Unidos e que os automóveis contribuíam com a maior parte da poluição antropogênica nes-

sa cidade¹⁵.

Um estudo detalhado das propriedades da matéria particulada da atmosfera urbana de São Paulo¹⁶ revelou que o material particulado grosso ($d_p > 2 \mu\text{m}$) mostrou comportamento sazonal. As concentrações de inverno chegaram a ser o dobro das concentrações de verão enquanto que a fração fina teve um comportamento estável. Utilizando modelos receptores, foram identificadas nesse estudo as seguintes principais fontes de emissão de aerossóis¹⁶: 36% do particulado grosso proveniente de resuspensão de poeira do solo; 50% do particulado fino, devido à queima de combustíveis. Esse estudo revelou também que os principais compostos encontrados foram sulfatos e nitratos, tendo sido identificada também a presença de sal marinho.

Estudos da distribuição de tamanho de elementos-traço em função do tamanho de partículas presentes na atmosfera da cidade de São Paulo revelaram não haver, de maneira geral, nenhuma variação significativa na forma das distribuições para amostras coletadas entre 1976 e 1981¹⁷. A concentração de elementos-traço associados a aerossóis urbanos de São Paulo, Vitória, Salvador, Porto Alegre e Belo Horizonte indicaram claramente a participação dominante de componentes de solo (Al, Si, Ca, Fe) e de aerosol marinho (Na, Mg, Cl) em partículas grossas¹⁸. Com exceção de Vitória e Belo Horizonte, a fração fina é dominada por enxofre. A presença significativa de elementos-traço associados com atividades industriais foi constatada para as cidades de Vitória, Belo Horizonte, São Paulo e Porto Alegre¹⁸.

A incorporação de cádmio e chumbo por crianças residentes num raio de 900 m de uma fundição de chumbo localizada na cidade de Santo Amaro da Purificação, ao norte de Salvador, foi estudada em dois períodos diferentes: antes e depois de medidas reparadoras e mitigadoras¹⁹⁻²². O aparecimento de causas múltiplas de anemia foi avaliado para crianças que vivem perto de uma fundição de chumbo localizada na Bahia¹⁹

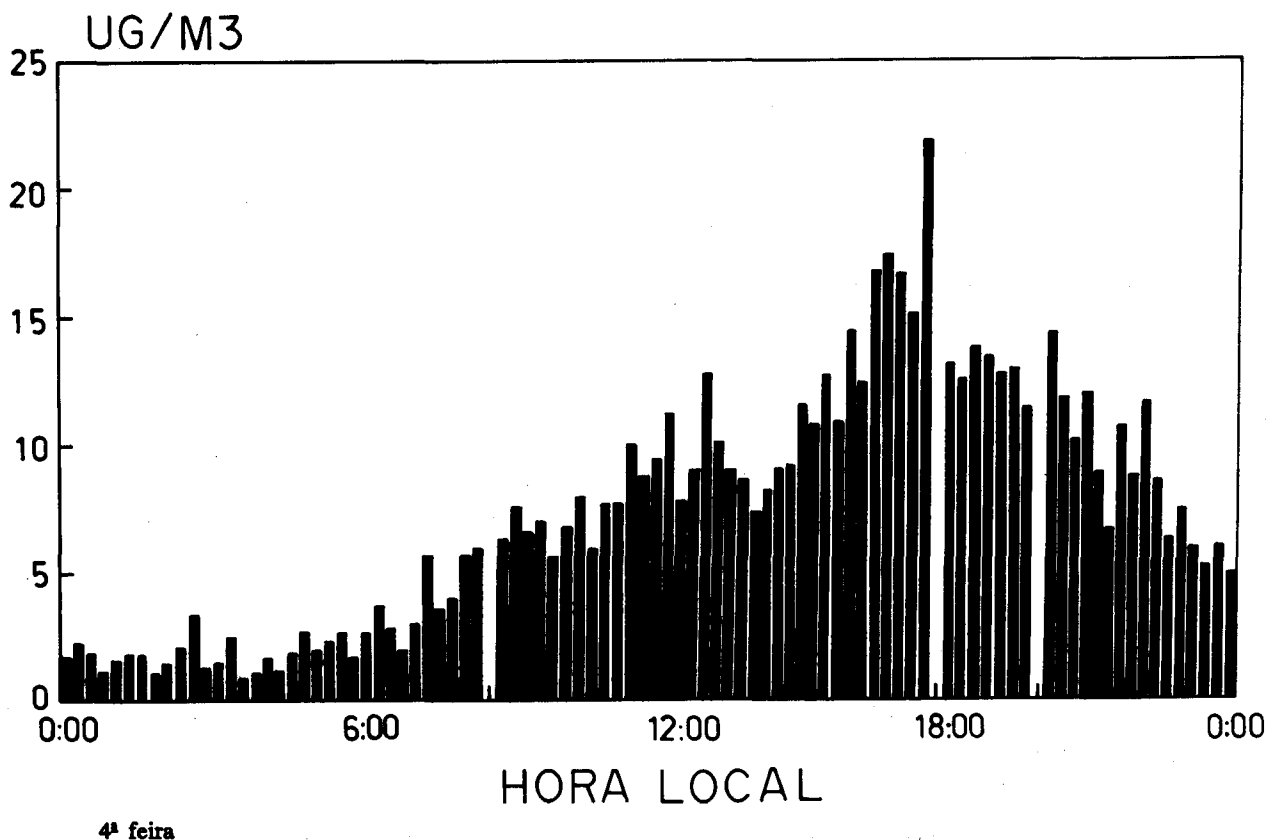


Figura 1 - Perfil temporal de fuligem medida em tempo real no ar de São Paulo. Fonte: Ref. 30.

Esses e outros estudos realizados nessa região permitiu seus autores concluir que as emissões atmosféricas que antecederam 1980 causaram enorme prejuízo à saúde infantil da área²⁰. A presença de chumbo e cádmio em cabelo humano de pescadores que residem perto dessa fundição foi também determinada²³. Maiores detalhes sobre esses estudos são apresentados e discutidos por Tavares nesta edição de Química Nova. A aplicação de um modelo receptor por análise multivariada em aerossóis coletados no bairro do Canela (Salvador) revelou uma matriz de variância de 92% atribuída a dois fatores principais: ressuspensão de solo e emissões veiculares²⁴.

Componentes particulados carbonáceos. A distribuição de tamanhos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), uma importante classe de compostos carbonáceos que inclui vários agentes mutagênicos, no ar da cidade do Rio de Janeiro (Ilha do Fundão)²⁵ revelou que mais de 60% da massa de benzo(a)pireno e benzo(ghi)perileno está associada a aerossóis com diâmetro médio geométrico menor que 0,71 μm ²⁶. O maior pico das distribuições (bimodais) de tamanho desses HPAs encontra-se em torno de 0,08 mm. Esses dados permitiram estimar a distribuição desses HPAs nos compartimentos nasofaríngeo, traquéia e árvore bronquial, e pulmonar do trato respiratório humano: respectivamente, 3%, 4% e 34%. Estimamos ainda que cerca de 8 ng de benzo(a)pireno são depositadas diariamente no trato respiratório de humanos que respiram o ar dos locais mais poluídos da cidade do Rio de Janeiro²⁷. As distribuições de tamanho desses HPAs determinadas em aerossóis do interior do túnel Santa Bárbara (RJ) e do ar da Ilha do Fundão (RJ) são muito parecidas em forma, o que nos permitiu sugerir que as emissões veiculares constituem a principal fonte de emissão de HPAs para o ar da cidade. Amostras coletadas em períodos diurnos (7:00 às 19:00 hr) e noturnos (19:00 às 7:00) revelaram uma excelente correlação linear direta entre as concentrações individuais de 9 HPAs e a concentração de carbono elementar (fuligem)²⁸. Esses dados confirmaram a constatação de propostas de que os HPAs adsorvem na superfície da fuligem durante o processo de combustão à medida que cai rapidamente a temperatura do sistema quando esses produtos de combustão passam pelo cano de exaustão do veículo²⁹. Essas conclusões nos motivaram a conhecer em detalhe o perfil da variação temporal da concentração da fuligem na atmosfera da cidade de São Paulo. Nossa base de dados, obtida durante um período de um ano (dez.1990-dez.1991) revelou variações típicas entre 0,5 e 33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em dias úteis, aumentando em geral durante as primeiras horas da manhã, quando inicia a circulação de veículos (Figura 1)³⁰.

A reatividade atmosférica e o tempo de meia-vida de vários HPAs atmosféricos foi determinada para amostras coletadas na cidade do Rio de Janeiro no interior do túnel Santa Bárbara²⁵ e em uma região residencial de Vila Isabel³¹. Dados laboratoriais obtidos com amostras de Vila Isabel sugeriram que, sob condições meteorológicas prevalentes, todos os 9 HPAs estudados reagiram na superfície do filtro durante a amostragem e/ou sofreram perdas de desorção. Esses processos, também conhecidos como "artefatos de amostragem", seguiram cinética de primeira ordem^{31,32}. Esses trabalhos permitiram-nos concluir que, para se determinar a concentração real de espécies químicas reativas ou voláteis particuladas, faz-se necessário coletar, simultaneamente, 3 ou 4 amostras a diferentes velocidades faciais (vazão/área de coleta do filtro), obtendo-se o valor da concentração em $x=0$ no gráfico da concentração aparente em função da velocidade facial³³. Nossa investigação da possibilidade do uso de HPAs como traçadores de emissões veiculares nos permitiu concluir que, entre os 9 HPAs estudados, 3 deles benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno foram suficientemente estáveis para uso na alocação da contribuição veicular à massa de

PTS presente na atmosfera do Rio de Janeiro³⁴.

A especiação carbono-orgânico carbono volátil, a composição isotópica ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) e o conteúdo de ^{14}C , juntamente com dados de componentes inorgânicos e meteorológicos foram determinados para aerossóis presentes no ar da cidade do Rio de Janeiro³⁵. Esses dados e suas variações diurnas permitiram a identificação de fontes de emissão de aerossol carbonáceo para atmosfera da cidade do Rio de Janeiro³⁵, especificamente contribuições de fontes biogênicas, antropogênicas (principalmente fontes veiculares), e emissões de veículos a álcool. Esse estudo revelou também que a maior fonte de carbono elementar parece ser a frota de veículos a diesel (ônibus e caminhões)³⁵.

Várias classes de compostos carbonáceos particulados naturais e antropogênicos, incluindo BHT, ácidos carboxílicos, adipatos e ftalatos foram identificados e dosados em aerossóis coletados em vários sítios da cidade de São Paulo³⁶. Ácidos carboxílicos, álcoois, compostos carbonílicos, sulfonas, fenóis e ésteres de nitrato foram também identificados em aerossóis do ar da cidade de São Paulo³⁷. Estudos sobre a caracterização de nitratos e sulfatos em extratos orgânicos encontram-se atualmente em andamento³⁸.

Outros constituintes inorgânicos. A média geométrica da concentração de sulfato (como NH_4HSO_4) em amostras diurnas (5,03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) era maior que as de amostras noturnas (3,92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), constituindo cerca de 7,7% do MPI do Rio de Janeiro¹². Esses níveis são substancialmente menores que, por exemplo, no MPI de muitos centros urbanos americanos (entre 20 e 40%). As concentrações de sulfato determinadas durante o RIO-JACS-II (1985)^{14,39} situaram-se entre 1,67 e 23,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que a média estava cerca de duas vezes maior que as encontradas durante o RIO-JACS-I realizado no ano anterior¹². A concentração de SO_2 em Vila Isabel durante o RIO-JACS-II variou entre 4,2 e 74,2 ppbv³⁹. O pobre balançamento iônico (0,66 \pm 0,24) da soma dos equivalentes de cátions (H^+ , NH_4^+ , Na^+) dividido pela soma dos equivalentes dos ânions (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) não melhorou com a adição de Ca^{2+} aos dados de 1985¹⁴, sugerindo a presença de outros cátions, provavelmente associados à fração grossa do aerossol. Durante a campanha do SPACEX-I (São Paulo Atmosphere Characterization Experiment) realizada no campus da USP ao longo de 2 semanas no inverno de 1989, as concentrações de sulfato correlacionaram-se muito bem com as concentrações de amônio e de nitrato, indicando que praticamente todo sulfato de São Paulo se encontra associado apenas com esses dois cátions⁴⁰.

Chuva ácida. No Rio de Janeiro, a deposição ácida e acidez livre de amostras coletadas na Floresta da Tijuca, localizada quase dentro da região urbana da cidade, foi estudada para amostras coletadas em meados dos anos 80⁴¹. A composição química de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e amônio bem como dados sobre a pluviometria, pH e condutividade foram reportados⁴² para amostras de chuva coletadas na cidade universitária da USP, durante o SP CEX-I. O pH das amostras apresentou um valor médio 4,4, considerado típico de chuva ácida⁴². Determinações simultâneas de H_2O_2 , HSO_3^- , hidroxialquilsulfonatos, HCHO, CH_3CHO , pH, condutividade, fluoreto, nitrato, e sulfato foram feitas num estudo da acidificação da chuva realizado no mesmo local⁴³.

Atividade mutagênica e genotóxica. Usando três diferentes bioensaios (dois Ames e "microscreen"), as atividades genotóxica e mutagênica associadas com o MPI foram determinadas para amostras coletadas no Rio de Janeiro⁴⁴. Todas as amostras foram testadas com e sem ativação metabólica com S9. As atividades mutagênica e genotóxica máximas estavam, respectivamente, nas frações não polar (ciclohexano) e polar (acetona), indicando que esses dois bioensaios detectam dife-

rentes classes de compostos com diferentes eficiências. O envelhecimento oxidativo do aerossol foi indicado por um deslocamento em atividades nos dois ensaios, das frações menos polares no aerossol coletado durante o dia, para as frações polares (acetona) durante a noite. As atividades mutagênicas (TA98) e genotóxica, respectivamente 18 rev/m^3 e $1,4 \times 10^5 \text{ PFU/m}^3$, estavam entre 1,4 e 2,8 vezes mais altas do que para várias cidades americanas⁴⁴. Os efeitos biológicos da poluição do ar foram extensivamente estudados usando ratos após respirarem ar das cidades de São Paulo e Cubatão⁴⁵.

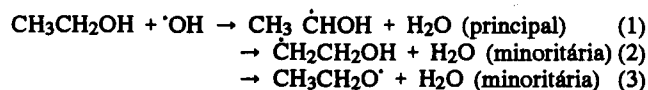
A FASE GASOSA URBANA

A fase gasosa urbana poluída contém milhares de substâncias que representam um grande número de classes de compostos químicos. Dos poluentes gasosos regulamentados pela portaria normativa N^o 348 (Tabela 1), devido à complexa cadeia de reações que controlam a sua concentração atmosférica, o ozônio constitui o poluente que apresenta maior dificuldade de controle no Brasil e em muitas outras cidades do mundo como por exemplo Los Angeles.

A poluição do ar provocada por veículos automotores leves e pesados é um problema muito sério nos grandes centros urbanos brasileiros e estrangeiros. As concentrações de CO excedem rotineiramente o PNQA para 8 horas (9 ppm) em quase todos os locais de amostragem da região metropolitana de São Paulo (RMSP)². Nessa região, as concentrações de SO₂ sofreram uma redução sensível nos últimos anos sendo que atualmente, na maioria das estações medidas, elas se situam bem abaixo dos padrões de qualidade do ar². Essa situação talvez não seja a mesma em outras regiões metropolitanas.

Oxidantes fotoquímicos e seus precursores. Esse termo se refere ao ozônio e outros oxidantes secundários (ex. PAN, HNO₃, H₂O₂) formados no chamado "smog" fotoquímico atmosférico. Dados da concentração de ozônio em vários bairros de São Paulo mostraram que, o padrão de qualidade do ar ($160 \mu\text{g/m}^3$) para esse importante poluente é rotineiramente excedido². O nível de atenção ($200 \mu\text{g/m}^3$) também é frequentemente ultrapassado², atingindo o nível de $500 \mu\text{g/m}^3$. Como dissemos, o controle do ozônio é um problema que continua desafiando órgãos de controle de poluição em todo o mundo. Por exemplo, nos EUA, mais de metade da população vive em áreas onde a concentração de ozônio excede os limites estabelecidos pelo PNQA.

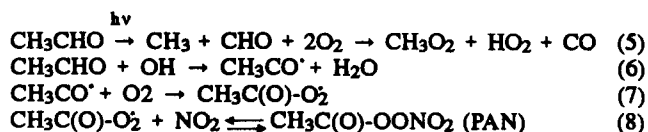
Poluentes de veículos a álcool (metanol e etanol) emitidos diretamente para a atmosfera incluem álcool não queimado e aldeídos (formaldeído e acetaldeído). A principal rota de remoção de álcoois é a reação com radicais $\cdot\text{OH}$, que envolve a abstração de átomo de H formando radicais hidroxialquila⁴⁶



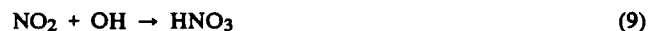
O radical hidroxialquila reage com oxigênio formando acetaldeído⁴⁶



A reação de acetaldeído com radicais OH, O₂ e NO₂ leva à formação do peroxiacetilnitrato (PAN)^{47,48}:



Durante a Experiência RIO-JACS-II, nossos resultados mostraram uma boa correlação entre as concentrações de acetaldeído e de PAN medidos simultaneamente no bairro da Gávea³⁹. Uma clara indicação de atividade fotoquímica durante essa experiência foi obtida através de dados da concentração de ácido nítrico (0,03-2,77 ppbv)³⁹, uma vez que sua principal fonte é a oxidação de NO₂, por radicais OH:



Os radicais hidroperoxila (HO₂) formados na fotólise do acetaldeído podem oxidar NO a NO₂ e OH, ou recombinar produzindo peróxido de hidrogênio⁴⁹:



As concentrações de H₂O₂ presentes no estado gasoso na atmosfera de centros urbanos variam entre algumas partes por trilhão a algumas partes por bilhão. Na atmosfera de São Paulo, as concentrações de H₂O₂ variaram entre 0,009 a 0,38 ppbv⁵⁰. Em Salvador as concentrações são mais altas: variaram entre 0,2 a 3,9 ppbv⁵¹. Na ausência de fontes diretas de H₂O₂ esses dados sugerem que a atmosfera de Salvador é mais reativa que a de São Paulo, o que poderia ser explicado em termos da diferença de latitude entre as duas cidades.

A emissão de acetaldeído por veículos a etanol é muito maior que por veículos movidos a gasolina. Tipicamente, em alguns veículos nacionais fabricados no início dos anos 80, as concentrações de acetaldeído emitidas diretamente para a atmosfera se situam na faixa entre 3,5 e 32 ppmv⁵². Reduções superiores a 70% foram observadas na concentração de aldeídos emitidos por veículos a etanol imediatamente após a instalação de catalisadores de Pt/Rh (5/1) em veículos nacionais⁵³. Entretanto, após cerca de 5.000 km rodados, usando o catalisador, as emissões de acetaldeído aumentaram acima dos níveis observados antes da instalação do catalisador⁵³. Estimamos que as emissões veiculares de formaldeído e acetaldeído para a atmosfera da região metropolitana de São Paulo são superiores a 12 ton/dia⁵³. Concentrações de acetaldeído e formaldeído encontradas em centros urbanos brasileiros estão listadas na Tabela 3.

A variação temporal de formaldeído e acetaldeído durante vários dias, mostrada nas figuras 2 e 3, é típica de locais urbanos fortemente impactados por emissões veiculares. As concentrações de formaldeído em centros urbanos brasileiros são altas, mas não muito mais altas que aquelas tipicamente encontradas em outros lugares do mundo. Do outro lado, as concentrações de acetaldeído são geralmente muito mais altas em

Tabela 3 - Concentrações (ppbv) de Aldeídos em Túneis e em Atmosfera Urbanas Brasileiras.

Local	HCHO	CH ₃ CHO	Referência
<i>Ar Ambiente (RJ)</i>			
Gávea (PUC)	2,4	4,0	39
Cosme Velho	4,8	3,8	54
Gávea, Jockey Club	5,2	8,3	55
Vila Isabel	21	42	39
<i>Túnel (RJ)</i>			
Rebouças, RJ	154	307	55
<i>Ar Ambiente (SP)</i>			
Campus/USP/SP, dia chuvoso	1,7-12,8	3,0-15,4	56
Congonhas, dias ensolarados	7,5-21,6	14,3-47,1	58
Congonhas, dias nublados	13,3-24,4	27,0-51,8	58
<i>Ar Ambiente (Salvador)</i>			
Rua Vitória	7,8	15,0	54
Campus Ondina	1,5-55,3	0,3-9,5	57

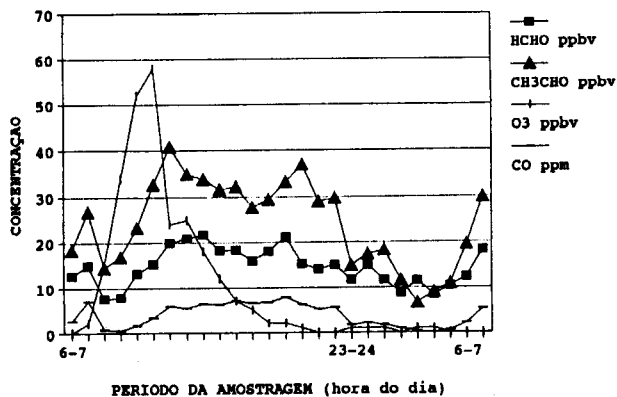


Figura 2. Perfil das concentrações de aldeídos, ozônio e monóxido de carbono obtido nos dias 9 e 10 de dezembro de 1988 na estação Congonhas da Cetesb. Fonte: Ref. 55.

nossos centros urbanos. Por isso as razões acetaldeído/formaldeído (em torno de 2), características de centros urbanos brasileiros devido ao uso de etanol em grande escala, são sempre mais altas que em outros lugares do mundo⁵⁴.

SPACEX-I: FORMALDEÍDO E ACETALDEÍDO

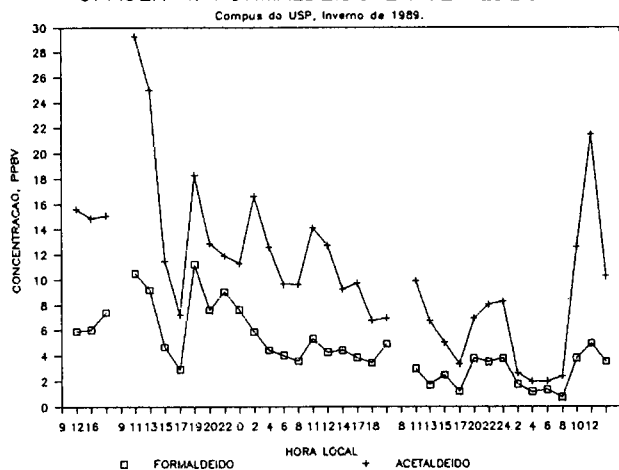


Figura 3. Perfil das concentrações de formaldeído obtidas em São Paulo em julho durante a SPACEX-I.

Médias horárias de aldeídos, ozônio, e monóxido de carbono, obtidas a longo de um período contínuo de 24 horas num local de tráfego intenso em Congonhas, S.P., mostraram que, durante o dia, as razões acetaldeído/formaldeído permaneceram relativamente constantes em torno de 2 (Figura 2), mudando para cerca de 1 no período noturno e retornando a cerca de 2 com o amanhecer⁵⁵. A relação aldeído/CO também manteve-se praticamente constante, possibilitando estimar, com boa exatidão, a concentração de aldeídos a partir dessa razão e das concentrações de CO medidas no local. A constância das razões acetaldeído/formaldeído e aldeídos/CO sugere que os aldeídos medidos são primários, ou seja, diretamente emitidos para a atmosfera. O pico do ozônio ocorreu às 11 horas, cerca de uma hora antes do pico do acetaldeído.

Nos anos de 1981, 1985 e 1990, a Cetesb realizou estudos extensivos sobre a concentração atmosférica de aldeídos em vários pontos da cidade de São Paulo, não tendo notado nenhuma alteração importante nos níveis medidos². Esse comportamento pode ser explicado por, pelo menos, dois fatores: (i) deposição seca e úmida acentuada e, (ii) a alta reatividade

atmosférica dos aldeídos. Sabemos com certeza que os aldeídos atmosféricos, especificamente o formaldeído e o acetaldeído, influenciam significativamente o processo de formação do "smog" fotoquímico, incluindo a aceleração da formação de produtos secundários e o aumento das concentrações máximas de ozônio⁵⁹. A seqüência de reações (5 a 8) que leva à formação de PAN mostra o importante papel desempenhado pelo NO₂ na química da poluição atmosférica. Os dados de NO_x no ano de 1990, nas três estações onde o poluente foi medido na RMSP, indicam que o padrão diário foi ultrapassado².

Vale ressaltar que a base de dados disponível no Brasil sobre a concentração atmosférica de hidrocarbonetos, álcoois e outros compostos orgânicos gasosos não nos permite estimar com segurança os efeitos da alcoolização da frota de veículos leves na concentração de importantes oxidantes fotoquímicos. Como já apontamos, um estudo preliminar mostrou uma boa correlação entre as concentrações de acetaldeído e de PAN medidos simultaneamente no bairro da Gávea³⁹.

A recente introdução de uma mistura combustível composta de etanol:metanol:gasolina (60:33:7 v/v) proporcionou algumas alterações importantes nas emissões primárias (Tabela 4). Com exceção das emissões de NO_x que são 10% maiores para a mistura 60:33:7, os outros poluentes listados são iguais ou menores que aqueles emitidos por veículos a álcool (primeira coluna, Tabela 4).

Tabela 4 - Variação Relativa da Emissão de Poluentes pelo Escapamento em Função da Adição de Outros Combustíveis ao Álcool.

Poluente	Álcool	5% Gasolina	33% Metanol + 7% Gasolina
CO	100	125	100
HC	100	110	90
NO _x	100	100	110
Aldeídos	100	100	55
Álcoois	100	100	80

HC = hidrocarbonetos, indicador de combustível não queimado

NO_x = óxidos de nitrogênio

Fonte: CETESB, 1991 - Ref. 2.

Ácidos carboxílicos. Em ambientes não urbanos, os ácidos orgânicos são responsáveis por até 64% de acidez total determinada em amostras de precipitação⁶⁰. Os ácidos carboxílicos resultam de emissões diretas por veículos automotores ou são formados *in situ* através de reações atmosféricas envolvendo hidrocarbonetos biogênicos e antropogênicos⁶¹. Na atmosfera de São Paulo, a concentração de ácido fórmico variou entre 0,75 ppbv e 2,87 ppbv e de ácido acético entre 1,01 ppbv e 2,68 ppbv, em amostras coletadas em períodos diurnos durante a SPACEX-I⁶². Os níveis médios de ácido acético em SP eram, em média 2,68 maiores que os de ácido fórmico, contrastando com resultados típicos de Los Angeles, onde os níveis médios de ácido fórmico e acético são aproximadamente iguais mas muito maiores, respectivamente entre 1-13 e 2-16 ppbv⁶¹. Essas diferenças talvez resultem do uso etanol em grande escala em nosso país.

ALGUMAS QUESTÕES CRÍTICAS QUE NECESSITAM ATENÇÃO

Oxidantes fotoquímicos. Para que se possa identificar quais poluentes têm contribuído com o aumento das concentrações de ozônio em nossos centros urbanos, precisamos desenvolver modelos matemáticos de previsão que levam em conta a cinética química e os fatores de emissão dos principais precur-

sores, e parâmetros meteorológicos (e.g. insolação e radiação) operacionais. Esses modelos exigem que os pesquisadores pensem além de suas capacidades tradicionais de técnicas de medição de poluentes do ar, tais como sacos de Teflon, criomostros, microcartuchos contendo reagentes seletivos, borbulhadores etc. para sistemas de alta sensibilidade que medem uma gama de compostos em tempo real, continuamente. A melhor maneira de se obter dados cinéticos relevantes é através de câmaras de "smog" contendo os reagentes (precursores) operadas sob condições meteorológicas que mais se aproximem das condições prevalentes em nossos centros urbanos. Sendo um país com grande vocação agrícola, precisamos estimar o valor das perdas de produtos agrícolas resultantes da ação de oxidantes fotoquímicos. Para se ter uma idéia do valor, estimativas atribuídas à perdas da agricultura e deterioração de materiais causadas por oxidantes fotoquímicos atmosféricos presentes no estado da Califórnia chegam a vários bilhões de dólares/ano. Os custos relacionados à manutenção da saúde humana ainda não estão contabilizados.

Queimadas e a poluição do ar urbano. Há indícios (ex. altíssimos níveis de ozônio em dias de domingo!) de que a prática de queimadas em lugares distantes poderá estar afetando a qualidade do ar de centros urbanos. É preciso desenvolver estudos no sentido de se verificar qual é o papel dos produtos de combustão de queimadas distantes na qualidade do ar dos centros urbanos.

Veículos movidos a álcool e misturas álcool-gasolina. Para podermos alimentar modelos de previsão da concentração atmosférica de poluentes como resultado de mudanças na política de uso de combustíveis, precisamos conhecer em detalhe, o perfil das emissões diretas (e.g. álcoois, aldeídos, NO_x, HC, SO₂, fuligem) de veículos representativos da frota nacional, não apenas de carros novos.

Interações poluentes-solos-plantas. Precisamos desenvolver estudos de laboratório e de campo relacionados com a interação de poluentes atmosféricos com solos (principalmente agriculturáveis) e plantas para melhor avaliarmos as causas das perdas da agricultura.

AGRADECIMENTOS

Os trabalhos do autor e seus alunos foram financiados por auxílios do CNPq, da FINEP, do BID/USP, bolsas de pós-graduação do CNPq e da CAPES, e auxílios da US Environmental Protection Agency para o National Center for Intermedia Transport Research da Universidade da Califórnia, Los Angeles. Agradecemos a FEEMA pela inestimável ajuda na realização de muitos trabalhos realizados no Rio de Janeiro nas estações de Vila Isabel e Gávea. Agradecemos também à CETESB pelo fornecimento de dados de ozônio e monóxido de carbono e também pelo acesso à estação de amostragem de Congonhas onde realizamos várias campanhas de amostragem. Agradecemos também Manuel C. Carneiro e Roberto Lirancos pela ajuda no laboratório.

REFERÊNCIAS

1. CETESB. Qualidade do ar no Estado de São Paulo - 1989. São Paulo, 1990.
2. CETESB. Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo - 1990. São Paulo, 1991.
3. Szwarc, A.; Branco, G.M.; A concept for automotive emission control in developing countries. 81th Annual Meeting of the Air Poll. Control Assoc., (1988), p 94.
4. Murgel, E.M.; Impacto Ambiental do Proconve. *Ambiente*, (1987), 1, 62.
5. Murgel, E.M.; Szwarc, A.; Condições de Tráfego e a Emissão de Poluentes. *Ambiente*, (1989), 3, 59.
6. Friedlander, S.K.; Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Behavior, John Wiley & Sons, N.Y., (1977).
7. WHO/UNEP, Urban Air Pollution 1973-1980. World Health Organization, Geneva, (1984).
8. Trindade, H.A.; Oliveira, A.E.; Pfeiffer, W.C.; Londres, H.; Costa-Ribeiro, C.; *Atmos. Environ.*, (1980), 14, 973.
9. Trindade, H.A.; Pfeiffer, Oliveira, A.E.; Londres, H.; Costa-Ribeiro, C.; *Ciência e Cultura*, (1981), 33, 996.
10. Trindade, H.A.; Pfeiffer, W.C.; Londres, H.; Costa-Ribeiro, C.; *Environ. Sci. Technol.*, (1981), 15, 84.
11. Trindade, H.A.; Pfeiffer, W.C.; *Atmos. Environ.*, (1982), 11, 2749.
12. Daisey, J.M.; Miguel, A.H.; de Andrade, J.B.; Pereira, P.A.P.; Tanner, R.L.J.; *Air Poll. Contr. Ass.*, (1987), 37, 15.
13. Miguel, A.H.; Korn, M. Chemical element balances and identification of inhalable particulate matter (IPM) sources in Rio de Janeiro., In *Aerosols: Formation and Reactivity*, Fissan e Friedlander, Edrs., Pergamon Press, (1986), 140-141.
14. Tanner, R.L.; Miguel, A.H.; *Aerosol Sci. Technol.*, (1989), 10, 213.
15. Dantas, C.C.; Amorim, W.M.; Van't Dack, L.; Van Grieken, R.; *Ciência e Cultura*, (1980), 32, 1525.
16. Andrade, M.F.; Propriedades da Matéria Particulada Inalável do Aerossol Atmosférico de São Paulo, Dissertação de mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo/SP (1986).
17. Orsini, C.; Artaxo, P.; Tabacniks, M.H.; *Ciência e Cultura*, (1984), 36, 823.
18. Orsini, C.; Tabacniks, M.; Artaxo, P.; Andrade, F., Kerr, A.; *Atmos. Environ.*, (1986), 20, 2259.
19. Carvalho, F.M.; Waldron, H.A.; Tavares, T.M.; Barreto, M.L.; Silvany-Neto, A.M.; *The Sci. Total Environ.*, (1984), 31, 71.
20. Tavares, T.M.; Rocha, V.C.; Poluição Atmosférica na Bahia de Todos os Santos: Estudos de Caso. Em publicação: Bahia, Análise e Dados (Centro de Estatística e Informação, Secretaria de Planejamento do Estado, (1992), 2, 15 pp.
21. Tavares, T.M.; Avaliação de Efeitos das Emissões de Cádmio e Chumbo em Santo Amaro, Bahia. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, (1990).
22. Silvany-Neto, A.M.; Carvalho, F.M.; Chaves, M.E.C.; Brandão, A.M.; Tavares, T.M.; *The Sci. Total Environ.* (1989), 78, 179.
23. Carvalho, F.M.; Tavares, T.M.; Linhares, P.; Souza, S.P.; Lead and cadmium concentration in the hair of fishermen from the Subaé River Basin, *Environ. Res.*, (1984b), 33, 300.
24. Macedo, M.A.; Andrade, J.B.; Korn, M.; Oliveira, E.; Genari, R.; Proposta de modelo receptor para a cidade de Salvador: Canela (Cidade Alta). Resumo no. QA-124 14^a Reunião Anual da S.B.Q., Suplemento de Química Nova, (1991), 14(2).
25. Miguel, A.H.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, (1982), 12, 17.
26. Miguel, A.H.; Rubenich, L.M.S.; Submicron size distributions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in combustion source emissions. In *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Biological Effects*. Bjorseth e Dennis, Edrs. Bettelle Press, (1980), 1077-1083.
27. Miguel, A.H. Química Analítica: A Chave da Evolução do Controle da Poluição Atmosférica. Palestra apresentada no 6^o Encontro Nacional de Química Analítica, Araraquara, S.P. Suplemento de Química Nova, (1991), 14(4).
28. Miguel, A.H.; Andrade, J.B.; Daisey, J.M.; Tanner, R.L. Weekday and weekend polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and elemental carbon profiles of atmospheric aerosols collected at a traffic-dominated site in Rio de Janeiro.

- In Aerosols Science, Industry, Health and Environment, Masuda, S.; Takahashi, K. Eds.; Pergamon Press, Oxford, (1990), pp. 923-926.
29. Miguel, A.H.; Friedlander, S.K.; *Atmos. Environ.*, (1978), 12, 2407.
30. Miguel, A.H.; Lirancos, R.; Fuligem atmosférica urbana: medição em tempo real. Resumo no. QA-122. 14ª Reunião Anual da S.B.Q., Suplemento de Química Nova, (1991), 14(2).
31. Miguel, A.H.; de Andrade, J.B.; Hering, S.V.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, (1986), 26, 265.
32. Andrade, J.B.; Transformações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Atmosféricos. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, R.J., 1986.
33. Miguel, A.H.; Andrade, J. Reactivity of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during aerosol sampling: effects of face velocities. In Aerosols: Formation and Reactivity, Fissan e Friedlander, Edrs. Pergamon Press, (1986), 519-522.
34. Miguel, A.H.; Pereira, P.A.P.; *Aerosol Sci. Technol.*, (1989), 10, 292.
35. Tanner, R.L.; Miguel, A.H.; *Aerosol Sci. Technol.*, (1989), 10, 213.
36. Massaro, S.; Roque, N.F.; Pontin, J.A.; In Aerosols Science, Industry, Health and Environment, Masuda, S. e Takahashi, K. Edrs.; Pergamon Press, Oxford, (1990), pp. 919-922.
37. Souza, S.R. e Carvalho, L.R.F. Aplicação de spot tests para a caracterização de classes de compostos em extratos orgânicos polares de aerossóis atmosféricos. Resumo no. QA-120. 14ª Reunião Anual da S.B.Q., Suplemento de Química Nova, (1991), 14(2).
38. Carvalho, L.R.F., Comunicação pessoal, 1992.
39. Tanner, R.L.; Miguel, A.H.; de Andrade, J.B.; Gaffney, J.S.; Streit, G.E.; *Environ. Sci. Technol.* (1988), 22, 1026.
40. Tanner, R.L.; Miguel, A.H.; Manuscrito em preparação, 1992.
41. Vieira da Silva Filho, E.; Ovalle, A.R.C.; Brown, I.F.; *Acid Rain*, (1987), 331.
42. Fornaro, A.; Serrano, S.H.P., e Gutz, I.R.G. Caracterização sequencial de chuvas em São Paulo, inverno de 1989. Resumo no. QA-125. 14ª Reunião Anual da S.B.Q., Suplemento de Química Nova, (1991), 14(2).
43. Yaico, D.T., Fornaro, A., e Gutz, I.G.R., Estudo da acidificação da chuva em São Paulo, primeiros resultados. Resumo nº QA-126. 14ª Reunião Anual da S.B.Q., Suplemento de Química Nova, (1991), 14(2).
44. Miguel, A.G.; Daisey, J.M.; Sousa, J.A.; *Environmental and Molecular Mutagenesis*, (1990), 15, 36.
45. Bohm, G.M.; Saldiva, P.H.N.; Gonçalves Pasqualucci, Massad, E.; De Arruda Martins, M.; Arayjo Zin, W.; Veras Cardoso, W.; Martins Pereira Criado, Komatsuzaki, M.; et al. Biological effects of air pollution in São Paulo and Cubatão.; *Environ. Res.*, (1989), 49, 208.
46. Grosjean, D.; Miguel, A.H. "Atmospheric Chemistry of Alcohol-Fuels: Ethanol, Acetaldehyde and PAN", Trabalho apresentado na 196th Meeting of the American Chemical Society, Div. of Environmental Chemistry, Los Angeles, (1988), p. 79-80.
47. Demerjian, K.L.; Kerr, J.A.; Calvert, J.G.; *Adv. Environ. Sci. Technol.*, (1974), 4, 1-262.
48. Schubert, B.B.; Schmidt, U.; Ehhalt, D.H.; In Proceedings of the 3rd Conference on Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants; Versino e Angeletti, Edrs.; Reidel, Dordrecht, The Netherlands, (1984) pp 44-52.
49. Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts, J.N.; Jr. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques; Wiley-Interscience, N.Y., (1986).
50. Gutz, I.G.R.; Tanimoto, Y.; Segundo, S.; SPACEX-I, Comunicação Pessoal, 1989.
51. Jacob, P.; Tavares, T.M.; Rocha, V.C.; Klockow, D.; *Atmos. Environ.*, (1990), 24A, 377.
52. Andrade, J.B.; Miguel, A.H.; *Química Nova*, (1985), 8, 356.
53. Miguel, A.H.; Andrade, J.B.; *J. Braz. Chem. Soc.* (1990), 1, 124.
54. Grosjean, D., Miguel, A.H., and Tavares, T.M.; Urban Air Pollution in Brazil: Acetaldehyde and other Carbonyls. *Atmos. Environ.*, (1990), 24B, 101.
55. Carvalho, C.R. "Estudo de Aldeídos e Oxidantes Fotoquímicos Presentes na Atmosfera das Cidades de São Paulo e do Rio de Janeiro", dissertação de mestrado, Departamento de Química, UFMG, em preparação, 1992.
56. Pomaleski, D.R.M. "Aldeídos Atmosféricos: Avaliação de Métodos e Parâmetros de Coleta e Concentrações Ambientais", Dissertação de mestrado, Instituto de Química, USP, em Preparação, 1992.
57. Andrade, J.B. Níveis Atmosféricos de Formaldeído e Acetaldeído em Salvador-Ba, Ciência e Cultura, suplemento, Resumo 09-D.2.8, (1989) 41, 582.
58. Miguel, A.H.; Carvalho, C.R. Aldeídos em Atmosferas Urbanas Brasileiras: Formação de Acetaldeído Secundário e Implicações sobre a Concentração Atmosférica de Oxidantes Fotoquímicos, Ciência e Cultura, Suplemento, Resumo 13-D.2.8, (1989) 41, 584.
59. Altshuler, A.P.; Cohen, I.R.; Purcell, T.C.; *Science*, (1967), 156, 937.
60. Keene, W.C.; Galloway, J.N.; Holdrenm J.D.; *J. Geophys. Res.*, (1983), C9, 5122.
61. Grosjean, D.; *Environ. Sci. Technol.*, (1989), 23, 1506.
62. Schilling, M. e Klockow, D. SPACEX-I, (1989), Comunicação pessoal.

Publicação Financiada pela FAPESP