

DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS NA ATMOSFERA URBANA DE SÃO PAULO. UMA ABORDAGEM ANALÍTICA E AMBIENTAL

Silvia R. Souza e Lilian R. F. Carvalho

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05599-970 - São Paulo - SP

Recebido em 2/5/96; aceito em 26/9/96

CARBOXYLIC ACIDS MEASUREMENTS IN URBAN AIR OF SÃO PAULO CITY. AN ANALYTICAL AND ENVIRONMENTAL APPROACH. In this work, analytical strategies are evaluated in order to measure accurately the ambient levels of atmospheric organic acids. Environmental considerations about the determination of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids from urban areas of São Paulo are described.

Keywords: carboxylic acids; analytical strategy; São Paulo urban atmosphere.

INTRODUÇÃO

A atmosfera urbana é constituída por várias classes de compostos, que dependendo da natureza e concentração podem afetar a saúde humana e os processos naturais do ecossistema.

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular tem sido encontrados na atmosfera em regiões urbanas, sub-urbanas e rurais^{1,2,3}. Os poluentes identificados nestas áreas incluem os ácidos monocarboxílicos alifáticos, como fórmico e acético, os ácidos dicarboxílicos alifáticos, como oxálico, os cetos-ácidos, como pirúvico, os hidróxi-ácidos, como glicólico, e os ácidos aromáticos, como benzóico. Os dados ambientais sobre estes componentes são ainda limitados, porém sabe-se que esta classe de compostos constitui aproximadamente 11% dos compostos orgânicos presentes no material particulado atmosférico. Os ácidos acético e fórmico na fase gasosa, têm sido encontrados na atmosfera, em concentrações relativamente altas⁴ e por outro lado, os ácidos oxálico, succínico e glutárico, são as espécies mais abundantes no material particulado atmosférico⁵.

Estima-se que os ácidos orgânicos representam uma fração de 16-35% da acidez livre nas águas de chuva, em ambientes urbanos e não urbanos⁶. Os ácidos acético e fórmico têm mostrado contribuir significativamente na precipitação ácida e também constituem a maior parte da acidez livre nas águas de chuva em algumas áreas remotas⁷. Além disso, estudos recentes realizados em áreas urbanas têm demonstrado que, em geral, as concentrações na fase gasosa dos ácidos orgânicos mais abundantes, acético e fórmico, atingem valores maiores do que a dos ácidos inorgânicos, nítrico e clorídrico⁸. De fato, algumas investigações revelaram uma influência efetiva dos ácidos acético e fórmico na corrosão de metais expostos ao ar atmosférico urbano^{9,10}.

Os ácidos carboxílicos presentes na atmosfera podem ser catalogados como poluentes primários, provenientes de emissões diretas de fontes, ou como poluentes secundários, surgindo de reações entre outras espécies que ocorrem na atmosfera¹¹. De modo geral, são emitidos por veículos e talvez por outras fontes antropogênicas e, também são formados *in situ* através de reações fotoquímicas, às quais são as principais responsáveis pela formação dos ácidos orgânicos na atmosfera^{5,12}. Estima-se que a reação mais importante de formação dos ácidos orgânicos é a da adição eletrofílica do ozônio à dupla ligação de uma olefina, produzindo o biradical de Criegee, o qual sofre isomerização, originando o ácido carboxílico¹³. Também, a umidade relativa do ar atmosférico tem mostrado favorecer a

reação biradical-água e conseqüentemente a produção de ácidos orgânicos¹³. Estudos sobre emissão e formação dos ácidos acético e fórmico mostraram que o ácido fórmico é formado, principalmente, *in situ* e o acético é emitido diretamente¹². Outro estudo sobre a distribuição dos ácidos dicarboxílicos atmosféricos na cidade de Tóquio constatou aumentos de concentração dos mesmos no verão e em episódios de inversão térmica⁵. A correlação positiva que existe entre a concentração destes ácidos e ozônio, levou os autores a sugerir que os dicarboxílicos, em geral, são formados por reações fotoquímicas.

Devido à baixa reatividade, os ácidos orgânicos são muito lentamente removidos da atmosfera por reações químicas na fase gasosa. O processo de remoção com maior eficiência provavelmente é o da deposição seca, porém poucos estudos neste campo tem sido realizados¹³.

Nos referidos estudos^{5,12} efetuados nas atmosferas de áreas urbanas de Tóquio e Los Angeles foram utilizadas diversas estratégias analíticas para avaliar o nível ambiental dos ácidos carboxílicos. Todavia, pouco se tem discutido na literatura sobre a adequação dos métodos empregados para esta finalidade.

Neste artigo, é apresentado um estudo sobre ácidos carboxílicos na atmosfera urbana de São Paulo. Os processos analíticos envolvidos na determinação destas espécies foram avaliados com a finalidade de obter resultados confiáveis. Foram estudadas a remoção de contaminantes iônicos nas diversas etapas analíticas, a eficiência de coleta de espécies presentes na fase gasosa, a extração dos ácidos presentes no filtro onde é coletado o material particulado e a otimização analítica das técnicas de cromatografia de íons e eletroforese capilar. A distribuição de ácidos mono e dicarboxílicos de baixo peso molecular na fase gasosa e particulada em pontos distintos da atmosfera urbana de São Paulo foi avaliada e comparada com outras medidas realizadas em outros sítios¹⁴.

MATERIAIS E MÉTODOS

Instrumentação

O cromatógrafo de íons, Dionex modelo 4000i com detector de condutividade elétrica e sistema de supressão química, foi empregado para análise dos ânions em soluções aquosas. As colunas usadas foram: AS-5A, ATC e AMMS-II, Dionex.

O sistema de eletroforese capilar, Perkin-Elmer modelo 270A-HT com detector de absorvância foi empregado como técnica complementar à cromatografia de íons. Tubos capilares, 50 µm d.i. e 72 cm, foram usados para a separação eletroforética.

Os valores de pH das soluções foram avaliados por um pHmetro, Digimed.

Reagentes e soluções padrões

As soluções utilizadas durante os experimentos foram preparadas com água deionizada obtida pelo sistema de ultra-purificação, Nano Pure Water System, Barnstead. Hidróxido de sódio, Aldrich (99,99%), e ácido sulfúrico, Merck (P.A.), foram usados nas análises cromatográficas. 3,5- dinitrobenzoato de sódio e brometo de tetradeciltrimetilamônio, Fluka, foram empregados nas análises eletroforéticas. Sais de acetato, formiato, piruvato, oxalato, cloreto, nitrato, nitrito e sulfato, Merck, foram empregados para a preparação de soluções padrões individuais de concentrações de 100 µg/mL.

As curvas analíticas foram estabelecidas através da análise cromatográfica de cinco misturas de padrões individuais em concentrações cobrindo o intervalo de 10 a 1000 µg/L.

Limpeza do material

Procedimentos analíticos quanto à limpeza de vidraria e tratamento de filtros para coleta foram criteriosamente investigados. Os procedimentos recomendados para eliminar os contaminantes aniônicos são descritos a seguir.

Vidraria- O material de vidro utilizado neste trabalho foi previamente limpo, através de lavagem com detergente Extran neutro, Merck, e enxaguado com várias porções de água deionizada. A eficiência deste tratamento de limpeza foi avaliada por análises cromatográficas das soluções de lavagem. A lavagem do material com solução alcoólica de hidróxido de potássio acarretou em um aumento considerável de sulfato e cloreto nas sucessivas soluções de lavagem e portanto não foi adequada para análise de ânions.

Filtros para coleta - O tratamento prévio de todos os filtros empregados para a coleta foi feito conforme o seguinte procedimento: (i) vinte discos de filtros colocados em um béquer com 250 mL de água deionizada foram aquecidos à 80°C durante uma hora; os discos removidos da solução foram lavados com água deionizada e submetidos à agitação mecânica por 30 minutos e a água de lavagem foi desprezada; a etapa (i) foi repetida; (ii) os discos foram submetidos à secagem em dessecador por 24 horas; (iii) dentre os vinte filtros, três foram escolhidos aleatoriamente, colocados em 30 mL de água deionizada e submetidos à agitação por 30 minutos; a solução aquosa obtida foi filtrada através de filtro pré-lavado Millipore HWAP 25 mm, e os ânions de interesse foram analisados; a concentração obtida dos ânions foi utilizada como fator de correção (branco dos filtros), na análise das amostras reais; os filtros limpos restantes foram estocados em placas de Petri, Millipore, e armazenados em geladeira.

Materiais para coleta

Filtros de fibra de quartzo recoberto com Teflon, 47 mm e 25 mm, Pallflex TX40H120WW, previamente limpos, foram usados para a coleta do material particulado atmosférico.

Filtros de celulose, Whatman 41, previamente limpos, tubos de vidro de 6 mm d.i. e 50 cm de comprimento foram usados para a coleta dos componentes na fase gasosa. Tanto os filtros de celulose como os tubos de vidro foram tratados com solução básica e os procedimentos empregados estão descritos a seguir.

Os filtros de celulose foram submersos em solução de carbonato de sódio 5% m/v por 2 horas. Após a impregnação, os filtros úmidos foram colocados em placa de Petri, Millipore, secos em dessecador e armazenados em geladeira até amostragem.

As paredes internas dos tubos de vidro foram recobertas com solução de carbonato de sódio 5% m/v até a formação de um filme líquido uniforme. A secagem dos tubos foi feita sob

fluxo de nitrogênio enquanto os mesmos eram girados mecanicamente sobre o eixo longitudinal. As extremidades foram vedadas com fita de Teflon e os tubos foram armazenados em geladeira até a amostragem.

Sistemas coletores

Na figura 1 estão ilustrados os dois sistemas coletores empregados: A- conjunto de dois filtros, 47 mm cada, dispostos em série, sendo o filtro superior, quartzo recoberto com Teflon, para a coleta do material particulado e o filtro inferior, celulose, impregnado com solução básica, para a coleta da fase gasosa; bomba de sucção de ar, Fanem modelo CAL, com vazão de 10 L/min; B- tubo de difusão revestido internamente com película básica para a coleta da fase gasosa, seguido de filtro, quartzo 25 mm, para a coleta do material particulado, bomba de sucção, Ametek MG-5P, com vazão de 2,0 L/min. Em todas as coletas, o volume total de ar amostrado foi controlado por um medidor de fluxo.

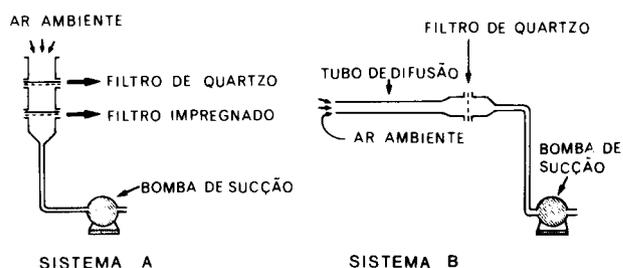


Figura 1. Sistemas coletores para fase gasosa e particulada. A- Filtro de quartzo recoberto com Teflon seguido de filtro de celulose impregnado com solução básica; B- Tubo de difusão revestido com película básica seguido de filtro de quartzo recoberto com Teflon.

Amostragem

As amostragens foram efetuadas em dois sítios urbanos distintos: a) topo da torre da caixa d'água, cerca de 30 m de altura do solo, situada no Conjunto das Químicas, campus da Cidade Universitária, São Paulo, SP; coleta nos dias 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 e 27 de setembro de 1994; tempo de amostragem de oito horas; período das 8:00 às 16:00 horas, dias ensolarados com episódios de inversão térmica. b) área interna do Túnel Presidente Jânio Quadros, Cidade Jardim, São Paulo, SP; coleta no dia 22 de junho de 1995; tempo de amostragem de três horas; período das 10:00 às 13:00 horas.

Extração

Os ácidos orgânicos coletados nos filtros foram extraídos com 30 mL de água sob agitação mecânica em 100 rpm, durante 90 minutos, à temperatura ambiente. Os extratos foram filtrados em membrana Millipore HAWP 0,45 µm, estocados em frascos de polietileno.

Os ácidos coletados nos tubos de difusão foram extraídos com 30 mL de água através de várias percolações.

Análise

A análise por cromatografia de íons dos ânions acetato, formiato, glicolato, piruvato e oxalato foi feita nas seguintes condições: volume injetado - 50, 100 ou 500 µL; sensibilidade do detector - 10 µs; solução regenerante - H₂SO₄ 25 mM com velocidade de fluxo de 5 mL/min; fase móvel - NaOH 0,4 mM (A) e NaOH 100 mM (B) com vazão de 1 mL/min; eluição por gradiente com o programa de tempo: 100% A, os primeiros 5 minutos; 70% A e 30% B, 5 a 14 minutos; 60% A e 40% B, 14 a 17 minutos e 100% A para a etapa final de eluição.

A identificação de acetato, formiato e glicolato nos extratos foi confirmada por eletroforese capilar com detecção indireta a 254 nm. Os extratos foram injetados hidrodinamicamente, com uma pressão de 5 psi por 1,5 segundos no tubo capilar de 50 μm x 72 cm (50 cm até o detector) ; a voltagem aplicada durante a análise foi de -25 kV e o eletrólito empregado foi 3,5-dinitrobenzoato de sódio 10 mM com brometo de tetradeciltrimetilamônio 0,5 mM, pH= 5,0.

Geração de vapor de ácido orgânico com controle da atmosfera

O sistema utilizado para a geração de vapor de ácido orgânico é apresentado na figura 2. O sistema é constituído das seguintes partes: tubo de vidro contendo sílica gel para reter umidade; dois cartuchos de carvão ativo, Merck, (200 g/cartucho) para a retenção de compostos orgânicos; filtro Whatman, 47 mm de diâmetro, impregnado com carbonato de sódio 2% para a remoção de possíveis impurezas de ácidos; cuba contendo água deionizada para manter a umidade; tubo em T para misturar o ácido na fase gasosa com o ar previamente limpo; bomba injetora de perfusão com tempo controlado, 84 nL/h, para introduzir massa conhecida de ácido orgânico no sistema; sistema de amostragem, tubo de difusão ou filtro impregnado com carbonato de sódio 2% e bomba de vácuo para a sucção do ar ambiente.

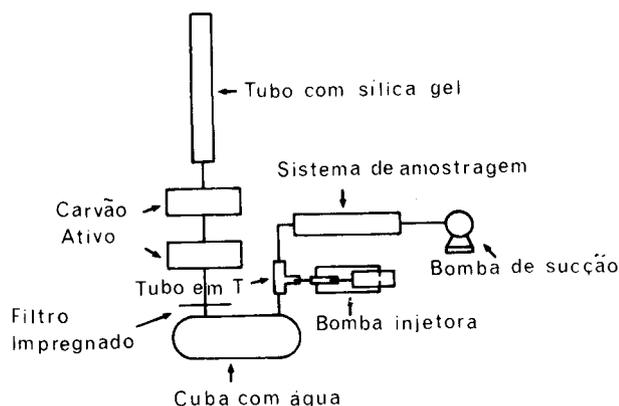


Figura 2. Sistema para a geração de vapor de ácido orgânico em atmosfera controlada.

O ácido acético, 180 μg , foi introduzido controladamente em 8 horas, no sistema de geração de vapor, à temperatura ambiente e umidade relativa de 50 %. A velocidade de fluxo do gás diluente foi monitorada através de medidor de fluxo primário, Ametek, durante o início e o fim de cada experimento e os valores médios foram 2,0 L/min para o sistema que usa tubo de difusão e 8,0 L/min para o conjunto que utiliza filtro impregnado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Abordagem analítica

A cromatografia de íons tem sido frequentemente utilizada para a análise de espécies aniônicas inorgânicas e orgânicas provenientes de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular^{15,16}. Em misturas complexas, tais como amostras ambientais, a separação eficiente das espécies, muitas vezes, se torna difícil devido ao problema da coeluição. Nestes casos, é necessária a eliminação dos possíveis interferentes, como uma etapa preliminar na análise cromatográfica. A composição das amostras, entretanto, nem sempre é conhecida, e o conhecimento prévio dos interferentes é, muitas vezes, impossível. Rochlin et al.¹⁷ relataram condições cromatográficas que permitem a eluição de alguns ânions orgânicos e inorgânicos em tempos de retenção distintos, exigindo apenas uma única análise. Outra proposta feita por Ammann et al.,¹⁸ possibilitou a análise simultânea de inúmeras espécies orgânicas, com excelente resolução cromatográfica.

Neste trabalho foi estabelecido a otimização das condições analíticas para a identificação e quantificação simultânea dos ânions de interesse por cromatografia de íons. Os parâmetros analíticos são apresentados na tabela 1. O limite de detecção para os ânions orgânicos se encontra na faixa entre 45,3 e 102,0 $\mu\text{g/L}$, enquanto que o dos inorgânicos está entre 1,5 e 96,4 $\mu\text{g/L}$. Os valores de coeficiente de correlação obtidos pelas curvas analíticas, para um intervalo de concentração entre 0,1 a 1 $\mu\text{g/mL}$, revelaram linearidade do sinal/resposta nesta faixa de concentração.

A separação cromatográfica de íons depende de vários fatores, entre eles, as características de retenção da coluna analítica, a afinidade das espécies com a fase estacionária, a concentração hidrogeniônica do meio. Ânions em uma determinada amostra são separados com resoluções diferentes quando estão em matrizes de natureza distinta. Os cromatogramas correspondentes às amostras coletadas em substrato básico mostraram a existência de picos mal resolvidos devido à mudança da

Tabela 1. Parâmetros analíticos das espécies aniônicas analisadas por cromatografia de íons: tempo de retenção, limite de detecção, coeficiente de correlação, inclinação da reta e reprodutibilidade analítica.

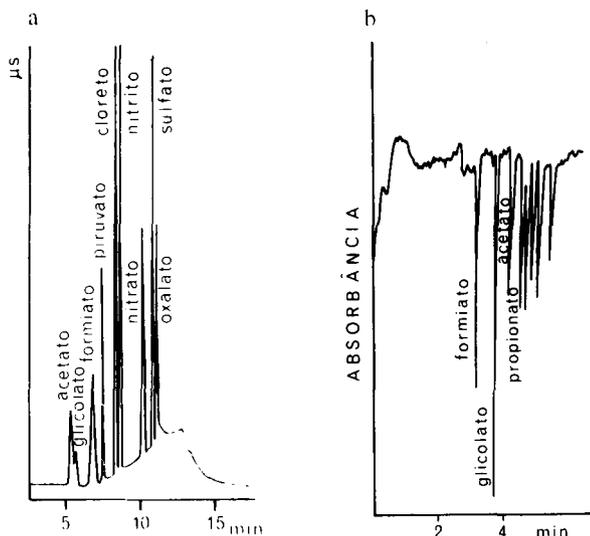
Espécie	Tempo de retenção (min)	Limite de detecção ($\mu\text{g/L}$)	Coefficiente de correlação	Inclinação da reta	Reprodutibilidade (%RSD) n = 6
Acetato	6,27	50,1	0,998	7,97	0,128
Glicolato	6,90	56,1	0,998	10,05	0,382
Formiato	9,32	102,0	0,992	13,75	0,099
Piruvato	10,4	45,3	0,996	3,68	0,272
Cloreto	12,4	1,5	0,999	39,60	0,018
Nitrito	13,2	24,4	0,999	20,72	0,057
Nitrato	16,7	20,8	0,999	16,93	0,147
Sulfato	18,0	96,4	0,992	14,75	0,032
Oxalato	19,6	79,2	0,998	6,23	0,515

a - tempo de retenção

concentração hidrogeniônica do meio. Algumas condições operacionais foram alteradas para melhorar a resolução cromatográfica dos extratos básicos; para minimizar o alargamento dos picos, o volume de amostra injetado foi 10 vezes menor e para abaixar o limite de detecção, a sensibilidade do detector foi aumentada por um fator de 30. Assim mesmo, a quantificação dos íons nitrato, nitrito e sulfato ficou prejudicada em função da coeluição do íon carbonato.

De modo geral, a separação cromatográfica de íons acetato, glicolato, lactato e propionato¹⁸ é difícil, uma vez que tais espécies apresentam tempos de retenção muito próximos, e por esta razão, a medida ambiental de acetato pode estar sendo superestimada. Para contornar o problema da coeluição do acetato e glicolato e melhorar a resolução, a força do eluente foi alterada, diminuindo a concentração do NaOH, no tempo de eluição destas espécies¹⁹. Um cromatograma típico dos ânions estudados está ilustrado na figura 3a.

Para a análise simultânea de ânions orgânicos em amostras complexas, a eletroforese capilar tem sido empregada como técnica complementar à cromatografia de íons, auxiliando na identificação de espécies que não são detectadas, algumas vezes, por cromatografia de íons, por apresentar problemas de coeluição²⁰. O método de separação eletroforética foi usado por Zlotorzynska et al.²¹ para a determinação de ânions orgânicos e inorgânicos em amostras de aerossóis atmosféricos com valores de limite de detecção comparáveis aos determinados pela cromatografia de íons. A identificação de ácido glicólico no material particulado e na fase gasosa atmosférica, nas amostras coletadas no Campus da Cidade Universitária, foi possível porque os ânions glicolato e acetato apresentam mobilidades efetivas distintas em pH 5,0. A identificação destas espécies por cromatografia de íons é dificultada pois os tempos de retenção são praticamente iguais. Um eletroferograma típico mostrando a resolução inequívoca de glicolato e acetato é ilustrado na figura 3b.



Figuras 3a. Separação cromatográfica dos ânions estudados.
3b. Separação eletroforética de acetato e glicolato.

Procedimento de extração do material particulado

Filtros carregados de material particulado atmosférico são normalmente submetidos à extração para solubilizar as espécies de interesse em solução e, tornar possível a caracterização das mesmas. Os métodos mais comuns são extração por Soxhlet, ultra-som ou agitação mecânica. Baixo consumo de solventes e tempo curto são as vantagens da extração por ultra-som e agitação mecânica. Para a determinação de espécies iônicas em solução aquosa, a extração por ultra-som ou agitação

mecânica é bastante adequada. Um estudo comparativo entre os dois métodos de extração foi realizado para ser possível a escolha do mais eficiente²². A porcentagem em massa de recuperação é um dado importante para avaliar o método de extração. Carvalho et al.²³ concluíram que a ação do ultra-som modifica a natureza dos ânions. A geração de novas espécies e a degradação e formação de ânions foram constatadas em vários tempos de exposição à irradiação ultrasônica. Como a integridade da amostra não é mantida, a extração por ultra-som não deve ser usada para análise de ânions presentes em material particulado atmosférico.

Assim, a recuperação da extração por agitação foi avaliada, empregando filtros impregnados com uma mistura padrão contendo as espécies aniônicas com concentrações conhecidas. Os dados de recuperação para cada espécie, determinados em triplicata, foram avaliados para períodos de 15, 30, 60 e 90 minutos de agitação e a concentração das soluções padrões individuais estão apresentados na tabela 2. Em média, as espécies foram recuperadas em aproximadamente 60% durante os primeiros 15 minutos de agitação. A recuperação das espécies aumentou com o tempo de agitação. Em 90 minutos, o glicolato obteve maior recuperação, 87,3%, e as espécies acetato, formiato, oxalato, nitrato, nitrito, cloreto e sulfato apresentaram seus valores máximos de recuperação, 60,5 a 78,0%. O estudo estatístico das médias das concentrações das espécies feito pela análise de variância de um único fator (ANOVA, $p < 0,05$) revelou que o tempo de agitação influencia a solubilização dos ânions orgânicos e do íon nitrito, mas a eficiência da extração independe do tempo de agitação para nitrato, sulfato e cloreto.

Tabela 2. Porcentagem de recuperação das espécies presentes em filtros impregnados com mistura padrão*.

Espécie	% de recuperação			
	Tempo de agitação (min)			
	15	30	60	90
Acetato	58,3	62,5	62,8	78,0
Glicolato	58,3	59,1	61,3	87,3
Formiato	57,6	61,1	62,6	70,2
Cloreto	59,7	62,1	65,7	65,3
Nitrito	11,8	18,9	28,2	71,3
Nitrato	63,9	63,9	67,6	76,7
Sulfato	58,2	58,8	58,6	61,7
Oxalato	48,8	58,3	60,0	60,5

* concentração das espécies: acetato, formiato, cloreto = 0,3 mg/L; nitrito = 0,2 mg/L; nitrato = 0,5 mg/L; sulfato, oxalato = 0,4 mg/L; glicolato = 0,8 mg/L.

Avaliação da estabilidade dos extratos

Vários extratos provenientes de filtros impregnados com solução padrão das espécies aniônicas de interesse foram armazenados em geladeira à 10°C durante 15, 30 e 90 dias e as determinações de concentração dos íons foram feitas calculando a média de três extratos. As concentrações dos íons nos extratos estocados durante 15 e 30 dias foram mantidas, mas as variações das mesmas apareceram em 90 dias.

Na tabela 3 pode-se observar a manutenção da concentração de sulfato, a diminuição da concentração de nitrato e um ligeiro aumento da concentração de nitrito, durante os 90 dias de armazenamento. Por outro lado, as concentrações de acetato, glicolato, formiato, oxalato e cloreto foram aumentadas

Tabela 3. Concentração das espécies nos extratos provenientes de filtros impregnados com mistura padrão: análise imediata e após 90 dias de armazenamento.

Espécie	Concentração ($\mu\text{g/L}$)	
	imediate	após 90 dias
Acetato	173	16299
Glicolato	524	1806
Formiato	165	246
Cloreto	159	274
Nitrito	64	90
Nitrato	309	221
Sulfato	208	204
Oxalato	159	258

substancialmente durante este período, sendo que acetato aumentou aproximadamente 100 vezes. O glicolato teve um aumento de cerca de três vezes, em apenas um único extrato estocado por 90 dias.

A variação da concentração das espécies nas soluções pode ser atribuída a uma possível atividade biológica. A adição de clorofórmio nas soluções não produziu qualquer efeito estabilizante¹⁶. Por estas constatações, para análise do nível ambiental de ânions, recomenda-se o armazenamento dos extratos em geladeira até no máximo 30 dias. Neste trabalho, as amostras foram extraídas e analisadas imediatamente após a coleta.

Ácidos carboxílicos no material particulado atmosférico (São Paulo, SP)

Os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular encontrados no material particulado atmosférico proveniente da área metropolitana de São Paulo foram medidos conforme os critérios analíticos mencionados e as suas concentrações nos dois sítios urbanos estudados estão compiladas na tabela 4. Os resultados analíticos obtidos são referentes as amostras coletadas no filtro, sistema coletor A. A carga de massa do material particulado coletado no filtro, sistema B, foi muito pequena e a análise das espécies de interesse não foi possível.

No caso da amostragem no campus da Cidade Universitária, a variação da concentração de acetato, formiato e oxalato em

Tabela 4. Média das concentrações de ácidos carboxílicos na fase gasosa (sistema B) e no particulado atmosférico (sistema A), em dois sítios de amostragem.

Espécie	Concentração ($\mu\text{g/m}^3$)			
	Sítio de amostragem			
	Cid. Universitária (n=7)		Túnel Jânio Quadros (n=1)	
	G	P	G	P
Acético	3,38	0,61	42,8	1,22
Glicólico	1,61	0,45	nd	nd
Fórmico	8,76	0,51	10,5	0,83
Pirúvico	1,71	0,12	nd	nd
Oxálico	0,44	0,72	nd	nd

G - gás

P - particulado

nd - não detectado

sete dias consecutivos foi praticamente a mesma sugerindo que estas espécies são originárias da mesma fonte de emissão (vide Figura 4). De modo geral, os ânions provenientes dos ácidos orgânicos apresentaram concentrações baixas, quando comparados com os inorgânicos. Níveis ambientais entre 0,08 e 0,86 $\mu\text{g/m}^3$ foram encontrados para acetato, formiato, glicolato e piruvato, enquanto que para oxalato, a concentração variou de 0,48 a 1,04 $\mu\text{g/m}^3$. Foi observado, no período de coleta em estudo, que a concentração de oxalato foi sempre superior a dos outros ânions orgânicos, evidenciando que este ácido carboxílico é o mais abundante no material particulado atmosférico.

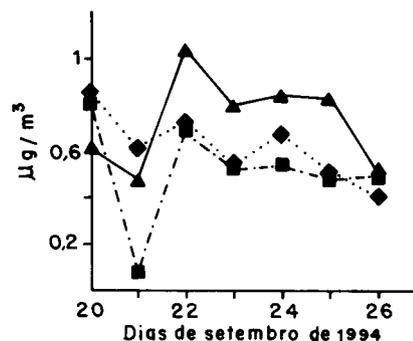


Figura 4. Variação da concentração de ânions no material particulado atmosférico (setembro, 1994, Campus da Cidade Universitária, São Paulo, SP). Acetato- \circ , formiato- \blacksquare e oxalato- \blacktriangle .

A amostragem no túnel revelou a presença apenas de acetato e formiato em concentrações de 1,22 $\mu\text{g/m}^3$ e 0,83 $\mu\text{g/m}^3$, respectivamente, indicando a contribuição exclusiva de poluentes antropogênicos provenientes de emissões veiculares.

Eficiência de coleta das espécies na fase gasosa

O gerador de vapor de ácido orgânico com controle de atmosfera padrão foi empregado para avaliar a eficiência de coleta. Uma massa conhecida de ácido acético foi introduzida no tubo em T e o vapor gerado foi succionado para o sistema de coleta. O filtro impregnado e o tubo de difusão foram os sistemas de coleta avaliados. Para o tubo e o filtro, obteve-se eficiências de coleta para ácido acético, 92,6% e 113,4% com coeficientes de variação de 4,6 e 2,9, respectivamente. Estes resultados mostram que em ambos sistemas estudados, houve alta eficiência de coleta e boa precisão das medidas.

Formação de artefato na coleta de ácidos orgânicos na fase gasosa

A formação de artefatos de coleta por filtro impregnado com solução básica tem sido discutida na literatura^{24,25}. As seguintes considerações sobre reações químicas podem justificar a ocorrência do artefato: a) nitrato de peroxiacetila (PAN) atmosférico se decompõe em meio fortemente alcalino, formando o íon acetato; b) acetaldeído e ésteres encontrados na atmosfera podem sofrer oxidação e hidrólise alcalina, respectivamente, dando origem aos correspondentes ácidos orgânicos^{24,26}; c) sais de amônio, como por exemplo, acetato de amônio, presentes no material particulado e portanto coletado no filtro superior, podem eventualmente reagir com espécies ácidas gasosas e formar o ácido volátil correspondente.

Tais processos tem sido considerados função da extensão de contacto da atmosfera amostrada com o substrato coletor básico. A formação de artefato, portanto, deve ser aumentada quando o período de amostragem é mais longo e/ou a vazão do

fluxo de ar é maior²⁵. Por outro lado, é sugerido na literatura que a volatilização do ácido acético proveniente de sais de acetato depende da velocidade de conversão de fase particulada e da acidez atmosférica²⁵, reforçando o comprometimento entre a formação de artefato e o tempo de coleta.

As espécies ácidas gasosas foram amostradas paralelamente por dois sistemas coletores diferentes, em dois sítios de amostragem com características distintas. O resultado dessas medidas ambientais permitiu avaliar comparativamente os dois sistemas coletores empregados e, investigar as possíveis causas de interferência na etapa de coleta.

A média das concentrações dos ácidos coletados em ambos os sistemas, calculada sobre sete amostragens realizadas no campus da Cidade Universitária é apresentada na tabela 5. É possível observar uma discrepância de valores nas medidas feitas simultaneamente empregando os sistemas coletores A e B.

Tabela 5. Média das concentrações dos ácidos carboxílicos gasosos coletados em filtros impregnados (A) e tubos de difusão (B). Sítio de amostragem: Campus da Cidade Universitária.

Espécie	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (n=7)	
	Sistema de amostragem	
	A	B
Acético	16,9	3,38
Glicólico	2,50	1,61
Fórmico	10,7	8,76
Pirúvico	nd	1,71
Oxálico	0,31	0,44

nd - não detectado

No caso do ácido acético, a não concordância dos valores pode ser atribuída a ocorrência de artefato durante a coleta feita por filtro impregnado com solução básica, uma vez que para o ácido acético, ambos os sistemas de coleta para a fase gasosa foram avaliados e apresentaram alta eficiência de coleta. O aumento, em proporção excessiva, das concentrações de ácido acético no sistema A, quando comparado com o sistema B, pode ser justificado pelo fato que no sistema A, o substrato coletor básico apresenta maior extensão de contacto com a atmosfera e também requer maior vazão do fluxo de ar durante a amostragem²⁷.

Também, ao comparar as medidas nos dois sistemas coletores, observa-se um acréscimo, não pronunciado, nas concentrações dos ácidos fórmico e glicólico e ainda uma ligeira diminuição na concentração de ácido oxálico no sistema A. Em virtude de não ter sido estudado, até o momento, a eficiência de coleta destas espécies com os sistemas de coleta empregados, qualquer especulação para justificar estas variações encontradas experimentalmente seria muito duvidosa.

No túnel Presidente Jânio Quadros foi feita a caracterização dos ácidos carboxílicos na fase gasosa empregando os sistemas coletores A e B, e os dados obtidos estão apresentados na tabela 6. Em contraposição com o outro sítio estudado, os valores das concentrações de ácidos acético e fórmico encontrados no interior do túnel foram exatamente iguais, para ambos os sistemas coletores. Estes resultados sugerem a ausência de artefato neste sítio de amostragem evidenciando que a concentração medida é dependente também das condições ambientais da amostragem. Como o nível de PAN deve ser muito baixo ou provavelmente inexistente em atmosfera de túnel, devido a impossibilidade de ocorrer a oxidação fotoquímica responsável pela sua formação, é possível sugerir que a presença de PAN

Tabela 6. Concentração de ácidos carboxílicos gasosos coletados em filtro impregnado (A) e tubo de difusão (B). Sítio de amostragem: Túnel Presidente Jânio Quadros.

Espécie	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Sistema de amostragem	
	A	B
Acético	42,8	42,0
Glicólico	nd	nd
Fórmico	10,5	10,1
Pirúvico	nd	nd
Oxálico	nd	nd

nd - não detectado

em atmosfera poluída de regiões urbanas²⁸, propicia a formação de artefato positivo de coleta.

Por final, qualquer inferência sobre os possíveis agentes responsáveis pela formação de artefatos nos sistemas coletores considerados, implica em estudos mais extensivos de amostragem através de experimentos realizados em laboratório e em campo. Consequentemente, esforços dirigidos para elucidar as causas que poderiam conduzir avaliações não verdadeiras dos níveis ambientais dos ácidos carboxílicos serão muito importantes.

Ácidos carboxílicos atmosféricos na fase gasosa (São Paulo, SP)

Os ácidos carboxílicos majoritários presentes na fase gasosa atmosférica foram os ácidos acético e fórmico, em níveis variando de 0,94 a 11,48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A média da concentração dos ácidos coletados no tubo de difusão, sistema B, é apresentada na tabela 4. A presença destes compostos no ar atmosférico tem implicado em um aumento da acidez atmosférica²⁹.

É interessante observar na tabela 4, a concentração relativamente alta de ácido fórmico gasoso nas amostras coletadas no Campus da Cidade Universitária. Como foi mencionado anteriormente, estudos feitos por Grosjean^{12,13} descrevem que o ácido fórmico é proveniente principalmente de reações químicas atmosféricas. Assim, o valor alto encontrado para o ácido fórmico, pode ser interpretado como sendo devido à processos secundários catalisados por emissões veiculares. O "smog" fotoquímico, portanto, poderia ser um parâmetro de interferência no nível ambiental dos ácidos carboxílicos.

Estudos feitos em amostras provenientes de fumaça do tabaco e água de chuva relatam a presença de ácido glicólico, componente cuja origem é atribuída principalmente à fonte biogênica^{16,30}. Apesar de não constar na literatura a presença de ácido glicólico em amostras atmosféricas, este foi detectado em todas as amostras coletadas no campus da Cidade Universitária.

A variação de concentração dos ácidos orgânicos na fase gasosa durante o período de coleta no campus da Cidade Universitária está representada na figura 5. Os ácidos acético e fórmico apresentam um comportamento similar, o que sugere a possibilidade de uma mesma fonte de emissão para estes ácidos. Por outro lado, os ácidos oxálico, pirúvico e glicólico estão distribuídos, ao longo do período de coleta, de forma irregular, não comprometendo aparentemente uma única fonte. Tais ácidos foram encontrados em concentrações inferiores à dos ácidos acético e fórmico, sendo que o glicólico e oxálico estão presentes em todas as amostras estudadas.

Uma concentração alta de ácido acético, 42,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, foi encontrada na amostra do túnel. Entre os ácidos carboxílicos, apenas acético e fórmico foram detectados neste sítio de amostragem, indicando como única fonte de emissão, a frota veicular.

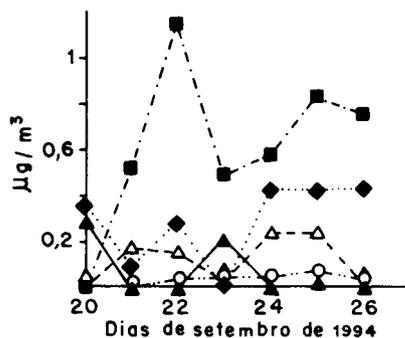


Figura 5. Variação da concentração de ácidos orgânicos na fase gasosa atmosférica (setembro, 1994, Campus da Cidade Universitária, São Paulo, SP). Acético-◆, fórmico-■, oxálico-○, glicólico-△ e pirúvico-▲.

Taxa de emissão veicular de ácidos acético e fórmico

A taxa de emissão veicular de um determinado poluente permite estabelecer a quantidade emitida do poluente pela frota veicular. Ao considerar CO como traçador de emissão veicular, pode-se calcular a taxa de emissão veicular da espécie de interesse, determinando a relação entre a concentração da espécie e a do CO emitido. No período de amostragem no túnel, a concentração média de CO monitorada pela Companhia de Engenharia de Tráfego, CET, foi 70,1 ppm. As taxas de emissão dos ácidos acético e fórmico relativas ao CO foram 0,244 e 0,075 ppb/ppm, respectivamente. Estes valores são menores que aqueles encontrados na atmosfera urbana de Los Angeles¹³. A composição do combustível e as peculiaridades da frota veicular, em particular, o alto índice médio de emissão de CO pelos veículos em circulação no Brasil, poderiam justificar os valores mais baixos das taxas de emissão dos ácidos acético e fórmico em São Paulo.

CONCLUSÕES

O estabelecimento de métodos confiáveis de amostragem, extração e análise para a determinação de ácidos carboxílicos permitiu avaliar o nível ambiental destas espécies na atmosfera urbana de São Paulo e também fornecer condições para medidas em outros sítios de interesse.

Devido à diversidade desta classe de compostos, outros estudos sobre a caracterização de ácidos carboxílicos atmosféricos devem ser feitos para avaliar as possíveis fontes de emissão, compreender os mecanismos de formação e investigar os efeitos deletérios causados por estes poluentes.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro do projeto, ao CNPq pela bolsa de pós-graduação concedida à Sílvia R. Souza, à CETESB pela oportunidade de realização de coleta no Túnel Presidente Jânio Quadros, à Dra. Marina M. Tavares pelas análises eletroforéticas efetuadas e pela revisão deste trabalho e ao Prof. Dr. Sergio Massaro pela contribuição na interpretação de dados e na revisão final deste artigo.

REFERÊNCIAS

1. Jacob, D. J.; Wofsy, S. C.; *J. Geophys. Res.* **1988**, *93*, 1477.

2. Winer, A. M.; Arey, J.; Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Long, W. D.; Morrison, C. L.; Olszyk, D. M.; *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 2647.

3. Grosjean, D.; Cauwenberghe, K. V.; Schmid, J. P.; Kelley, P. E.; Pitts, Jr., J. N.; *Environ. Sci. Technol.* **1978**, *12*, 313.

4. Talbot, R. W.; Beecher, K. M.; *J. Geophys. Res.* **1988**, *93*, 1638.

5. Kawamura, K.; Ikushima, K.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2227.

6. Keene, W. C.; Galloway, J. N.; *Atmos. Environ.* **1984**, *18*, 2491.

7. Willey, J. D.; Wilson, C. A.; *J. Atmos. Chem.* **1993**, *16*, 123.

8. Grosjean, D.; *Atmos. Environ.* **1988**, *22*, 1648.

9. Graedel, T. E.; McCrory-Joy, C.; Franey, J. P.; *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *33*, 452.

10. Melendéz, H. V.; Souza, S. R.; Carvalho, L. R. F.; Aoki, I. V.; *Anais do 2 Colóquio Nacional de Corrosão atmosférica* 1994, *63*, Instituto de Pesquisa Tecnológica, São Paulo, SP.

11. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, Jr. J. N.; *Atmospheric Chemistry; Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, NY, 1986.

12. Grosjean, D.; *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 3279.

13. Grosjean, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 1506.

14. Souza, S. R.; Carvalho, L. R. F.; Tavares, M. F. M.; Regional Conference on Global Change, 1995, São Paulo, SP.

15. Buldini, P. L.; Sharma, J. L.; Mevoli, A.; *J. Chromatogr.* **1993**, *654A*, 123.

16. Zlotorzynska, E. D.; Dlouhy, F. J.; *J. Chromatogr.* **1993**, *640A*, 217.

17. Rochlin, R. D.; Pohl, C. A.; Schibler, J. A.; *J. Chromatogr.* **1987**, *411*, 107.

18. Ammann, A. A.; Ruttimann; T. B.; *J. Chromatogr.* **1995**, *706A*, 259.

19. Souza, S. R.; Carvalho, L. R. F.; Tavares, M. F. M.; *18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 1995, Caxambu, MG.

20. Stahl, R.; *J. Chromatogr.* **1994**, *686A*, 143.

21. Zlotorzynska, E. D.; Dlouhy, F. J.; *J. Chromatogr.* **1994**, *671A*, 389.

22. Martinis, B. S.; Souza, S. R.; Carvalho, L. R. F.; *17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 1994, Caxambu, MG.

23. Carvalho, L. R. F.; Souza, S. R.; Martinis, B. S.; Korn, M.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *317*, 171.

24. Fung, K.; *Int. Symp. Meas. Toxic. Relat. Air Pollut.* 1987, EPA/APCA, 208.

25. Keene, W. C.; Galloway, J. N.; Talbot, W. R.; Andreae, M. O.; Beecher, K.; Berresheim, H.; Castro, M.; Farmer, J. C.; Hoffmann, M. R.; Li, S. M.; Maben, J. R.; Munger, W.; Norton, R. B.; Pszenny, A. A. P.; Puxbaum, H.; Westberg, B.; Winiwarter, W.; *J. Geophys. Res.* **1989**, *94*, 6457.

26. Grosjean, D.; Parmar, S. S.; *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 1021.

27. Lawrence, J. E.; Koutrakis, P.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 957.

28. Tanner, R. L.; Miguel, A. H.; Andrade, J. B.; Gaffney, J. S.; Streit, G. E.; *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 1026.

29. Grosjean, D.; *Atmos. Environ.* **1990**, *24*, 77.

30. Lagoutte, D.; Lombard, G.; Nisseron, S.; Papet, M. P.; Saint-Jalm, Y.; *J. Chromatogr.* **1994**, *684A*, 251.