



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais

SÔNIA NAOMI NOMI

FORMALDEÍDO E ACETALDEÍDO ATMOSFÉRICOS NO
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE HIROSHIMA - JAPÃO

Londrina-Paraná

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais

SÔNIA NAOMI NOMI

**FORMALDEÍDO E ACETALDEÍDO ATMOSFÉRICOS NO
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE HIROSHIMA - JAPÃO**

**Dissertação apresentada ao
Curso de Pós-graduação, em
Química, da Universidade
Estadual de Londrina, como
requisito parcial à obtenção
do título de Mestre.**

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci

Londrina - Paraná

2006

SÔNIA NAOMI NOMI

FORMALDEÍDO E ACETALDEÍDO ATMOSFÉRICOS NO
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE HIROSHIMA - JAPÃO

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Cristina Solci
Orientadora

Profa. Dra. Lilian Rothschild
USP – São Paulo

Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcelos
USP – São Paulo

Londrina, 30 de junho de 2006

DEDICATÓRIA:

À DEUS e minha FAMÍLIA que
com muito apoio estiveram e sempre estarão ao meu lado do início ao fim.

AGRADECIMENTOS

Eterno agradecimento a meus pais por todo apoio e confiança durante todo o tempo.

À orientadora responsável por toda minha experiência e ensinamento, Maria Cristina Solci, além do direcionamento deste trabalho. Meus mais sinceros agradecimentos.

À Japan International Cooperation Agency (JICA) e à Universidade de Hiroshima, Japão, pelo suporte na realização do trabalho.

Ainda meus especiais agradecimentos aos Professores Hiroshi Sakugawa, Kazohiko Takeda e membros do laboratório da Universidade de Hiroshima pela orientação, sugestão, compartilhamento de esforços durante este estudo, além dos momentos de descontração nos períodos mais difíceis.

À todos os professores do Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais pelo incentivo.

Ao Mestre Jurandir Pereira Pinto, pela adicional orientação. Obrigada.

Aos membros da turma 2004, pela amizade, paciência, compreensão e consideração, expresso aqui a minha gratidão.

RESUMO

Razões de mistura de formaldeído (FA) e acetaldeído (AA) atmosféricos foram determinadas no campus da Universidade de Hiroshima, Japão, durante a primavera e verão de 2005. Os aldeídos presentes na fase gasosa foram coletados em cartuchos comerciais de sílica gel impregnados com uma solução ácida de 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH). As aldeídos-hidrazonas formadas foram extraídas com 5,0 ml de acetonitrila e determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência, com detector de absorvância UV/VIS ajustado em $\lambda = 360$ nm. A razão de mistura diária de formaldeído na primavera variou de 0,50 a 1,05 ppb ($0,83 \pm 0,204$ ppb) e do acetaldeído de 0,17 a 1,31 ppb ($0,46 \pm 0,428$ ppb). Nas amostragem no verão, a razão de mistura variou de 1,55 a 4,12 ppb ($2,83 \pm 0,999$ ppb) e 0,31 a 2,03 ppb ($0,97 \pm 0,645$ ppb) para formaldeído e acetaldeído respectivamente. Radiação solar, temperatura, umidade relativa e espécies como O_3 , NO_x e SO_2 foram paralelamente medidos no mesmo local de amostragem. As razões médias FA/AA na primavera e verão foram de 3,09 e 3,72 respectivamente. Estas razões FA/AA superiores a 2 obtidas neste estudo sugerem a predominância de emissão natural e processos fotoquímicos "*in situ*" na formação de aldeídos.

ABSTRACT

Formaldehyde (FA) and acetaldehyde (AA) mixture rate in the air have been measured at Hiroshima, Japan in the spring and summer of 2005, as measurements of O₃, NO_x, SO₂ were simultaneously conducted, in an attempt to identify temporal profiles and sources for these aldehydes. Atmospheric aldehydes were collected using C₁₈ silica gel cartridges coated with an acidic solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) and analyzed by high performance liquid chromatography with UV/VIS detection adjusted to 360 nm. Summer mixing ratios were found higher than spring, i.e. FA mixing ratio during spring study period ranged from 0.50 to 1.05 ppb and AA mixing ratio ranged from 0.17 to 1.31 ppb while their concentrations ranged from 1.55 to 4.12 ppb and 0.34 to 2.03 ppb respectively during summer study period. Average FA/AA in spring and summer were 3.09 and 3.72 respectively suggesting biogenic emissions of aldehydes. Our studies concerning the mixing ratios levels of FA and AA, their temporal variations, and their concentration ratio (FA/AA) indicated that our study site represents for these aldehydes, photochemical reactions significantly contributed to the formation of atmospheric aldehydes mixing ratios.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Poluição do Ar – Visão geral.....	1
1.2 Os aldeídos e a atmosfera.....	2
1.3 Fontes dos aldeídos.....	8
1.4 Exposição ambiental e humana.....	9
1.5 Importância do estudo.....	10
2	PARTE
EXPERIMENTAL.....	12
2.1 Descrição do local de coleta.....	12
2.2 Amostragem e determinações analíticas.....	13
2.2.1 Reagentes e equipamentos.....	15

2.2.2 Coleta de aldeídos.....	15
2.2.3 Interferências na amostragem.....	16
2.2.4 Procedimento para construção da curva analítica	17
2.2.5 Extração, identificação e quantificação.....	17
2.2.6 Monitoramento dos gases O ₃ , NO _x , SO ₂	18

3	RESULTADOS	E
DISCUSSÃO.....	19	

4 CONCLUSÃO.....	34
-------------------------	-----------

5	REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS.....	35

6 ANEXO.....	43
---------------------	-----------

Anexo A – Parâmetros medidos durante as amostragens realizadas na primavera e verão de 2005 no campus de Hiroshima.....	44
---	----

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Intervalos e valores médios das razões de mistura dos aldeídos obtidos durante a primavera e o verão de 2005 em Hiroshima, Japão.....19
- Tabela 2 – Variação e valores médios da radiação solar, temperatura e umidade relativa medidos durante a primavera e verão de 2005 em Hiroshima, Japão.....19
- Tabela 3 – Razão de mistura média de formaldeído e acetaldeído atmosféricos durante a primavera em 13 - 14 de abril/2005 no campus de Hiroshima.....22
- Tabela 4 – Coeficientes de correlação entre FA, AA, O₃, NO₂, radiação solar e temperatura medidos durante a primavera.....24
- Tabela 5 – Razões de mistura médias das espécies FA, AA, NO₂, NO, O₃, SO₂, temperatura e radiação solar diários obtidos na Universidade de Hiroshima em abril de 2005.....24
- Tabela 6 – Razão de mistura média de formaldeído e acetaldeído atmosférico durante o verão em 19 - 20 de julho/2005 no campus de Hiroshima.....27

Tabela 7 – Coeficientes de correlação entre FA, AA, O₃, NO₂, radiação solar e temperatura medidos durante o verão.....29

Tabela 8 – Razão de mistura média de FA, AA, O₃, NO₂, SO₂, temperatura e radiação solar na Universidade de Hiroshima em julho de 2005.....29

Tabela 9 – Razões de mistura dos aldeídos (ppb) medidos em diferentes localizações e períodos.....33

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Variação da composição dos gases atmosféricos envolvidos no “*smog*” fotoquímico ao longo do dia.....6
- Figura 2 - Mapa da localização do sitio de amostragem.....12
- Figura 3 – Sítio de amostragem no campus da Universidade de Hiroshima.....13
- Figura 4 – Cartucho de sílica gel revestido com 2,4-dinitrofenilhidrazina (a) e (b) montagem dos dispositivos para amostragem (cartucho, medidor de vazão,bomba diafragma e conexões).....14
- Figura 5 – Reação de derivatização dos compostos carbonílicos com a 2,4-dinitrofenilhidrazina.....14
- Figura 6 – Perfil das razões de mistura de formaldeído e acetaldeído atmosféricos coletados no campus de Hiroshima em abril e julho de 2005.....20
- Figura 7 – Variação da umidade relativa diária durante o período de amostragem no campus de Hiroshima na primavera e no verão.....21

- Figura 8 – Perfil da variação diária da razão de mistura dos aldeídos durante a primavera no campus de Hiroshima.....23
- Figura 9 – Perfil horário das razões de mistura médias dos aldeídos, O₃, NO_x, SO₂ e radiação solar na primavera de 2005 no campus de Hiroshima.....25
- Figura 10 – Perfil diário das razões de mistura de O₃, NO₂, NO e SO₂ medidos na primavera de 2005 no campus de Hiroshima.....26
- Figura 11 - Perfil horário da razão de mistura média dos aldeídos durante o verão no campus de Hiroshima.....28
- Figura 12 – Perfil horário das razões de mistura médias de FA, AA, NO₂, O₃, SO₂ e radiação solar medidos em julho de 2005 (verão) no campus de Hiroshima.....30
- Figura 13 - Perfil da razão de mistura das espécies poluentes atmosféricos medidos no verão de 2005 no campus de Hiroshima, (a) O₃, SO₂ e (b) NO₂.....31

1. INTRODUÇÃO

1.1 Poluição do Ar – Visão Geral

O ser humano tem interferido cada vez mais na composição da atmosfera do planeta sem conhecer suas conseqüências ou desprezando em parte as que já são conhecidas (Rocha *et al.*, 2004). De acordo com Anderson *et al.* (1996), a causa principal da poluição do ar é a produção de contaminantes provenientes da ação antropogênica pela queima de combustíveis fósseis.

Mundialmente, a combustão de combustíveis fósseis é identificada como um dos principais contribuintes em escala de poluição atmosférica (Dincer, 1999) cuja porcentagem de abastecimento destes combustíveis em relação ao consumo de energia total difere de cada país. Particularmente no Japão, o abastecimento de combustíveis fósseis contribuiu com 82% da energia primária em 2001. Neste país, o setor industrial que representa cerca de 47% da energia total, consome a maior quantidade de energia, o qual mais de 78% são combustíveis fósseis. Especificamente, no setor industrial de indústrias manufatureiras, 91% da energia consumida é proveniente da utilização dos combustíveis fósseis (Sakugawa e Nurrohim, 2004).

O Japão que aprovou há cerca de três anos a lei que permite acrescentar 3% de etanol à gasolina, estuda a possibilidade de aumentar esse percentual para 10% (Neásia, 2005). Assim, por iniciativa do governo japonês de introduzir o álcool combustível na matriz energética daquele país, a Petrobrás Internacional (Braspetro) e a empresa japonesa "*Nippon Alcohol Hanbai*" assinaram em dezembro de 2005 um contrato para criação de uma companhia, fruto de uma "*joint venture*" entre as duas estatais. A "*Brazil Japan Ethanol*", que em japonês se chamará "*Nippaku Ethanol K.K.*", contará com 50% de participação de cada sócio.

A empresa vai se tornar operacional em poucos meses e o objetivo é começar a importar álcool do Brasil a partir de 2008. Antes disso, será feita a primeira importação, de 20 milhões de litros de álcool, para início dos testes com automóveis naquele país em no máximo, um ano e meio.

O uso da mistura combustível etanol-gasolina no Brasil foi introduzido em 1975 com o objetivo de diminuir a importação de petróleo e esta mistura com 22% de etanol anidro é atualmente utilizada como combustível automotivo em todo o país. México, Argentina, Estados Unidos, alguns países da África e Comunidade Européia

têm se tornado partidários do programa "Gasool" após tomarem conhecimento dos aspectos positivos do Programa Brasileiro – Proálcool (Nguyen *et al.* 2001).

No Brasil cuja frota veicular utiliza diesel, o álcool etílico hidratado e misturas de álcool etílico anidro combustível com a gasolina (Miguel *et al.*, 1995), em função do uso de combustíveis oxigenados, quantidades significativas de compostos carbonílicos como aldeídos (formaldeído e acetaldeído principalmente) e cetonas são emitidos por veículos automotores. A matriz energética é a responsável pela predominância de acetaldeído, principal produto oxigenado proveniente da combustão do etanol, na atmosfera de nossas cidades brasileiras (Pires e Carvalho, 1999).

No entanto, concentrações desses aldeídos têm sido medidas também em cidades como Los Angeles, Denver, Paris, Budapest, Atlanta, México (Grosjean e Fung, 1984; Salas e Singh, 1986; Kalabokas *et al.*, 1988; Haszpra *et al.*, 1991; Grosjean *et al.*, 1993; Baez *et al.*, 1995), assim como no Rio de Janeiro, São Paulo, Porto Alegre, Salvador, Londrina entre outras (Tanner *et al.*, 1988; Montero *et al.*, 2001; Grosjean *et al.*, 1990; Grosjean, 1998; Andrade *et al.*, 1998; Pinto, 2002).

1.2 Os Aldeídos e a Atmosfera

Os compostos carbonílicos desempenham um importante papel na química atmosférica como fonte de radicais livres, aerossol orgânico e precursores de ácidos carboxílicos e oxidantes (Pires e Carvalho, 1998). Além de serem liberados por uma variedade de fontes naturais ou antropogênicas, são emitidos diretamente na troposfera pela vegetação e pela exaustão de gases de automóveis e máquinas industriais nos quais hidrocarbonetos são incompletamente queimados (Sirju e Shepson, 1995).

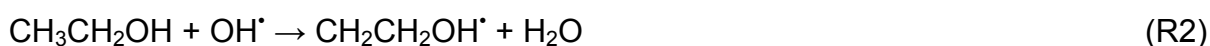
Os compostos oxidantes são espécies químicas ávidas por elétrons, as quais, em uma reação retiram elétrons da outra espécie reagente. Desta forma, diversos oxidantes podem estar presentes na atmosfera, sendo os principais, ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radical hidroxila (HO^\bullet), hidroxiperoxilas (HO_2^\bullet), nitrato radical (NO_3^\bullet) e nitrato de peroxiacetila (PAN).

Dessas espécies, O_3 , H_2O_2 e HO^\bullet são considerados os mais importantes e, dentre eles, o ozônio tem um destaque especial, pois é responsável pelo início de todas as cadeias de oxidações primárias que ocorrem na atmosfera natural originando os aldeídos (Rocha *et al.*, 2004).

Aldeídos podem ser emitidos diretamente da fonte emissora (definido como poluente primário) e ainda produzidos a partir de reações de oxidação fotoquímica entre poluentes primários e espécies presentes na atmosfera (definido como poluente secundário) (Baez *et al.*, 2001).

Pode ser esperado então, que a relativa importância das fontes primárias e secundárias destes aldeídos são fortemente dependentes da estação do ano, da hora do dia e características das fontes móveis (tipo de veículo e combustível utilizado) (Bakeas *et al.*, 2003). Assim, pode-se prever que se a fração de veículos movidos a metanol ou gás natural aumenta as emissões de aldeídos primários, especialmente formaldeído, haverá predominância sobre a produção secundária principalmente durante os períodos da noite e nas primeiras horas do dia (Altshuller, 1993).

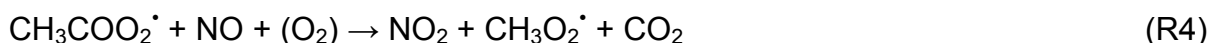
Na combustão incompleta do álcool metílico, álcool etílico e da mistura gasolina/álcool nos motores dos veículos, ocorre a emissão de álcool não queimado e de aldeídos como formaldeído (FA ou HCHO) e acetaldeído (AA ou H₃CCHO). O principal processo de remoção dos álcoois da atmosfera é através da reação com radicais OH[•] para formar os radicais hidroxialquilas correspondentes conforme as reações R1 e R2:

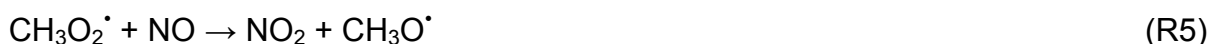


A principal via de reação é a primeira (R1), seguida da reação dos radicais hidroxialquilas com oxigênio para formar acetaldeído, R3:



O acetaldeído formado pode decompor-se fotoquimicamente ou reagir com radicais OH[•] formando o radical CH₃COO₂[•]. A reação deste radical com o NO leva a formação de formaldeído, enquanto a reação com NO₂ leva a formação do nitrato de peroxiacetila (PAN), principais espécies presentes no "smog" fotoquímico (Arbilla e Oliveira, 1999; Atkinson, 2000).



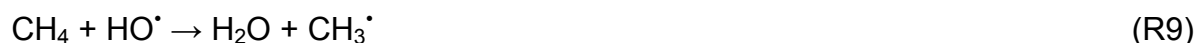


Os aldeídos cooperam na produção de outros importantes oxidantes incluindo H_2O_2 que pode ser formado pelos radicais hidroxiperoxilas (R8), os quais também participam da oxidação do NO a NO_2 .

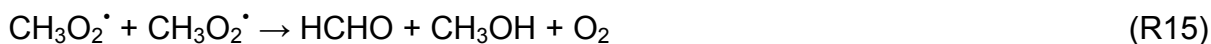
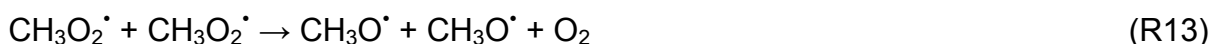


Assim, a relação entre os oxidantes fotoquímicos e seus precursores, hidrocarbonetos, NO_x ($\text{NO}_2 + \text{NO}$), é de fundamental importância no entendimento dos mecanismos que levam à formação de inúmeros compostos orgânicos e altas concentrações de ozônio em atmosfera urbana (Souza, 1998; Arbilla e Oliveira, 1999).

Em áreas não poluídas os principais precursores dos compostos carbonílicos são os hidrocarbonetos de origem natural, que são provenientes de gases que escapam da terra, emissões de plantas e animais, gases vulcânicos, entre outros. Nessas áreas, o hidrocarboneto mais abundante é o metano (CH_4), cuja concentração é cerca de 2 ppm, enquanto que outros hidrocarbonetos ocorrem em concentrações significativamente menores. Como consequência, o formaldeído é o composto carbonílico mais abundante, cuja principal fonte é o ataque de radicais HO^\bullet ao metano, conforme mostra a seqüência de reações nas equações R9 – R15 esquematizadas a seguir:



ou



Em áreas poluídas, os principais precursores dos compostos carbonílicos são os hidrocarbonetos de origem antropogênica e natural, através do ataque de radicais HO• e ozônio, presentes na atmosfera. Porém, muitos outros compostos orgânicos atmosféricos, como álcoois, éteres e compostos aromáticos, entre outros, podem também originar os compostos carbonílicos (Andrade *et al.*, 2002).

Os diversos produtos formados são espécies que podem ser encontrados na atmosfera de qualquer cidade. Sua quantidade e efeito como poluente, dependem de quanto material é emitido pelas diversas fontes e as condições ambientais e meteorológicas.

Os gases oriundos da queima de combustíveis fósseis e carvão, para a geração de energia, aquecimento, alimentação e transporte nas grandes cidades, podem sob certas condições combinar-se e formar uma névoa denominada "*smog*" cujas condições que mais contribuem para sua formação são luz solar, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos. Assim, quando as condições meteorológicas são desfavoráveis às dispersões dos poluentes, eis a ocasião mais favorável para a formação do "*smog*" fotoquímico cujos principais produtos são: ozônio, PAN e aldeídos (Silva, 2006).

A Figura 1 apresenta um gráfico das composições dos principais compostos envolvidos na formação do "*smog*" fotoquímico ao longo de um dia sobre uma cidade. Inicialmente, antes de o sol nascer, muitas pessoas já estão envolvidas em sua rotina diária, ao passo que outras iniciam seu caminho em direção ao trabalho. Nesse período, o crescente uso de diversos veículos aumenta a emissão de NO e compostos orgânicos voláteis. Com o nascer do sol, o NO é oxidado a NO₂ e os compostos orgânicos voláteis sofrem reação, formando aldeídos e os oxidantes diversos (Rocha *et al.*, 2004).

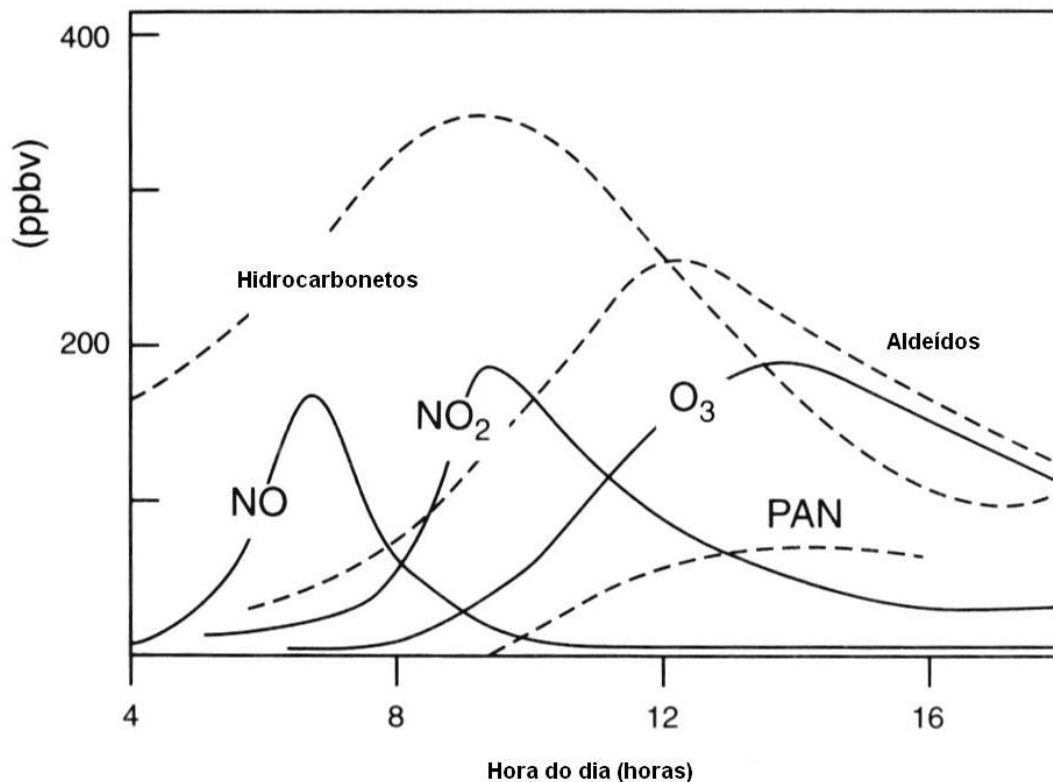
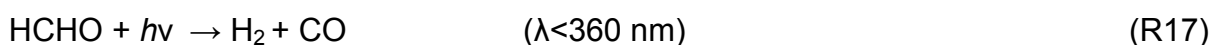
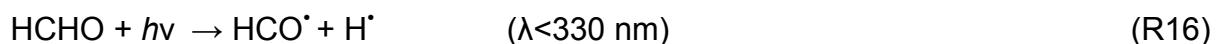


Figura 1 – Variação da composição dos gases atmosféricos envolvidos no “smog” fotoquímico, ao longo do dia (Goody, 1995).

Os processos de remoção (fotólise e reações com radicais $\text{OH}\cdot$) dos aldeídos da atmosfera são de grande importância, pois influem de forma significativa na formação do “smog” fotoquímico por uma série de rotas: a) formação de poluentes secundários, dos quais destacam-se os nitratos de peroxialquila e os nitratos de peroxiarila; b) aumento dos níveis de concentração de ozônio na troposfera e c) principais precursores de radicais livres.

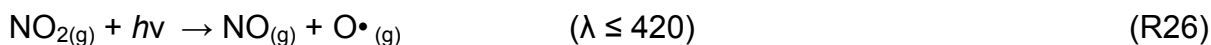
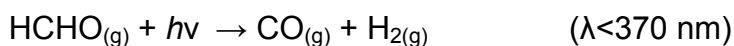
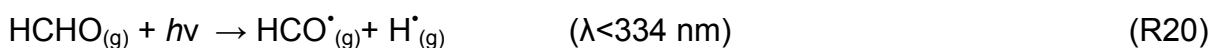
A fotólise do formaldeído procede quimicamente das seguintes formas (R16 a R19):





Estes mecanismos são as principais vias de consumo de formaldeído em áreas não poluídas, sendo a reação R17 a que representa uma das maiores fontes de CO (Christensen *et al.*, 2000).

A fotólise do formaldeído produz ainda radicais livres que na presença de concentrações suficientes que NO_x , resulta na formação de ozônio troposférico.



(Jacobson, 2002)

O tempo de vida do formaldeído com relação a fotólise é de aproximadamente 6,3 h no verão e 8,1 h no inverno em um dia claro.

A fotólise do acetaldeído pode ocorrer por três rotas:



Neste caso, o tempo de vida do acetaldeído com relação à fotólise é de aproximadamente 3,3 dias no verão e 5 dias no inverno (Andrade *et al.*, 2002).

1.3 Fontes dos aldeídos

Formaldeído, acetaldeído e acetona são os compostos carbonílicos dominantes encontrados em ar ambiente urbano e rural. Desses três, formaldeído tem recebido maior atenção como poluente urbano, na maior parte devido ao seu possível efeito carcinogênico e irritação dos olhos e trato respiratório (Christensen *et al.*, 2000).

Concentrações de formaldeído que variaram de 0,2 - 0,3 ppb em ambiente marinho até 150 ppb em ambiente urbano foram reportados na área de Los Angeles (Grosjean, 1982). Em regiões marinhas não poluídas, a principal fonte de HCHO é a oxidação de CH₄ pelo radical OH. Em área rural, existe ainda a oxidação natural e antropogênica de hidrocarbonetos não metânicos (NMHC) que contribui significativamente para a formação do formaldeído. Entre os NMHCs biogenicamente emitidos, isoprenos e terpenos são os mais abundantes (Trapp e Serves, 1995).

As emissões biogênicas de isoprenos e terpenos têm sido extensivamente estudados devido ao papel que desenvolvem na fotoquímica e na formação do ozônio troposférico além da sua contribuição indireta para o aquecimento global (Fehsenfeld *et al.*, 1992).

O formaldeído é emitido no ambiente por fontes naturais (incluindo queimadas) biogênicas e fontes diretas de origem antropogênica, como os automóveis na combustão de combustível fóssil e a emissão industrial. Veículos motores são as maiores fontes antropogênicas diretas de formaldeído no ambiente enquanto que liberações por processos industriais são consideravelmente menores (CICAD, 2002).

Embora algumas atividades industriais e comerciais liberem de forma direta o formaldeído para a atmosfera, particularmente no caso das fontes móveis, a principal fonte de formaldeído em áreas urbanas é a queima de combustíveis fósseis. Uma significativa correlação é encontrada entre a concentração de formaldeído ambiente e outros subprodutos de combustão, como monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Por outro lado, o formaldeído produzido na atmosfera como um produto intermediário da foto oxidação de hidrocarbonetos tem correlação com outros poluentes fotoquímicos, principalmente o ozônio. Acrescentando, formaldeído atmosférico é tóxico no ar e é classificado como carcinogênico, sendo assim importante a sua medida do ponto de vista da saúde pública.

Dentre as fontes de acetaldeído incluem emissões por processos de combustão tais como exaustão veicular de fontes móveis e também da combustão destes combustíveis por fontes estacionárias como caldeiras e aquecedores. A combustão de gasolina contendo etanol aditivado oxigenado ou metil-terc-butil éter (MTBE) pode também emitir acetaldeído (U.S. EPA, 1993b). Ele é também um produto da combustão incompleta de lareiras e fogões à lenha, queima de tabaco e processamento residual.

A razão formaldeído/acetaldeído (FA/AA) é usada para sugerir a origem dos aldeídos formados. São considerados valores superiores a 1 quando há predominância de formação do formaldeído via reações fotoquímicas (Montero *et al.*, 2001). As razões FA/AA em estudos realizados em outros países são sempre maiores que 1, enquanto que para o Brasil, na maioria dos dados apresentados, são menores que 1. Esse fato mostra um perfil distinto na composição atmosférica do Brasil em relação a outros países onde o etanol não é utilizado como combustível automotivo, indicando que a utilização deste pode afetar grandemente o perfil dos níveis de concentração atmosférica de compostos carbonílicos (Andrade *et al.*, 2002).

1.4 Exposição Ambiental e Humana

Os compostos carbonílicos são comumente absorvidos pelo homem a partir da inalação de seus vapores, absorção cutânea e ingestão (Andrade *et al.*, 2002). Particularmente os aldeídos apresentam capacidade de irritar os olhos e as vias aéreas superiores em humanos, podem causar dores de cabeça, sensação de

desconforto e de irritabilidade. Há relatos de incidência de asma causada por irritação no trato respiratório superior devido a exposição ao formaldeído. Além do que, são potenciais causadores de danos à flora, inclusive a hortaliças, e a fauna, principalmente aos organismos unicelulares que são relativamente sensíveis ao formaldeído (Abrantes *et al.*, 2005).

De modo geral esses compostos além de irritante para os olhos, pele e trato respiratório, alguns compostos apresentam características fitotóxicas, mutagênicas e carcinogênicas (Andrade *et al.*, 2002).

Quanto a toxicidade de dois dos aldeídos mais abundantes (formaldeído e acetaldeído) liberados pela exaustão veicular (Gorse *et al.*, 1992), a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) classificou as duas espécies como prováveis carcinogênicos e mutagênicos em potencial (U.S. EPA, 1987a, 1987b, 1991).

Formaldeído provavelmente é o mais extensivamente estudado devido a seu uso em indústrias e suas possíveis propriedades tóxicas e carcinogênicas.

De acordo com órgãos internacionais os limites máximos de exposição ao formaldeído recomendados são de 1 ppm para uma jornada de trabalho diária de 8 h (*National Institute for Occupational Safety and Health* , NIOSH); 0,1 ppm para ambientes externos (*American Industrial Hygiene Association* , AIHA) e 0,2 ppm para ambientes internos (*American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers* , ASHRAE).

O acetaldeído, considerado um composto potencialmente mutagênico, é menos irritante e tóxico que o formaldeído porém, em altas concentrações pode causar necrose, bronquite, albuminúria do tecido gorduroso do fígado, edema pulmonar e morte (Andrade *et al.*, 2002).

1.5 Importância do Estudo

Nas últimas décadas, o estudo das emissões veiculares de compostos carbonílicos tem recebido mais atenção dos pesquisadores devido ao aumento na utilização de combustíveis alternativos derivados de biomassa, como por exemplo, metanol e etanol (Pereira *et al.*, 1998 e 1999). O uso desses combustíveis tem como principal objetivo a melhoria da qualidade do ar em áreas urbanas através da redução da emissão de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos, levando a concentração atmosférica destes poluentes para valores abaixo dos exigidos nos

padrões de qualidade do ar. Porém, as emissões desses combustíveis não queimados e de compostos carbonílicos, não são levadas em consideração, pois para esses compostos não existe padrão de emissão.

O conhecimento dos níveis de concentração atmosférica dos aldeídos é de extrema importância para diversas áreas da química ambiental e de controle da poluição, como por exemplo, na modelagem de oxidantes fotoquímicos (O_3 , PANs, H_2O_2 , NO_x); em experimentos de simulação em câmara de “*smog*”; no estudo da poluição em ambientes internos; na higiene industrial; no controle de emissões veiculares, industriais e outras; no estudo fotoquímico de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos (Andrade *et al.*, 2002).

Considerando o interesse do governo japonês no aumento da utilização das misturas oxigenadas como combustível, o objetivo deste estudo foi investigar a presença de aldeídos atmosféricos em Higashi-Hiroshima, Japão.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Descrição do local de coleta

As amostragens foram realizadas no campus da Universidade de Hiroshima, na cidade de Higashi-Hiroshima localizada a $34^{\circ} 25' 25''$ N, $132^{\circ} 44' 46''$ L, altitude de 214 m a 4km sudoeste da área urbana de Higashi-Hiroshima, a 35km leste da capital, Hiroshima (Figura 2).

Higashi-Hiroshima tem aproximadamente 170.000 habitantes (fevereiro/2005) e área total de 635.32 km² cuja precipitação anual é de 1.709,5 mm e a topografia da cidade com a presença das montanhas faz com que a temperatura média anual seja de 13, 1°C cujos meses mais frio e quente correspondem a janeiro e agosto com temperaturas médias de 2 °C e 25, 3 °C respectivamente.

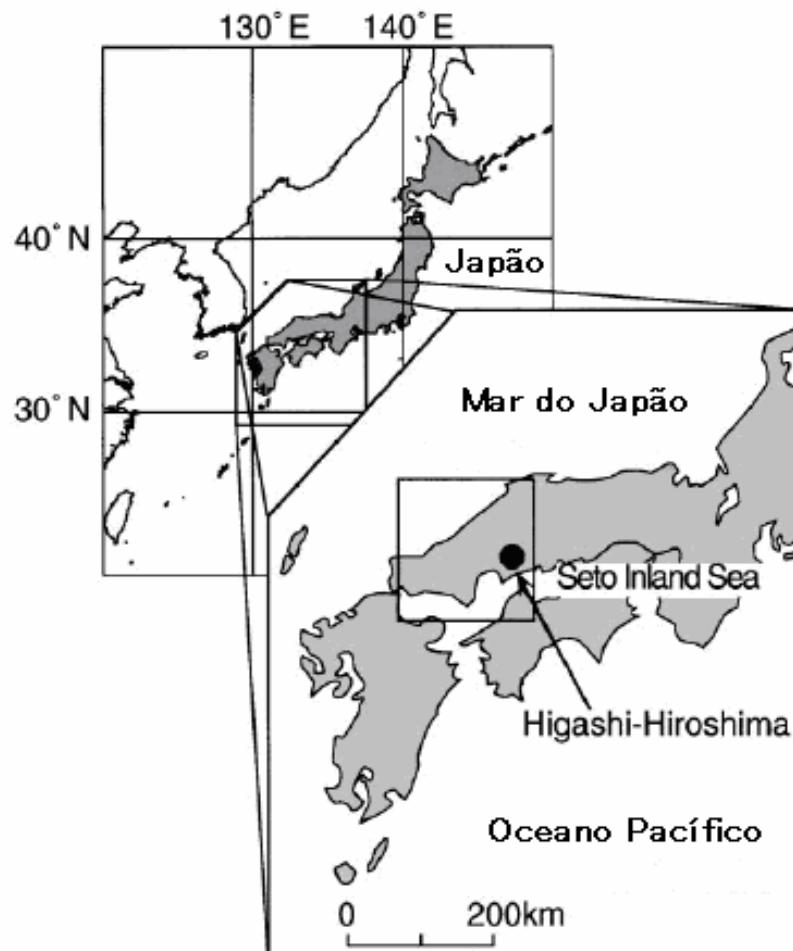


Figura 2 – Mapa da localização do sítio de amostragem.

O local de amostragem (área acadêmica) apresenta uma área bastante arborizada com uma cobertura vegetal bastante variada (Figura 3). Embora haja veículos, ônibus e motocicletas trafegando, a utilização de bicicletas como meio de transporte é grande sem haver portanto, a influência direta das emissões veiculares.



Figura 3 - Sítio de amostragem: campus da Universidade de Hiroshima

2.2 Amostragem e determinações analíticas

A método utilizado para a amostragem e determinação dos aldeídos (Método TO-11A) é baseado na pré-concentração e reação de derivatização dos aldeídos (reação de conversão dos carbonílicos à hidrazonas estáveis) no interior dos cartuchos (cobertos ao abrigo da luz afim de evitar as reações no próprio cartucho) impregnados com 2,4-dinitrofenil hidrazina (2,4-DNPH) (Figuras 4 e 5). As hidrazonas podem então ser separadas cromatograficamente e detectadas por absorção no UV (Grutter *et al.*, 2005).

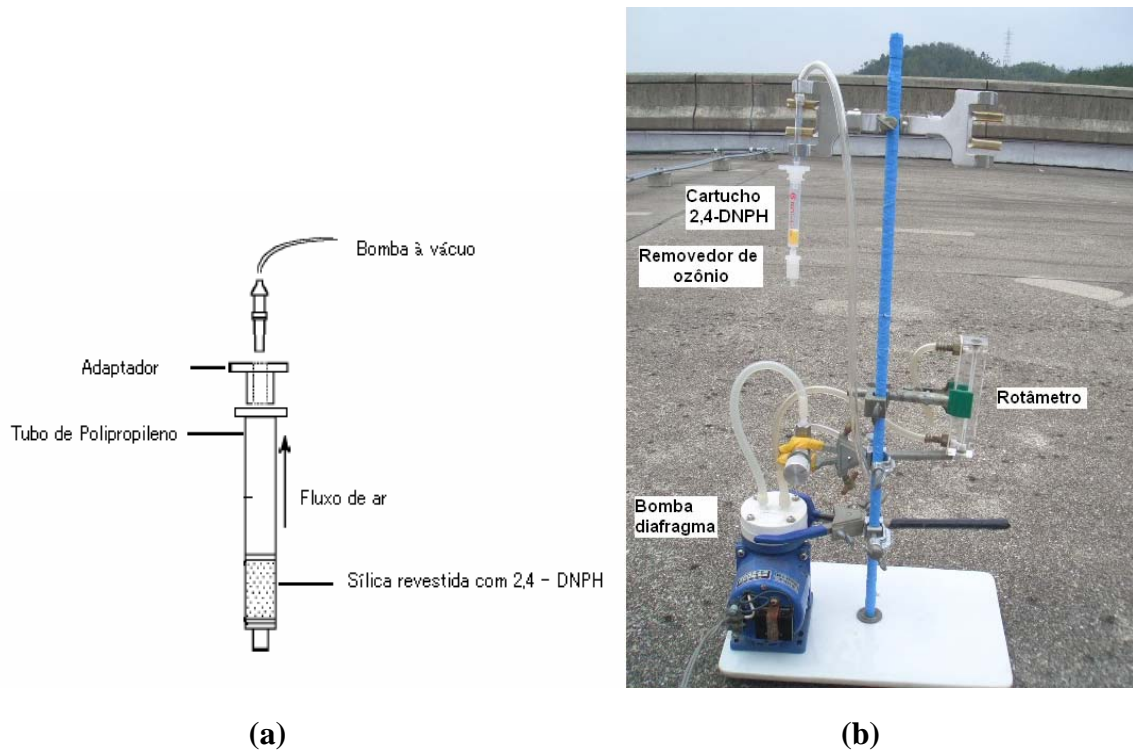


Figura 4 – Cartucho de sílica gel revestido com 2,4-dinitrofenilhidrazina (SUPELCO) (a) e (b) montagem dos dispositivos para amostragem (cartucho, medidor de vazão, bomba diafragma e conexões).

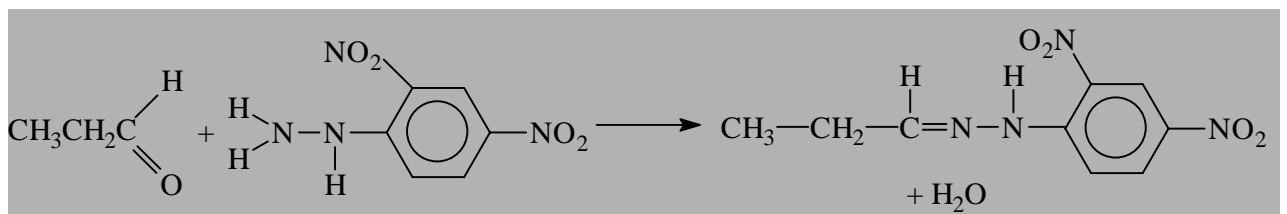


Figura 5 – Reação de derivatização dos compostos carbonílicos com a 2,4-dinitrofenilhidrazina.

2.2.1 Reagentes e equipamentos

- Bomba à vácuo (IWAKI Modelo AP-055ZN)
- Cartuchos de sílica gel revestidos com 2,4-DNPH (SUPELCO)
- Cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC/UV-Vis), 880-PU Jasco Co - Tóquio, Japão
- Detector UV/VIS modelo 870, Jasco Co – Tóquio, Japão
- Monitores de NO_x e SO₂ (Thermo Environmental Instruments Inc.) e O₃ (Oki-Electronics)
- Removedores de ozônio (SUPELCO)
- Formaldeído – hidrazona, Tokyo Chemical Industry Co. Ltd. (Tokyo, Japan)
- Acetaldeído – hidrazona, Tokyo Chemical Industry Co. Ltd. (Tokyo, Japan)
- Acetonitrila (SIGMA ALDRICH grau HPLC)
- Água deionizada por processo Mili-Q

2.2.2 Coleta de aldeídos

As amostras foram coletadas em 2005 durante a primavera nos dias 13 e 14 de abril e no verão nos dias 19 e 20 de julho.

As amostras foram coletadas em intervalos de 4 horas iniciando a amostragem do dia 13 de abril às 10:00min e finalizando às 18:00min do dia 14, enquanto que no dia 19 de julho as amostragens tiveram início às 18:30min e término às 22:30min do dia 20, totalizando um período de 28 horas e um volume de amostra de 216 L. A vazão de 0,9 L.min⁻¹ foi controlada com por meio de um rotâmetro conectado à bomba diafragma. Desta forma, como ilustrado na Figura 4, o equipamento de coleta constituído pela bomba, o rotâmetro e pelos cartuchos de sílica gel obtidos comercialmente pela SUPELCO, portanto, previamente

impregnados com 2,4-DNPH, além também da utilização dos removedores de ozônio. Neste estudo, os removedores de ozônio foram utilizados para evitar a possível interferência da umidade do ar principalmente no período noturno que atingia 99%.

2.2.3 Interferências na amostragem

O método mais extensivamente utilizado para amostragens de compostos carbonílicos em ar ambiente são baseados na pré-concentração e derivatização em cartuchos impregnados com 2,4-DNPH. No entanto existem 2 tipos de sorventes bastante utilizados: o cartucho de sílica gel e o C₁₈ (microcolunas constituídos de grupos alquil de 18 carbonos). Ambos possuem estruturas semelhantes, porém o C₁₈ é recoberto por grupos alquil ligados quimicamente à matriz via ligações siloxano (Pires e Carvalho, 1998).

Em atmosferas poluídas existem espécies oxidantes como ozônio, que pode interferir na reação de derivatização entre o oxidante, a matriz sorvente e/ou as espécies DNPH - hidrazonas que de acordo com suas concentrações, reagem por competição com o formaldeído ou acetaldeído, inibindo o reagente 2,4-DNPH, ou reagindo diretamente com o mesmo originando os artefatos de amostragem (espécies indesejáveis, produto das reações por competição).

Baseado em estudos anteriores (Zhou e Mopper, 1993, Vairavamurthy *et al.*, 1992), foi verificado que cartuchos C₁₈ sofrem interferências à altas concentrações de O₃ (Arnts e Tejada, 1989; Kleindienst *et al.*, 1998; Pires e Carvalho, 1998). No entanto, medidas de formaldeído e acetaldeído utilizando-se os cartuchos de sílica gel são aparentemente não afetados pelas baixas concentrações de ozônio medidas neste estudo.

O removedor de ozônio é um tubo de polipropileno fechado contendo no seu interior iodeto de potássio (KI) de alta pureza o qual é altamente efetivo como removedor de ozônio. Foi observado que o KI remove ozônio completamente, em concordância com os estudos de Slemr *et al.* (1996), Parmar e Grosjean (1990) e Pires e Carvalho (1998). A equação R23 ilustra a reação:



Embora cartuchos amostradores de sílica gel tenham sido utilizados,

durante as amostragens, os removedores de ozônio foram empregados de modo a impedir que a alta umidade do ar no período noturno pudesse causar a diminuição na eficiência da coleta das amostras.

2.2.4 Procedimento para construção da curva analítica

As soluções estoque de 10 mmol.L^{-1} foram preparadas pesando-se 0,2247g de acetaldeído-hidrazona e 0,2101g de formaldeído-hidrazona (ambas Tokyo Chemical Co. Ltd.) cujo volume final de 100 mL foi completado e dissolvido em acetonitrila (Sigma Aldrich grau HPLC). Em seguida, foram preparadas soluções de concentrações 0, 1, 2 e $4 \mu\text{mol.L}^{-1}$ pipetando-se 0, 2, 4 e 8 μL da solução estoque completando-se com a mistura acetonitrila/água deionizada (50:50) o volume final de 20 mL para a construção da curva padrão e determinação dos compostos carbonil-hidrazonas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) cujas áreas dos picos cromatográficos e seus respectivos tempos de retenção foram obtidas utilizando os dados registrados no comprimento de onda de 360 nm.

2.2.5 Extração, identificação e quantificação

Os aldeídos retidos que reagiram nos cartuchos 2,4-DNPH para formar as estáveis hidrazonas derivatizadas foram eluídos com 5,0 ml de acetonitrila. Após a extração dos cartuchos, os derivados carbonílicos foram separados, identificados e quantificados em cromatógrafo líquido de alta eficiência Jasco modelo 880-PU, coluna C_{18} (Crestpack T-5, 4,6 mm x 250 mm, porosidade 150-250 μm , coluna de guarda Mightysil 4,6 x 6 mm), temperatura de 40°C , fase móvel isocrática acetonitrila: água - 50/50% v/v, vazão de $1,0 \text{ ml.min}^{-1}$, volume de injeção de 20 μl e detector ultravioleta visível (UV/VIS), Jasco modelo 870, ajustado no comprimento de onda de 360 nm.

Foram realizados testes de contaminação dos cartuchos coletores revestidos (teste em branco) analisando os extratos de 04 cartuchos de amostragem.

O limite de detecção (LD) do método foi determinado considerando o limite de detecção analítico (método cromatográfico) e do nível das hidrazonas

contaminantes nos cartuchos amostradores determinado pelo teste em brancos. Os valores LD foram calculados utilizando a adição de $3\sigma_s$ à concentração média de FA e AA (Solci-Palhães, 1992).

Os valores médios de concentração obtidos dos extratos dos cartuchos em branco foram : na primavera $0,353\pm 0,065 \mu\text{molL}^{-1}$ de formaldeído e $0,402\pm 0,066 \mu\text{molL}^{-1}$ e no verão $0,126\pm 0,029 \mu\text{molL}^{-1}$ de formaldeído e $0,215\pm 0,075 \mu\text{mol L}^{-1}$ de acetaldeído. Os valores da concentração média dos FA e AA encontrados nos cartuchos em branco foram subtraídos das concentrações obtidas nos cartuchos amostrados.

Os limites de detecção do método para as amostragens na primavera foram de $0,548 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,600 \mu\text{mol L}^{-1}$ e no verão $0,213 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,439 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o formaldeído e para o acetaldeído, respectivamente.

2.2.6 Monitoramento dos gases ozônio, óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre

Paralelamente às amostragens, foram realizadas medidas de espécies como O_3 , NO_2 , NO e SO_2 , radiação solar, temperatura e umidade relativa do ar.

NO_x , SO_2 e O_3 foram medidos por monitores convencionais para NO_x (Thermo Environmental Instruments Modelo - 42S), SO_2 (Thermo Environmental Instruments Modelo - 43C) e O_3 (Oku-Electronics Modelo OZM-G21). Os equipamentos analisadores estiveram localizados no mesmo local de amostragem. Dados meteorológicos da Universidade de Hiroshima foram obtidos a partir do sistema automático de aquisição de dados meteorológicos da própria universidade (hirodas).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os intervalos de concentração e os valores médios dos aldeídos, radiação solar, umidade relativa e temperatura encontrados nas amostragens realizadas na primavera e no verão de 2005 em Hiroshima, Japão são apresentados nas Tabelas 1 e 2 a seguir.

Tabela 1 – Intervalos e valores médios das razões de mistura dos aldeídos obtidos durante a primavera e verão de 2005 em Hiroshima, Japão.

	Formaldeído (ppb)	Acetaldeído (ppb)
Primavera	0,50 – 1,05 (0,83 ± 0,204 ppb)	0,17 – 1,31 (0,46 ± 0,428 ppb)
Verão	1,55 – 4,12 (2,83 ± 0,999 ppb)	0,34 – 2,03 (0,97 ± 0,645 ppb)

Tabela 2 – Variação e valores médios da radiação solar, temperatura e umidade relativa medidos durante a primavera e verão de 2005 em Hiroshima, Japão.

	Radiação Solar (kWm ⁻²)	Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)
Primavera (13-14/04)	0,002 – 0,855 (0,324 ± 0,304)	5,15 – 20,25 (13,37 ± 5,39)	20,5 – 99 (56,06 ± 26,56)
Verão (19-20/07)	0,003 – 0,897 (0,266 ± 0,35)	23,17 – 33,37 (28,01 ± 3,77)	39 – 98,5 (70,16 ± 21,29)

Todas as amostras foram coletadas sob boas condições meteorológicas e como pode ser observado na Figura 6, houve um aumento de 3,4 e 2,1 vezes na concentração de FA e AA entre a primavera e o verão respectivamente.

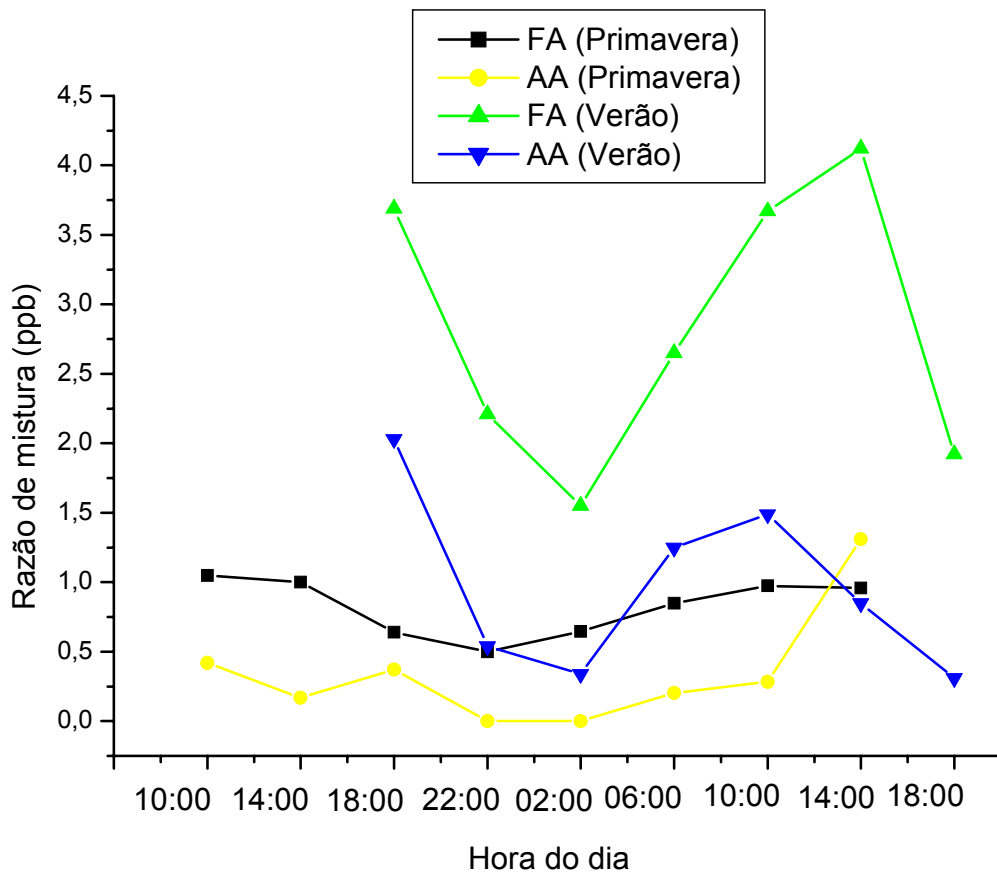


Figura 6 – Perfil das razões de mistura de formaldeído e acetaldeído atmosféricos coletados no campus em abril e julho de 2005, Hiroshima, Japão.

As amostras de ar ambiente coletados nos dias 13 – 14 de abril e 19 – 20 de julho no campus de Higashi-Hiroshima apresentaram variações temporais das concentrações de FA e AA os quais foram medidos paralelamente com ozônio, NO, NO₂ e radiação solar durante o período de amostragem. Através das medidas foi possível observar que as concentrações destes aldeídos aumentaram durante o dia e diminuíram a noite, acompanhando os perfis da concentração de O₃ e radiação solar.

Durante as amostragens, a concentração diária de ozônio foi acompanhada e os removedores de ozônio foram utilizados sendo a interferência pelo ozônio negligenciável, o que significa não haver interferência ou formação de artefatos de amostragem para a determinação de formaldeído e acetaldeído (Pires e Carvalho, 1998). A utilização dos removedores neste estudo teve como objetivo principal, impedir a interferência da umidade do ar bastante alta principalmente nos

períodos noturnos (Figura 7).

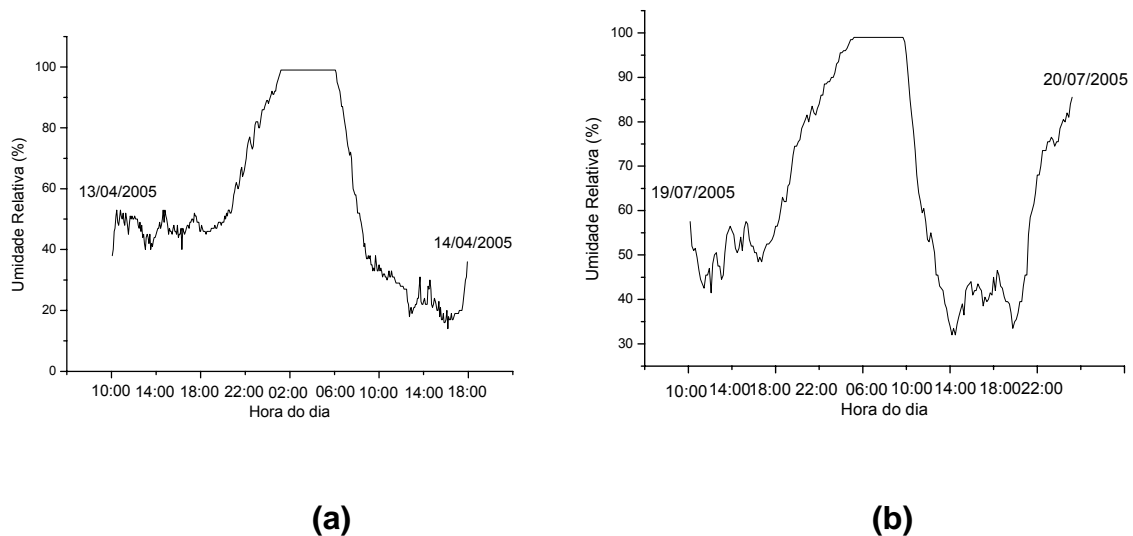


Figura 7 - Variação da umidade relativa diária durante o período de amostragem no campus de Hiroshima na primavera (a) e no verão (b).

Em anexo estão apresentados os perfis das variações de temperatura e radiação solar medidas durante os períodos de amostragens.

As variações diurnas dos aldeídos medidos no campus universitário de Hiroshima tiveram a mesma tendência dos demais perfis apresentados e discutidos em estudos anteriores como, por exemplo, os realizados em outros países por Anderson *et al.*, e Possanzini *et al.*, ambos em 1996.

Avaliações para identificar os tipos de fontes emissoras destes aldeídos têm sido feitas pela comparação de perfis dos aldeídos com poluentes tipicamente primários como NO_x e poluentes secundários como O_3 . Estas comparações têm sido realizadas com diferentes graus de sofisticação variando de simples correlações (Anderson *et al.*, 1996; Granby e Christensen, 1997; Bakeas *et al.*, 2003) à complexas análises estatísticas baseadas em modelos de regressões múltiplas (Fiedfeld *et al.*, 2002, Slemr *et al.*, 1996).

Sendo assim, devido a semelhança nos perfis de concentrações diárias apresentadas na Figura 6 ficou evidenciado o mesmo tipo de fonte emissora tanto para formaldeído quanto para acetaldeído no campus universitário japonês.

A Tabela 3 apresenta a média de 4 horas de amostragem das concentrações de FA e AA atmosféricos durante 8 períodos e a razão formaldeído/acetaldeído (FA/AA) para as amostragens realizadas em 13 e 14 de abril

2005 (primavera). A Figura 8 representa o perfil da variação diária dos aldeídos.

Tabela 3 – Razão de mistura média de formaldeído e acetaldeído atmosféricos durante a primavera em 13 - 14 de abril/2005 no campus de Hiroshima.

Hora local (JST) *	Formaldeído (ppb)	Acetaldeído (ppb)	[FA]/[AA]
10:00 - 14:00	1,05	0,42	2,5
14:00 - 18:00	1,00	0,17	5,88
18:00 - 22:00	0,64	0,37	1,73
22:00 - 02:00	0,50	n.d	-
02:00 - 06:00	0,65	n.d	-
06:00 - 10:00	0,85	0,20	4,25
10:00 - 14:00	0,97	0,28	3,46
14:00 - 18:00	0,96	1,31	0,73

* "Japan Standard Time" n.d. = não determinado

A média da razão FA/AA que nos auxilia no reconhecimento do tipo de fonte emissora como natural ou antropogênica (Gaffney *et al.*, 1997; Grosjean *et al.* 1990) foi de 3,09 durante a primavera. As razões FA/AA superiores a 2 encontradas neste estudo sugerem que a emissão biogênica pode ter um impacto significativo na concentração ambiente dos aldeídos (Villanueva-Fierro *et al.*, 2004)

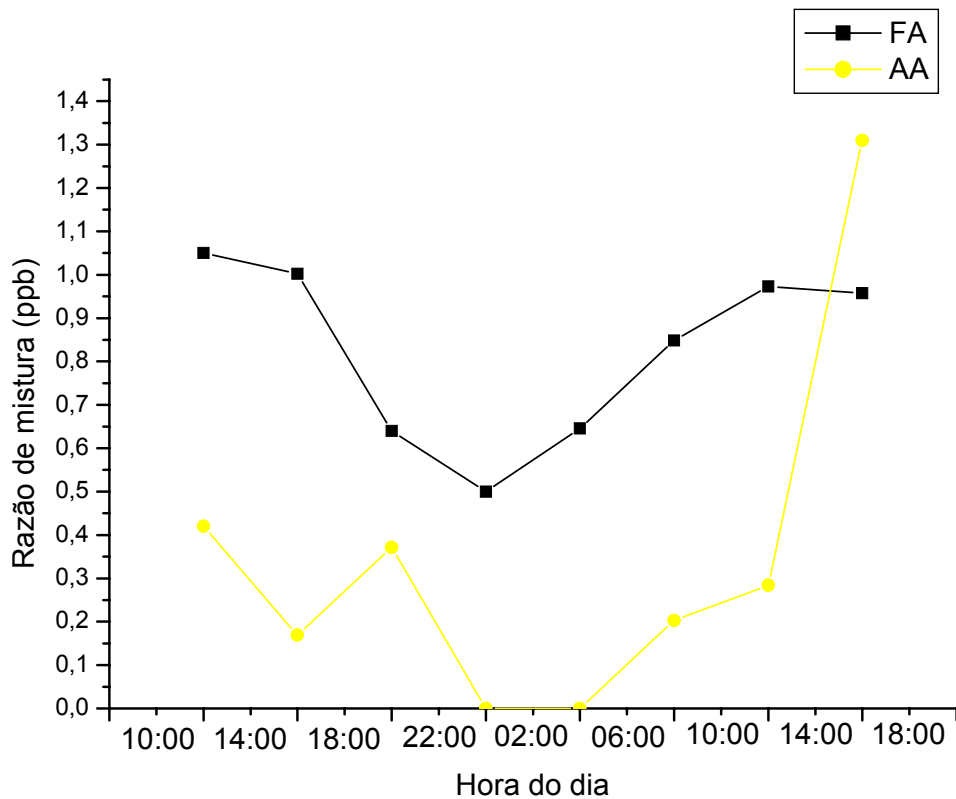


Figura 8 – Perfil da variação diária da razão de mistura dos aldeídos durante a primavera (13 e 14 de abril de 2005) no campus de Hiroshima.

Na primavera, cujas razões de mistura variaram nos intervalos de 0,50 – 1,05 ppb (média de $0,83 \pm 0,204$ ppb) (24,6%) para formaldeído e o acetaldeído variou de 0,17 – 1,31 ppb (média de $0,46 \pm 0,428$ ppb) (96,4%), as razões aumentaram nas primeiras horas do dia (05:00min - 06:00min) atingindo a máxima concentração no período das 10:00min - 14:00min. Este aumento pode ter sua origem da emissão veicular diminuindo então ao final do dia quando a radiação solar se torna menos intensa e os aldeídos reagem com os radicais hidroxila. Houve a diminuição dos aldeídos durante a noite (22:00min - 02:00min), a concentração diminuiu significativamente provavelmente devido a reação dos aldeídos com os radicais livres presentes.

Os coeficientes de correlação entre as concentrações dos aldeídos e as concentrações das variáveis O_3 , NO_2 , além da temperatura e radiação solar são apresentados pela Tabela 4 e na Tabela 5 os parâmetros analisados no período. As

relações encontradas entre algumas espécies poluentes do ar e os aldeídos nos levaram a sugerir processos idênticos ou similares de emissão uma vez que quanto maior o valor do coeficiente, mais forte a associação entre as espécies. Os perfis comparativos entre os aldeídos e O₃, NO₂, NO e SO₂ podem se observados nas Figuras 9 e 10.

Tabela 4 – Coeficientes de correlação entre FA, AA, O₃, NO₂, radiação solar e temperatura durante a primavera.

	FA	AA	O ₃	NO ₂	Rad. Solar	Temperatura
FA	1	0,125	0,76	0,95	0,82	0,78
AA		1	0,44	0,22	0,033	0,59
O ₃			1			
NO ₂				1		
Rad. Solar					1	
Temperatura						1

Tabela 5 – Razões de mistura médias de formaldeído, acetaldeído, dióxido de nitrogênio, óxido de nitrogênio, ozônio, dióxido de enxofre (ppb), radiação solar (kW.m⁻²) e temperatura (°C) diários obtidos na Universidade de Hiroshima em abril de 2005

Horário	Rad. Solar kW/m ²	Temp, °C	AA (ppb)	FA (ppb)	NO ₂ (ppb)	NO (ppb)	O ₃ (ppb)	SO ₂ (ppb)
10h – 14h	0,529	15,55	0,420	1,050	4,0	0,5	43,35	0,887
14h – 18h	0,303	15,4	0,169	1,002	5,3	0,65	49,75	1,145
18h – 22h	0,015	12,6	0,371	0,640	18,0	0,15	34,95	1,375
22h – 02h	0,002	7,8	n.d	0,500	17,9	0	21,95	0,647
02h – 06h	0,012	5,15	n.d	0,646	18,6	0,7	8,15	0,606
06h – 10h	0,418	10,55	0,203	0,848	12,65	15,7	24,6	1,625
10h – 14h	0,855	19,7	0,284	0,973	5,15	0,65	54,1	2,914
14h – 18h	0,457	20,25	1,310	0,957	5,6	0,4	54,45	3,177

n.d.= não determinado

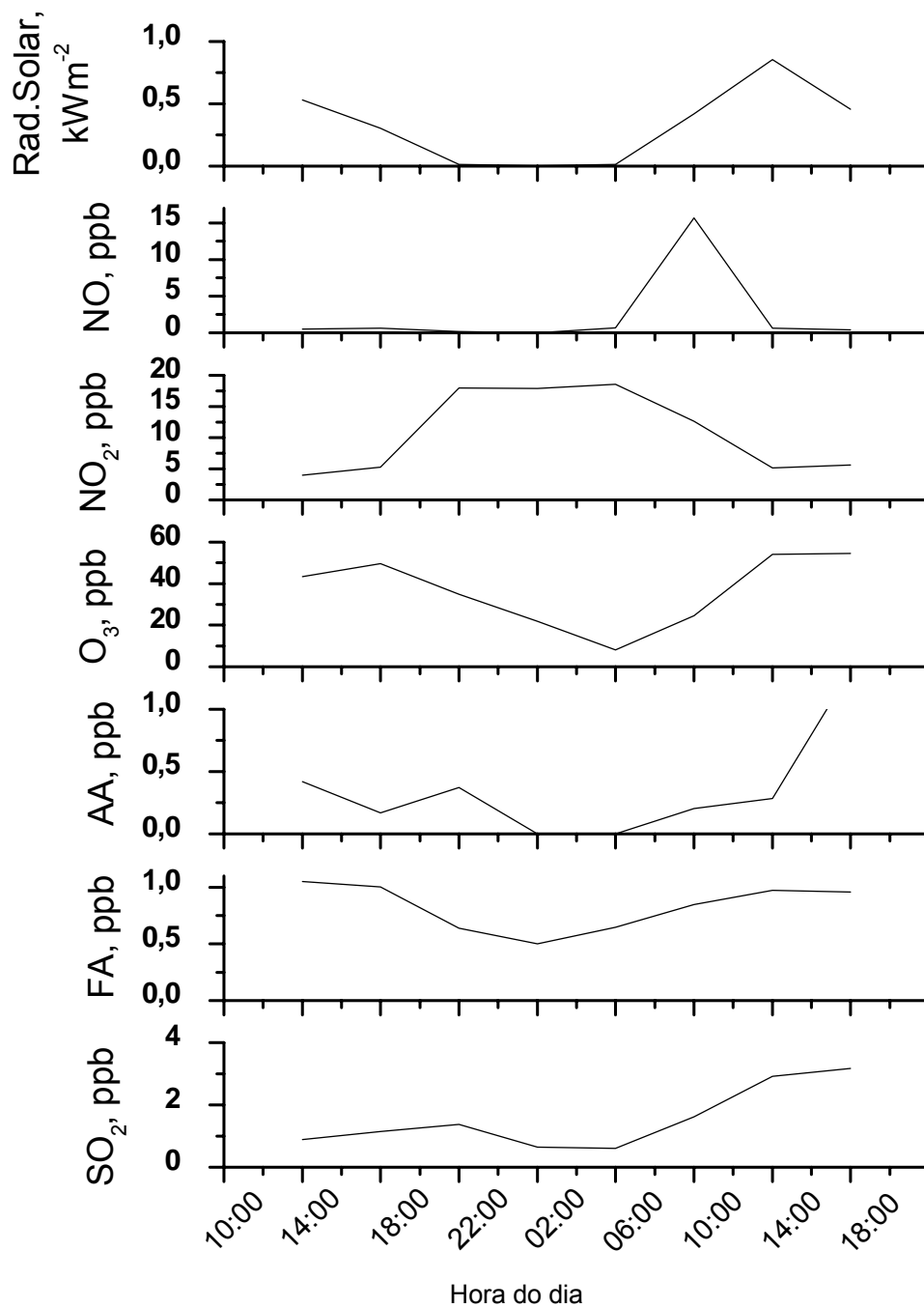


Figura 9 – Perfil horário das razões de mistura médias dos aldeídos, O₃, NO₂, NO, SO₂ e radiação solar analisados na primavera de 2005 no campus de Hiroshima.

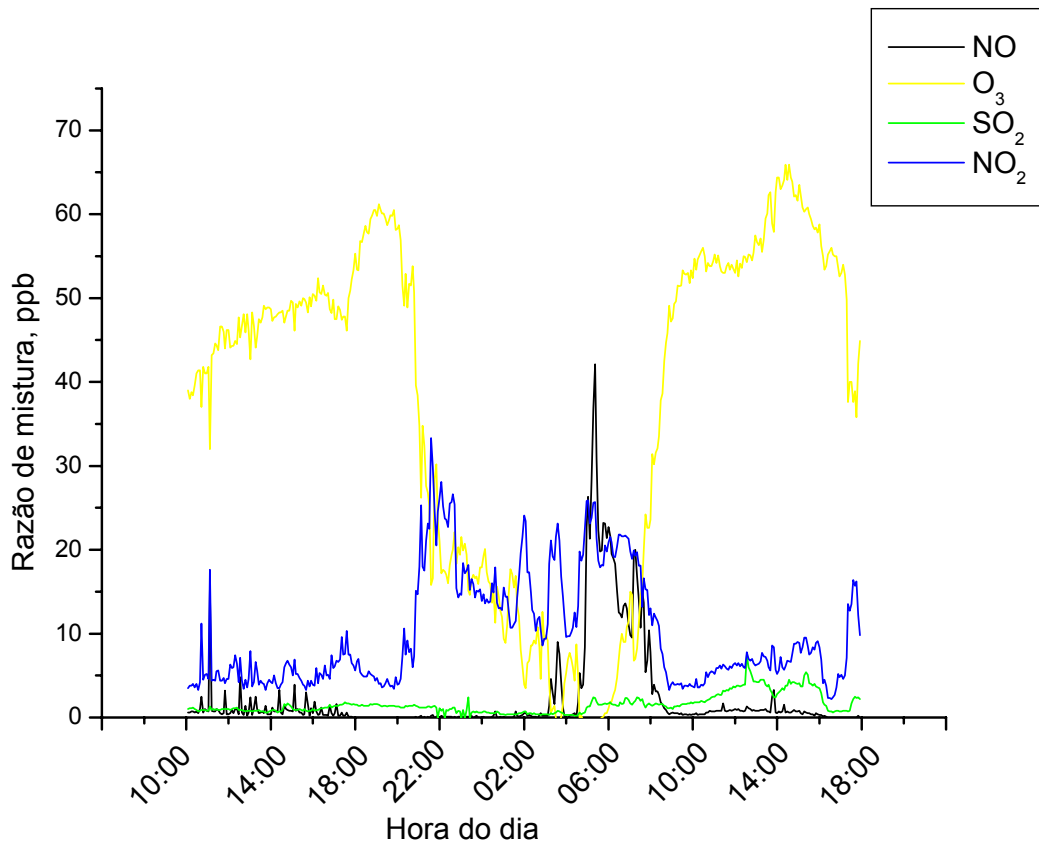


Figura 10 – Perfil diário das razões de mistura de O₃, NO₂, NO e SO₂ medidos na primavera de 2005 no campus de Hiroshima.

Os perfis apresentam as inter-relações entre a formação dos aldeídos, O₃, NO₂, NO e radiação solar. A concentração de NO aumenta durante a noite e nas primeiras horas do dia quando é então oxidado a NO₂ e O₃ é formado atingindo altas concentrações durante a tarde de acordo com a variação da intensidade luminosa.

Nas amostragens realizadas nos dias 19 e 20 de julho de 2005, correspondendo ao verão japonês, além dos aldeídos medidos pelo método padrão TO-11A, foram medidas as concentrações de O₃, NO₂ e SO₂ por monitores. A Tabela 6 a seguir apresenta os intervalos de concentrações obtidas na amostragem no campus de Hiroshima e na Figura 11 pode ser observado o perfil da variação da concentração. Somente NO não foi medido devido a dificuldades técnicas.

Tabela 6 – Razão de mistura média de formaldeído e acetaldeído atmosférico durante o verão em 19 - 20 de julho/2005 no campus de Hiroshima.

Hora local (JST) *	Formaldeído (ppb)	Acetaldeído (ppb)	[FA]/[AA]
18:30 – 22:30	3,69	2,03	1,82
22:30 – 02:30	2,21	0,54	4,09
02:30 – 06:30	1,55	0,34	4,55
06:30 – 10:30	2,65	1,25	2,12
10:30 – 14:30	3,67	1,49	2,46
14:30 – 18:30	4,12	0,85	4,85
18:30 – 22:30	1,92	0,31	6,19

* "Japan Standard Time"

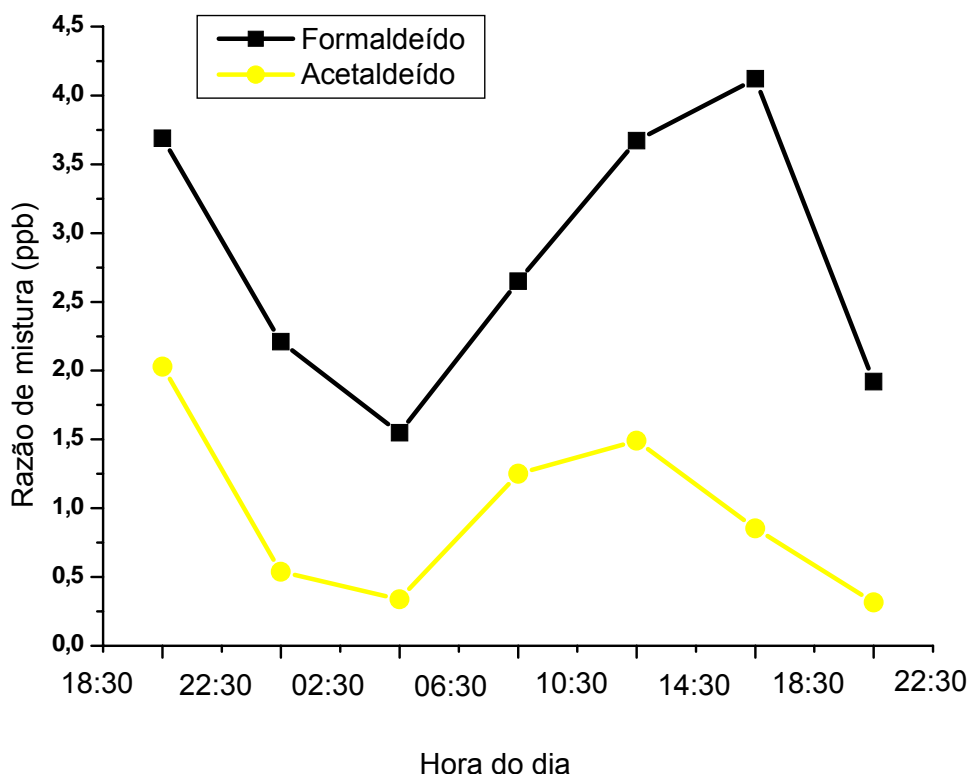


Figura 11 – Perfil horário da razão de mistura média dos aldeídos durante o verão (19 e 20 de julho de 2005) no campus universitário de Hiroshima.

No verão, durante as primeiras horas do dia e no final da tarde, FA sofre grande variação diminuindo sua concentração quando a radiação solar é menos intensa. Durante o dia ocorre o favorecimento das reações secundárias devido à maior intensidade solar formando o FA e AA cujas concentrações neste período são mais elevadas. As concentrações variaram nos intervalos de 1,55 – 4,12 ppb (média de $2,83 \pm 0,999$ ppb) (35,3%) para FA e o AA variou de 0,34 – 2,03 ppb (média de $0,97 \pm 0,645$ ppb) (66,5%).

A exaustão veicular seria a principal fonte emissora de formaldeído e acetaldeído atmosférico, no entanto, neste estudo é observado que a concentração dos aldeídos tem grande contribuição da atividade fotoquímica de compostos orgânicos de origem antropogênica. Os coeficientes de correlação apresentados pela Tabela 7 entre as concentrações dos aldeídos e os parâmetros analisados tem forte associação quanto maior o valor do coeficiente. A Tabela 8 apresenta as concentrações de O₃, NO₂, SO₂, radiação solar, a temperatura e os aldeídos medidos

nos dias 19 e 20 de julho no campus sendo possível a visualização dos respectivos perfis nas Figuras 12 e 13.

Tabela 7 – Coeficientes de correlação entre FA, AA, O₃, NO₂, radiação solar e temperatura durante o verão.

	FA	AA	O ₃	NO ₂	Rad. Solar	Temperatura
FA	1	0,73	0,80	0,77	0,63	0,81
AA		1	0,37	0,45	0,39	0,43
O ₃			1			
NO ₂				1		
Rad. Solar					1	
Temperatura						1

Tabela 8 – Razão de mistura média de FA, AA, O₃, NO₂, SO₂ (ppb), temperatura e radiação solar (kW.m⁻²) obtidos na Universidade de Hiroshima em julho de 2005

Horário	Rad.solar kW/m ²	Temp., °C	FA, (ppb)	AA, (ppb)	NO ₂ , (ppb)	O ₃ , (ppb)	SO ₂ (ppb)
18:30h-22: 30h	0,024	27,42	3,69	2,03	22,18	39,77	1,91
22:30h-02: 30h	0,003	24,3	2,21	0,538	21,19	12,92	0,646
02:30h-06: 30h	0,007	23,17	1,55	0,339	30,5	4,09	0,347
06:30h-10: 30h	0,414	27,72	2,65	1,25	21,43	27,96	1,06
10:30h-14: 30h	0,897	33,37	3,67	1,49	9,04	59,87	1,57
14:30h-18: 30h	0,496	32,35	4,12	0,853	11,86	66,95	2,33
18:30h-22: 30h	0,025	27,77	1,92	0,315	22,29	45,05	3,89

As razões de mistura de FA e AA no verão foram maiores do que na

primavera visto que a intensidade da radiação solar no verão embora tenha sofrido pequena diferença comparada com a primavera, apresenta altas concentrações das espécies precursoras NO_2 e O_3 presentes evidenciando que os aldeídos produzidos provavelmente são provenientes de processos fotoquímicos.

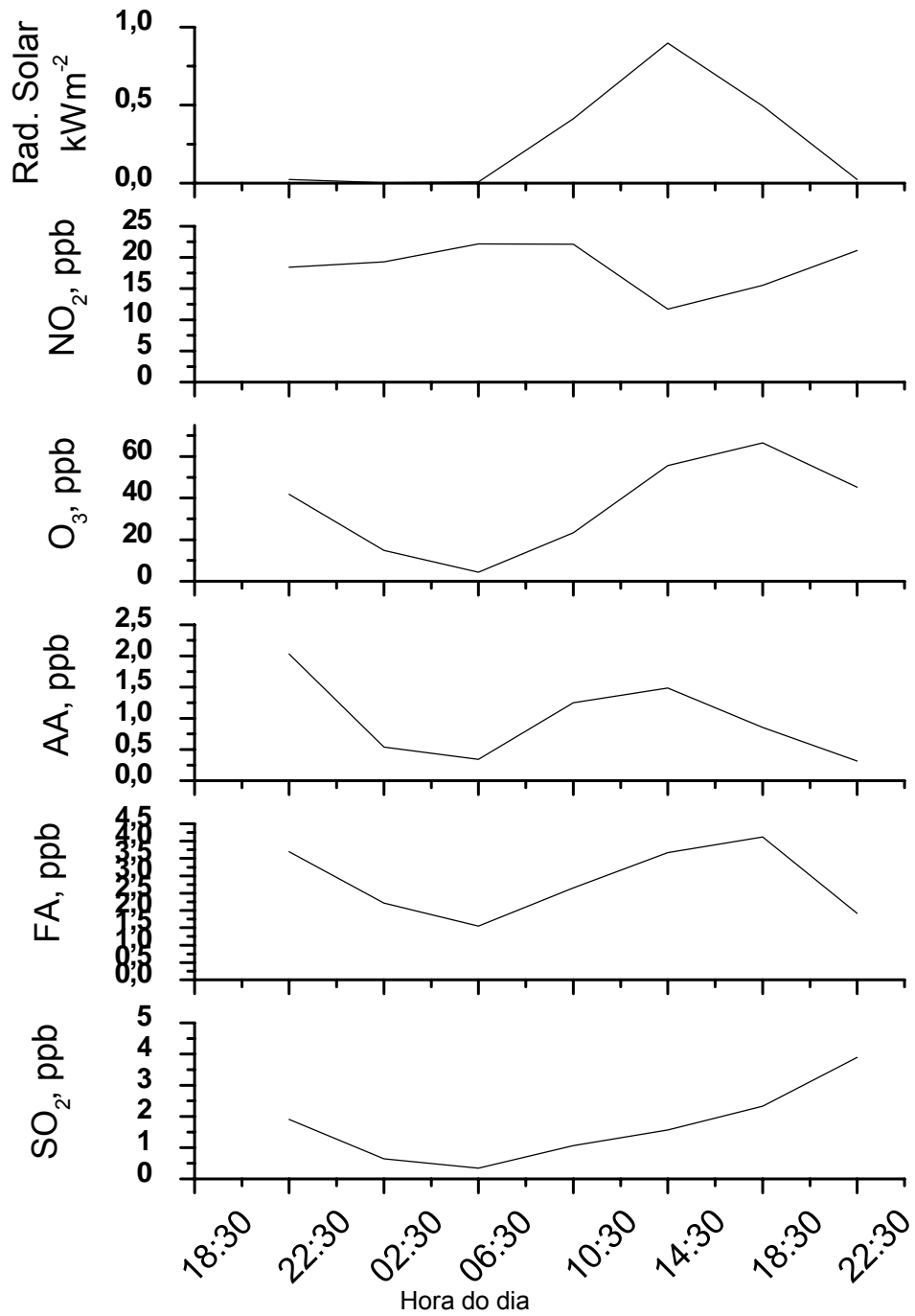
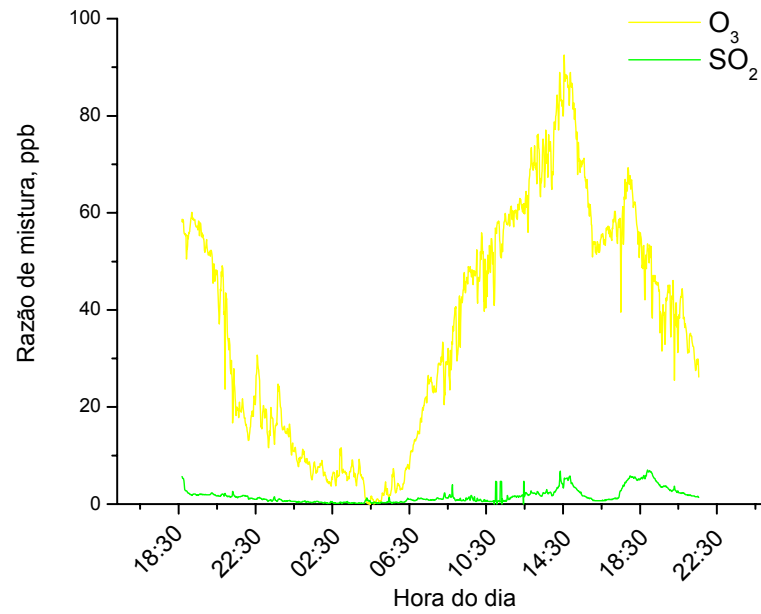
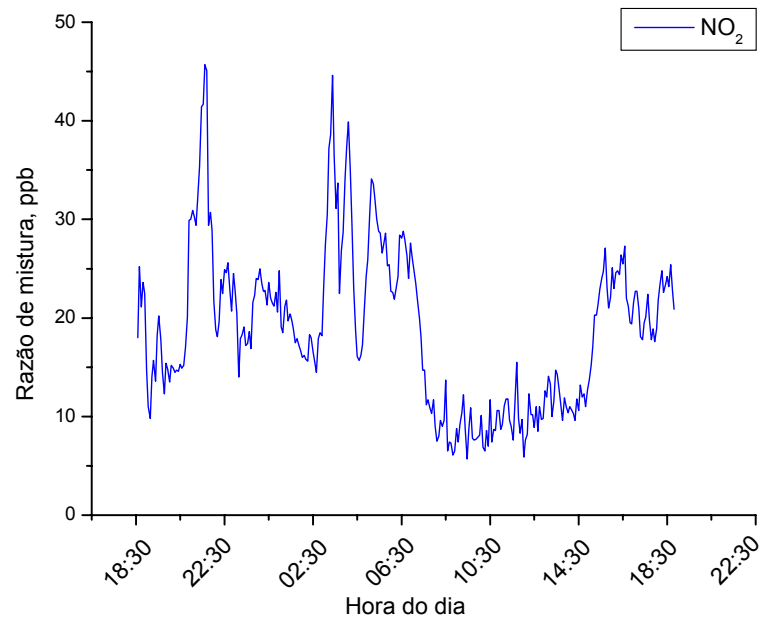


Figura 12 – Perfil horário das razões de mistura médias de FA, AA, NO₂, O₃, SO₂ e radiação solar analisados em 19 e 20 de julho de 2005 (verão) no campus de Hiroshima.



(a)



(b)

Figura 13 – Perfil da razão de mistura das espécies poluentes medidos no verão de 2005 no campus de Hiroshima, (a) O_3 , SO_2 e (b) NO_2 .

A variação horária apresentada pelos perfis demonstra o aumento das concentrações dos aldeídos, O₃ e NO₂ durante o dia e a diminuição das concentrações no período noturno.

Estas similaridades observadas nos perfis das razões de mistura de formaldeído e acetaldeído no campus de Hiroshima também foram observadas por outros autores em diferentes locais (Monteiro *et al.*, 2001; Grosjean, 1988, Grosjean *et al.*, 1990; Possanzini *et al.*, 1996; Anderson *et al.*, 1996).

Na Tabela 9 estão apresentados os intervalos de concentrações dos aldeídos medidos em diferentes locais, urbano, rural e semi-rural a fim de se comparar os níveis de concentração.

É observado que quando comparado o Brasil a outro país, a concentração de acetaldeído supera a concentração de formaldeído devido a utilização da mistura combustível variando de 22 - 25% de álcool anidro.

Os resultados obtidos no campus de Hiroshima em ambas estações medidas, primavera e verão, apresentaram baixas concentrações de FA e AA visto que o local amostrado por ser distante do centro da cidade não sofre grande influência da atividade antrópica (exaustão veicular principalmente) e sim tem contribuição de fontes biogênicas por ser bastante arborizado .

Assim, os resultados obtidos no campus da Universidade de Hiroshima, Japão, quando comparados com as medidas realizadas na fazenda escola da Universidade Estadual de Londrina, Brasil, apresentou níveis de concentração muito próximos que podem ser considerados níveis de "*background*" natural.

Tabela 9 – Razões de mistura dos aldeídos (ppb) medidos nas diferentes localizações e períodos

Local	FA (ppb)	AA (ppb)	FA/AA	Período	Referência
Urbano					
Los Angeles (Estados Unidos)	11 - 39 (25)	3 - 24(13,5)	1,85	1980	Grosjean <i>et al.</i> (1982)
Londrina (Brasil)	3,24 – 9,46 (5,07)	2,81 – 10,83 (5,92)	0,86	(inverno) – Jul/2002	Pinto (2002)
Roma (Itália)	8,2 - 17 (12,6)	2,9 - 6,6 (4,75)	2,65	Jan. -Mar. /95 (verão)	Possanzini <i>et al.</i> (1996)
Osaka (Japão)	0,1 – 4,3 (1,9)	0,6 – 3,5 (1,5)	1,26	(inverno) – 1997	Nguyen <i>et al.</i> (2001)
São Paulo (Brasil)	1,4 – 9,7 (5,0)	1,0 – 10,2 (5,4)	0,92	(verão) – 1998	Nguyen <i>et al.</i> (2001)
São Paulo (Brasil)	1,05 – 46,7 (23,8)	1,21 – 56,6 (28,9)	0,82	(Inverno) – 1999	Monteiro <i>et al.</i> (2001)
Sub-urbanol					
Hiroshima (Japão)	0,50 - 1,05 (0,83)	0,17 - 1,31 (0,46)	1,80	(primavera) – Abr/2005	este estudo
Hiroshima (Japão)	1,55 - 4,12 (2,83)	0,34 - 2,03 (0,97)	2,81	(verão) – Jul/2005	este estudo
Londrina (Brasil)	0,62 – 1,88 (1,25)	1,10 – 2,90 (2,0)	0,63	Mai/Jun-2001	Pinto (2002)
Lille Valby (Dinamarca)	0,3 - 1,8 (1,05)	0,1 - 1,2 (0,65)	1,61	Abr./94	Christensen <i>et al.</i> (2000)
Rural					
Londrina (Brasil)	0,64 - 1,41 (0,94)	0,10 - 0,87(0,41)	2,29	(inverno) – 2002	Pinto (2002)
Ontário (Canadá)	1,7	0,52	3,27	Ago./88	Shepson <i>et al.</i> (1991)
Alpes (Alemanha)	0,5 - 3,2 (1,85)	0,3 - 1,2(0,75)	2,46	Out./91	Slemr <i>et al.</i> (1996)

4. CONCLUSÃO

As concentrações de formaldeído e acetaldeído determinadas na Universidade de Hiroshima em abril e julho de 2005 apresentaram perfis muito similares quanto ao comportamento temporal em concordância com muitos resultados anteriormente reportados já que as concentrações diurnas foram mais elevadas que as noturnas devido às contribuições dos processos fotoquímicos.

Radiação solar e espécies como O_3 , NO_2 e SO_2 foram medidos, e de acordo com a variação da intensidade luminosa, os perfis apresentados sugerem que os aldeídos foram produzidos a partir de fontes naturais e na sua predominância pela atividade fotoquímica além do que as razões FA/AA superiores que 2 sugerem a emissão natural biogênica como principal fonte dos aldeídos.

As concentrações de formaldeído e acetaldeído das amostras coletadas no campus de Hiroshima uma vez comparadas com outros estudos realizados em diferentes localidades e períodos em ar ambiente não são elevadas, não comprometendo, portanto, o ambiente e a população local e podem ser consideradas como níveis de "*background*" natural.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO, J.; HIRAI, E.Y. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo diesel. **Revista Saúde Pública**, 2005, Vol. 39, 479 - 85.
- ALTSHULLER, A.P., Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours. **Atmospheric Environment**, 1993, Vol. 27A, 21 - 32.
- ANDERSON, L. G.; LANNING, J.A.; BARRELL, R.; MIYAGISHIMA, J.; JONES, R.H.; WOLFE, P., Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denvers ambient concentration data. **Atmospheric Environment**, 1996, Vol. 30, 2113 - 2123.
- ANDRADE, J.B.; ANDRADE, M.V.; PINHEIRO, H.L.C., Atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde and their relationship with the vehicular fleet composition in Salvador, Brazil. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 1998, Vol. 9, 219 - 223.
- ANDRADE, M.V.A.; PINHEIRO, H.L.C.; PEREIRA, A.F.P.; ANDRADE, J.B. Compostos Carbonílicos Atmosféricos: Fontes, Reatividade, Níveis de Concentração e Efeitos Toxicológicos. **Química Nova**, 2002, Vol. 25, 1117 - 1131.
- ARBILLA, G.; de OLIVEIRA, K. M. P. G., Otimização de um mecanismo fotoquímico para a simulação da atmosfera urbana brasileira. **Química Nova**, 1999, Vol. 22, 790 - 800.
- ARNTS, R.R.; TEJADA, S.B., 2, 4-dinitrophenilhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: identification of ozone interference. **Environmental Science and Technology**, 1989, Vol. 23, 1428 - 1430.

- ATKINSON, R., Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. **Atmospheric Environment**, 2000, Vol.34, 2063 - 2101.
- BAEZ, A.P.; BELMONT, R.; PADILLA, H., Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of México City. **Environmental Pollution**, 1995, Vol 89, 163 - 167.
- BAEZ, A.P.; PADILLA, H.; CERVANTES, J.; PEREYRA, D.; TORRES, M.C.; GARCIA R.; BELMONT, R., Preliminary study of the determinations of ambient carbonyls in Xalapa City, Veracruz, México. **Atmospheric Environment**, 2001, Vol. 35, 1813 - 1819.
- BAKEAS, E.B.; ARGYRIS, D.I.; SISKOS, P.A., Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece. **Chemosphere**, 2003, Vol. 52, 805 - 813.
- CHRISTENSEN, C.S.; SKOV, H.; NIELSEN, T.; LOHSE, C., Temporal Variation of carbonyl compound concentrations at semi-rural site in Denmark. **Atmospheric Environment**, 2000, Vol. 34, 287 - 296.
- CICAD, **Concise International Chemical Assessment Document 40** Formaldehyde; Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization, and the World Health organization, and produced within the framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals; World Health Organization, Geneva, 2002.
- DINCER I., Environmental impact of energy. **Energy Policy**, 1999, Vol. 27, 845 - 854.
- FIEDFELD, S.; FRASER, M.; ENSOR, K.; TRIBBLE, S.; REHLE, D.; LELEUX, D.; TITTEL, F., Statistical analysis of primary and secondary atmospheric formaldehyde. **Atmospheric Environment**, 2002, Vol. 36, 4767- 4775.

FEHSENFELD, F., CALVERT, J., FALL, R., GOLDAN, P., GUENTHER, A., HEWITT, C.N., LAMB, B., LIU, S., TRAINER, M., WESTBERG, H., ZIMMERMAN, P., Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. **Global Biogeochemistry Cycles**, 1992, Vol. 6, 389– 430.

GAFFNEY, J.S.; MARLEY, N.A.; MARTIN, R.S.; DIXON, R.W.; REYES, L.G.; POPP, C.J. Potential air quality effects of using ethanol-gasoline fuel blends: a field study in Albuquerque, New México. **Environment Science and Technology**, 1997, Vol. 31, 3053 - 3061.

GOODY, R., **Principles of Atmospheric Physics and Chemistry**, 1995, Oxford University Press.

GORSE, R. A.; BENSON, J. D.J.; BURNS, V. R.; HOCHHAUSER, A. M.; KOEL, W. J.; PAINTER, L. J.; REUTER, R. M.; RIPPON, B. H.; RUTHERFORD, J. A.. Toxic air pollutant vehicle exhaust emissions with reformulated gasolines, 1992, in “VIP 23 Toxic Air Pollutants from Mobile Sources: Emissions and Health Effects,” pp. 55-81. Proceedings of a U.S. EPA/A & WMA International Specialty Conference. **Air & Waste Management Association**, Pittsburgh, PA.

GRANBY, K.; CHRISTENSEN, C., Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls. **Atmospheric Environment**, 1997, Vol. 31, 1403 - 1415.

GROSJEAN; D., Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air. **Environmental Science and Technology**, 1982, Vol. 16, 254 - 262.

GROSJEAN, D.; FUNG, K., Hydrocarbons and carbonyls in Los Angeles air. **Journal of the Air Pollution Control Association**, 1984, Vol. 34, 537 - 543.

GROSJEAN, D., Aldehydes, carboxylic acids and inorganic nitrate during NSMCS. **Atmospheric Environment**, 1988, Vol. 22, 1637 - 1648.

- GROSJEAN, D.; MIGUEL, A.H.; TAVARES, T.M., Urbana air pollution in Brazil: Acetaldehyde and other carbonyls. **Atmospheric Environment**, 1990, Vol 24B, 101 - 106.
- GROSJEAN, E.; WILLIAMS, II E.L.; GROSJEAN, D., Ambient levels of formaldehyde and acetaldehyde in Atlanta, Georgia. **Journal of Air Waste Management Assessment**, 1993, Vol. 43, 469 - 474.
- GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E., Formation of Ozone in Urban Air by Photochemical Oxidation of Hydrocarbons: Captive Air Experiments in Porto Alegre, RS. **Journal Brazilian Chemical Society**, 1998, Vol. 9, 131 - 143.
- GRUTTER, M.; BAÉZ, A.; FLORES, E.; ANDRACA-AYALA, G., Formaldehyde levels in downtown Mexico City during 2003. **Atmospheric Environment**, 2005, Vol. 39, 1027 - 1034.
- HASZPRA, L.; SZILAGYI, I.; DEMETER, A.; TURÁNYI, T.; BÉRCSES, T., Non-methane hydrocarbon and aldehyde measurements in Budapest, Hungary. **Atmospheric Environment**, 1991, Vol. 25A, 2103 - 2110.
- JACOBSOB, M.Z., Atmospheric Pollution : History, Science and Regulation, 2002, **Cambridge University Press**.
- KALABOKAS, P.; CARLIER, P.; FRESNET, P.; MOUVIER, G.; TOUPANCE, G., Field studies of aldehyde chemistry in the Paris area. **Atmospheric Environment**, 1988, Vol. 22, 147 - 155.
- KLEINDIENST, T.E.; CORSE, E.W.; BLANCHARD, F.T.; LONNEMAN, W.A., Evaluation of the performance of DNPH-coated silica gel and C₁₈ cartridges in the measurement of formaldehyde in the presence and absence of ozone. **Environmental Science and Technology**, 1998, Vol. 32, 124 - 130.

MIGUEL, A.H.; AQUINO NETE, F.R.; CARDOSO, J.N.; VASCONCELLOS, P.V.; PEREIRA, A.S.; MARQUEZ, K.S.G., Characterization of indoor air quality in the cities of São Paulo and Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Science and Technology**, 1995, Vol. 29, 338 - 354.

MONTERO, L.; VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, S.R.; PIRES, M.A.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.R.; ANDRADE, M.F.; CARVALHO, L.R., Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo city, Brazil. **Environment Science & Technology**, 2001, Vol.35, 3071 - 3081.

NEÁSIA, **Núcleo de Estudos Asiáticos** – BRASIL - JAPÃO: NOVOS HORIZONTES? Publicado em 07/04/2005 por Lytton L. Guimarães, Coordenador do NEÁSIA. Disponível em <http://www.unb.br/ceam/neasia/>

NGUYEN,H. T. H.; TAKENAKA,N.; BANDOW, H.; MAEDA, Y.; OLIVA, S.T.; BOTELHO,M.M.F.; TAVARES,T.M., Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, 2001, Vol. 35, 3075 - 3083.

PARMAR, S.S.; GROSJEAN, D.,Laboratory tests of KI and alkaline annular denuders. **Atmospheric Environment**, 1990, Vol. 24, 2695 - 2698.

PEREIRA, P.A.P.; de ANDRADE, J. B.. **Química Nova**, 1998, Vol. 21, 744.

PEREIRA, P. A.P.; SANTOS, E.T.S.; FERREIRA, T.F.; de ANDRADE, J.B., Determination of methanol and ethanol by gás chromatography following air sampling onto florisisil cartridges and their concentrations at urban sites in the three largest cities in Brazil. **Talanta**, 1999, Vol. 49, 245 - 252.

PINTO, J. P., Formaldeído e acetaldeído na atmosfera urbana e rural da cidade de Londrina-Paraná (**Dissertação de Mestrado** – Universidade Estadual de Londrina), 2002.

- PIRES, M.; CARVALHO, L.R.F., An artifact in air carbonyls sampling using C18 DNPH-coated cartridge. **Analytica Chimica Acta**, 1998, Vol. 367, 223 – 231.
- PIRES, M.; CARVALHO, L.R.F., Presença de compostos carbonílicos no ar em ambientes internos na cidade de São Paulo. **Química Nova**, 1999, Vol. 22, 487 – 496.
- POSSANZINI, M.; DI PALO, V.; PETRICCA, M.; FRATARCANGELI, R.; BROCCO, D., Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air. **Atmospheric Environment**, 1996, Vol. 22, 3757 - 3764.
- ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A., **Introdução à Química Ambiental**, 2004, pág. 66. Porto Alegre: Bookman.
- SAKUGAWA, H.; NURROHIM, A., A fuel-based inventory of NO_x and SO₂ emissions from manufacturing industries in Hiroshima Prefecture, Japan. **Applied Energy**, 2004, Vol. 78, 355 - 369
- SALAS, L.J.; SINGH, H.B., Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the urban ambient air. **Atmospheric Environment**, 1986, Vol 20, 1301 - 1304.
- SILVA, C.N.C., Poluição do Ar. **Revista Saneamento Ambiental**, 2006, Vol. 24. Disponível em <http://www.ambientebrasil.com.br>
- SIRJU, A.P.; SHEPSON, P.B., Laboratory and Field Investigation of the DNPH Cartridge Technique for the Measurement of Atmospheric Carbonyl Compounds. **Environment Science & Technology**, 1995, Vol. 29, 384 - 392.
- SHEPSON, P.B.; HASTIE, D.R.; SHIFF, H.I.; PALIZZI, M.; BOTHENHEIM, J.W.; ANLAUF, K.; MACKAY, G.I.; KARECKI, D.R., Atmospheric concentrations and temporal variations of C₁ – C₃ carbonyl compounds at two rural sites in central Ontario. **Atmospheric Environment**, 1991, Vol. 25A, 2001 - 2015.

SLEMR, J.; JUNKERMANN, W.; VOLZ, T. A., Temporal variations in formaldehyde, acetaldehyde and acetone and budgets of formaldehyde at a rural site in Southern Germany. **Atmospheric Environment**, 1996, Vol. 30, 3667 - 3676.

SOLCI-PALHARES, M.C. Uso de amostradores com superfícies quimicamente modificada para coleta por difusão de traços de compostos reativos na atmosfera, São Paulo (**Tese de doutorado** – Instituto de Química da Universidade de São Paulo), 1992.

SOUZA, S. R., Ácidos carboxílicos na atmosfera de São Paulo. Um estudo analítico e ambiental, São Paulo (**Tese de doutorado** – Instituto de Química da Universidade de São Paulo), 1998.

TANNER, R.L.; MIGUEL, A.H.; de ANDRADE, J.B.; GAFFINEY, J.S.; STREIT, G.E., Atmospheric chemistry of aldehydes: Enhanced peroxyacetyl nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions. **Environment Science & Technology**, 1988, Vol. 22, 1026 - 1034.

TRAP, D.; SERVES, C., Intercomparison of formaldehyde measurements in the tropical atmosphere. **Atmospheric Environment**, 1995, Vol. 29, 3239 - 3243.

U.S. EPA (1987a). "Assessment of Health Risks to Garment Workers and Certain Home Residents from Exposure to Formaldehyde." Office of Pesticides and Toxic Substances, **U.S. Environmental Protection Agency**, Washington, DC.

U.S. EPA (1987b). "Health Assessment Document for Acetaldehyde." Office of Health and Environmental Assessment, **U.S. Environmental Protection Agency**, Washington, DC.

U.S. EPA (1991). "Formaldehyde Risk Assessment Update: Final Draft." Office of Toxic Substances, **U.S. Environmental Protection Agency**, Washington, DC.

US-EPA, 1993b. Ambient Air Quality Surveillance, Final Rule Federal Register, **US Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations**. Title 40, Part 58. February 12, 1993.

VAIRAVAMURTHY, A.; ROBERTS, J.M.; NEWMAN, L., Methods for the determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: a review. **Atmospheric Environment** 1992, Vol. 26A, 1965 - 1993.

Villanueva-Fierro, I.; Popp, C.J.; Martin, R.S., Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in Central New México. **Atmospheric Environment** 2004, Vol. 38, 249 - 260.

ZHOU, X.; MOPPER, K., Carbonyl compounds in the lower marine troposphere over the Caribbean Sea and Bahamas. **Journal of Geophysical Researches**, 1993, Vol. 98C, 2385 - 2392.

ANEXO

Parâmetros medidos durante as amostragens realizadas nos dias 13-14 de abril 2005 (primavera/2005) e 19-20 de julho (verão/2005) no campus de Hiroshima

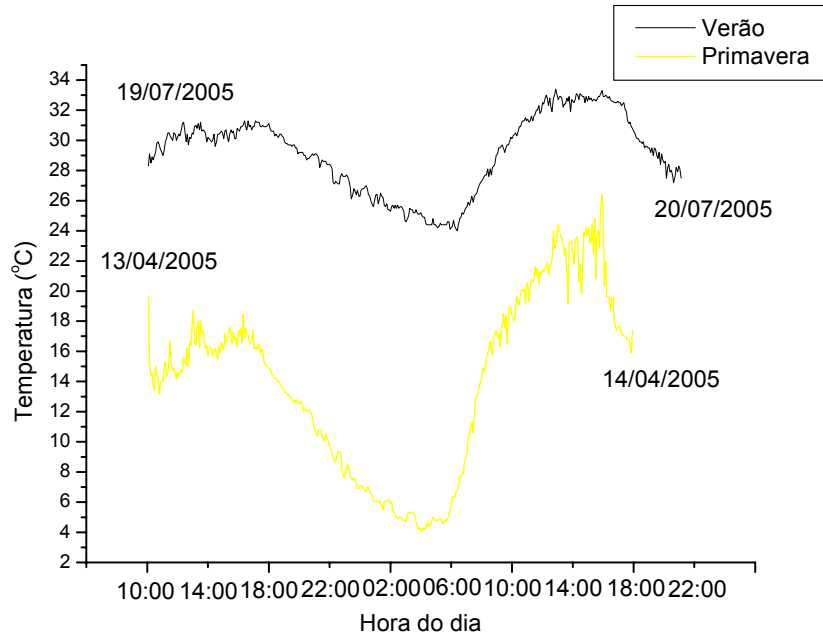


Figura A - Perfil comparativo da variação horária da temperatura durante o período de amostragem no campus de Hiroshima na primavera e no verão

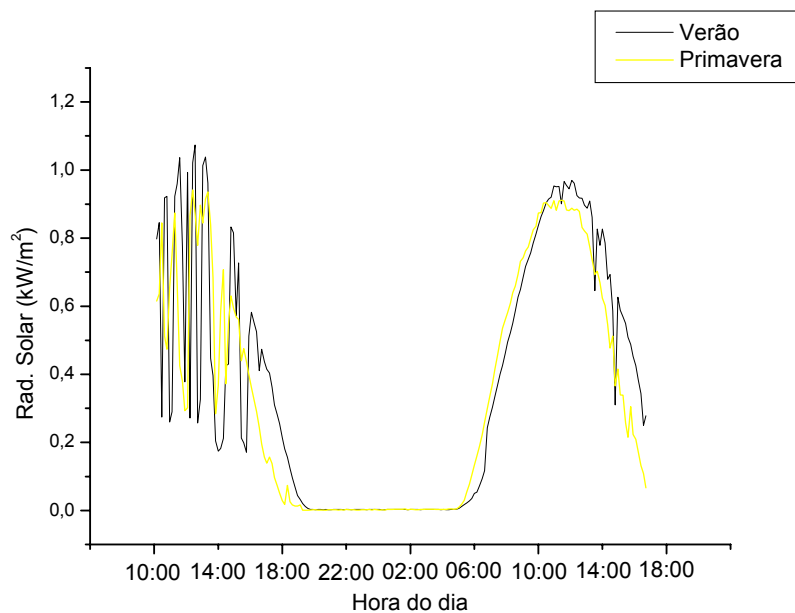


Figura B - Perfil comparativo da variação horária da radiação solar durante o período de amostragem no campus de Hiroshima na primavera e no verão de 2005.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)